Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

FRACCIONAMIENTO DE CRUDOS POR ENFRIAMIENTO

Autora: Ana Isabel Greño Cano

Directores: Carmen Martos Sánchez

Juan José Espada Sanjurjo

Colaboradora: María Dolores Robustillo Fuentes

TRABAJO DE FIN DE CARRERA
INGENIERO QUÍMICO
Autorización de lectura

Alumno: Ana Isabel Greño Cano

Título del Proyecto: Fraccionamiento de crudos por enfriamiento.

Director (1): Carmen Martos Sánchez

Director (2): Juan José Espada Sanjurjo

Los abajo firmantes, como directores del proyecto, autorizan la presentación del mismo para su defensa y lectura.

Fdo. Carmen Martos Sánchez

Fdo. Juan José Espada Sanjurjo

Móstoles, a de de 2009.

En primer lugar quiero agradecer a Juanjo su inestimable ayuda y su gran dedicación, sin él no hubiera sido posible la realización de este proyecto. A Carmen Martos porque gracias a sus conocimientos me ha permitido mejorar este estudio. A Maira por su valiosa colaboración.

A mis compañeros, porque sin ellos mi vida en Madrid no sería tan agradable.

A mis grandes amigos María y Ángel por hacer que las distancias sean cortas y los momentos de tristeza divertidos.

Agradecer a mis padres José Luís y Maribel el enseñarme a defenderme en la vida pero contando siempre con su ayuda y a mis hermanos José Luís y Beatriz por todos nuestros años juntos, porque con ellos he aprendido a jugar, a compartir y a convivir.

Gracias a Fernando por su gran apoyo e infinita confianza y por conseguir que todos los días sean felices.

ÍNDICE

1 RESUMEN 1

2 INTRODUCCIÓN 3

2.1 PETRÓLEO 3

2.1.1 ORIGEN Y FORMACIÓN DEL PETRÓLEO 3

2.1.2 EL CRUDO DE PETRÓLEO Y SU COMPOSICIÓN 4

2.2 ASEGURAMIENTO DE FLUJO 6

2.2.1 PARAFINAS 6

2.3 ANÁLISIS DEL PROBLEMA DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS. 7

2.3.1 VARIABLES FUNDAMENTALES EN EL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS 9

2.3.2 PREDICCIÓN DE LA DEPOSICIÓN DE PARAFINAS 11

2.3.3 MÉTODOS DE PREVENCIÓN 15

2.3.4 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN. 16

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 17

2.4.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) 17

2.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN H^1) 18

3 OBJETIVOS 21

4 METODOLOGÍA 23

4.1 REACTIVOS, MATERIALES Y CRUDOS EMPLEADOS 23

4.2 PRECIPITACIÓN FRACCIONADA 24

4.2.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL 24

4.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 25

4.3 CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES PRECIPITADAS 27

4.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) 27

4.3.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 29

4.3.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN H^1) 34

5 RESULTADOS 35

5.1 OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE CURVAS DE PRECIPITACIÓN MEDIANTE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA 35

5.2 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE PRECIPITACIÓN MEDIANTE DSC 37

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y SUS FRACCIONES 38

5.3.1 DETERMINACIÓN DE LA WAT 38

5.3.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE N-PARAFINAS 44
5.3.3 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE N-PARAFINAS 45
5.3.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS PARAFINAS PRECIPITADAS 48
5.4 DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO 50
5.5 COMPARACIÓN DEL CONTENIDO DE CRUDO OCLUIDO OBTENIDO MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS 54
5.6 CORRECCIÓN DE LA CURVA DE PRECIPITACIÓN EXPERIMENTAL Y COMPARACIÓN CON LA CURVA DE PRECIPITACIÓN OBTENIDA POR DSC 55
6 CONCLUSIONES 58
6.1 RECOMENDACIONES FUTURAS 58
7 BIBLIOGRAFÍA 59

RESUMEN

1 RESUMEN

Las mezclas petrolíferas tienen una composición muy compleja respecto a la cantidad y naturaleza de las especies presentes. Las condiciones extremas de presión y las bajas temperaturas en las que se puede llegar a operar en los yacimientos provocan la ruptura del equilibrio termodinámico y por tanto la precipitación de distintos compuestos orgánicos, que pueden ocasionar serios problemas en las operaciones de extracción, producción, transporte, refino. Estos problemas vienen asociados fundamentalmente a la deposición de parafinas, asfaltenos y sales inorgánicas que se acumulan, pudiendo llegar a parar la extracción. Dichos bloqueos pueden interrumpir la producción, ocasionar costosas operaciones de limpieza de las líneas, además de aumentar costes operacionales.

En este estudio se obtiene la curva de deposición de parafinas en función de la temperatura mediante un método de precipitación fraccionada, puesto a punto previamente en el Laboratorio de Aseguramiento de Flujo de esta Universidad. También se utilizó para la determinación de la curva de precipitación la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y un método experimental basado en Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

Se caracterizaron los crudos y todas las fracciones mediante diferentes técnicas, tales como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN H^1) y la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Mediante DSC se determinó la temperatura de aparición de parafinas (WAT), el contenido total de n-parafinas y la distribución de n-parafina. La técnica de FTIR también permitió determinar la WAT, obteniendo resultados consistentes.

Mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN H^1) se realizó un análisis estructural de las parafinas, obteniendo la relación CH_2/CH_3 y el contenido en aromáticos. Los resultados obtenidos muestran que las fracciones precipitadas están formadas mayoritariamente por parafinas lineales.

La cantidad de crudo embebido presente en las fracciones se estimó mediante DSC y RMN H^1 para corregir las curvas experimentales obtenidas mediante precipitación fraccionada y permitir su comparación con las curvas de precipitación obtenidas por DSC. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios en todos los casos.

Además, para uno de los crudos se determinó la curva de precipitación mediante FTIR. Los resultados aunque preliminares fueron satisfactorios al compararlos con los obtenidos por otras técnicas.

INTRODUCCIÓN

2 INTRODUCCIÓN

2.1 PETRÓLEO

El petróleo, junto con el gas natural, han sido las fuentes de energía más utilizadas en los últimos tiempos por los países industrializados, prácticamente el 40% de la demanda mundial de energía primaria es cubierta por el petróleo [1]. Además, es fuente de materia prima para la síntesis de la mayoría de los productos químicos orgánicos.

2.1.1 ORIGEN Y FORMACIÓN DEL PETRÓLEO

Se ha especulado mucho sobre distintas teorías relacionadas con el origen del petróleo, pero la más aceptada es la de un origen vegetal y animal a partir de pequeños microorganismos marinos.

Desde hace millones de años la flora marina (fitoplancton) convierte el dióxido de carbono en materia vegetal de la que se alimentan innumerables microanimales marinos (zooplancton). Al morir, los restos de estos microorganismos se fueron depositando en el fondo de los mares y se mezclaron con sedimentos arenosos. Esta materia orgánica inició, bajo presión y por la acción de bacterias anaerobias, un lento proceso de descomposición que dio origen al petróleo. Esta primera etapa se conoce con el nombre de diagénesis.

En la segunda etapa, denominada catagénesis, se produce el aumento de la deposición de sedimentos, y por tanto, el aumento de la profundidad y la temperatura. En el intervalo de 95-105ºC tiene lugar a la máxima producción de petróleo líquido.

Los movimientos geológicos posteriores facilitaron la migración del petróleo a lo largo de capas permeables, anticlinales y otros accidentes de la roca porosa. Se explica así que el petróleo se encuentre generalmente acompañado de agua salada y que tenga pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno [1].

Una vez que el petróleo se ha extraído del yacimiento y se ha separado del exceso de gas que le acompaña y que no puede permanecer disuelto en la fase líquida a la presión atmosférica, se le denomina crudo de petróleo [2].

2.1.2 EL CRUDO DE PETRÓLEO Y SU COMPOSICIÓN

La definición del crudo del petróleo se puede dar en función de su composición o de su uso.

Respecto a la composición, está constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos de carbono e hidrógeno difíciles de caracterizar en detalle. Frecuentemente contiene cantidades significativas de azufre, nitrógeno y oxígeno y en menor cantidad metales pesados tales como níquel, hierro y vanadio entre otros. Una composición media elemental del crudo de petróleo puede ser: 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de azufre, nitrógeno y oxígeno y elementos metálicos en menor proporción.

Respecto al uso, se puede decir que es una mezcla compleja, compuesta principalmente de hidrocarburos, que es materia prima para todo tipo de combustibles y carburantes [2].

Los componentes hidrocarbonados presentes en el crudo de petróleo se pueden dividir en las siguientes familias:

- Saturados: parafinas lineales (n-parafinas), ramificadas (isoparafinas) y parafinas cíclicas (naftenos).
- Aromáticos: benceno, naftaleno, etc.
- Especies con heteroátomos: se incluyen los compuestos que poseen en su estructura elementos como el azufre o el nitrógeno. Suelen aparecer como compuestos aromáticos complejos. Los compuestos oxigenados están representados por fenoles y ácidos alifáticos en proporciones inferiores al 0,06%. Los compuestos nitrogenados se dan como bases orgánicas y como máximo están presentes en un 0,5%. Los compuestos de azufre, se encuentran en mayor cantidad formando parte de hidrocarburos aromáticos, en una proporción de 0,5-5% [1].

Atendiendo al tipo de hidrocarburo predominante, se puede realizar otro tipo de clasificación del crudo de petróleo:

- De base parafínica; con un mínimo del 75% de cadenas parafínicas. Las n-parafinas de alto peso molecular afectan a la viscosidad del crudo, además cristalizan con facilidad al disminuir la temperatura y forman suspensiones que fluyen con dificultad. Las isoparafinas causan el mismo efecto pero a temperaturas inferiores.
- De base nafténica, con un mínimo del 75% de naftenos. Los principales constituyentes son el ciclopentano y ciclohexano, también son habituales las ramificaciones metilénicas.
- De base aromática, con un mínimo del 50% en aromáticos.
- De base mixta; combinación de las anteriores.

El análisis del crudo de petróleo en el laboratorio es fundamental, ya que se proporciona información cuantitativa sobre la composición, las propiedades físicas, la tendencia a formar depósitos de parafinas (objetivo de este proyecto), etc. Toda esta información ayuda a desarrollar diseños y anticipar soluciones a problemas durante la extracción y transporte del crudo de petróleo.

2.2 ASEGURAMIENTO DE FLUJO

Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la industria del petróleo es superar las dificultades operacionales que derivan del flujo de líquidos y gases a través de las conducciones. El estudio del aseguramiento de flujo está destinado a desarrollar nuevas tecnologías que garanticen el transporte del crudo desde el yacimiento. Este campo ha adquirido mayor importancia en los últimos años debido a las explotaciones de yacimientos en condiciones más exigentes, como es el caso de los yacimientos submarinos.

La precipitación de agentes obstructores como las parafinas, asfaltenos, hidratos y sales inorgánicas, es uno de los problemas principales en el aseguramiento de flujo de crudos petrolíferos [3]. El presente proyecto se centra en el estudio de la deposición de parafinas.

2.2.1 PARAFINAS

Las parafinas son productos procedentes del petróleo, muy poco reactivas, compuestas principalmente por hidrocarburos saturados de cadenas lineales, de entre 20 y 60 átomos de carbono. Parte de ellas se caracterizan por poseer adicionalmente un conjunto de cadenas ramificadas y presencia de ciclos nafténicos, aromáticos y anillos condensados, lo que provoca la modificación de sus propiedades. Su peso molecular oscila entre 320 y 560.

La cera de parafina es un sólido blanco, apolar e impermeable. Se caracteriza por su alta pureza y brillo. Poseen un punto de fusión típico entre 47 y 64 º C, por lo que tienen consistencia sólida a temperatura ambiente [4].

En función de su composición, estructura cristalina y propiedades físicas, las parafinas se pueden clasificar en:

- Macrocristalinas: Formadas mayoritariamente por parafinas lineales, con una longitud de cadena de C_{20}-C_{50}. Dan lugar a cristales grandes y bien formados, que se caracterizan por su alta cristalinidad y sus propiedades aislantes.
- Microcristalinas: Formadas por isoparafinas y naftenos, con una longitud de cadena de C_{30}-C_{60}. Estas moléculas dan lugar a cristales pequeños e irregulares, lo que provoca que estas parafinas tengan un punto de fusión más alto que las macrocristalinas [5].

En la Figura 1 se muestran ambas estructuras.

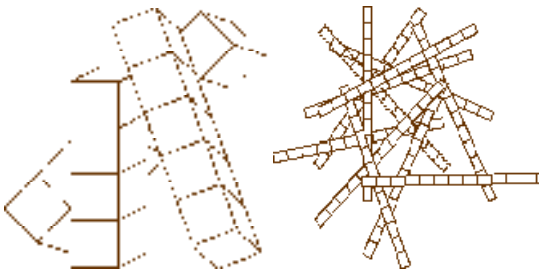

Figura 1. Estructura macrocristalina, microcristalina.

2.3 ANÁLISIS DEL PROBLEMA DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS

La creciente explotación de pozos en condiciones cada vez más exigentes (yacimientos submarinos a gran profundidad por ejemplo), provoca que las temperaturas de operación de extracción del crudo sean muy inferiores y, como consecuencia, el aumento de la cantidad de sólido precipitado [3]. La formación de estos depósitos depende de la velocidad de enfriamiento y de la naturaleza del crudo.

La precipitación y acumulación de parafinas dentro de pozos productores, líneas de conducción y equipos de superficie causan serios inconvenientes técnicos y económicos. Estos problemas pueden afectar severamente a la producción y transporte del petróleo.

En la Tabla 1 se presenta la composición de un crudo y los depósitos producidos.

Tabla 1. Composición de un crudo parafínico y sus depósitos.

RANGO	CRUDO (% P)	DEPÓSITO (% P)
$<C_{10}$	44,6	0
iC_{10}-C_{29}	41,2	29,7
nC_{10}-C_{29}	13,8	69,5
$>C_{30}$	0,4	0,8

Como se puede observar, las parafinas comprendidas entre C_{10} y C_{29} no son mayoritarias, pero sí las que provocan mayor cantidad de depósito [6].

La precipitación de parafinas puede definirse como la formación de una fase sólida en una fase líquida, condición que es necesaria para que tenga lugar el fenómeno de la deposición, que se describe como la formación y el crecimiento de una capa de precipitado sólido sobre una superficie. Es importante destacar que la precipitación fundamentalmente es función de variables termodinámicas, mientras que la deposición también es dependiente del intercambio de materia y energía [6].

El problema de la deposición de parafinas es un fenómeno ampliamente estudiado. Ya en 1932, Riestle concluyó que los depósitos de parafinas acumulados en las líneas, consistían en pequeños cristales que tienden a aglomerarse y a formar partículas granulares. En segundo lugar, determinó que la solubilidad de las parafinas es mayor en crudos más ligeros y es directamente proporcional a la temperatura. Por último, estableció que la deposición de parafina es más severa cuando aumenta la

diferencia entre el punto de niebla del crudo (temperatura a la cual aparecen los primeros cristales de parafina) y la temperatura de la pared donde se deposita la parafina [6].

La termodinámica de las soluciones establece que componentes sólidos de alto peso molecular permanecen disueltos en componentes líquidos de bajo peso molecular. Esto nos indica que la solubilización de parafinas consiste en un claro equilibrio entre fases sólida-líquida [6]. Cuando algún efecto termodinámico afecta a la fase líquida, los sólidos sobresaturan la solución y posteriormente se depositan en sitios preferenciales a una velocidad definida por la cinética.

El mecanismo de cristalización incluye dos etapas:

- Nucleación: se forman las primeras entidades cristalinas, agrupaciones moleculares que se hacen estables. La velocidad de nucleación es la suma de las contribuciones de nucleación homogénea, la debida al contacto con otros cristales ya formados e incluso con las paredes del recipiente.
- Crecimiento cristalino: el crecimiento de los cristales es un proceso difusional modificado por el efecto de las superficies sólidas sobre las que tiene lugar el crecimiento. Las parafinas en disolución al llegar a la superficie de los núcleos precipitan sobre ellos y se organizan dentro de la red.

2.3.1 VARIABLES FUNDAMENTALES EN EL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS

A. PUNTO DE NIEBLA Y PUNTO DE VERTIDO.

Como se ha comentado anteriormente, se define el punto de niebla o enturbiamiento como la temperatura a la cual tiene lugar la aparición de cristales de

parafina (primeros compuestos que cristalizan de un crudo o fracción). Su conocimiento permite saber a qué temperatura es posible que cristalicen estos compuestos.

La norma ASTM D2500 define el método para determinar el punto de niebla o enturbiamiento de los productos petrolíferos que son transparentes en capas de 40 mm de espesor y cuyo punto de niebla o enturbiamiento es inferior a 49ºC. El procedimiento de análisis se basa en enfriar la muestra a una velocidad determinada y examinarla periódicamente. La temperatura a la que aparece enturbiamiento de la muestra corresponde al punto de niebla.

La determinación del punto de niebla depende de la composición del crudo, la historia térmica, la presión, la técnica de medida y la velocidad de enfriamiento. Por lo tanto, resulta imprescindible caracterizar los depósitos de cera de los crudos para obtener información de la concentración y la distribución de sus componentes, así como de la cinética de precipitación [7]. Actualmente, existen técnicas de gran sensibilidad capaces de medir los puntos de niebla de todo tipo de fluidos de petróleo. El problema reside en que todas las técnicas requieren que precipite una cierta cantidad de sólido para recibir una señal perceptible.

El punto de vertido del petróleo o fracciones petrolíferas se define como la mínima temperatura a la que un producto fluye bajo determinadas condiciones de ensayo. Este parámetro es un indicador de la fluidez en frío y se utiliza para detectar posibles problemas en el transporte.

El punto de vertido puede determinarse mediante la norma ASTM D97 “Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Oils”, en el que se especifican los materiales y procedimientos a seguir para el análisis de crudos, gasóleos, aceites pesados, residuales y fuelóleos. Básicamente se fundamenta en enfriar la muestra a una velocidad constante y examinar su fluidez cada 3ºC. De este modo, la temperatura más baja a la que el fluido todavía es capaz de moverse se considera el punto de vertido.

El punto de vertido está relacionado con la cantidad de ceras presentes en el crudo y su valor está comprendido en un intervalo de temperaturas de 52 a -60ºC y se corresponde con la temperatura a la que precipita el 1,5-4,5% en peso de la mezcla. Un valor elevado indica un alto contenido en ceras. El punto de niebla se encuentra en un intervalo de entre 1 y 3ºC alrededor del punto de vertido.

