

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

DETERMINACIÓN DE PESOS MOLECULARES DE CRUDOS Y FRACCIONES PETROLÍFERAS

Autor: Carlos Rojas Gutiérrez

Directores: Baudilio Coto García

Juan José Espada Sanjurjo

Colaboradora: María Dolores Robustillo Fuentes

BAUDILIO COTO GARCÍA Y JUAN JOSÉ ESPADA SANJURJO, Profesores Titulados del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

INFORMAN: que el presente trabajo de investigación titulado: “Determinación de pesos moleculares de crudos y de fracciones petrolíferas”, constituye la memoria del Trabajo de Fin de Carrera que presenta CARLOS ROJAS GUTIÉRREZ como parte de su formación para aspirar al título de Ingeniero Químico y ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Tecnología Química y Ambiental bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 4 de Septiembre de 2009.

Fdo.: BAUDILIO COTO GARCÍA

Fdo.: JUAN JOSÉ ESPADA SANJURJO

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer el tiempo y esfuerzo dedicado por parte de mis directores Baudilio Coto y Juan José Espada en la realización de este proyecto, así como sus consejos y conocimientos en la materia para conseguir, a base de mucho esfuerzo, finalizar a tiempo. Así como agradecer la atención, ayuda y dedicación de Maira durante el día a día de la experimentación.

También quiero reconocer el constante interés y preocupación por parte de toda mi familia, que incondicionalmente me han apoyado durante la realización de este proyecto y durante los años de mi carrera universitaria. En especial de mis padres, Carlos y Pilar, mi hermano Víctor y mi abuela Lidia.

Por último, agradecer a una persona muy especial por su comprensión, paciencia y apoyo a lo largo del periodo de elaboración del proyecto, y por hacer de estos últimos años en la universidad una experiencia maravillosa. Gracias María.

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. El Petróleo.....	3
2.1.1. Origen y formación	3
2.1.2. Composición	4
2.1.3. Clasificación y tipos de petróleos.....	6
2.1.4. Refino del petróleo.....	7
2.2. Caracterización fisicoquímica de los crudos de petróleo.....	9
2.2.1. Temperatura de ebullición y curvas de destilación	9
2.2.2. Densidad.....	11
2.2.3. Viscosidad cinemática.....	11
2.2.4. Punto de niebla y punto de vertido	12
2.2.5. Peso Molecular.....	13
2.3. Métodos para la estimación de pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas.....	14
2.3.1. Métodos crioscópicos.....	14
2.3.2. Cromatografía de permeación de gel (GPC).....	16
2.3.3. Osmometría de presión de vapor.....	18
2.3.4. Métodos empíricos	19
3. OBJETIVOS.....	21
4. METODOLOGÍA.....	22
4.1. Reactivos y Materiales empleados	22
4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	24
4.2.1. Descripción del equipo.....	24
4.2.2. Procedimiento Experimental	26
4.2.3. Tratamiento de datos	27
4.3. Cromatografía de permeación de gel (GPC)	29
4.3.1. Descripción del equipo.....	29
4.3.2. Procedimiento Experimental	31
4.3.3. Tratamiento de datos	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
5.1. Estimación del peso molecular mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	33
5.1.1. Selección del disolvente y estudio de reproducibilidad.....	33
5.1.2. Calibrado.....	36
5.1.3. Resultados	38
5.2. Estimación del peso molecular mediante cromatografía de permeación de gel (GPC).....	40
5.2.1. Calibrado.....	40
5.2.2. Resultados	42
5.3. Comparación de resultados entre DSC y GPC	44
5.4. Determinación de pesos moleculares mediante correlaciones empíricas.....	47
5.4.1. Comparación ecuaciones empíricas-DSC	48
5.4.2. Comparación ecuaciones empíricas-GPC	51
5.5. Estimación del peso molecular de fracciones petrolíferas de un crudo	53

6. <i>CONCLUSIONES</i>	56
7. <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	58

1. RESUMEN

El petróleo es un importante recurso energético, no renovable, formado por una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos, como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio.

Las principales propiedades físico-químicas de los crudos de petróleo para su caracterización son: temperatura de ebullición y curvas de destilación, densidad, viscosidad cinemática, puntos de niebla y de vertido y peso molecular. Estas propiedades proporcionan información acerca de los distintos tipos de crudos y de sus características. El peso molecular es indicativo del tamaño molecular y la estructura de un crudo de petróleo. Sin embargo, esta propiedad sigue siendo una incógnita y su conocimiento no aparece en las tablas de datos de crudos junto a las demás propiedades. Esto se debe a la baja precisión de la medida del peso molecular de crudos como consecuencia de su compleja y heterogénea composición. Existen cuatro métodos ampliamente usados para estimar el peso molecular de crudos y fracciones petrolíferas: crioscopia, cromatografía de permeación de gel, osmometría de presión de vapor y métodos de cálculo empíricos a partir de otras propiedades. El primer método se basa en estimar pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas en función del descenso crioscópico o del punto de fusión del disolvente con el crudo en disolución. La cromatografía de permeación de gel (GPC) permite determinar el peso molecular tanto del crudo como de sus fracciones basándose en la distinta retención en una serie de columnas, que experimenta las moléculas en función del tamaño efectivo en disolución. En la osmometría de presión de vapor se realiza una medida indirecta de la diferencia de la presión de vapor entre la presión de vapor de la disolución problema y la del disolvente (muestra referencia), para determinar peso molecular de crudos y fracciones petrolíferas. Por último, cuando no se disponga de datos experimentales se recurre a emplear métodos empíricos para estimar el peso molecular del crudo de petróleo.