B. WAT Y WDT

La WAT (Wax Apparition Temperature) se define como la temperatura de aparición del primer cristal de parafina, por lo que comienza la formación de una fase de cera sólida dentro de un hidrocarburo fluido, a una presión dada. Conforme disminuye esta temperatura, es posible que se produzcan fenómenos significativos de incremento de la viscosidad. La WDT (Wax Disappearance Temperature) es la temperatura de desaparición de cera, es decir, temperatura a la cual el último cristal de cera se disuelve de nuevo en el crudo.

La estructura cristalina de las ceras contenidas en los crudos sufre modificaciones al ser sometidas a tratamientos térmicos y, como consecuencia, el punto de fusión de un depósito de parafina (WDT), es distinto de la temperatura de precipitación (WAT). La consecuencia de esta diferencia de temperaturas, es que una obstrucción por parafina depositada puede no recuperarse aún cuando se restaure la temperatura local, a menos que se pueda lograr una temperatura superior a la de fusión de la parafina depositada [6].

2.3.2 PREDICCIÓN DE LA DEPOSICIÓN DE PARAFINAS

Existen diferentes procedimientos para predecir las condiciones de presión y temperatura en las cuales se va a producir la precipitación de parafinas. La predicción de la WAT y de la cantidad de sólido formado al disminuir la temperatura (curva de precipitación) es fundamental para poder evitar este fenómeno y así solucionar los

problemas que ocasiona a la industria del petróleo. Estos parámetros se pueden determinar de forma experimental o mediante la aplicación de modelos teóricos.

A. MÉTODOS EXPERIMENTALES

La norma UOP Method 46-85 se emplea para calcular el contenido total de parafinas en un crudo de petróleo [8]. Es un procedimiento en presencia de disolventes y consiste en enfriar la muestra de crudo hasta -30ºC y posterior filtración. El problema de esta técnica reside en el empleo de disolventes, que produce el desplazamiento de la WAT.

Este proceso fue modificado por Burguer y col. (1981). En este método se disuelve la muestra de crudo en éter de petróleo, se añade acetona y se enfría la muestra a -20ºC. Posteriormente, se filtra a vacío y la torta generada se lava con disolvente frío, lavándose los cristales obtenidos con tolueno. Finalmente se evapora el disolvente para obtener el sólido [9].

El problema del método de Burger y col. (1981) radica en que los valores de la WAT y WDT obtenidos pueden no ser fiables por efecto del disolvente. Debido a este motivo, Coto y col. (2008) han desarrollado un nuevo método, basado en una precipitación fraccionada, que permite un mejor estudio de las ceras puesto que precipitan únicamente por disminución de la temperatura, ya que se trabaja en ausencia de disolventes. Con esta técnica se puede determinar la temperatura de aparición de las ceras (WAT) y la curva de precipitación experimental a diferentes temperaturas. En el presente proyecto se ha trabajado con este método, por lo que se detalla posteriormente en el apartado de metodología.

Otro método experimental que permite determinar la WAT y la curva de precipitación es la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido ha sido utilizada para la caracterización de las parafinas precipitadas en diversos trabajos. En el caso de Hansen y col. (1991), utilizaron esta técnica para la determinación de la WAT y la WDT de una serie de crudos del Mar del Norte. Posteriormente, Elsharkawy y col. (1999) determinaron la WAT mediante DSC en ocho crudos distintos del Medio Este. Recientemente, Martos y col. (2008) han empleado esta técnica para caracterizar las fracciones de parafinas precipitadas en función de la temperatura, obteniendo también la curva de precipitación mediante DSC.

La espectroscopía de infrarrojo mide la absorbancia asociada a las vibraciones moleculares presentes en la muestra analizada. Snyder y col. (1986) verificaron que se producía un aumento de la intensidad de la banda infrarroja al disminuir la temperatura en el intervalo 735-715 cm-1, debido a la formación de una fase cristalina a partir de la fase líquida. Por ello, mediante la cuantificación del cambio en la intensidad de la señal, es posible determinar la temperatura de precipitación de las parafinas y el porcentaje de sólido precipitado frente a la temperatura.

Recientemente se ha desarrollado un método basado en la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), para determinar la temperatura de precipitación de parafinas y para estimar la cantidad de sólido precipitado en crudos de petróleo al disminuir la temperatura [13].

En el presente proyecto se empleó esta técnica para determinar la temperatura de aparición de las parafinas, por lo que se desarrolla con detalle en el apartado de metodología.

Los resultados obtenidos con FTIR son comparables con otras técnicas convencionales e incluso puede ofrecer algunas ventajas sobre otros métodos analíticos incluyendo el potencial para aplicaciones in situ y la monitorización on-line de las corrientes de proceso.

B. MODELOS TEÓRICOS

Existen dos tipos de modelos teóricos, los modelos termodinámicos y los cinéticos. Estos modelos permiten predecir la cantidad de parafina que precipita al disminuir la temperatura y la WAT.

Los modelos termodinámicos estudian el fenómeno de precipitación de parafinas, que como ya se ha comentado anteriormente, es dependiente de las variaciones termodinámicas. Las diferencias entre los distintos modelos termodinámicos están relacionadas con el cálculo de la curva de equilibrio líquido-vapor y líquido-sólido, y con las propiedades de las diferentes fracciones y componentes que constituyen la fase sólida de la cera. Por este motivo, es necesaria la caracterización de los crudos y las distintas fracciones para obtener una predicción fiable.

Uno de los principales modelos que describen el proceso de precipitación de parafinas es el desarrollado por Coutinho (1996), que se basa en la suposición de que el proceso de formación de la cera consiste en un equilibrio sólido-líquido en el que los n-alcanos del crudo se comportan como solutos mientras que el disolvente está compuesto por el resto de los componentes.

Otro de los modelos más importantes es el desarrollado por Lira-Galeana y col. (1996), en el que se describe la cera como una fase multisólida. Este modelo proporciona un valor razonable de la WAT si se dispone de un análisis detallado del crudo.

Debido al aumento de explotaciones de yacimientos en condiciones más exigentes, como es el caso de yacimientos submarinos. Recientemente se han desarrollado nuevos modelos como el propuesto por Edmonds y col. (2008).

Los modelos cinéticos o de deposición de parafinas resultan muy eficaces para determinar la velocidad de crecimiento de los depósitos de cristales en las paredes de las tuberías, conocer donde se encuentra la capa de cera y determinar su espesor. Con estos conocimientos es posible establecer técnicas de remediación y frecuencias de limpieza.

Estos modelos están basados en los mecanismos de transporte de la cera, desde el seno del fluido hasta la pared de las tuberías. Debido a su alta complejidad, estos estudios están menos desarrollados.

2.3.3 MÉTODOS DE PREVENCIÓN

Existen diferentes métodos para prevenir la deposición de parafinas. Los más utilizados son los métodos químicos, algunos de ellos se enumeran a continuación.

Los inhibidores de deposición de parafinas son típicamente polímeros (compuestos de carbono, hidrógeno y nitrógeno) de alto peso molecular con estructuras afines a las parafinas para introducirse en la estructura de los depósitos de ceras y alterar las propiedades de adherencia a la superficie de las mismas. Cabe destacar los copolímeros de etilvinilacetato (EVA) por ser el más común con un peso molecular mayor a 10000.

Los depresores de punto de fluidez o PPD mejoran las propiedades de flujo, debido a que disminuyen la WAT, el punto de vertido y la viscosidad. Las PPD actúan incorporándose a la red de parafinas, debilitan la estructura y facilitan la rotura de la red por acción de las fuerzas de flujo [17].

2.3.4 MÉTODOS DE ELIMINACIÓN.

En los puntos del sistema donde existan depósitos de parafinas, será necesario un tratamiento correctivo para su eliminación y recuperar un sistema de producción hasta su capacidad habitual.

Los rascadores de parafinas poseen forma cilíndrica con una serie de incisiones y un orificio axial que se extiende a lo largo de toda la longitud para crear una corriente de líquido en la parte delantera durante la operación de rascado, para una eliminación continua sin alterar las operaciones de bombeo [18].

Los raspatubos de doble diámetro, en algunas instalaciones se requieren dos tuberías, la de producción y la de servicio, que también se utiliza para el bombeo neumático, además es frecuente que tengan un diámetro menor que las de producción para reducir el coste. Se utilizan raspatubos que pueden resistir las pasadas por una línea de diámetro reducido y después expandirse en la línea de producción, manteniendo una fuerza de contacto contra la pared del tubo lo suficientemente fuerte como para retirar el depósito de parafina [19].

Actualmente, se ha desarrollado un sistema para derretir depósitos de parafina en tubos elevadores. Consiste en el bombeo de una solución premezclada de dos sales inorgánicas con un disolvente orgánico dentro de la tubería. La mezcla se filtra hacia abajo por gravedad hasta el punto del tapón de parafina. Se controla la cinética de la reacción para optimizar la cantidad de calor en el depósito y no dañar material de la tubería. El empleo posterior de disolvente impide que la parafina se vuelva a solidificar durante el enfriamiento [19].

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para conseguir un estudio completo del fenómeno de precipitación de parafinas, además de determinar la curva de precipitación y la WAT, es necesario caracterizar las distintas fracciones.

Hay multitud de técnicas y métodos para estudiar los crudos de petróleo. Sin embargo, sólo se van a describir los empleados en el presente proyecto.

2.4.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se emplea para estudiar el comportamiento térmico de las ceras contenidas en el crudo y proporciona información sobre las especies moleculares que precipitan o cristalizan, como puede ser la temperatura de transición vítrea, la temperatura de aparición de parafinas (WAT), la temperatura de disolución de la cera (WDT), entalpías de precipitación y disolución o la curva de precipitación de parafinas en función de la temperatura.

Esta técnica mide la diferencia de temperaturas entre el crisol que contiene la muestra a analizar y el crisol de referencia o bien la potencia de calefacción o enfriamiento necesarias para igualar ambas temperaturas, cuando se producen fenómenos de fusión, cristalización, etc.

La representación del flujo de calor frente a la temperatura se conoce con el nombre de termograma. En ellos se observan diferentes picos, serán positivos si se trata de un proceso exotérmico y negativos si es endotérmico. Las transiciones vítreas se manifiestan con un cambio de pendiente en el termograma. En la Figura 2 se muestran los termogramas correspondientes a enfriamiento y calentamiento de una muestra de crudo de petróleo.

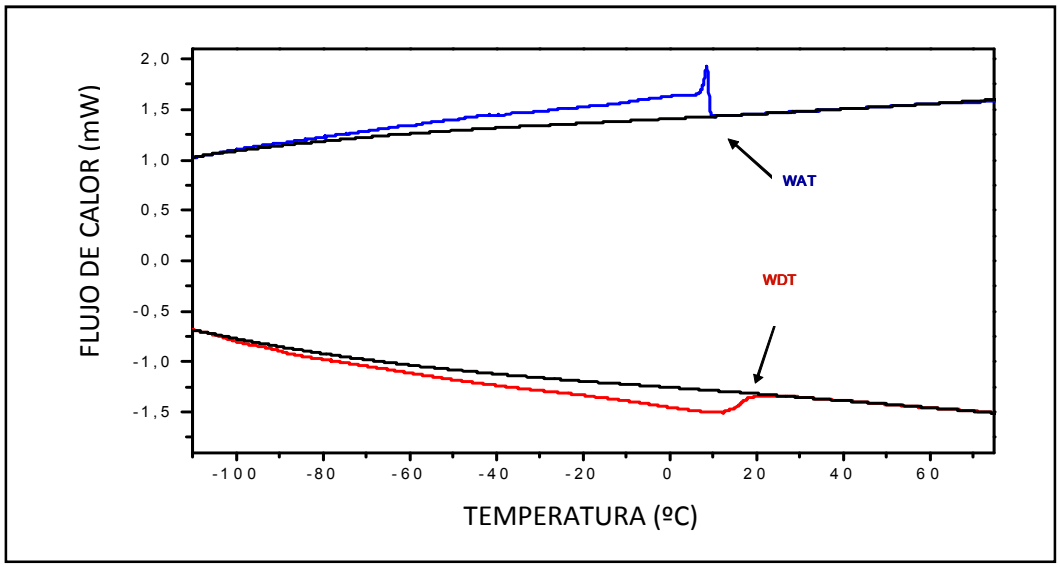

Figura 2. Termogramas de enfriamiento y calentamiento.

La calorimetría diferencial de barrido tiene numerosas aplicaciones en problemas relacionados con el aseguramiento de flujo. En 2008, Martos y col. caracterizaron las distintas fracciones de parafinas, obteniendo la WAT y la curva de precipitación.

En el presente proyecto se utiliza la técnica de calorimetría diferencial de barrido para obtener la curva de precipitación del crudo y de sus diferentes fracciones, la WAT, la distribución de n-parafinas y el porcentaje de crudo ocluido de las diferentes fracciones obtenidas por precipitación fraccionada en función de la temperatura.

2.4.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN H^1)

La resonancia magnética nuclear es una técnica espectroscópica que se utiliza para determinar la estructura de los compuestos, principalmente compuestos orgánicos.

Para realizar un ensayo de RMN H^1, se coloca la muestra en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo magnético en un estado de mínima energía y los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta en un estado de mayor energía. Posteriormente, se aplica radiación en el intervalo de la radiofrecuencia. Los núcleos se excitan al estado de mayor energía y cuando regresan a su estado inicial, se detecta un voltaje inducido como resultado de estos cambios de orientación.

Como resultado se obtiene un espectro de RMN, que es una representación del voltaje inducido en función de la variación del campo magnético.

En realidad, los núcleos no se encuentran aislados, sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético al que están sometidos, debido a que también generan un campo magnético que, normalmente, se opone al campo externo. Se dice que estos electrones apantallan al núcleo. La magnitud del apantallamiento depende de la densidad electrónica alrededor del núcleo [21].

La diferencia entre el campo magnético externo y el inducido, provoca que la frecuencia emitida sea distinta y, se obtiene, un espectro de RMN específico según la naturaleza de la muestra.

Los espectros de RMN H^1, permiten obtener información sobre el número, la naturaleza y el entorno químico de los protones presentes en la muestra.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada por diversos autores en caracterización de mezclas petrolíferas. Recientemente Martos y col. (2008) aplicaron RMN H^1 para determinar el grado de ramificación de las parafinas obtenidas mediante precipitación fraccionada y para cuantificar el crudo ocluido en las mismas.

En este estudio, se utiliza esta técnica para determinar el grado de ramificación de las parafinas y la cantidad de crudo embebido.

OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

La precipitación y deposición de parafinas en los crudos de petróleo es uno de los principales problemas a los que se enfrenta la industria del petróleo. El estudio del aseguramiento de flujo está destinado a prevenir y solucionar dichos problemas. Por ese motivo, es fundamental la determinación de la temperatura de aparición de las parafinas (WAT) y de la curva de precipitación.

En este contexto se centra el presente proyecto, en el que los objetivos fundamentales son los siguientes:

1. **Determinación de la curva de precipitación y temperatura de aparición de ceras:**

- Determinar la curva de precipitación de parafinas de forma experimental mediante un método previamente desarrollado por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental.

- Obtener las curvas de precipitación mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

- Comparar los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas y comprobar que los resultados son consistentes.

- Determinar la WAT de diferentes crudos mediante DSC, y compararlos con los resultados de la WAT obtenidos mediante FTIR.

2. Caracterización de fracciones:

- Realizar el análisis estructural de las parafinas precipitadas mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN H^1), obteniendo el contenido en aromáticos y la relación CH_2/CH_3, que proporciona información sobre el grado de ramificación de las parafinas.

- Determinar la cantidad de crudo ocluido presente en las fracciones mediante DSC y RMN H^1, para corregir las curvas experimentales obtenidas mediante precipitación fraccionada y compararlas con las curvas de precipitación obtenidas por DSC.

METODOLOGÍA

4 METODOLOGÍA

4.1 REACTIVOS, MATERIALES Y CRUDOS EMPLEADOS

En la Tabla 2 se recogen los reactivos utilizados para los distintos ensayos.

Tabla 2. Reactivos

COMPUESTO	PUREZA (% P)	MARCA COMERCIAL	FUNCIÓN
Acetona	99,8	Scharlau	Disolvente
Acetona	99,5	Scharlau	Disolvente limpieza
Diclorometano	99,9	Scharlau	Disolvente
Tolueno	99,5	Scharlau	Disolvente limpieza
Etilenglicol	50,0	LADA	Fluido refrigerante
Cloroformo deuterado	99,8	Scharlau	Disolvente RMN H^1
Nitrógeno	99,9	Air Liquide	Inertizar filtro
Disulfuro de carbono	99,5	Scharlau	Disolvente limpieza

Se ha trabajado con tres crudos de petróleo distintos, proporcionados por Repsol. Sus características más relevantes son las que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Crudos de petróleo

CRUDO	A	B	C
ORIGEN	Sudamérica	Sudamérica	Sudamérica
TIPO DE CRUDO	Medio	Pesado	Medio
BASE	Nafténico	Nafténico	Nafténico
KUOP	11,85	-	11,72
DENSIDAD ºAPI	30,81	20,77	24,32
VISCOSIDAD (cSt)	15,83	-	64,06
PUNTO VERTIDO (ºC)	-24	<-38	-3

4.2 PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Como se ha comentado anteriormente, la precipitación fraccionada permite conocer, de forma experimental, la WAT y la curva de precipitación en función de la temperatura para crudos de petróleo. El procedimiento utilizado, que se describiré posteriormente, fue desarrollado por Coto y Col (2008).

4.2.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación consta de un sistema de filtración, que consiste en una placa de filtración de 90-150 µm de poro y un filtro de microfibra (Whatman 934-AH) con un diámetro de poro de 1,5 µm. A su vez, el sistema está conectado a una bala de nitrógeno con la que se consigue la filtración a presión y una atmósfera inerte. Consta, además, de un criostato que es el encargado de mantener la temperatura adecuada durante todo el proceso. Para ello contiene un líquido refrigerante (etilenglicol y agua al 50% en peso).

En la Figura 3 se muestra una foto de la instalación.

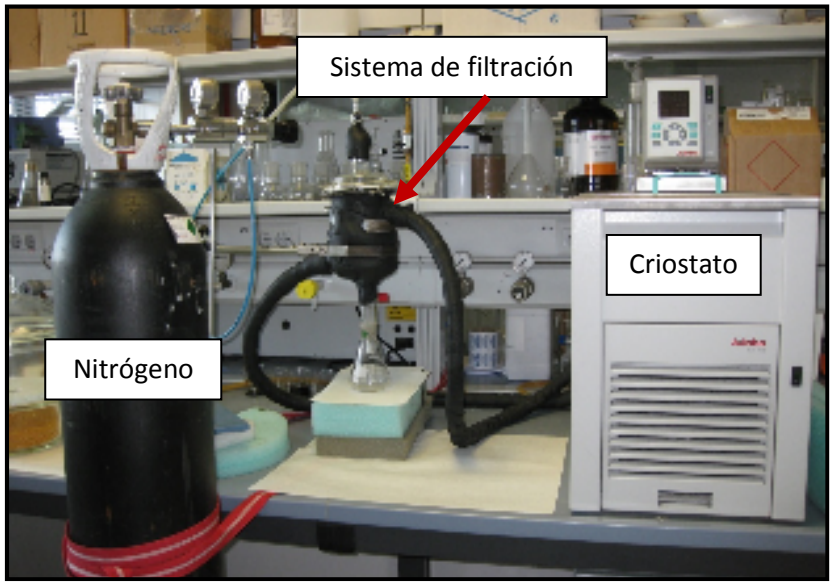

Figura 3. Instalación experimental de precipitación fraccionada.

También son necesarios un rotavapor (Buchi R-210) y una estufa (PSelecta) para la evaporación de los distintos disolventes.

4.2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El primer paso es la preparación de la muestra. Se debe conseguir la máxima homogeneidad posible, para lo que se calienta el recipiente con el crudo en la estufa a una temperatura adecuada durante un tiempo mínimo de dos horas. Posteriormente, se agita el recipiente que contiene el crudo y se deja reposar durante dos o tres minutos. Por último, se toman 50 gramos de muestra.

Para homogeneizar la temperatura de la muestra, se introduce en un recipiente y se sumerge en el criostato al menos durante doce horas a la temperatura deseada, ya que de esta forma se alcanza el equilibrio térmico. La temperatura de comienzo de la precipitación fraccionada suele estar unos cinco grados por encima de la WAT, previamente determinada por DSC, y se va disminuyendo de cinco en cinco grados para obtener la curva de precipitación.

Para llevar a cabo la filtración se añade la muestra sobre la placa filtrante y se hace pasar una corriente de nitrógeno durante todo el proceso para evitar la formación de hielo (ya que la temperatura de trabajo puede ser inferior a 0ºC) y para inertizar el medio filtrante.

Concluida la filtración, se retira la torta y se coloca en un embudo Büchner. Se lava con acetona y se aplica vacío para disolver el crudo que haya podido quedar retenido y una vez evaporado el disolvente, devolverlos al filtrado original.

El siguiente paso es recoger el crudo que se ha quedado impregnado en la placa de filtración, para lo que se utiliza diclorometano como disolvente. Posteriormente, se evapora el disolvente en el rotavapor y se añade la cantidad de crudo recuperada a la mezcla del filtrado original con la fracción recuperada junto con la acetona para su posterior filtración a otra temperatura.

La torta, rica en parafinas, se lava con diclorometano y se aplica vacío. Finalmente se elimina el disolvente mediante evaporación.

El sólido precipitado es de tonalidad oscura, debido a que además de parafinas contiene crudo embebido, por lo que es necesaria la caracterización de las distintas fracciones.

El proceso se continúa hasta que se alcanza una temperatura en la que no es posible la filtración, bien porque la cantidad de parafinas precipitadas es muy elevada, 2-3%, o bien, por el aumento de la viscosidad del crudo.

En la Figura 4 se recoge un diagrama de bloques del procedimiento experimental.

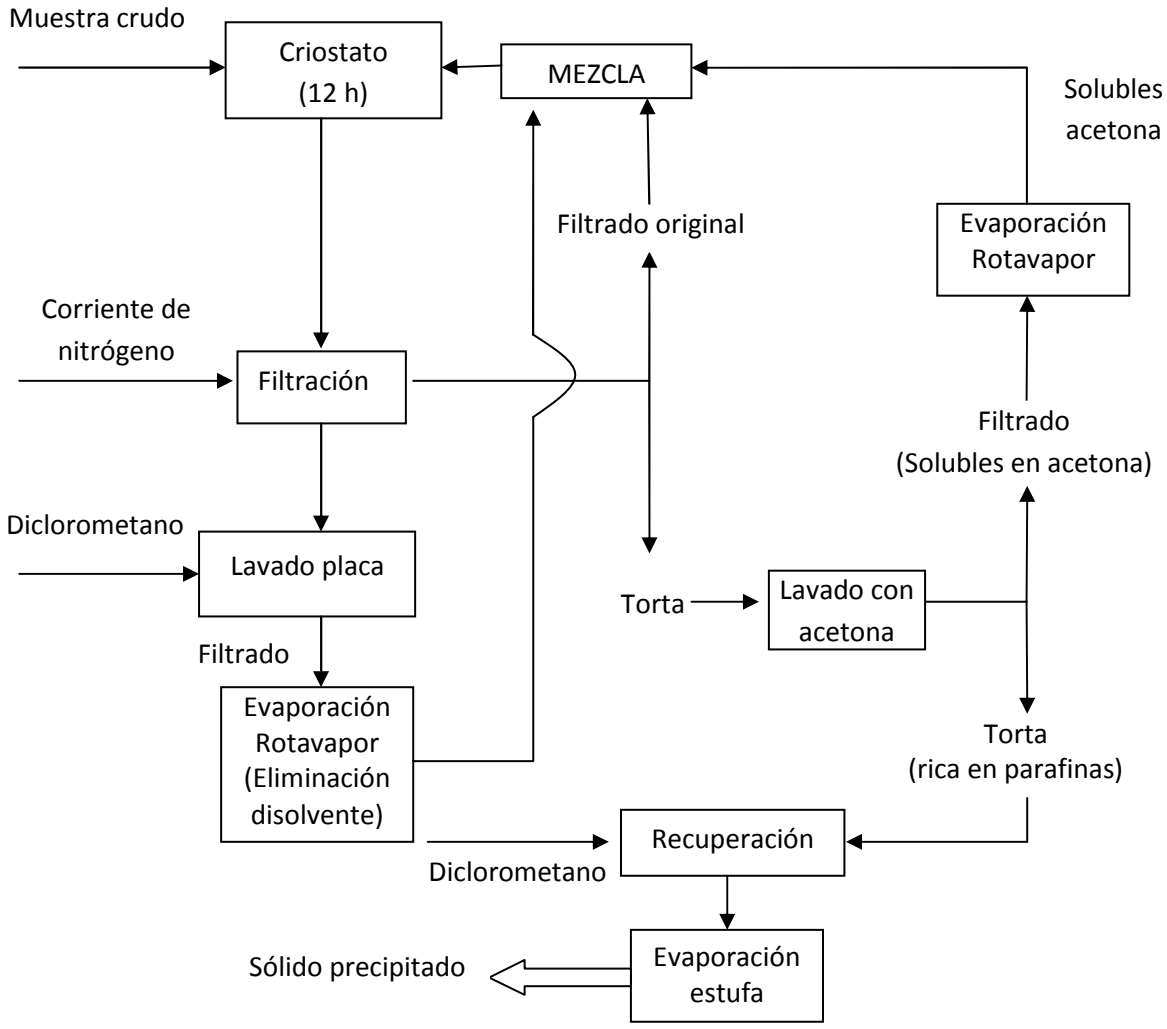

Figura 4. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES PRECIPITADAS

Existen diversas técnicas para caracterizar las fracciones obtenidas en precipitación fraccionada. En este estudio se han utilizado calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN H^1).

Mediante la DSC es posible obtener la WAT, la curva de precipitación, la cantidad de crudo embebido y la distribución de n-parafinas en las fracciones analizadas.

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier permite obtener la WAT de un crudo y estimar la cantidad de sólido precipitado en función de la temperatura [13].

Mediante la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón, se puede determinar el contenido de protones situados en diferentes entornos químicos y el grado de ramificación de las fracciones estudiadas, como proponen Martos y col. (2008). También permite evaluar el contenido de crudo embebido en las fracciones precipitadas como demostraron estos autores.

4.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

El equipo con el que se ha realizado la caracterización de todas las muestras obtenidas durante la precipitación fraccionada es un DSC Mettler-Toledo Star System DSC822e.

Para realizar el análisis mediante DSC, de cada fracción a analizar se pesan entre 10 y 20 mg en un crisol y se sella para evitar que durante el proceso de calefacción y enfriamiento haya pérdida de muestra.

El control del sistema permite que el aumento de la temperatura media de las muestras sea constante y que los cambios de temperatura ocasionados por los cambios de fase sean compensados.

El tratamiento térmico empleado para este estudio, consiste en una primera fase de calefacción de 25 a 80 ºC a una velocidad de calentamiento de 3ºC/min. Se mantiene a ese valor durante dos minutos y luego se disminuye la temperatura hasta -120ºC a una velocidad de 3ºC/min. Posteriormente se vuelve a aumentar la temperatura hasta 80 ºC a una velocidad de 3ºC/min.

Como resultado de este ensayo se obtiene la diferencia entre el calor suministrado a la muestra y al material de referencia (crisol vacío), en función del tiempo o de la temperatura. Se obtiene información sobre las transiciones térmicas que experimenta la muestra y se puede determinar la temperatura de cristalización, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión.

En la Figura 5 se muestra la representación del flujo de calor frente a la temperatura, que se conoce con el nombre de termograma.

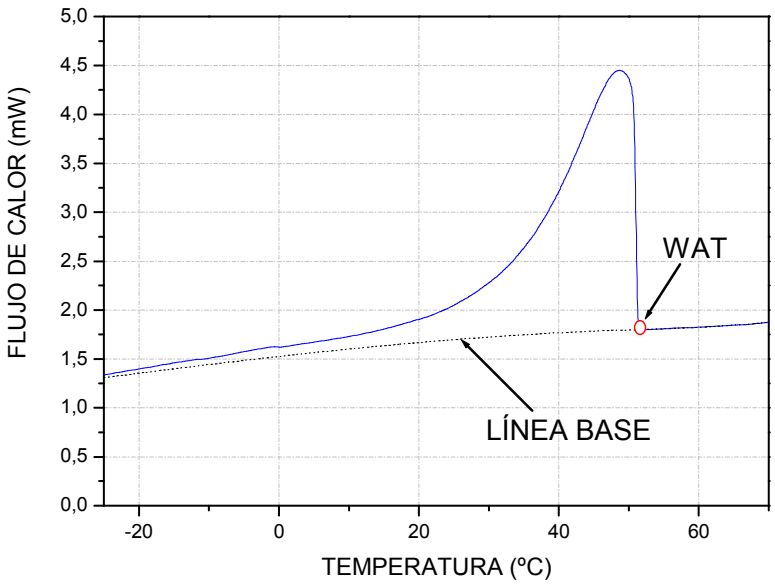

Figura 5. Termograma. Punto inicial de la curva de enfriamiento (WAT).

Como puede observarse en la Figura 5, la WAT se puede determinar como el punto inicial del pico de la curva de enfriamiento. Para la obtención de la curva de precipitación es necesario realizar la integración del termograma para lo que es necesario el trazado de una línea base (ver figura 5). En este estudio se llevó a cabo mediante un método desarrollado en trabajos anteriores.

Los problemas experimentales que presenta esta técnica cuando es aplicada sobre una muestra de crudo se deben a que la señal tiene una baja intensidad, los picos son amplios, se requiere una elevada sensibilidad, la determinación de la línea base es muy complicada, la integración del termograma no está claramente definida, etc.

4.3.2 ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Mediante espectroscopía de infrarrojo se determinaron la temperatura de aparición de las parafinas (WAT) y la curva de precipitación (WPC).

El equipo está constituido por un espectrómetro FT-IR Varian Excalibur 3100, que trabaja en la región infrarroja (7000-400 cm^{-1}). La resolución espectral es de 2 cm^{-1} para líquidos.

Para la realización de los ensayos se empleó un sistema de temperatura regulable acoplado al espectrómetro como el que se muestra en la Figura 6.

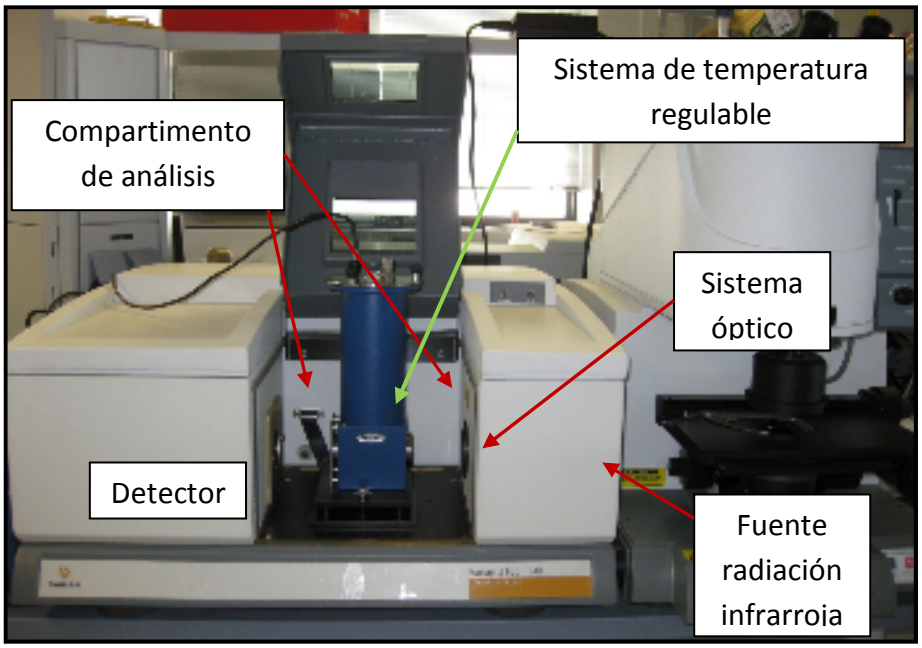

Figura 6. Instalación experimental espectrómetro de transformada de Fourier.

Este sistema permite la refrigeración de la muestra mediante el uso de un fluido refrigerante y la aplicación de vacío para eliminar la humedad y aislar. La temperatura de cada ensayo se regula mediante un controlador acoplado al mismo.

Dentro del sistema de temperatura regulable mostrado en la Figura 6, se introduce la celda en la que se encuentra la muestra. Dicha celda, las ventanas de protección y el mencionado sistema, se muestran en la Figura 7.

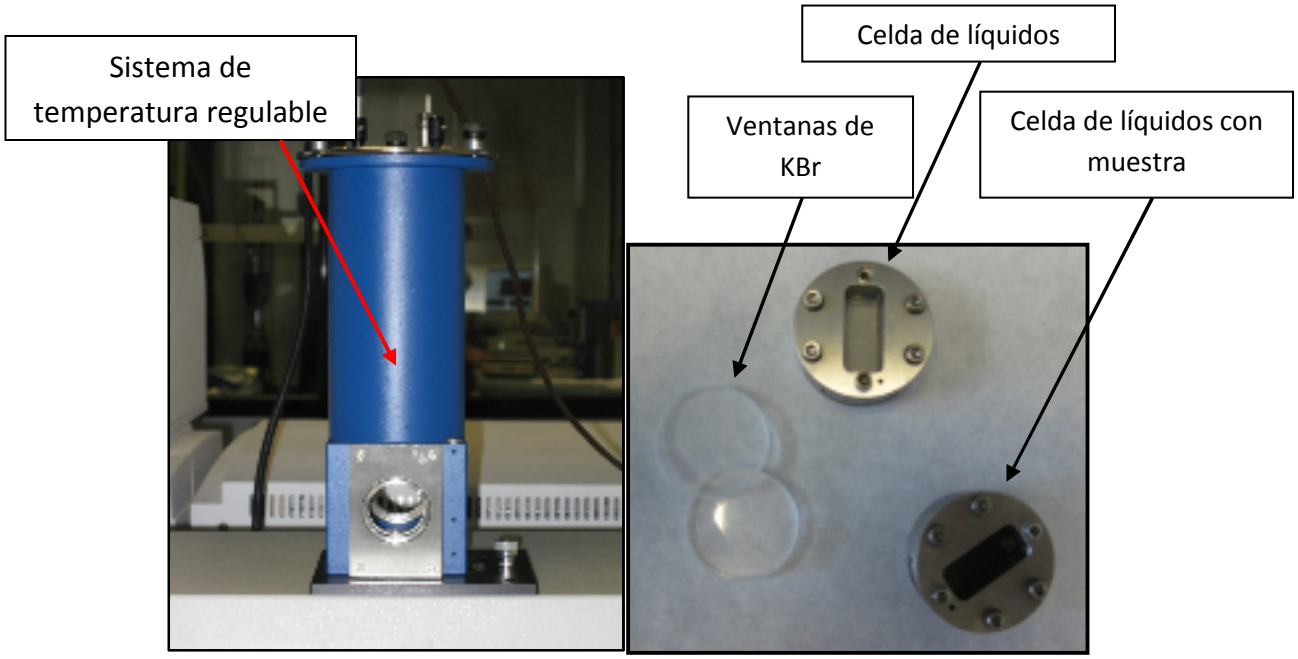

Figura 7. Sistema de temperatura regulable, celda de líquidos y ventanas de protección.

El proceso de homogenización de la muestra de crudo es idéntico al que se desarrolla en precipitación fraccionada. Para la carga del crudo en la celda de líquido, ésta posee dos aperturas, por una de ellas se introduce el crudo de petróleo mediante una jeringuilla.

Una vez colocada la muestra en el compartimento de análisis, se introduce el refrigerante. La elección del refrigerante depende de los crudos a analizar, en este estudio se trabajó con hielo, puesto que no era necesario operar a temperaturas inferiores a cinco grados. Posteriormente se conecta el controlador, que trabaja a una velocidad de calentamiento de 10ºC/min.

Para establecer las temperaturas de operación, se toma como valor de referencia la temperatura de aparición de parafinas (WAT), determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), trabajando en un intervalo de temperaturas ascendente.

Como resultado se obtiene un espectro que representa la absorbancia frente al número de onda para cada temperatura. La absorbancia total se calcula mediante la integración de todo el espectro en el intervalo de 735-715 cm^{-1} para cada temperatura, obteniéndose como resultado una gráfica que relaciona la absorbancia frente a la temperatura.

Snyder y col. (1986) determinaron que los cambios producidos en la absorbancia integrada siguen una tendencia linealmente creciente con la disminución de la temperatura. Sin embargo, se puede apreciar un cambio en la pendiente a partir de una temperatura determinada como consecuencia de la precipitación de las parafinas, dicho valor corresponde a la WAT.

En la Figura 8 aparece representado cómo se determina gráficamente la temperatura de aparición de las parafinas.

El porcentaje en peso del sólido precipitado en una muestra de crudo, se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\%_{solido} = C \times \frac{\left(A_{total} - A_{ext.liq}\right)}{A_{total}} \times 100[1]$$

Donde:

- C es una constante cuyo valor es la unidad.
- A_{total} es la integración de la absorbancia a cada temperatura.
- $A_{ext.liq.}$ es la extrapolación de la absorbancia integrada de la fase líquida para todas las temperaturas del experimento. Se calcula a partir de la regresión lineal que proporcionan los datos por encima de la WAT.