El objetivo fundamental del presente trabajo de investigación consiste en la puesta a punto y optimización de dos métodos experimentales: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC), los cuales sirven para la estimación de pesos moleculares de crudos de diferente estructura química y tipo.

Al comparar las técnicas estudiadas en función del tipo de crudo, la fiabilidad de los métodos aumenta a medida que aumenta la densidad API de los distintos crudos, siendo no reproducible para crudos tipo pesado. Atendiendo a la base del crudo, los crudos de base parafínica presentan menores desviaciones que para los crudos de naturaleza nafténica.

Los métodos experimentales obtuvieron resultados más precisos y por tanto serán más reproducibles cuanto más ligero sea el crudo y cuando su estructura química sea parafínica. La técnica basada en GPC parece más fiable que DSC para crudos tipo ligero y de base parafínica debido a que presentaron menores oscilaciones en los pesos moleculares de esos crudos.

Los pesos moleculares estimados mediante las ecuaciones empíricas de Riazi y Lee-Kesler para crudos tipo ligero y de naturaleza parafínica se ajustan con gran precisión a los pesos moleculares experimentales obtenidos mediante DSC y GPC. Para crudos tipo medio y de base nafténica el ajuste de las ecuaciones teóricas con los resultados experimentales fueron aceptables, siempre que los crudos no sean de tipo pesado.

Al estimar las fracciones del crudo E-1 mediante las dos técnicas experimentales (DSC y GPC), se verifica la fiabilidad de ambos métodos, ya que a medida que aumenta la temperatura de ebullición de la fracción el peso molecular aumenta.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. El Petróleo

El petróleo es un importante recurso energético, no renovable, que abastece las necesidades de energía de amplios sectores como el transporte, la calefacción y la producción de electricidad. A su vez constituye la materia prima de la industria del refino y/o industria petroquímica que origina la producción de una extensa gama de productos de uso diario en la vida moderna tales como plásticos, detergentes, adhesivos, fibras sintéticas, etc [1].

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos que frecuentemente contienen significativas cantidades de azufre, nitrógeno, oxígeno y otras menores de níquel, vanadio y otros elementos [2].

2.1.1. Origen y formación

El petróleo se encuentra en depósitos subterráneos en la envoltura sedimentaria en estado líquido, impregnando rocas permeables y porosas, frecuentemente sometido a fuertes presiones. Sus características son muy variables, así como su composición química, debido a las diferentes circunstancias en que se ha producido y acumulado.

El origen del petróleo ha sido por mucho tiempo un tópico de gran interés y controversia en el mundo científico. Dos teorías completamente contrapuestas justifican el origen del recurso natural. Una defiende la naturaleza orgánica del petróleo como consecuencia de distintos procesos siempre a temperaturas reducidas, mientras que la otra propugna un origen ígneo e inorgánico, a altas temperaturas. Generalmente se acepta como teoría más admisible que el petróleo es de naturaleza fósil, resultado de la transformación de residuos orgánicos que han sufrido un proceso bioquímico, al principio, y térmico al final. La materia orgánica depositada en el fondo de los lagos y mares, junto con sedimentos inorgánicos, se convierte en kerógeno por acción bacteriana anaeróbica y por diversas reacciones bioquímicas (diagénesis). El kerógeno

es un material polimérico rico en carbono e hidrógeno, y con bajo contenido en nitrógeno y oxígeno.

Este kerógeno queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, formando las “rocas madre”. En su evolución geológica, el kerógeno es sometido a elevadas presiones y temperaturas moderadas, favoreciendo procesos de transformaciones químicas que conducen a la formación del petróleo. La naturaleza de la materia orgánica originaria determina en cada caso las características y composición de kerógeno, y de los compuestos de su descomposición, ya sea petróleo, gas natural o bitúmenes.

A diferencia del kerógeno, que permanece formando parte de la roca sedimentaria donde se formó el petróleo suele migrar impulsado por altas presiones, pasando a las rocas adyacentes de características permeables. En el curso de esta migración se produce una cierta adsorción selectiva de componentes según la naturaleza de las distintas rocas porosas que debe atravesar hasta llegar al yacimiento final. Con el transcurso del tiempo tiene lugar lo que se denomina la maduración térmica, que consiste en un craqueo a baja temperatura, pero de larga duración (millones de años). Algunas moléculas se ciclan y aromatan, liberando hidrógeno; otras se fisioan originando moléculas más pequeñas con mayor contenido en hidrógeno (hay una evolución en la relación C/H), y en paralelo tiene lugar reacciones de condensación que producen compuestos de alto peso molecular en los que se concentran azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados.

El petróleo recibe el calificativo de “crudo de petróleo” en cuanto ha sido extraído del yacimiento y se le ha separado el exceso de gas que le acompaña y que no puede permanecer disuelto en la fase líquida a la presión atmosférica [3].

2.1.2. Composición

El petróleo está formado principalmente por hidrocarburos, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno, y pequeñas proporciones de componentes metálicos. También puede

contener, sales y agua en emulsión o libre. La composición elemental aproximada del petróleo puede verse en la Tabla 1[4].

Tabla 1. Composición aproximada del petróleo.