En la Figura 8 se muestra de forma esquemática el proceso de cálculo de la WAT y de la curva de precipitación.

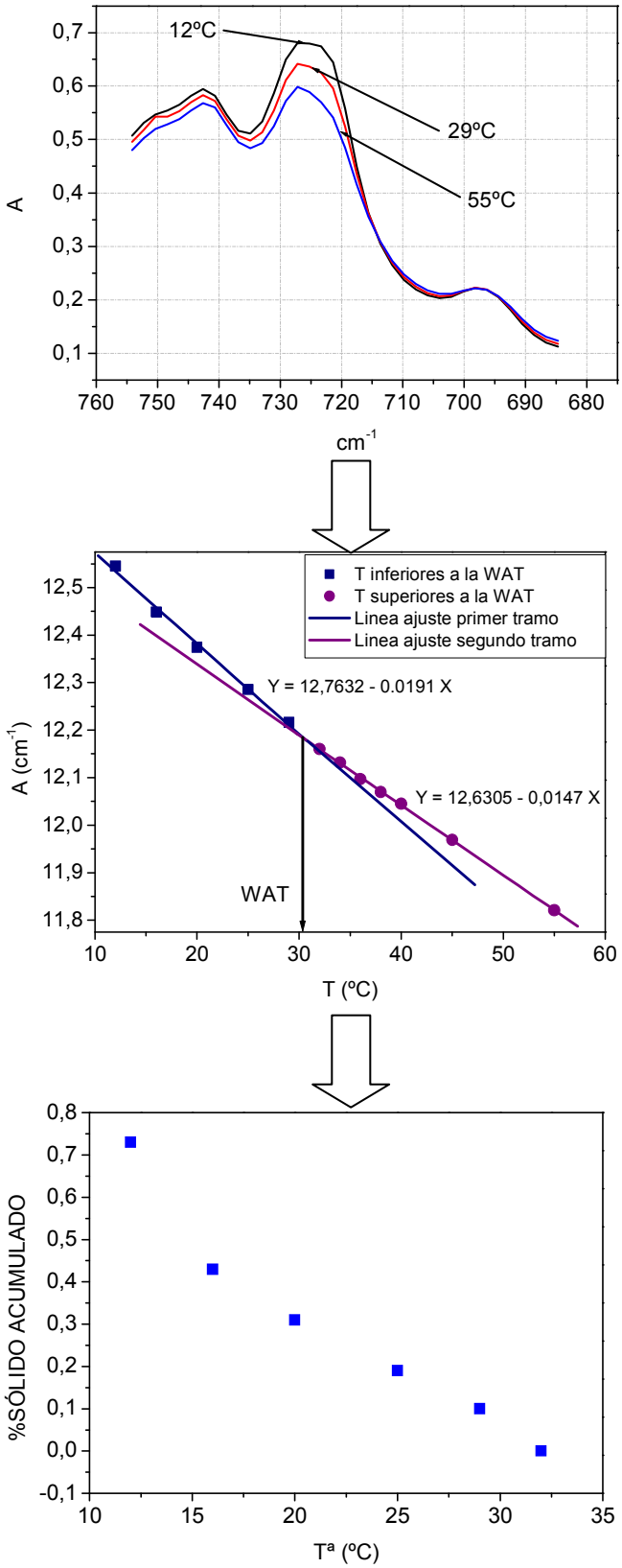

Figura 8. Representación esquemática del cálculo de la WAT y la curva de precipitación.

4.3.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN H^1)

Mediante RMN H^1, se determinó el grado de ramificación y el contenido de crudo ocluido de las fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada.

El equipo en el que se llevaron a cabo los análisis fue un espectrómetro Varian Mercury Plus. La frecuencia empleada fue de 400 MHz, con una relación C/H de 2 y una sonda de 5 mm. El número de barridos por cada análisis es de 64, con pulsos de 30º y un segundo entre los diferentes barridos.

Para llevar a cabo los análisis, de cada fracción a analizar se toman 20 mg de muestra y se diluyen en 0,45 ml de cloroformo deuterado en tubos de 5 mm de diámetro.

La información obtenida se utiliza para determinar el porcentaje de protones en anillos aromáticos (H_{ar}), protones junto a grupos funcionales (H_α), protones de grupo metileno (H_β) y protones del grupo metilo (H_γ). Para ello, es necesario integrar las áreas correspondientes de los señales del espectro de RMN H^1 con los siguientes límites de integración: H_{ar} (9,2-6,5 ppm), H_α (3,8-1,8 ppm), H_β (1,8-1,03 ppm) y H_γ (1,03-0,4 ppm), según el trabajo propuesto por Martos y col. (2008).

RESULTADOS

5 RESULTADOS

5.1 OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE CURVAS DE PRECIPITACIÓN MEDIANTE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Se han obtenido las curvas de precipitación de tres crudos diferentes mediante precipitación fraccionada, procedimiento que se ha explicado en el apartado metodología. En la Figura 9 se presentan los resultados obtenidos, junto con los obtenidos por precipitación a -20ºC recogidos en proyectos anteriores.

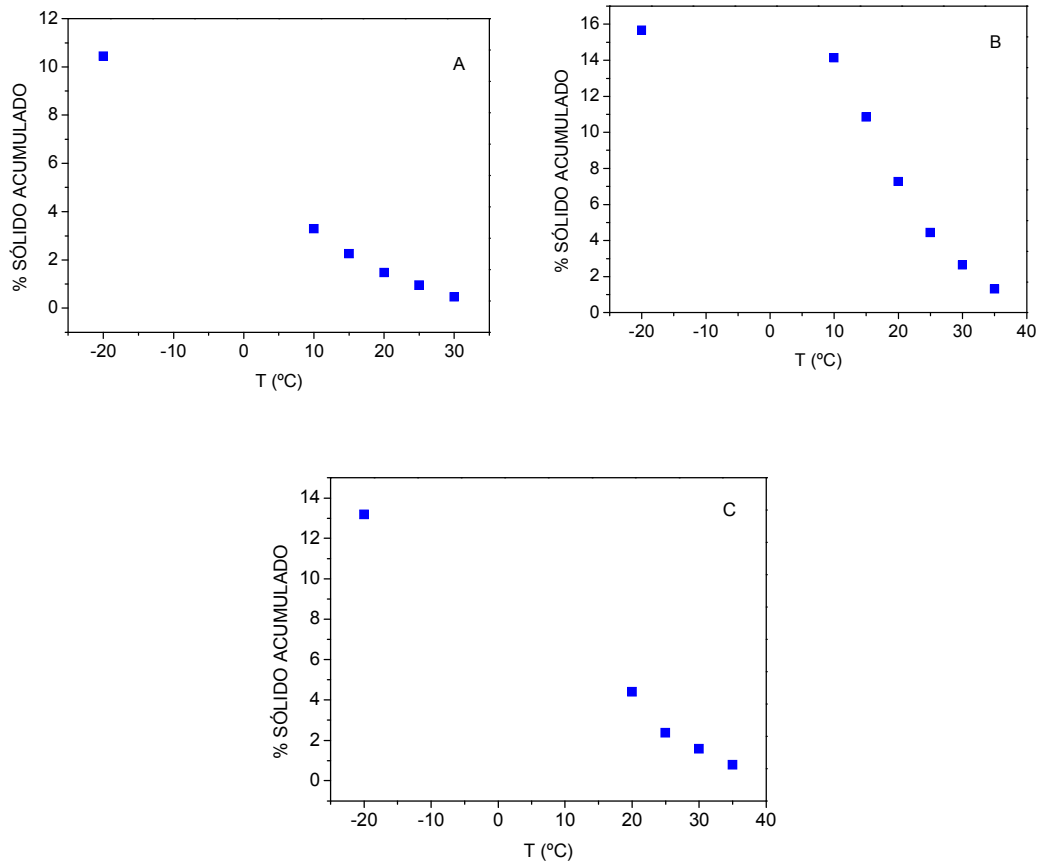

Figura 9. Curva de precipitación fraccionada y precipitación a -20 C: crudo 1 (A), crudo 2 (B), crudo 3 (C).

El procedimiento seguido para llevar a cabo esta precipitación, en presencia de disolventes, es una modificación del método de Burger [9] desarrollado por Coto y col.

(2008) donde se considera que a esta temperatura precipitan todos los productos parafínicos del crudo, obteniendo la cantidad total de parafinas precipitables de la muestra.

Las curvas de precipitación muestran la cantidad de sólido precipitable a cada temperatura. La tendencia que siguen las curvas es la esperada, ya que se puede apreciar que a medida que disminuye la temperatura, la cantidad de sólido precipitado aumenta, debido a que disminuye la solubilidad de las parafinas en el crudo.

El intervalo de temperaturas de precipitación del crudo depende de sus características. El inicio de la precipitación fraccionada se realiza a una temperatura superior a la WAT y se disminuye la temperatura hasta que el aumento de la viscosidad impide la filtración, por disminución de la fluidez del crudo.

Se puede observar en las curvas de precipitación, que la temperatura final de filtración del crudo 3 es superior a los otros dos crudos. Esto sucede porque el punto de vertido de este crudo (-3ºC) es muy superior a los puntos de vertido de los crudos 1 y 2 (-24 ºC y <-38 ºC, respectivamente). Las dificultades para fluir del crudo 3 también se pueden justificar mediante la viscosidad tan elevada que posee (64,06 cSt).

La naturaleza del crudo proporciona información sobre las diferencias entre las cantidades de sólidos precipitadas. Los crudos parafínicos tendrán más cantidad de parafinas que los crudos nafténicos y a su vez, ambos tendrán mayores proporciones de parafinas que los de naturaleza aromática.

En este caso todos los crudos son de naturaleza nafténica. Se puede observar en la Figura 9 que el crudo 2 presenta una mayor cantidad de sólido precipitado. Sin embargo, estos resultados no deben considerarse de forma concluyente porque la acumulación de crudo ocluido en las parafinas puede ocasionar error en los resultados.

En los crudos 1 y 3, la cantidad de sólido obtenido a -20 ºC (10,44% y 13,18%, respectivamente), es mayor que el obtenido en el último punto de la curva de precipitación fraccionada (3,29% a 10 ºC en el crudo 1 y 4,40% a 20 ºC en el crudo 3), lo que implica una distribución más ancha de n-parafinas en estos dos crudos.

Para el crudo 3, el porcentaje de sólido total a -20 ºC (15,67%) es próximo al valor obtenido para en la última fracción (14,13%), por lo que la distribución de n-parafinas será más estrecha.

5.2 OBTENCIÓN DE LAS CURVAS DE PRECIPITACIÓN MEDIANTE DSC

Las curvas de precipitación en función de la temperatura también se pueden determinar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se ha comentado anteriormente. En la Figura 10 se muestran las curvas de precipitación obtenidas mediante DSC para los tres crudos objeto de estudio.

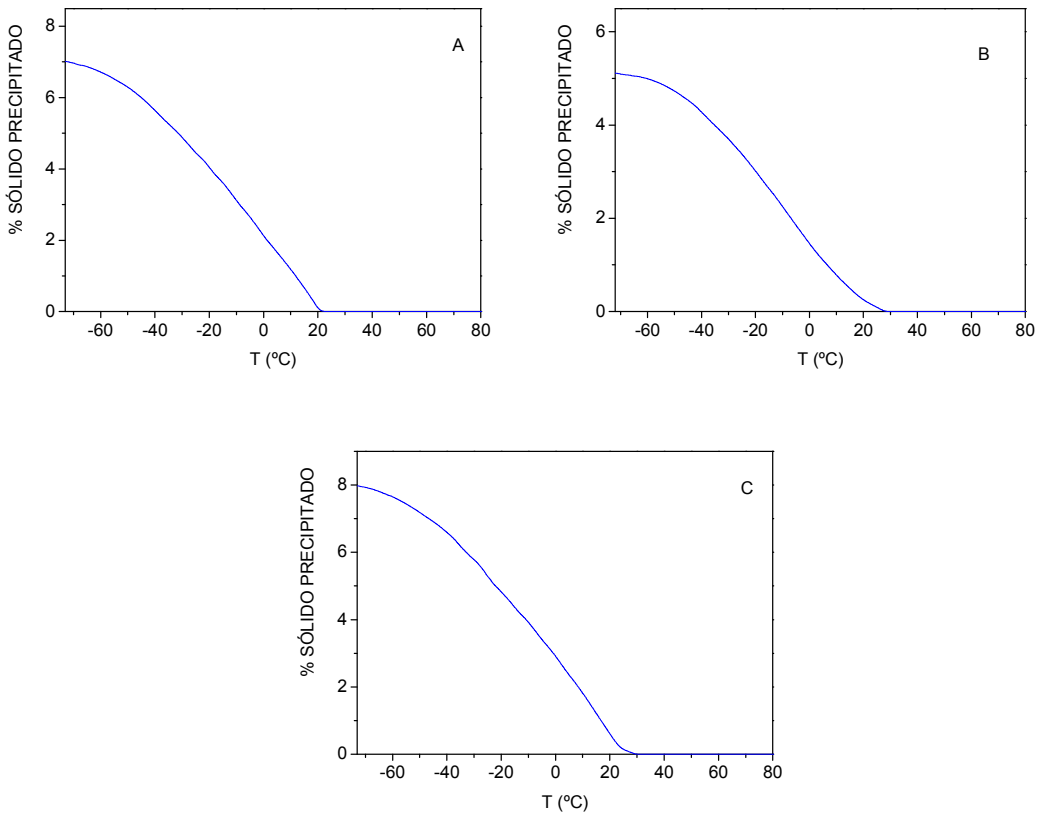

Figura 10. Curva de precipitación DSC: crudo 1 (A), crudo 2 (B), crudo 3 (C).

En las tres curvas, se observa que conforme disminuye la temperatura aumenta el porcentaje de parafina precipitada, como era de esperar.

El crudo 3 presenta mayor porcentaje de parafina precipitada, lo que concuerda con el contenido total de parafinas obtenido a -20ºC (13,18 %), mayor que en los otros crudos. Sin embargo, debido a la presencia de crudo ocluido en la parafina precipitada a esta temperatura, no es posible comparar de forma cuantitativa el contenido total de sólido obtenido mediante DSC y mediante este método.

Respecto a las pendientes de los tramos rectos de las curvas de precipitación, se puede observar que el crudo 3 es el que tiene mayor pendiente, es decir, teniendo en cuenta el porcentaje de parafinas total, es el que precipita en un menor intervalo de temperaturas, por lo que cabría esperar una distribución de n-parafinas más estrecha, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante precipitación fraccionada.

El sólido recogido en cada fracción obtenida mediante precipitación fraccionada, debería estar formado por las parafinas que precipitan a la temperatura que corresponde, pero es inevitable que los cristales de parafina tengan crudo embebido en su estructura, que a su vez contendrá los saturados correspondientes al crudo. Como consecuencia del crudo ocluido, la cantidad de parafinas precipitadas en cada fracción está sobreestimada, por lo que no es posible comparar directamente las curvas obtenidas mediante precipitación fraccionada con las obtenidas mediante DSC. Por ese motivo se va a proceder a la caracterización de las distintas fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y SUS FRACCIONES

Todos los crudos y sus fracciones han sido caracterizados mediante DSC, FTIR y RMN H^1, con el objetivo de determinar la WAT, el contenido de n-parafinas, la curva de distribución de n-parafinas, el crudo ocluido de cada fracción precipitada y las características estructurales de los sólidos precipitados.

5.3.1 DETERMINACIÓN DE LA WAT

En este apartado se calcula la temperatura de aparición de las parafinas mediante diferentes técnicas. Como ya se ha comentado anteriormente, la determinación de este

parámetro es fundamental para predecir y solucionar los problemas asociados con la precipitación de parafinas.

En este estudio se calculó la WAT mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

A. CÁLCULO DE LA WAT MEDIANTE DSC

En la Tabla 4 se recogen los resultados obtenidos mediante DSC de la temperatura de aparición de las parafinas para el crudo y para las fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada. En los Anexos I y II, se encuentran los termogramas obtenidos mediante DSC para la determinación de la WAT de los crudos y sus fracciones.

Tabla 4. WAT de los crudos y sus fracciones.

Crudo 1			Crudo 2			Crudo 3		
Fracción	**T precipitación (ºC)**	**WAT (ºC)**	**Fracción**	**T precipitación (ºC)**	**WAT (ºC)**	**Fracción**	**T precipitación (ºC)**	**WAT (ºC)**
Crudo	-	22,68	Crudo	-	29,14	Crudo	-	31,03
1	30	70,53	1	35	72,13	1	35	72,47
2	25	66,6	2	30	67,62	2	30	60,82
3	20	56,70	3	25	54,76	3	25	60,53
4	15	54,56	4	20	53,98	4	20	40,06
5	10	51,89	5	15	49,32	-	-	-
-	-	-	6	10	47,48	-	-	-

El valor de la WAT dependerá de la cantidad total de parafinas que contenga cada uno y del peso molecular de las mismas. Un mayor contenido en n-parafinas pesadas da lugar a valores superiores de la WAT, ya que las parafinas lineales de mayor peso molecular son las primeras en precipitar.

Se puede observar que el crudo 3 tiene una WAT superior a los otros dos crudos, lo cual es lógico, ya que en la curva de precipitación del crudo 3 (Figura 10), se aprecia que la cantidad total de parafina precipitada es mayor y, posteriormente, en la Tabla 6 se aprecia que es el que contiene una distribución de n-parafinas de mayor peso molecular (C_{10}-C_{55}).

El crudo 1 tiene una WAT bastante inferior al crudo 2, lo que podría significar que tiene un menor contenido en n-parafinas. No obstante, las curvas de precipitación de la Figura 10, muestran un mayor contenido en sólido precipitado para el primer crudo. Sin embargo, si se observa la distribución de n-parafinas de ambos crudos (Tabla 6), se aprecia que el crudo 1 posee una distribución de n-parafinas de menor peso molecular (C_{10}-C_{40}) que las del crudo 2 (C_{10}-C_{50}), siendo también menos pesada la n-parafina más abundante del primer crudo, lo que puede explicar que la WAT del crudo 1 sea menor que la del crudo 2.

Los resultados obtenidos de la WAT, mediante DSC, de las fracciones a analizar obtenidas mediante precipitación fraccionada, siguen la tendencia esperada. La WAT disminuye al disminuir la temperatura de fraccionamiento, ya que al descender la temperatura, precipitan primero las parafinas más pesadas y posteriormente las más ligeras. Las fracciones de menor temperatura serán más ricas en parafinas con menor punto de cristalización, por lo tanto, es lógico que la WAT sea menor.

También se puede observar que la WAT de cada crudo es menor que la que corresponde a sus fracciones, esto se debe a que la concentración de parafinas en cada fracción es superior a la que hay en el crudo.

B. CÁLCULO DE LA WAT MEDIANTE FTIR

En el presente proyecto se empleó FTIR para la determinación de la WAT de los crudos con el propósito de poner a punto este método. Para ello se compararon estos resultados con los obtenidos mediante DSC.

El cálculo de la temperatura de aparición de las parafinas mediante este método se ha explicado en el apartado de metodología. Para una mejor visualización de los resultados, no se han representado la totalidad de los espectros obtenidos para cada crudo. En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran los espectros más representativos obtenidos para los crudos estudiados.

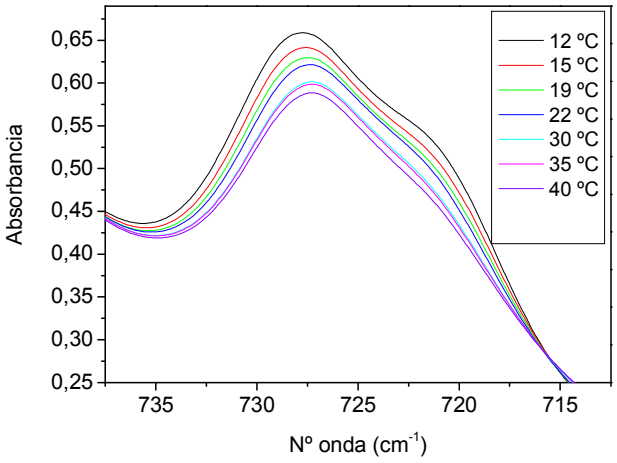

Figura 11. Espectros FTIR crudo 1.

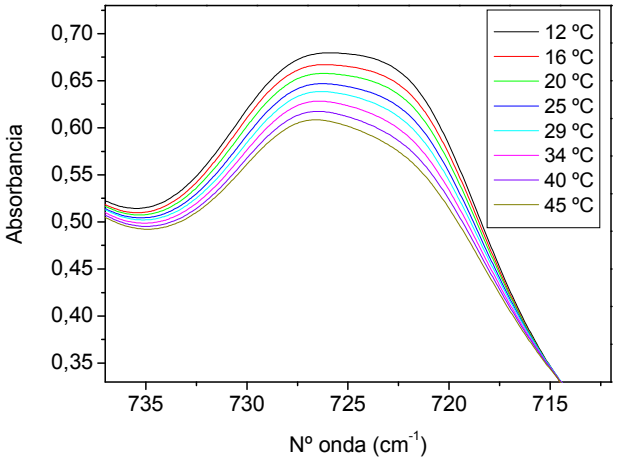

Figura 12. Espectros FTIR crudo 2.

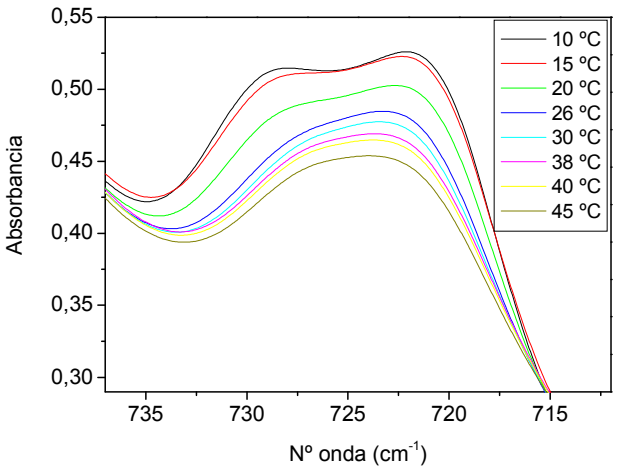

Figura 13. Espectros FTIR crudo 3.

Para determinar la WAT se representa la absorbancia total frente a la temperatura. El cambio de pendiente entre las temperaturas superiores a la WAT y las inferiores determina dicho valor como se recogen en las Figuras 14, 15 y 16.

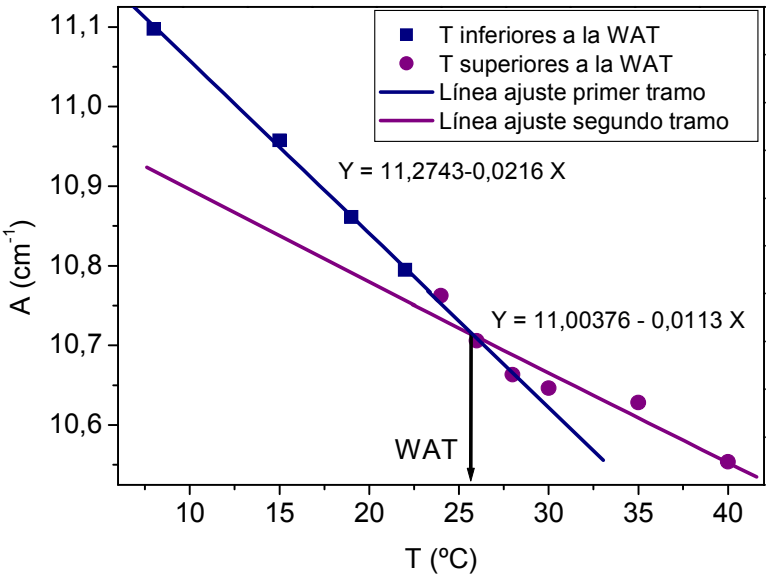

Figura 14. Determinación gráfica de la WAT del crudo 1.

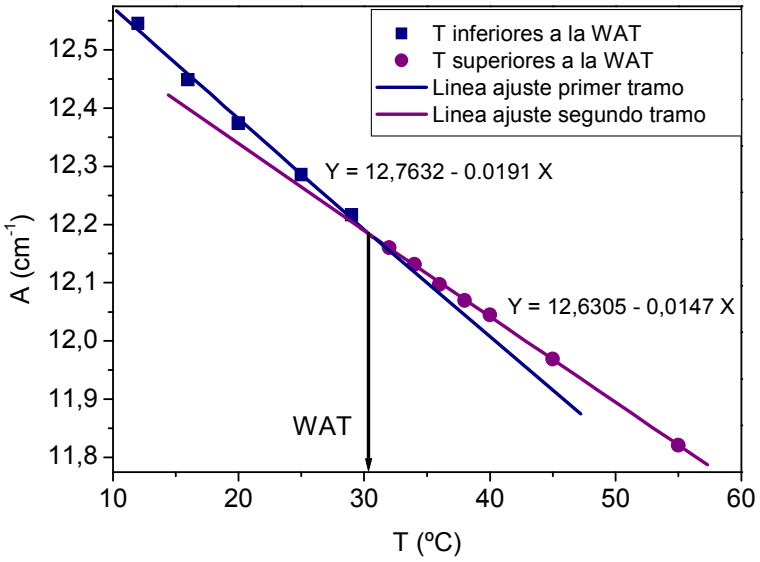

Figura 15. Determinación gráfica de la WAT del crudo 2.

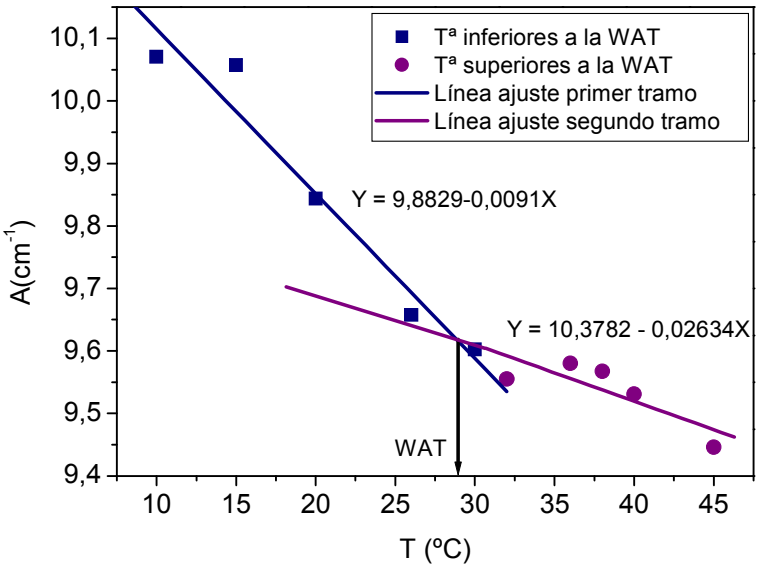

Figura 16. Determinación gráfica de la WAT del crudo 3.

En la Tabla 5 se muestra la WAT obtenida mediante DSC y FTIR para los tres crudos.

Tabla 5. WAT obtenida mediante DSC y FTIR.

	WAT (ºC)	
Crudo	**DSC**	**FTIR**
1	22,7	28,0
2	29,1	30,1
3	31,0	28,7

Se puede observar que los valores de la WAT obtenidos mediante FTIR para los crudos 2 y 3 son próximos a los obtenidos por DSC. Sin embargo, para el crudo 1 las diferencias encontradas fueron mayores. Esto puede ser debido a la precipitación de otros compuestos más complejos, dando lugar a espectros con áreas superiores a las que cabría esperar, lo que implica una WAT superior.

5.3.2 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE N-PARAFINAS

El contenido total de n-parafinas en cada fracción precipitada se ha determinado mediante DSC. En la Figura 17 se muestra una curva de precipitación obtenida mediante esta técnica y se señala el punto que corresponde al contenido total de n-parafina.

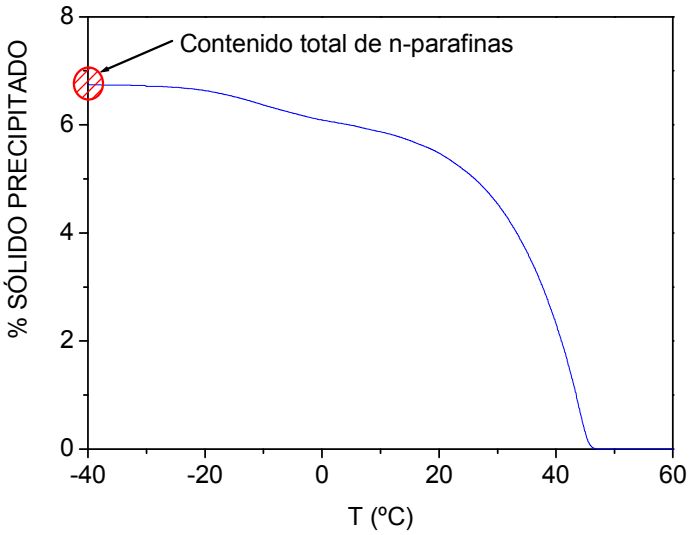

Figura 17. Contenido total de n-parafina.

En Figura 18 se muestra el contenido total de n-parafinas para las fracciones de los tres crudos. En el Anexo II se encuentran los gráficos correspondientes a las fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada de cada crudo.

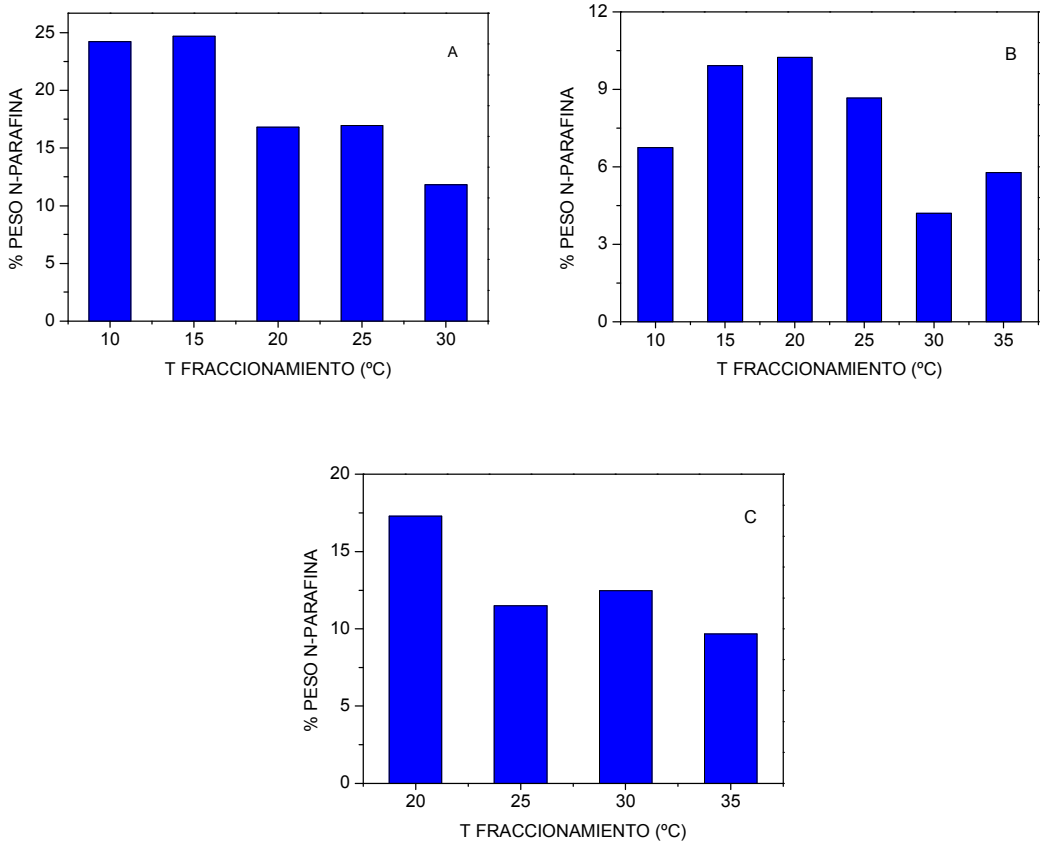

Figura 18. Contenido total de n-parafina: crudo 1 (A), crudo 2 (B), crudo 3 (C)

La tendencia teórica esperada debería ser que al descender la temperatura, disminuya el contenido total de n-parafinas, debido a que las parafinas lineales precipitan en primer lugar. En ninguno de los tres crudos se observa una tendencia clara del porcentaje de parafina precipitada en cada fracción con la temperatura. La causa puede ser la presencia de crudo ocluido.

5.3.3 DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE N-PARAFINAS

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar, además de la WAT y el contenido total de n-parafinas, la distribución de n-parafinas de cada muestra. De esta forma se puede establecer el carácter ligero-pesado de las parafinas de cada fracción. Este estudio se realizó mediante un procedimiento previamente desarrollado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental.

A. CRUDOS

La distribución de n-parafinas obtenida para los tres crudos se puede observar en la Figura 19.

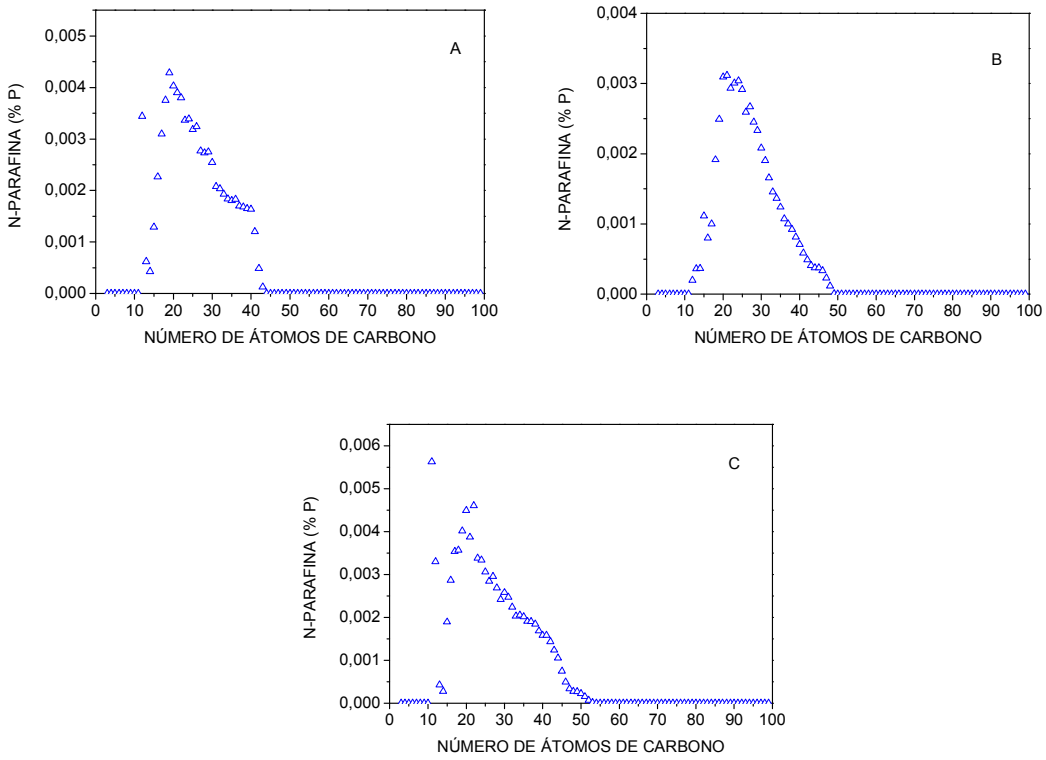

Figura 19. Distribución de n-parafina: crudo 1 (A), crudo 2 (B), crudo 3 (C)

En la Tabla 6 se recoge el intervalo de átomos de carbono en los tres crudos y la n-parafina más abundante.

Tabla 6. Distribución de átomos de carbono.

Crudo	Intervalo	C. máximo
1	C_{10}-C_{40}	C_{20}
2	C_{10}-C_{50}	C_{25}
3	C_{10}-C_{55}	C_{25}

La tendencia lógica sería que la distribución más ancha y con las parafinas más pesadas, pertenezca al crudo con mayor WAT. Se puede observar que los tres crudos

siguen la tendencia esperada, ya que el crudo 3 posee una WAT de 31,03ºC, seguida por el crudo 2, con una WAT de 29,14ºC, y por último el crudo 1, cuya WAT es de 22,68ºC.

B. FRACCIONES PRECIPITADAS

Mediante la misma técnica que se ha mencionado anteriormente, se ha determinado la distribución de n-parafinas para las fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada. En el Anexo II se muestran la distribución de n-parafina para todas las fracciones a analizar.

En las Tablas 7, 8 y 9, se muestra un resumen para las fracciones de cada crudo, donde aparece la parafina presente más abundante.

Tabla 7. N-parafina más abundante en fracciones crudo 1.

Crudo 1		
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**C. máximo**
1	30	C_{75}
2	25	C_{60}
3	20	C_{55}
4	15	C_{60}
5	10	C_{50}

Tabla 8. N-parafina más abundante en fracciones crudo 2.