CRUDOS	% peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azufre	trazas-8
Nitrógeno	hasta 1,6
Oxígeno	hasta-1,8
Metales (V,Ni)	hasta 1000ppm

Estos elementos están combinados formando una compleja mezcla de compuestos orgánicos, cuyo peso molecular varía desde 16 para el metano, hasta varios miles. Cuanto mayor es la masa molecular tanto menor resulta, en general, la relación hidrógeno/ carbono y mayores son los contenidos en otros elementos. Desde el punto de vista estructural los hidrocarburos presentes en el petróleo son: hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, compuestos orgánicos heteroatómicos (compuestos de azufre, oxigenados y nitrogenados) y compuestos organometálicos [5].

Las parafinas de cadena recta (n-parafinas) tienen un efecto importante sobre la viscosidad, especialmente las de alto peso molecular. Se suelen denominar ceras, ya que cristalizan con facilidad, incluso a temperaturas superiores a las del medio ambiente, formando suspensiones que fluyen con dificultad. Los naftenos, cuyos miembros más sencillos son el ciclopentano y el ciclohexano, pueden tener varios anillos en la misma molécula y ramificaciones alquídicas (sobre todo metilénicas). Los aromáticos empiezan a aparecer en las fracciones ligeras, primeramente los BTX (benceno, tolueno y xilenos), y después en otros compuestos más complejos. En los destilados más pesados abundan las moléculas mixtas de alto peso molecular con uno o varios anillos aromáticos, cadenas laterales parafínicas, e incluso varios anillos nafténicos en los que aparecen dobles enlaces.

Los compuestos de azufre van unidos a hidrocarburos de todo tipo como los mercaptanos (R-SH) o como sulfuros (R-S-R), además de poder presentarse como SH₂ y como SCO (sulfuro de carbonilo). Los compuestos de nitrógeno se concentran formando moléculas

pesadas de tipo aromático derivadas de la piridina o del pirrol. Los compuestos de oxígeno se presentan en forma de ácidos carboxílicos y con estructuras derivadas del furano.

Los crudos de petróleo pueden contener trazas de casi todos los metales. Sin embargo, los más frecuentes son el vanadio y el níquel, que aparecen formando compuestos organometálicos de alto peso molecular y baja volatilidad. La concentración del vanadio suele ser tres veces superior a la del níquel en todos los crudos más comercializados [3].

2.1.3. Clasificación y tipos de petróleos

Debido a la complejidad de su composición y a la diversidad de crudos existentes, no hay ningún tipo de clasificación de crudos que se pueda considerar como única. Todas las clasificaciones pretenden distinguir la naturaleza de los crudos en función de sus contenidos relativos en hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. La más relevante desde el punto de vista científico es la clasificación del "Bureau of Mines" de los EE.UU. que aplica un sistema en función de la densidad API de dos fracciones de destilación a diferentes temperaturas (La No. 1 de 250 a 275°C a 760 mmHg y la No. 2 de 275 a 300°C a 40 mmHg) con lo que todos los crudos pueden incluirse en nueve grupos de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de crudos de la U.S. Bureau of Mines

Clasificación	API de la Fracción	
	No.1	No.2
Parafínico	≥40	≥30
Parafínico, intermedio	≥40	20-30
Parafínico, nafténico	≥40	≤20
Intermedio, parafínico	33-40	≥30
Intermedio	33-40	20-30
Intermedio, nafténico	33-40	≤20
Nafténico, parafínico	≤33	≥30
Nafténico, intermedio	≤33	20-30
Nafténico	≤33	≤20

Este tipo de clasificación no permite dar una idea de la valoración económica de un crudo, y por lo tanto su utilización práctica es muy limitada [6]. La clasificación de los crudos más habitual es la que emplea la densidad y se muestra en la Tabla 3., donde los crudos

quedan divididos en 5 grandes grupos en función de su densidad ya sea relativa o medida en grados API.

Tabla 3. Clasificación de crudos en función de su densidad.

Tipo Crudo	Densidad (g/cm ³)	° API
Muy pesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Medio	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Muy ligero	< 0.83	> 39

El conocimiento de la densidad de un crudo tiene un importante valor comercial ya que la cotización de los mismos depende esencialmente de esta propiedad debido a que cuanto mayor es la densidad del crudo a extraer, mayor complejidad muestran las operaciones de extracción y de transformación durante el refino[7].

2.1.4. Refino del petróleo

La transformación del crudo de petróleo en sus productos derivados se realiza mediante la aplicación de una serie de procesos físicos y químicos con el objeto de obtener el máximo valor añadido al producto refinado al mínimo coste posible. El desarrollo de los diferentes procesos responde a la necesidad de producir a mayor y mejor calidad de productos sin olvidar las exigencias medioambientales cada vez más restrictivas [8].

Los procesos de refino dentro de una refinería se pueden clasificar por orden de realización y de forma general en:

- **Destilación atmosférica:** Constituye la primera etapa del refino de un crudo, el objetivo es su vaporización parcial y separación por condensación a diferentes temperaturas en distintas fracciones. Se realiza en una columna de destilación en cuyo interior están dispuestos de forma ordenada una serie de “platos” en los que se recogen los líquidos condensados. Los principales productos de ésta destilación son gases de refinería, gases licuados de petróleo, naftas (ligeras y pesadas),

querosenos, combustible de aviación, gasóleos de automoción y calefacción y fueóleos pesados industriales.

- **Destilación secundaria o a vacío:** Operación complementaria a la anterior que permite la destilación del residuo. Los productos obtenidos en esta operación son gasóleo de vacío (ligero/pesado) y fracciones lubricantes.
- **Conversión:** Consiste en los distintos procesos químicos destinados a transformar las fracciones de destilado en otros productos más ligeros. Los principales procesos de conversión son el craqueo y el reformado. Los procedimientos de craqueo consisten en una ruptura molecular y se pueden realizar, de forma térmica, que rompe las moléculas mediante el calor, o de forma química mediante un catalizador. El reformado permite transformar la nafta pesada en componentes de alta calidad para las gasolinas incrementando su número de octano.
- **Tratamiento:** Engloba todos los procesos destinados a la mejora de la calidad de los productos anteriores y a la obtención de productos finales. La oligomerización, alquilación, hidrotratamientos y endulzamiento son los principales procesos de mejora dentro de las refinerías.

La Tabla 4 recoge alguno de los principales productos extraídos del petróleo clasificados en función de su intervalo de destilación y del número de átomos de carbono. De un crudo a otro, las proporciones de las diferentes fracciones obtenidas son muy variables [8,9].

Tabla 4.- Principales productos del petróleo.

Fracción Petrolífera	Átomos de Carbono	T ^a ebullición (°C)
Gases (LPG)	C1-C4	<40
Gasolina/Nafta	C4-C11	40-200
Keroseno	C10-C15	200-250
Gasóleo	C15-C20	200-345
Gasoil ligeros a vacío	C20-C25	345-425
Gasoil pesado a vacío	C25-C50	425-560
Aceites Lubricantes	C26-C38	400-500
Asfalto	>C38	>500

2.2. Caracterización fisicoquímica de los crudos de petróleo

2.2.1. Temperatura de ebullición y curvas de destilación

Probablemente, la temperatura de ebullición sea la propiedad física más importante en la caracterización de crudos y fracciones petrolíferas, siendo frecuentemente utilizada para la estimación de otras propiedades físicas (viscosidad, peso molecular, factor de caracterización o factor de Watson, etc).

Los componentes puros presentan un único valor para la temperatura de ebullición; sin embargo, para los crudos la temperatura de ebullición dependerá de la naturaleza de los compuestos que lo forman. La curva de destilación de un crudo representa la temperatura de destilación frente al volumen destilado o peso y permite diferenciar entre sí a los distintos crudos.

Los ensayos más sencillos para obtener la curva de destilación son los correspondientes a las normas ASTM D 86 (destilación atmosférica) y 1160 (destilación a vacío). Sin embargo, el más interesante y útil para la caracterización de crudos y sus fracciones es el ensayo del punto de ebullición verdadero (*True Boiling Point*). Este ensayo se realiza en columnas de destilación con 15-100 platos teóricos con elevada relación de reflujo (5/1) permitiendo un alto grado de fraccionamiento y gran precisión en la distribuciones de los componentes [3].

Las curvas de destilación se inician en el punto correspondiente a la temperatura que tiene el crudo cuando condensa la primera gota, es decir, la temperatura de ebullición del componente más ligero del crudo. A esta temperatura se la conoce como punto inicial de ebullición (IBP), mientras que el punto de ebullición del componente más pesado coincide con el punto final de ebullición (FBP). Este tipo de curvas permite una mejor valoración del crudo petrolífero, ya que proporcionan información más exacta del rendimiento que pueda dar ese crudo en el fraccionamiento industrial. Los resultados de las curvas de destilación se representan en diagramas similares a la Figura 1.

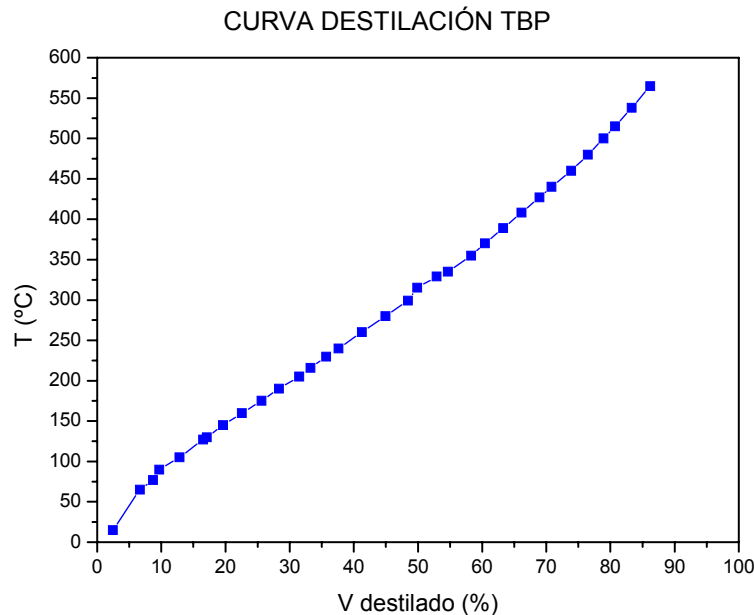


Figura 1.-Curva de destilación TBP para un crudo tipo ligero.

Los gases incondensables no aparecen como destilados, y se evalúan por diferencia entre los volúmenes de la carga del destilado y del residuo que queda sin destilar a la temperatura final del ensayo.