Crudo 2		
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**C. máximo**
1	35	C_{30}
2	30	C_{30}
3	25	C_{25}
4	20	C_{25}
5	15	C_{25}
6	10	C_{25}

Tabla 9. N-parafina más abundante en fracciones crudo 3.

Crudo 3		
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**C. máximo**
1	35	C_{60}
2	30	C_{60}
3	25	C_{70}
4	20	C_{20}

La tendencia teórica esperada, sería que al disminuir la temperatura, el máximo debería desplazarse hacia menor número de átomos de carbono, pues las n-parafinas más pesadas precipitan a mayores temperaturas.

Se puede observar que en ningún caso se obtiene la tendencia esperada, motivado, posiblemente, por la presencia de crudo ocluido.

5.3.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS PARAFINAS PRECIPITADAS

El estudio estructural de las fracciones obtenidas mediante precipitación fraccionada, se realizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN H^1).

En este estudio se determinó el porcentaje de protones en anillos aromáticos (H_{ar}), protones junto a grupos funcionales (H_α), protones de grupo metileno (H_β) y protones del grupo metilo (H_γ). Para ello, es necesario integrar las áreas correspondientes de los picos del espectro de RMN H^1 con los siguientes límites de integración: H_{ar} (9,2-6,5 ppm), H_α (3,8-1,8 ppm), H_β(1,8-1,03 ppm) y H_γ(1,03-0,4 ppm), como proponen Martos y col. (2008). Estos autores calcularon el error cometido en la estimación del contenido de los diferentes tipos de protones: $\varepsilon(H_{ar}) = \pm 36.9\%$; $\varepsilon(H_\alpha) = \pm 58.9\%$; $\varepsilon(H_\beta) = \pm 4.1\%$; y $\varepsilon(H_\gamma) = \pm 4.5\%$.

El grado de ramificación de las parafinas se determinó mediante la relación H_β/H_γ.

En las Tablas 10,11 y 12, se muestran los resultados obtenidos para los crudos y las fracciones precipitadas:

Tabla 10. Resultados obtenidos por RMN H^1 para el crudo 1 y las fracciones precipitadas.

Crudo 1						
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**H_{α} (%p)**	**H_{β} (%p)**	**H_{γ} (%p)**	**H_{β}/H_{γ} (%p)**
Crudo	-	5,78	10,23	53,43	30,56	1,75
1	30	4,22	9,65	65,30	20,83	3,13
2	25	3,68	8,38	66,49	21,45	3,10
3	20	3,63	9,25	66,13	20,99	3,15
4	15	3,33	15,59	65,33	15,76	4,15
5	10	2,93	9,81	66,18	21,08	3,14

Tabla 11. Resultados obtenidos por RMN H^1 para el crudo 2 y las fracciones precipitadas.

Crudo 2						
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**H_{α} (%p)**	**H_{β} (%p)**	**H_{γ} (%p)**	**H_{β}/H_{γ} (%p)**
Crudo	-	5,59	15,07	53,88	25,46	2,12
1	35	5,46	18,59	57,76	18,19	3,18
2	30	5,24	18,11	57,69	18,97	3,04
3	25	5,46	15,50	60,05	19,00	3,16
4	20	5,49	22,03	55,63	16,85	3,30
5	15	5,15	19,28	57,65	17,91	3,22
6	10	4,68	25,28	54,14	15,90	3,41

Tabla 12. Resultados obtenidos por RMN H^1 para el crudo 2 y las fracciones precipitadas.

Crudo 3						
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**H_{α} (%p)**	**H_{β} (%p)**	**H_{γ} (%p)**	**H_{β}/H_{γ} (%p)**
Crudo	-	4,82	13,12	52,36	29,70	1,76
1	30	3,99	11,08	62,70	22,23	2,82
2	25	4,26	10,95	62,02	22,77	2,72
3	20	4,54	10,21	63,35	21,89	2,89
4	15	4,49	9,43	59,26	26,82	2,21

La relación H_{β}/H_{γ} (CH_2/CH_3), proporciona información sobre el grado de ramificación de la cadena hidrocarbonada. Cuanto mayor es esta relación, mayor será la linealidad de la cadena.

Se puede observar en los tres crudos que los H_{β} son mayoritarios, por lo que el sólido precipitado estará formado mayoritariamente por parafinas lineales.

Se puede observar que, en la mayor parte de las fracciones, el porcentaje de protones en anillos aromáticos es superior al 4%. Este valor tan elevado es consecuencia del crudo ocluido presente en las fracciones de parafinas (Martos y col, 2008).

Respecto a los resultados de las fracciones precipitadas, se debería apreciar que a temperaturas inferiores, la relación CH_2/CH_3 debería disminuir, ya que disminuye el contenido de las cadenas más largas de n-parafinas. Por lo que estas fracciones estarán enriquecidas en parafinas ramificadas (ya que a igualdad de átomos de carbono, precipitan a menores temperaturas que las parafinas lineales).

Ningún crudo sigue claramente esta tendencia, aunque se puede decir que no existen grandes diferencias entre los valores de la relación CH_2/CH_3 en las fracciones de los diferentes crudos, lo que puede derivarse su carácter nafténico. La presencia de crudo ocluido en las fracciones a analizar podría ser el motivo de las desviaciones obtenidas (Martos y col. (2008)). Por ello, los resultados sólo pueden considerarse de forma cualitativa.

Los crudos 1 y 3 presentan una relación CH_2/CH_3 similar, aunque el crudo 3 presenta una WAT (31,03ºC) bastante superior a la que presenta el crudo 1 (22,68ºC). Este resultado puede ser debido a que las n-parafinas que contiene el crudo 3 son más pesadas que contenidas en el crudo 1 (Tabla 6).

5.4 DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO

Como se ha podido observar en los resultados anteriores, para un correcto estudio de la precipitación de parafinas, es esencial determinar el contenido de crudo ocluido presente en las fracciones precipitadas. Para ello, se emplearon las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN H^1).

A. DSC

Para la determinación del crudo ocluido mediante DSC, se considera que todo lo que precipita, en cada fracción, es n-parafina. El resto de muestra se cuantifica como crudo ocluido, por tanto, de la integración de los termogramas obtenidos en esta técnica a cada temperatura (Anexo II), se obtiene un porcentaje de parafina total precipitada, esa cantidad restada al 100% da como resultado la cantidad de crudo ocluido.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica se recogen en las Tablas 13,14 y 15.

Tabla 13. Crudo ocluido fracciones crudo 1 determinado mediante DSC.

Crudo 1			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**Parafina (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
1	30	24,2	75,8
2	25	24,7	75,3
3	20	16,8	83,2
4	15	16,9	83,0
5	10	11,8	88,2

Tabla 14. Crudo ocluido fracciones crudo 2 determinado mediante DSC.

Crudo 2			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**Parafina (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
1	35	6,7	93,3
2	30	9,9	90,1
3	25	10,2	89,8
4	20	8,7	91,3
5	15	4,2	95,8
6	10	5,8	94,2

Tabla 15. Crudo ocluido fracciones crudo 3 determinado mediante DSC.

Crudo 3			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**Parafina (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
1	35	17,3	82,7
2	30	11,5	88,5
3	25	12,5	87,5
4	20	9,7	90,3

Se puede observar en los tres casos que el contenido de crudo ocluido es muy elevado (>75%), como recogen en bibliografía Martos y col. (2008).

Si se observa la cantidad de crudo embebido en todas las fracciones de cada crudo, se aprecia que no parece depender de la temperatura de precipitación, por lo que no se puede establecer una relación. Por ese motivo es fundamental caracterizar todas las fracciones obtenidas en precipitación fraccionada, ya que la presencia de crudo ocluido influye, como se ha comentado anteriormente, en la obtención experimental de las curvas de precipitación mediante precipitación fraccionada, en la determinación del contenido total de n-parafinas y en la determinación de la distribución de n-parafinas.

B. RMN H^1

Para determinar la cantidad crudo ocluido en las parafinas precipitadas, se empleó el método propuesto por Martos y col. (2008). Según dicho método todos los protones aromáticos contenidos en las ceras precipitadas se encuentran en el crudo ocluido. Por tanto, se puede calcular la cantidad de protones aromáticos contenidos en una fracción precipitada por comparación con los presentes en la muestra de crudo.

La expresión que permite hallar el contenido de crudo ocluido es la siguiente:

$$P(\%\, peso) = 100 - \left[\frac{H_{arC} - H_{arM}}{H_{arC}} \cdot 100\right] \text{[2]}$$

Donde:

- H_{arC}: equivale al contenido de protones aromáticos presentes en el crudo.
- H_{arM}: equivale al contenido de protones aromáticos presentes en la muestra.

El problema experimental que presenta esta técnica en las mezclas de crudo, es que la baja relación señal/crudo obtenida para alguno de los picos, da lugar a errores significativos en la cuantificación de los protones aromáticos ($\pm$30%), como concluyeron Martos y col. (2008).

Los resultados obtenidos mediante esta técnica se muestran en las Tablas 16,17 y 18.

Tabla 16. Crudo ocluido fracciones crudo 1 determinado mediante RMN H^1.

Crudo 1			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
Crudo	-	5,78	-
1	30	4,22	73,00
2	25	3,68	63,68
3	20	3,63	62,82
4	15	3,33	57,52
5	10	2,93	50,71

Tabla 17. Crudo ocluido fracciones crudo 2 determinado mediante RMN H^1.

Crudo 2			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
Crudo	-	5,59	-
1	35	5,46	97,62
2	30	5,24	93,65
3	25	5,46	97,52
4	20	5,49	98,10
5	15	5,15	92,12
6	10	4,68	83,56

Tabla 18. Crudo ocluido fracciones crudo 3 determinado mediante RMN H^1.

Crudo 3			
Fracción	**T Precipitación (ºC)**	**H_{ar} (%p)**	**Crudo ocluido (%p)**
Crudo	-	4,82	-
1	35	3,99	82,74
2	30	4,26	88,47
3	25	4,54	94,29
4	20	4,49	93,09

Con esta técnica, al igual que con DSC, se puede observar que las cantidades de crudo ocluido son muy elevadas (>75%).

Debido al alto porcentaje presente en las muestras, sería interesante investigar nuevas técnicas que permitan extraer la mayor cantidad posible de crudo ocluido en las fracciones precipitadas, volviendo a caracterizarlas posteriormente para proceder a su

estudio, o bien, buscar nuevos métodos para el estudio de crudos de petróleo en los que los resultados no se encuentren tan influenciados por la presencia de crudo ocluido.

5.5 COMPARACIÓN DEL CONTENIDO DE CRUDO OCLUIDO OBTENIDO MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS

La comparación entre ambas técnicas para estimar el contenido de crudo embebido en las distintas fracciones precipitadas, permite determinar la capacidad de los dos métodos y evaluar las ventajas e inconvenientes de una sobre otra para esta aplicación.

En la Figura 20 se muestra el contenido de crudo ocluido terminado mediante DSC y RMN H^1 para cada uno de los crudos.

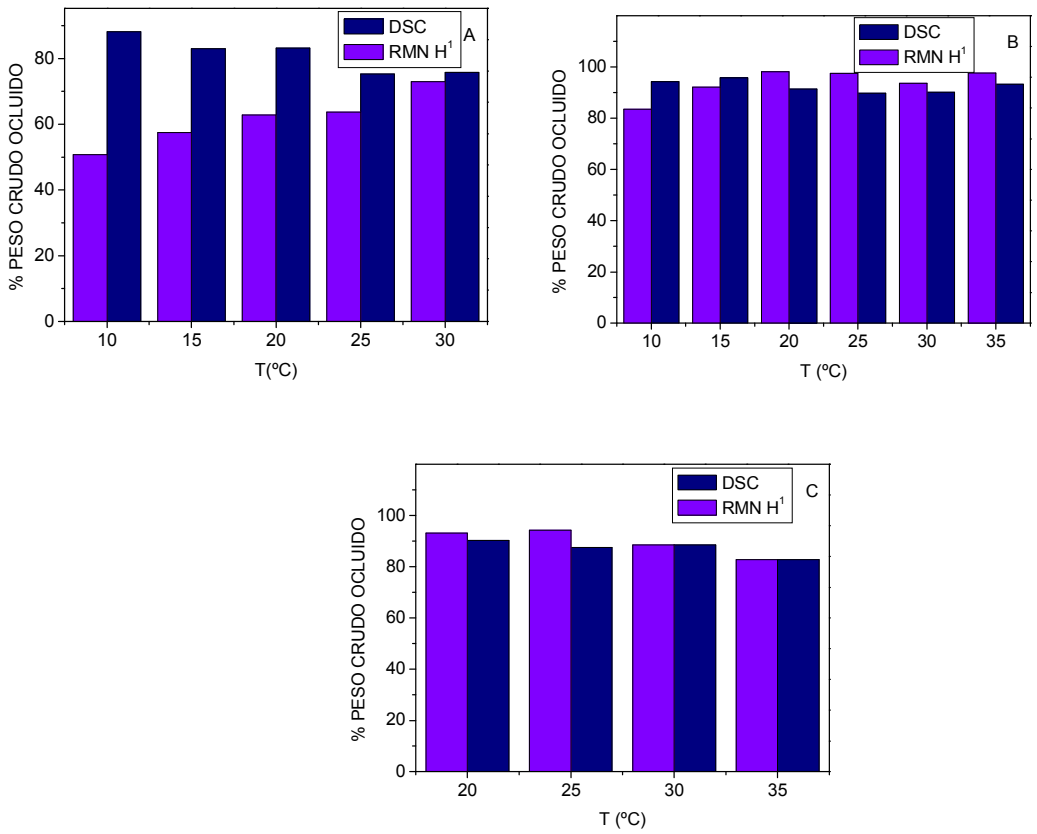

Figura 20. Comparación crudo ocluido: crudo 1 (A), crudo 2 (B), crudo 3 (C)

Se puede observar en la Figura 20, que la determinación de crudo ocluido mediante las dos técnicas para los crudos 2 y 3 proporciona valores muy parecidos.

Para el crudo 1, se observa en todos los casos que el porcentaje calculado mediante RMN H^1 es superior. Esta desviación puede ser debido a que es el crudo cuyas fracciones precipitadas presentan menor contenido de protones aromáticos (Tabla 14), por lo que se pueden producir mayores errores en la determinación del crudo ocluido mediante RMN H^1.

5.6 CORRECCIÓN DE LA CURVA DE PRECIPITACIÓN EXPERIMENTAL Y COMPARACIÓN CON LA CURVA DE PRECIPITACIÓN OBTENIDA POR DSC

Cuando se determina la curva de precipitación experimental mediante la técnica de precipitación fraccionada, en el sólido recogido en cada fracción se encuentra, además de las parafinas, crudo embebido. Por ello, para comparar la curva obtenida mediante precipitación fraccionada con la obtenida mediante calorimetría diferencial de barrido, es necesario descontar el porcentaje de crudo ocluido en cada fracción precipitada.

En el apartado anterior se ha determinado la cantidad se crudo ocluido mediante distintas técnicas y a partir de esos resultados, se han corregido las curvas de precipitación experimental.

En las Figuras 21, 22 y 23, se muestra la comparación de la curva obtenida mediante precipitación fraccionada, la curva obtenida mediante DSC y las curvas experimentales corregidas por DSC y RMN H^1 para los tres crudos.

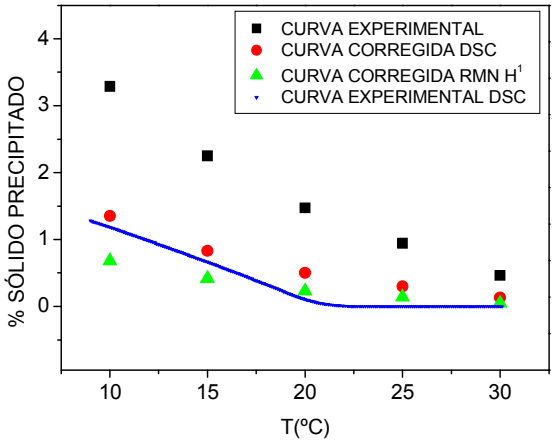

Figura 21. Comparación de precipitación: crudo 1

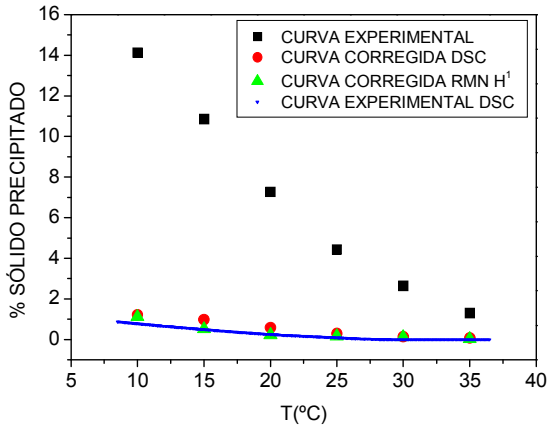

Figura 22. Comparación de precipitación: crudo 2

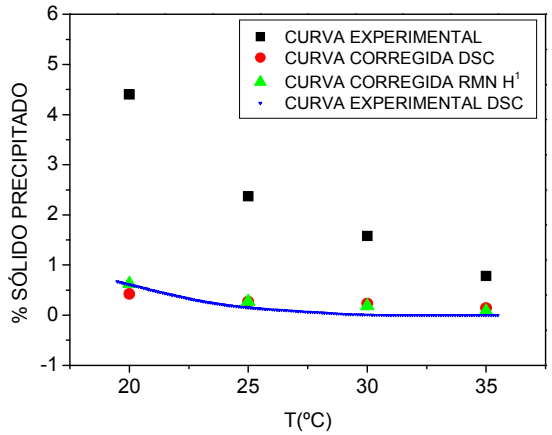

Figura 23. Comparación de precipitación: crudo 3

En los todos los crudos se puede observar que la curva de precipitación obtenida mediante DSC y las curvas de precipitación corregidas mediante DSC y RMN H^1 son muy similares, lo que significa que las dos técnicas son adecuadas para la corrección de las curvas de precipitación experimental.

En este estudio, además se ha obtenido la curva de precipitación del crudo mediante FTIR para determinar la viabilidad de esta técnica en esta aplicación.

En la Figura 24 se compara la curva de precipitación obtenida con este método con las obtenidas mediante las demás técnicas.

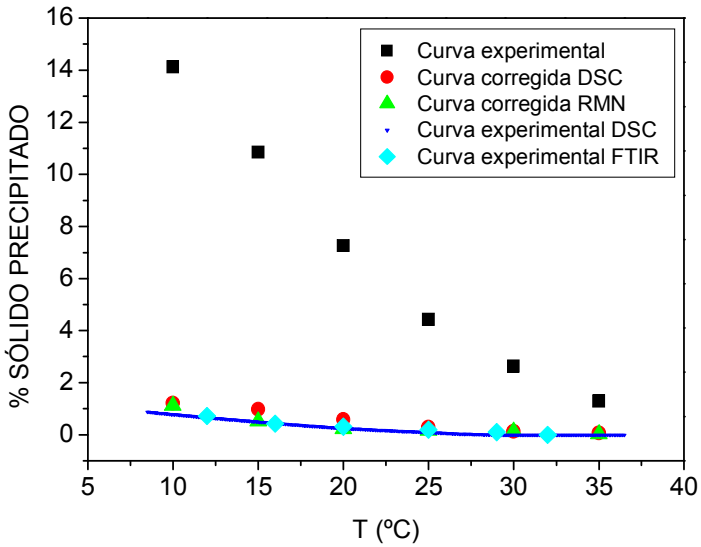

Figura 24. Comparación de curvas de precipitación del crudo 2.

Se puede observar que la curva de precipitación obtenida mediante DSC, las corregidas mediante DSC y RMN H^1 y la obtenida mediante FTIR son similares. Los resultados obtenidos son prometedores para la obtención de la curva de precipitación, aunque será necesario aplicar esta técnica a diferentes crudos para validar el método.

CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

- El método de precipitación fraccionada, es aplicable a crudos de naturaleza nafténica.

- La técnica de DSC permite una determinación de la curva de precipitación de forma rápida y sencilla, lo que es de gran utilidad para ensayos rutinarios. Mediante esta técnica también es posible obtener la WAT, el contenido total de n-parafinas, su distribución y la cantidad de crudo ocluido en las parafinas precipitadas para crudos de naturaleza nafténica.

- La técnica experimental de FTIR permite el cálculo de la WAT, proporcionando resultados comparables con los obtenidos mediante DSC.

- La presencia de crudo ocluido en las fracciones precipitadas puede determinarse mediante DSC y RMN H^1, obteniendo resultados consistentes con ambas técnicas.

6.1 RECOMENDACIONES FUTURAS

- Investigar nuevas técnicas para extracción del crudo embebido en las fracciones precipitadas obtenidas mediante precipitación fraccionada, con la finalidad de obtener resultados más fiables en su posterior caracterización.

- Avanzar en el desarrollo del método basado en la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, para determinar la WAT y la curva de precipitación de los crudos.

- Mejorar la integración de los picos obtenidos en el espectro de RMN H^1, principalmente los correspondientes a los protones aromáticos, para disminuir el error cometido al determinar la cantidad de crudo ocluido mediante esta técnica.

- Ajustar los datos experimentales obtenidos a modelos teóricos para evaluar su fiabilidad.

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. 1999.

[2] Jacinto Monge Gutiérrez. **Apuntes de Química Industrial.** Tema 2: La Industria del Petróleo. 2005.

[3] Kang-Shi Wang, Chien-Hou Wu, Jefferson L. Creek. Patrik J. Shuler, and Yongchun Tang. **Evaluation of Effects Wax Inhibitors Temperatures.** *Petroleum Science and Technology. Vol. 21, Nos. 3 & 4, pp. 369-379. 2003.*

[4] http://www.quiminet.com

[5] 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.*

[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] Ahmed Hammami, John Ratulowski, and Joao A.P. Coutinho. **Cloud Points: Can We Measure or Model Them?** *Petroleum Science and Technology. Col. 21, Nos. 9 & 10, pp. 1539-1554, 2003.*

[8] UOP Method 46-85. **Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts.**

[9] E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Stringler. **Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline.** *Journal of Petroleum Technology. 1981*

[10] Baudilio Coto, Carmen Martos, José L. Peña, Juan J. Espada, María 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.*

[11] 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.*

[12] A.M. Elsharkawy, T.A. Al-Sahhaf, M.A. Fahim. **Wax deposition from Middle East crudes.** *Fuel, Vol. 79, pp.1047-1055. 2000.*

[13] 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).*

[14] João A.P. Coutinho, Véronique Ruffier-Meray. **A new method for measuring solid-liquid equilibrium phase diagrams using calorimetry.** *Fluid Phase Equilibria Vol.148. 1998*

[15] C.Lira-Galeana, A. Firoozabadi, John M. Prausnitz. **Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures.** *Aiche Journal, Vol. 42. 1996.*

[16] B. Coto, C. Martos, J. J. Espada, M. D. Robustillo, J. L. Peña, and S. Gómez. **Assessment of a Thermodynamic Model To Describe Wax Precipitation in Flow Assurance Problems.** Energy & Fuels.

[17] http://www.oilproduction.net/files/GPA_NOTA_TÉCNICA_41

[18] http://www.paraffincleaner.com

[19] http://www.petróleo.com/Tecnologías para exploración y producción en aguas ultra profundas (Noviembre 2007)

[20] S. Ávila, E. Daniel. **Trabajo especial de grado: Determinación de propiedades petrofísicas y petrofacies aplicando RMN a muestras de núcleos.** 2002.

ANEXOS

ANEXO I
CRUDOS 1,2 Y 3. TERMOGRAMAS

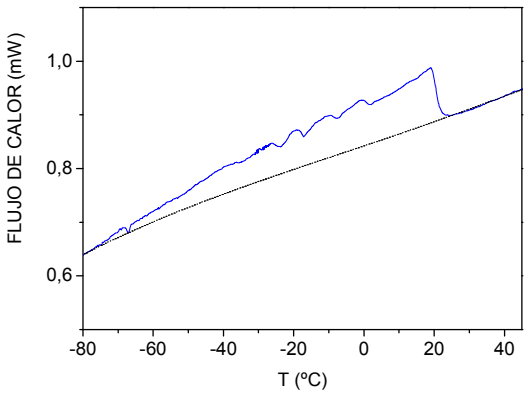

Figura 1. Termograma crudo 1.

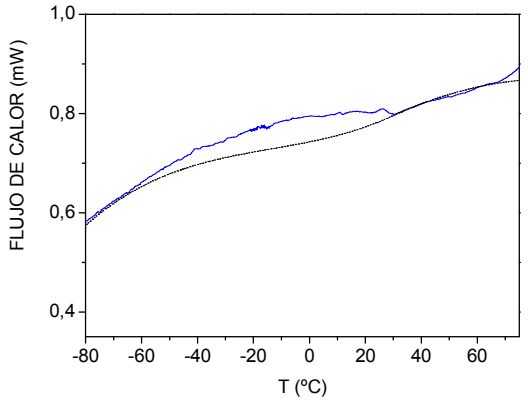

Figura 2. Termograma crudo 2.

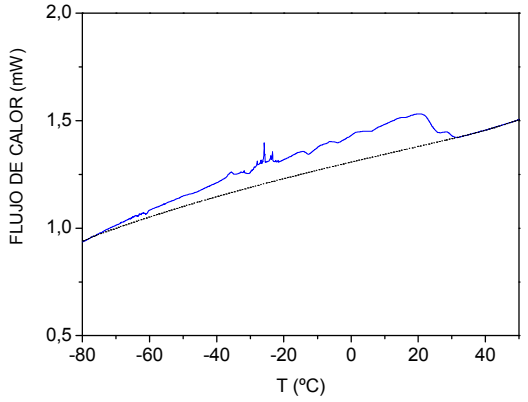

Figura 3. Termograma crudo 3.

ANEXO II

CRUDO 1. GRÁFICOS DSC

T. PRECIPITACIÓN 30ºC

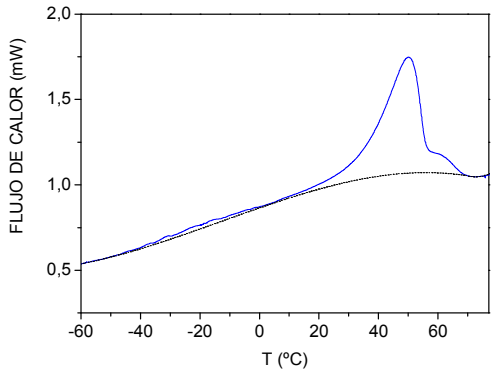

Figura 4. Termograma 30ºC.

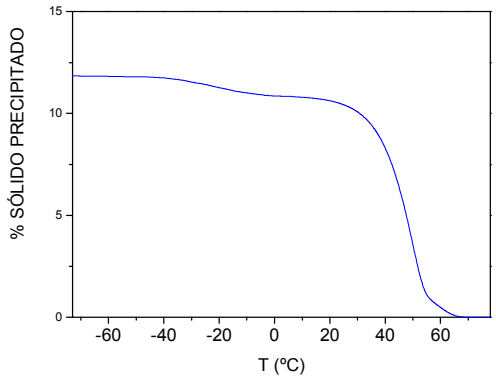

Figura 5. Curva precipitación 30ºC.

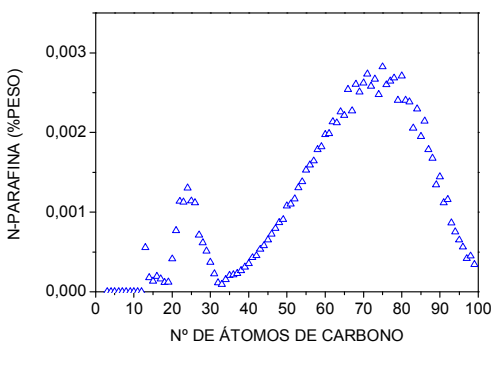

Figura 6. Distribución n-C 30ºC.

T. PRECIPITACIÓN 25ºC

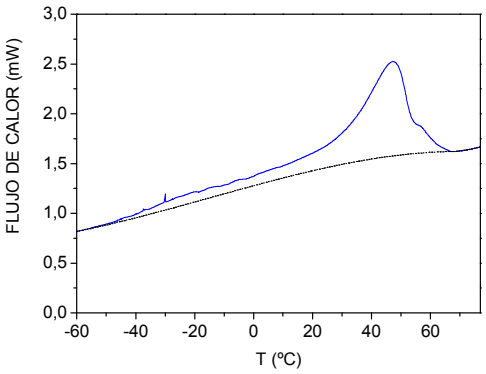

Figura 7. Termograma 25ºC.

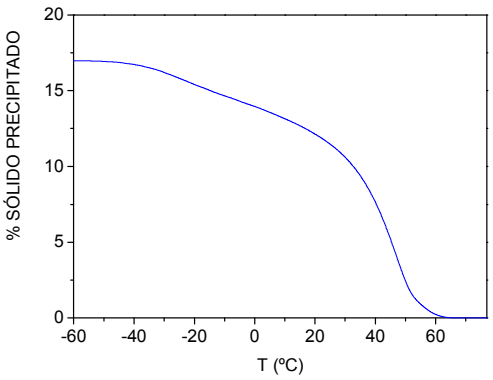

Figura 8. Curva precipitación 25ºC.

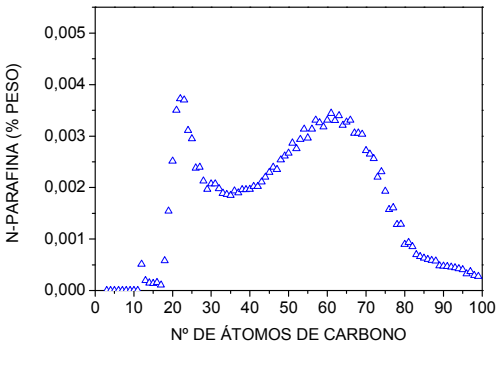

Figura 9. Distribución n-C 25ºC.

T. PRECIPITACIÓN 20ºC

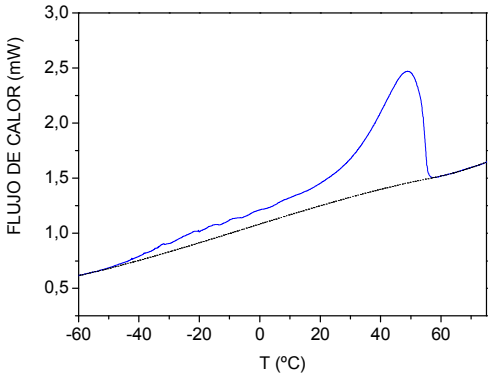

Figura 10. Termograma 20ºC.

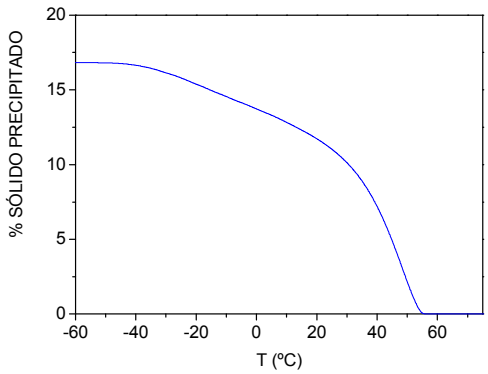

Figura 11. Curva precipitación 20ºC.

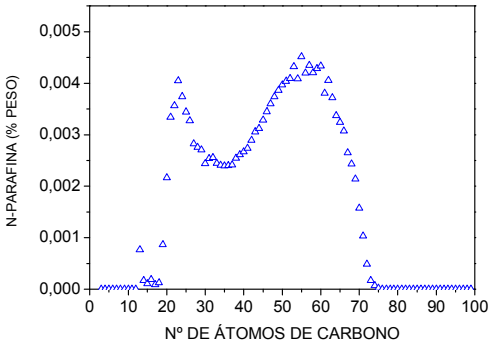

Figura 12. Distribución n-C 20ºC.

T. PRECIPITACIÓN 15ºC

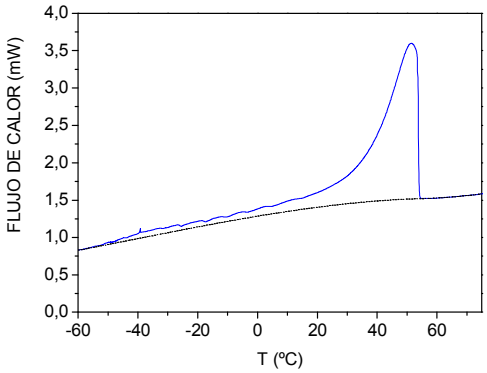

Figura 13. Termograma 15ºC.

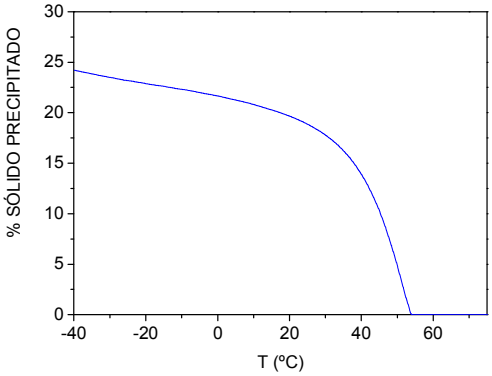

Figura 14. Curva precipitación 15ºC.

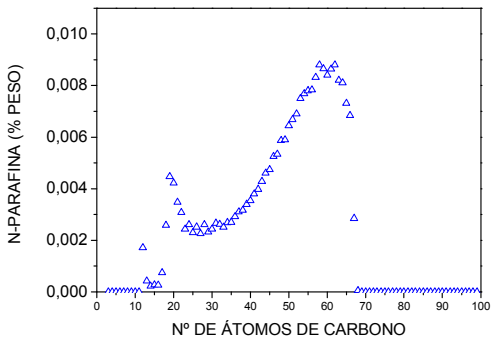

Figura 15. Distribución n-C 15ºC.

T. PRECIPITACIÓN 15ºC

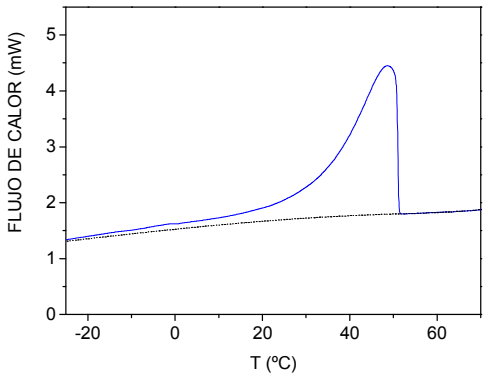

Figura 16. Termograma 10ºC.

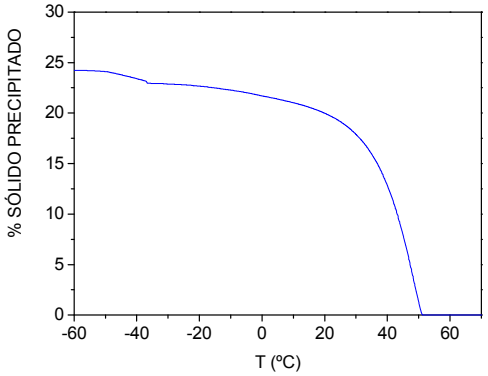

Figura 17. Curva precipitación 10ºC.

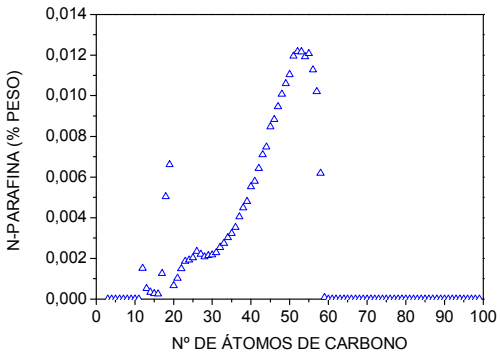

Figura 18. Distribución n-C 10ºC.

CRUDO 2. GRÁFICOS DSC

T. PRECIPITACIÓN 35ºC

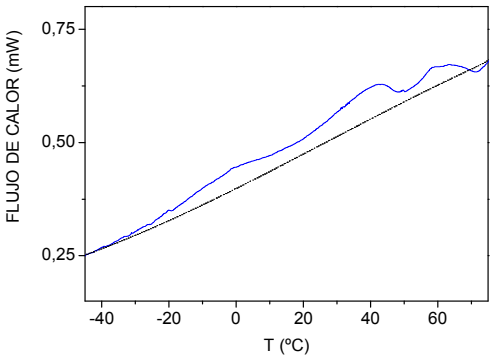

Figura 19. Termograma 35ºC.

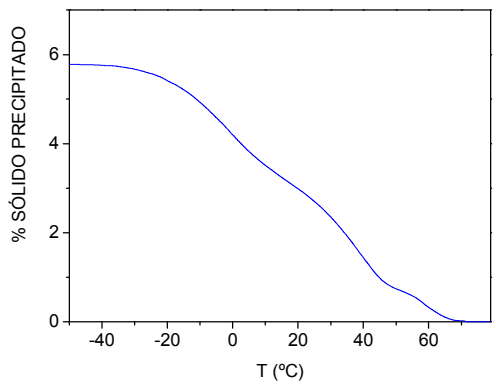

Figura 20. Curva precipitación 35ºC.