La destilación TBP permite fraccionar un crudo en distintos cortes con un intervalo de destilación muy estrecho, lo que va a permitir considerarlos como pseudocomponentes, cuyos

puntos de ebullición serán igual a la media aritmética de las temperaturas iniciales y final de destilación de cada corte. A partir de esta curva se pueden determinar unos valores medios representativos del punto de ebullición del crudo. Cada uno de ellos está relacionado con alguna propiedad física del crudo [8].

2.2.2. Densidad

La densidad es una propiedad física de los crudos y fracciones petrolíferas habitualmente medida según la norma ASTM 1298. La densidad es la característica de los crudos que más rápidamente proporciona información sobre el rendimiento de productos ligeros que se va a poder obtener en su fraccionamiento. Por tanto, sirve de indicador de la calidad del crudo. Habitualmente la densidad se expresa en grados de un densímetro estandarizado por el American Petroleum Institute (API), en lugar de unidades métricas, estando relacionadas ambas mediante las ecuaciones:

$$S = \frac{141,5}{^{\circ}API + 131,5} \quad [1]$$

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{S} - 131,5 \quad [2]$$

Donde S es la densidad relativa 60/60; es decir la del líquido con respecto al agua a 15,5°C que generalmente se denomina gravedad específica.

Por tanto, cuanto más ligero es un crudo, tanto mayor resulta su densidad en °API, ya que conlleva la obtención en la refinería de mayores rendimientos en productos ligeros, siendo los más rentables económicamente [3,9].

2.2.3. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática está definida como el cociente de la viscosidad absoluta y la densidad. La unidad corrientemente utilizada es el mm²/s, denominado centistoke (cSt). La

viscosidad cinemática puede describirse como una medida de la resistencia de un líquido a su flujo y es función de la temperatura, de forma que a mayor temperatura del crudo menor es su viscosidad.

La medida de la viscosidad de los crudos a diferentes temperaturas es importante especialmente para el cálculo de las pérdidas de carga en los oleoductos, tuberías y conducciones de la refinería, así como para la especificación de bombas e intercambiadores.

La variación de la viscosidad en función de la temperatura no es la misma para todos los crudos. La viscosidad para un crudo parafínico aumenta rápidamente si la temperatura baja; en cambio, para los crudos nafténicos o mixtos el aumento de la viscosidad es más progresivo [8,9].

2.2.4. Punto de niebla y punto de vertido

Los parámetros más utilizados para caracterizar el comportamiento en frío de crudos y fracciones de petróleo son el punto de niebla y el punto de vertido.

El punto de niebla es la temperatura más baja a la cual comienzan a cristalizar las ceras por enfriamiento gradual bajo condiciones estándar. A esta temperatura se observa en el crudo ligera turbidez y la aparición de las primeras ceras cristalizadas. Para prevenir la deposición de cera, es importante entender la naturaleza del crudo y las variables fundamentales que influyen en su formación. El punto de niebla, también conocido como la temperatura de aparición de ceras (WAT), es un parámetro clave ya que a temperaturas superiores a la WAT no se producirá deposición de ceras. Si la temperatura es inferior a la WAT, las moléculas de parafina comienzan a nuclearse hasta que alcancen un tamaño crítico y se formen cristales estables [10].

El punto de niebla está relacionado con la concentración y la distribución de alcanos en la fracción petrolífera. La medida de punto de niebla depende de un gran número de factores como la composición del crudo, la historia termodinámica, la presión, la técnica de medida, y la velocidad de enfriamiento. La determinación del punto de niebla en crudos y sus fracciones se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM D 5853.

El conocimiento del punto de niebla nos permite saber a qué temperatura es posible que cristalicen las parafinas (primeros compuestos que cristalizan) de un crudo, lo que es de gran importancia para evitar obturaciones en los sistemas de conducción y procesado [11].

El punto de vertido de un crudo o fracciones del mismo es la temperatura mínima a la que un crudo fluirá cuando es enfriado sin agitación bajo condiciones de enfriamiento. Representa la temperatura mínima a la que un crudo puede ser almacenado y transportado a través de oleoductos. El procedimiento para la medida del punto de vertido está recogido en la norma ASTM D 97.

El punto de vertido está relacionado con la cantidad de ceras presentes en dicho crudo y corresponde a la temperatura a la que precipita el 1,5-4,5 % en peso de la mezcla. Dicho parámetro generalmente está comprendido entre -60 y 30 °C. Si es elevado indica que el crudo tiene un alto contenido en ceras [12].

2.2.5. Peso Molecular

El peso molecular es una de las propiedades físico-químicas del crudo que es indicativa del tamaño molecular y la estructura del mismo. Es una propiedad importante que generalmente no se mide en laboratorio y no aparece en informes de datos de crudos junto con otras propiedades. Esto puede deberse quizá a la baja precisión en la medida del peso molecular de las fracciones de petróleo, especialmente en fracciones pesadas.

El conocimiento exacto del peso molecular de un crudo requiere la composición exacta de todos los compuestos que lo forman. Ese conocimiento exacto no está disponible para todos los crudos y fracciones petrolíferas debido a la complejidad y heterogeneidad de la composición de los crudos.