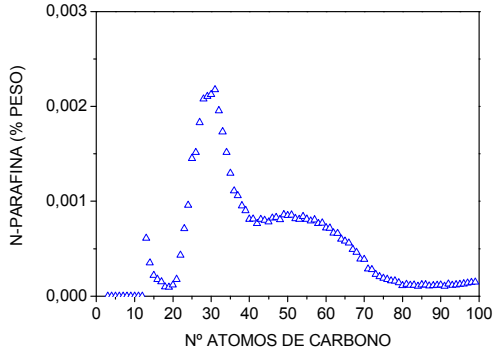

Figura 21. Distribución n-C 35ºC.

T. PRECIPITACIÓN 30ºC

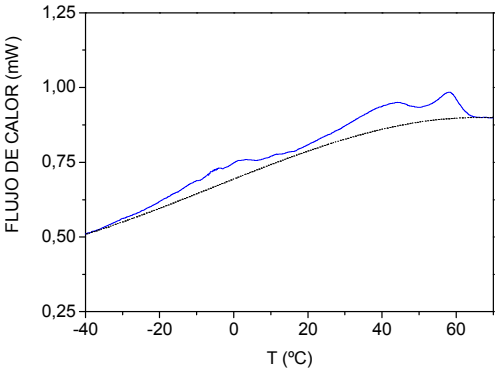

Figura 22. Termograma 30ºC.

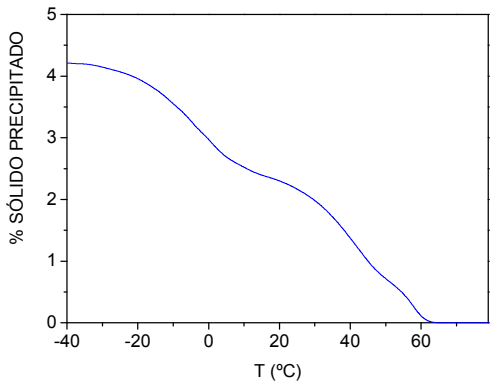

Figura 23. Curva precipitación 30ºC.

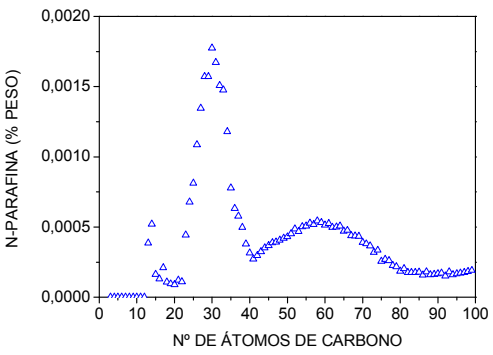

Figura 24. Distribución n-C 30ºC.

T. PRECIPITACIÓN 25ºC

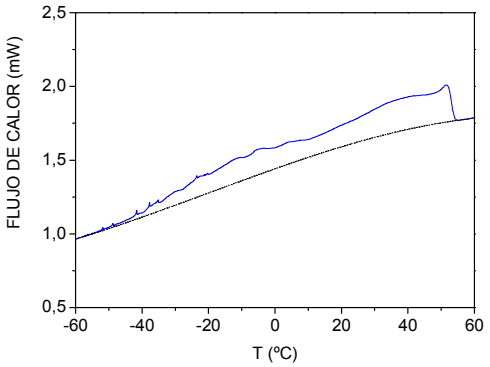

Figura 25. Termograma 25ºC.

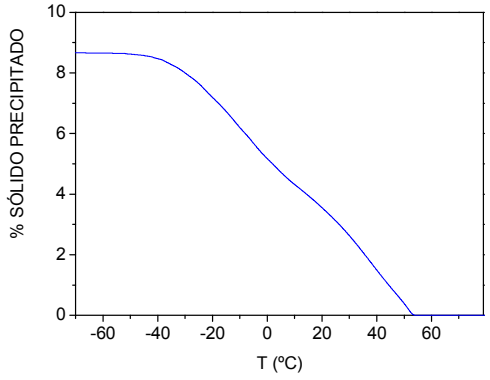

Figura 26. Curva precipitación 25ºC.

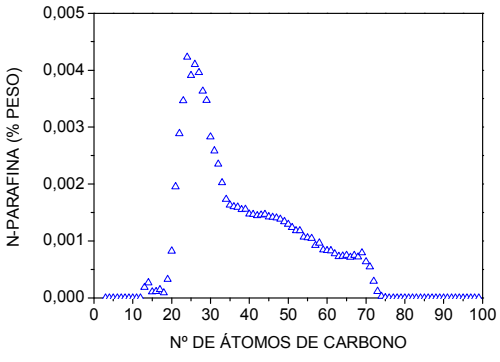

Figura 27. Distribución n-C 25ºC.

T. PRECIPITACIÓN 20ºC

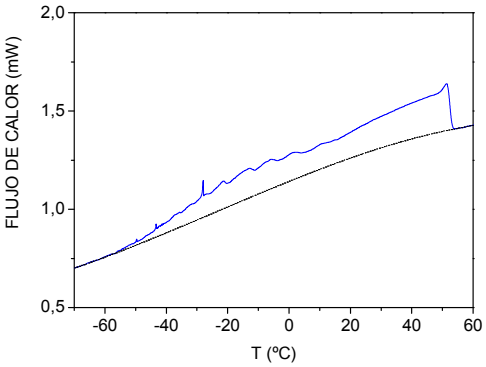

Figura 28. Termograma 20ºC.

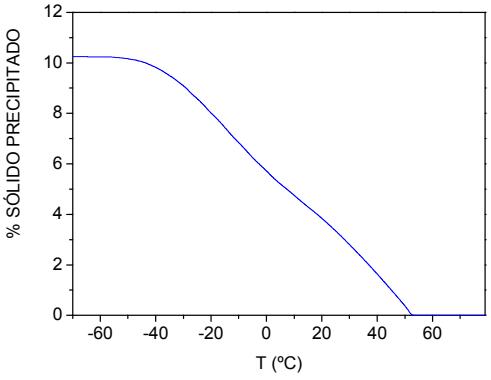

Figura 29. Curva precipitación 20ºC.

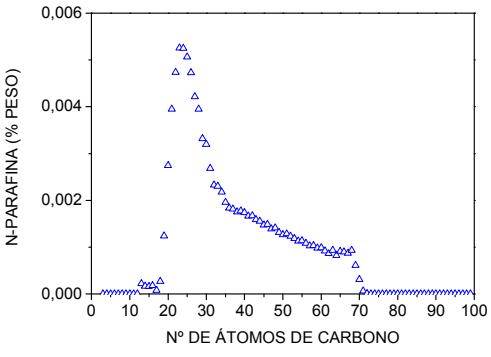

Figura 30. Distribución n-C 20ºC.

T. PRECIPITACIÓN 15ºC

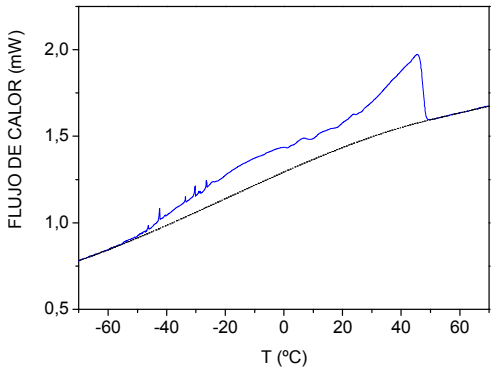

Figura 31. Termograma 15ºC.

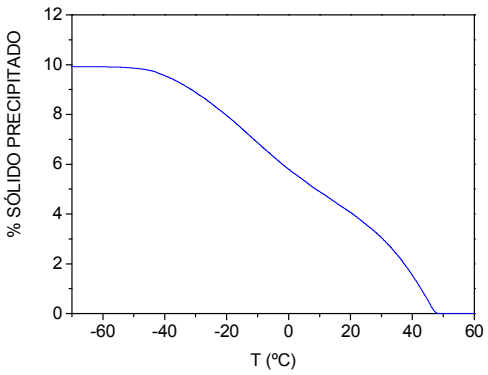

Figura 32. Curva precipitación 15ºC.

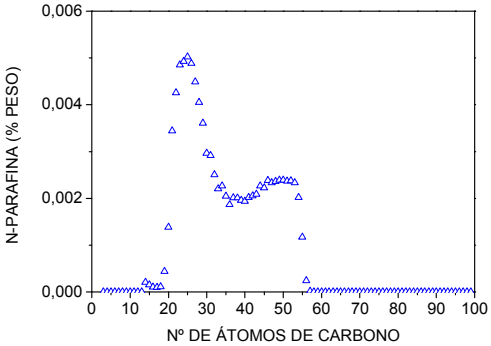

Figura 33. Distribución n-C 15ºC.

T. PRECIPITACIÓN 10ºC

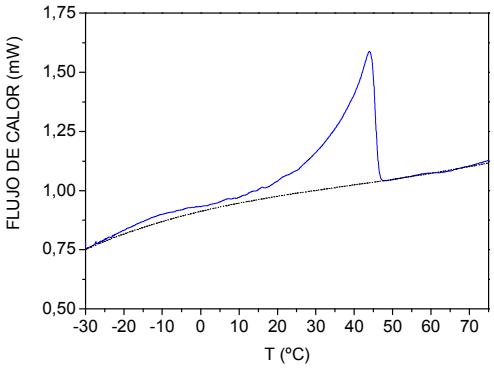

Figura 34. Termograma 10ºC.

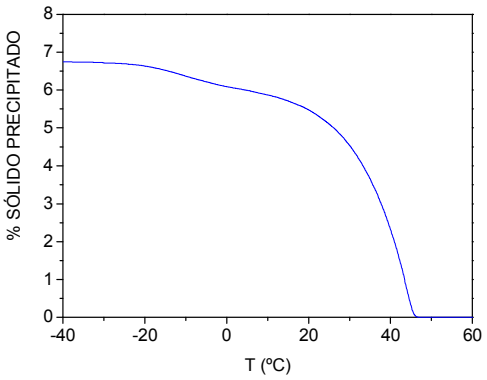

Figura 35. Curva precipitación 10ºC.

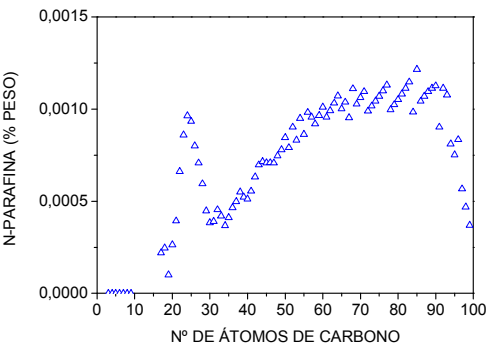

Figura 36. Distribución n-C 10ºC.

CRUDO 3. GRÁFICOS DSC

T. PRECIPITACIÓN 35ºC

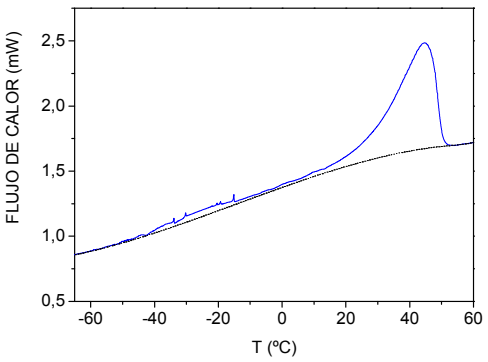

Figura 37. Termograma 35ºC.

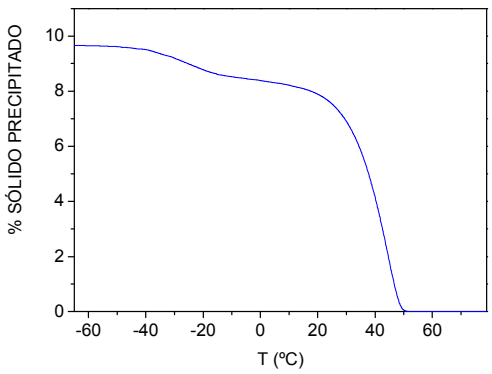

Figura 38. Curva precipitación 35ºC.

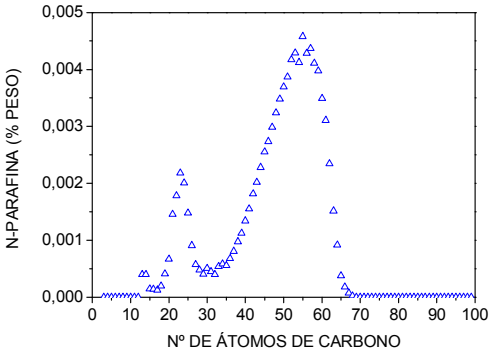

Figura 39. Distribución n-C 35ºC.

T. PRECIPITACIÓN 30ºC

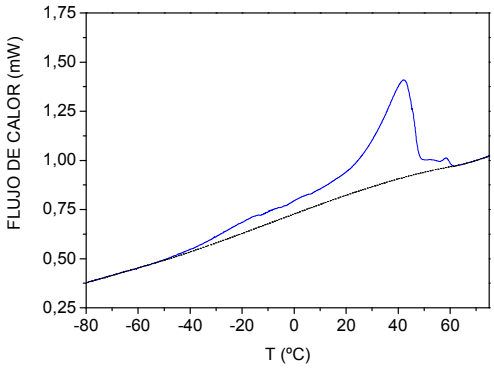

Figura 40. Termograma 30ºC.

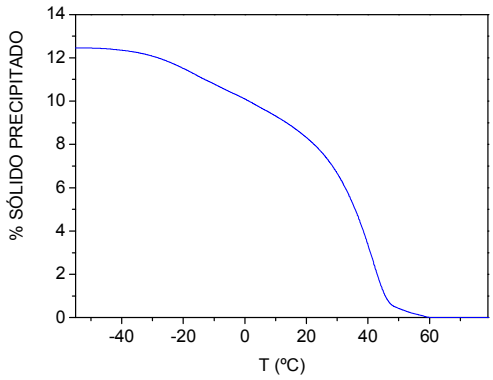

Figura 41. Curva precipitación 30ºC.

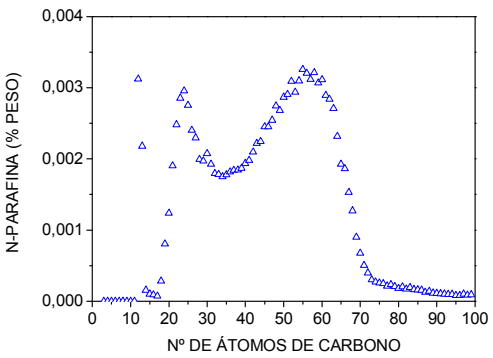

Figura 42. Distribución n-C 30ºC.

T. PRECIPITACIÓN 25ºC

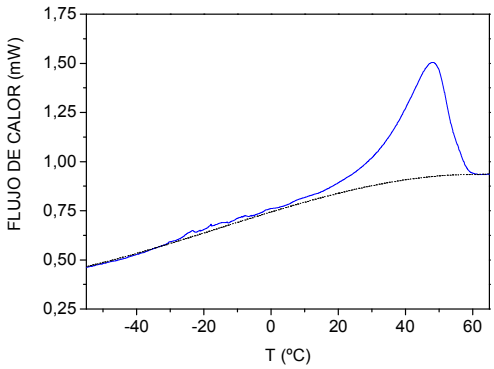

Figura 43. Termograma 25ºC.

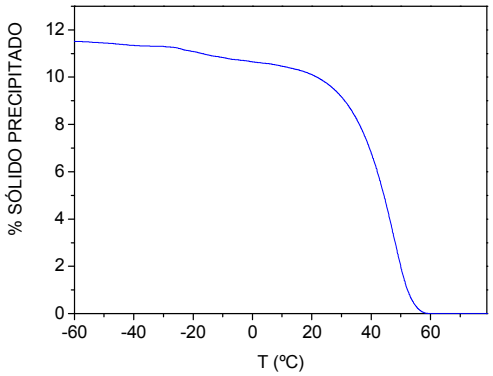

Figura 44. Curva precipitación 25ºC.

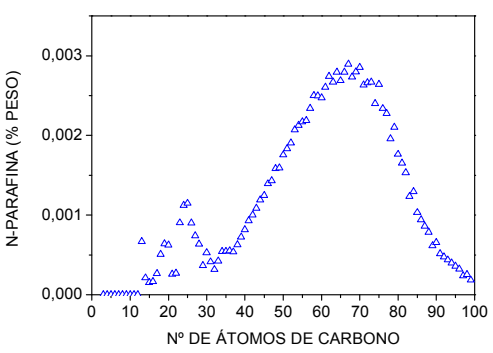

Figura 45. Distribución n-C 25ºC.

T. PRECIPITACIÓN 20ºC

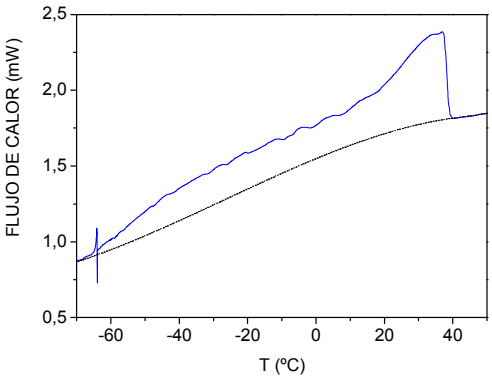

Figura 46. Termograma 20ºC.

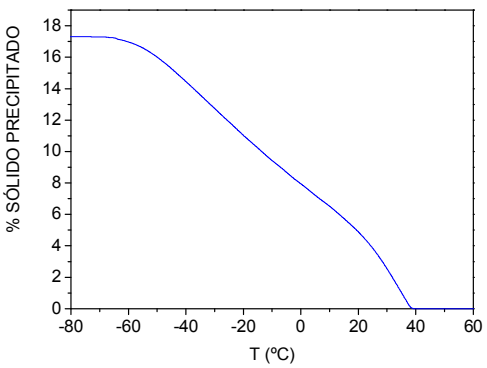

Figura 47. Curva precipitación 20ºC.

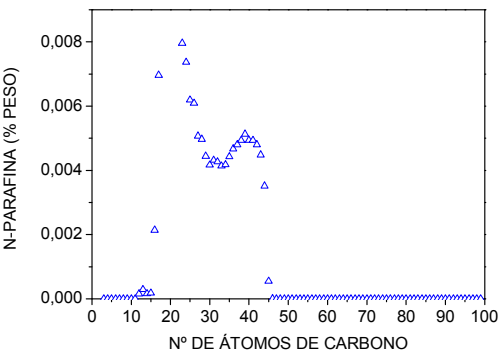

Figura 48. Distribución n-C 20ºC.