Existen tres métodos experimentales ampliamente usados para medir el peso molecular de crudos y sus fracciones: Crioscopia, osmometría de presión de vapor y la cromatografía de permeación en gel (GPC). En multitud de ocasiones resulta imposible su estimación experimental y se requiere el uso de métodos de predicción teóricos que calculan el peso

molecular a partir de otras propiedades físicas de los crudos (Temperatura de ebullición, densidad relativa, viscosidad). Las principales ecuaciones empíricas empleadas para la estimación de crudos son las establecidas por Riazi y Daubert (1980) y Lee-Kesler (1975) [11].

2.3. Métodos para la estimación de pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas

2.3.1. Métodos crioscópicos

Este tipo de métodos permite estimar pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas basándose en las propiedades coligativas y más concretamente en el descenso crioscópico o del punto de fusión del disolvente en disolución con el crudo.

Todas las propiedades coligativas tienen en común el que no dependen de la naturaleza del soluto, sino del número de moléculas de soluto presentes con respecto al número total de moléculas. El descenso del punto de congelación de las disoluciones diluidas es función de las propiedades del disolvente y de la concentración del soluto según la siguiente expresión:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \quad [3]$$

Donde ΔT_f representa el descenso crioscópico, K_f la constante crioscópica y m la molalidad de la disolución. La constante K_f se conoce como la constante de descenso del punto de congelación o constante crioscópica, que depende de la naturaleza del disolvente.

La estimación de pesos moleculares requiere la preparación de un calibrado de muestras patrón de peso molecular conocido que permita relacionar linealmente el descenso crioscópico y el peso molecular de la siguiente forma:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m = K_f \cdot \frac{\text{moles soluto}}{\text{Kg disolvente}} = K_f \cdot \frac{\text{gramos soluto}}{MW \cdot \text{Kg disolvente}} \quad [4]$$

Siendo MW el peso molecular, ΔT_f el descenso crioscópico, K_f la constante crioscópica y m la molalidad de la disolución.

La elección del disolvente es uno de los factores críticos de este tipo de métodos. Un disolvente ideal presenta una capacidad elevada para disolver crudos y una constante crioscópica lo suficientemente alta para obtener descensos crioscópicos apreciables con pequeña cantidad de crudo [13,14].

Existen multitud de técnicas para estudiar las propiedades coligativas de crudos. En el presente proyecto se emplea la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para analizar los descensos crioscópicos de las muestras de crudo. Esta técnica permite estudiar el comportamiento térmico de un crudo y proporciona información sobre las especies moleculares que precipitan o cristalizan, como puede ser la temperatura de transición vítrea, el punto de niebla (WAT), entalpías de precipitación, etc [15,16].

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido se basa en un sistema que permite medir la diferencia de energía necesaria que hay que suministrar para mantener lo más cerca a cero la diferencia de temperaturas entre una muestra y su referencia. Mediante el DSC obtenemos termogramas en los que se representa el flujo de calor (W) en función de la temperatura como el que se muestra en la Figura 2. Los fenómenos de fusión y cristalización serán reflejados en forma de picos de flujo de calor. La orientación de dichos picos (hacia arriba o abajo) es indicativa del carácter exotérmico o endotérmico del proceso. El calor liberado o absorbido puede ser calculado mediante la integración de sus áreas [17].

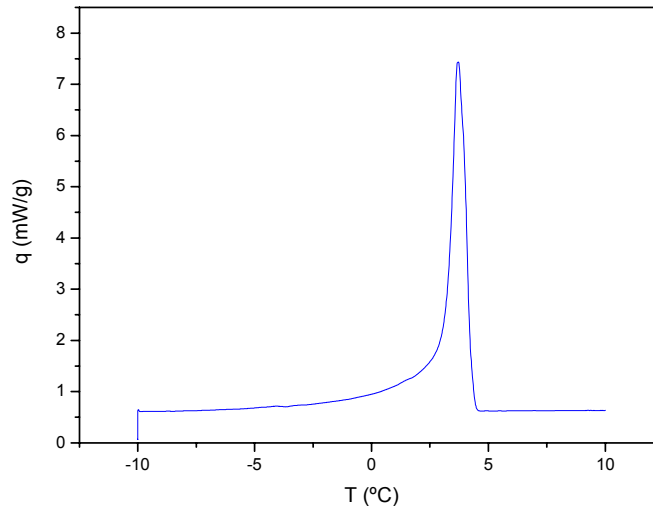


Figura 2.- Termograma proporcionado por el DSC.

2.3.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Esta técnica se denomina indistintamente como GPC (cromatografía de permeación en gel) o SEC (cromatografía por exclusión de tamaño). Es una técnica mediante la cual se puede determinar el peso molecular tanto del crudo como de sus fracciones basándose en el tamaño efectivo (que se puede asemejar a peso molecular) en disolución.

El análisis GPC se basa en una cromatografía líquida en la que se emplea un medio sólido (fase estacionaria), donde se separan los componentes de la muestra en función de su tamaño molecular en la disolución que los transporta. La estructura de la fase estacionaria está formada por una red de poros de diferentes tamaños en los que se produce la difusión tanto de las moléculas del soluto (crudo de petróleo objeto de estudio en este proyecto) como del disolvente. Por su parte, la fase móvil o eluyente debe ser un buen agente de hinchado para el gel, así como disolvente para el crudo de petróleo.

La separación se lleva a cabo inyectando el crudo de petróleo en una corriente de disolvente que fluye a través del gel. El tamaño de poro de las partículas de gel no es uniforme, por lo que presenta una distribución. Existen dos situaciones opuestas, que el tamaño de la

molécula sea inferior al de los poros, lo que produce la difusión de la misma a través de los poros y por tanto, son las últimas en salir; o bien, que el tamaño de la molécula sea superior que el de los poros y son excluidas siendo las primeras en eluir. Este fenómeno se puede apreciar de forma esquemática en la Figura 3. Si el gel cubre el intervalo adecuado de tamaños moleculares, el resultado será una separación por tamaños de manera que las moléculas más grandes saldrán primero de la columna, las moléculas de tamaño intermedio eluyen antes o después dependiendo del diámetro que presenten y por último eluirán las moléculas de menor tamaño[18].

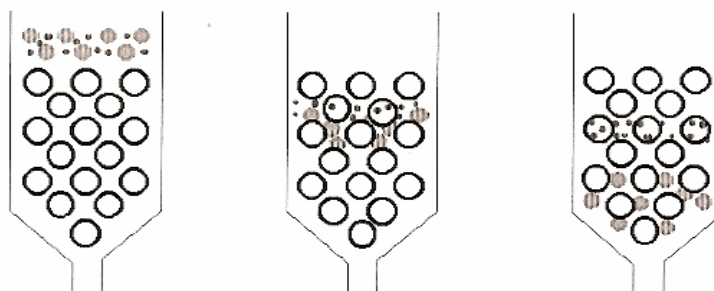


Figura 3. Separación cromatográfica en función del tamaño molecular

Al volumen de disolvente necesario para hacer que una molécula de crudo salga de la columna se le denomina volumen de elución (V_e). Éste hace referencia tanto al volumen de huecos (V_0) por donde pueden pasar libremente las moléculas de cualquier tamaños como al volumen de poros (V_i) a través del que el paso de las moléculas está parcialmente restringido, dependiendo del tamaño de éstas.

A medida que las moléculas abandonan la columna, se mide una propiedad física proporcional a la concentración de las mismas mediante un detector, recogándose la información en función del volumen de elución (V_e) en forma de cromatograma. Para determinar la distribución de pesos moleculares a partir del cromatograma obtenido, hay que obtener la relación entre el volumen de elución y el peso molecular, lo que requiere un calibrado previo del equipo; utilizándose muestras patrón de peso molecular conocido. Dicho calibrado proporciona una ecuación que relaciona el volumen de elución y el peso molecular [19].

Una vez conocida la ecuación de calibrado, se determina la distribución para cualquier crudo o fracción petrolífera, transformando primero la concentración medida por el detector, en fracción en peso mediante la división de la concentración correspondiente a cada volumen de elución por la concentración total de crudo o fracción petrolífera, y posteriormente en distribución de pesos molecular con ayuda de la curva de calibrado.

Para polímeros se aplica un calibrado universal desarrollado por Benoit y col. (1967), que utiliza como medida de tamaño en vez del peso molecular, el volumen hidrodinámico. La ecuación del calibrado queda expresada como

$$\log[\eta \cdot M] = A_0 - A_1 \cdot V_e - A_2 \cdot V_e^2$$

Siendo η la viscosidad intrínseca, el producto $[\eta M]$ el volumen hidrodinámico y A_0 , A_1 , A_2 constantes del calibrado universal.

Esta técnica ha logrado una amplia aceptación con el tiempo debido a su fácil manejo y a la fiabilidad de sus resultados principalmente en el área de polímeros. Sin embargo, también puede utilizarse para determinar pesos moleculares de fracciones petrolíferas como indica la norma ASTM D 5286 [20,21].

2.3.3. Osmometría de presión de vapor

En la osmometría de presión de vapor se realiza una medida indirecta de la diferencia de la presión de vapor y se emplea para medir el peso molecular de crudos y fracciones petrolíferas. El método está basado en la medida de la diferencia entre la presión de vapor de la disolución problema y de una muestra conocida de referencia (disolvente), cuya presión de vapor es superior a la disolución problema. La diferencia de la presión de vapor proporcionada por el osmómetro se asocia a un peso molecular, por lo que se necesita un calibrado previo del equipo con sustancias patrón de peso molecular conocido.

El método es descrito en la norma ASTM D 503, siendo aplicable para crudos y fracciones petrolíferas con temperatura de ebullición superior a 220°C. El principal problema de éste método es la poca fiabilidad de los resultados obtenidos y las múltiples fuentes de error [11,22].

2.3.4. Métodos empíricos

El peso molecular puede ser estimado a partir de otras propiedades físicas del crudo mediante ecuaciones empíricas. Cuando no se dispone de datos experimentales, el peso molecular puede estimarse de dos formas diferentes:

- Método de Riazi y Daubert

El American Petroleum Institute (API) recomienda la utilización de una ecuación establecida por Riazi y Daubert (1980) para la estimación del peso molecular de crudos y fracciones petrolíferas a partir de la temperatura de ebullición y la densidad relativa:

$$M = 42,965 \cdot \left[\frac{\exp(2,097 \cdot 10^{-4} \cdot T_b - 7,78712 \cdot S + 2,08476 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot S)}{(T_b^{1,26007} \cdot S^{4,98308})} \right] \quad [4]$$

Siendo, M = Peso Molecular [Kg/Kmol]

T_b = Temperatura de ebullición [K]

S = Densidad relativa estándar

El método de Riazi se aplica a crudos y fracciones cuya densidad relativa estándar es inferior a 0,97 y el punto de ebullición está por debajo de 840 K. El error medio del método es de 5% aproximadamente.

Para crudos y fracciones más pesadas la temperatura de ebullición no se conoce con precisión e incluso de desconoce. Por ello, Riazi y Daubert desarrollaron una correlación en

términos de viscosidad cinemática para la estimación de pesos moleculares de crudos y fracciones petrolíferas en las que el peso molecular está comprendido entre 200 y 800.

$$M = 223,56 \cdot v_{100}^{(1,1228 \cdot S - 1,2435)} \cdot v_{210}^{(3,4758 - 3,038 \cdot S)} \cdot S^{-0,6665} \quad [5]$$

Donde, M = Peso molecular [Kg/Kmol]

v_{100} = viscosidad cinemática a 100 °F [mm²/s]

v_{210} = viscosidad cinemática a 210 °F [mm²/s]

S = Densidad relativa estándar

El principal inconveniente de este método reside en el elevado error medio que lleva asociado, siendo del orden de un 20% [9,11].

- Método de Lee-Kesler

El peso molecular puede ser estimado asimismo en crudos y fracciones petrolíferas pesadas, en los que la temperatura de ebullición es superior a 600 K, mediante la ecuación propuesta por Lee-Kesler (1975).

$$M = -12272,6 + 9486,4 \cdot S + T_b \cdot (8,3741 - 5,9917 \cdot S) + \frac{10^7}{T_b} \cdot (1 - 0,77084 \cdot S - 0,02058 \cdot S^2) \cdot \left(0,7465 - \frac{222,466}{T_b}\right) + \frac{10^{12}}{T_b} \cdot (1 - 0,80882 \cdot S - 0,02226 \cdot S^2) \cdot \left(0,322847465 - \frac{17,3354}{T_b}\right) \quad [6]$$

Donde, M = Peso molecular [Kg/Kmol]

T_b = Temperatura de ebullición [K]

S = Densidad relativa estándar

El error medio del método es similar al cometido por el método de Riazi (5%) [9].

3. OBJETIVOS

A pesar de la gran cantidad de propiedades físico-químicas y métodos utilizados en la caracterización de crudos y sus fracciones, el peso molecular sigue siendo hoy en día una de las características más inciertas en las investigaciones acerca de crudos. Por este motivo, el objetivo fundamental del presente trabajo de investigación consiste en la puesta a punto y optimización de dos métodos experimentales distintos para la estimación de pesos moleculares de crudos de diferente estructura química y tipo.

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de métodos experimentales para la determinación de pesos moleculares de crudos y fracciones. En concreto, se pondrán a punto dos métodos, uno basado en calorimetría diferencial de barrido (DSC) y otro en cromatografía por permeación de gel (GPC). Para dicha puesta a punto se de pasar por la consecución de los siguientes objetivos:

- DSC: Selección del disolvente en función de sus propiedades crioscópicas, optimización de la rampa de temperatura y de la concentración de las disoluciones, calibrado mediante sustancias puras (n-parafinas y compuestos aromáticos), y estudio de reproducibilidad del equipo.
- GPC: Calibrado con sustancias patrón (n-parafinas puras), y verificación de los distintos tipos de calibrado.

Una vez puestas a punto, el siguiente objetivo es la utilización de dichas técnicas para el estudio de crudos y fracciones:

- Análisis y comparación de los pesos moleculares obtenidos mediante DSC y GPC, en función de la naturaleza y el tipo de crudo.
- Aplicación de modelos teóricos de predicción de pesos moleculares y estudio de la desviación con respecto a los datos experimentales.
- Comprobación de la fiabilidad de los métodos experimentales mediante el análisis y estudio de la variación del peso molecular con la temperatura de ebullición de cortes o fracciones petrolíferas.

4. METODOLOGÍA

4.1. Reactivos y Materiales empleados

En la Tabla 5 se indican los disolventes y la técnica en la cual se han empleado.

Tabla 5.- Disolventes

Nombre	Pureza	Casa Comercial	Técnica
Ciclohexano	99%	Alfa Aesar	DSC
p-Xileno	99%	Aldrich	DSC
1,2,4 Triclorobenceno	99%	Aldrich	GPC

Las características de los patrones y compuestos de distinta naturaleza empleados en el calibrado se recogen la Tabla 6.

Tabla 6.- Patrones empleados en el calibrado.

Patrón	Peso Molecular	Pureza	Casa Comercial	Técnica
n-C8	114	99%	Panreac Sintesis	DSC
n-C10	142	99%	Panreac Sintesis	DSC
n-C14	198	99,5%	Fluka	DSC
n-C15	212	99,8%	Fluka	DSC/GPC
n-C18	254	99,8%	Fluka	DSC/GPC
n-C20	282	99%	Supelco	GPC
n-C22	310	99%	Supelco	DSC/GPC
n-C25	352	99,5%	Fluka	DSC/GPC
n-C30	422	99,5%	Fluka	DSC/GPC
n-C32	450	99,5%	Fluka	GPC
n-C34	478	99,5%	Fluka	DSC/GPC
n-C36	506	98,5%	Supelco	GPC
n-C40	562	98,5%	Supelco	GPC
n-C44	628	98,5%	Supelco	GPC
n-C50	703	98,5%	Supelco	GPC
Fenantreno	178	98%	Aldrich	DSC
Tolueno	92	99,9%	Scharlau	DSC
p-Xileno	106	99%	Scharlau	DSC

Los crudos utilizados en este proyecto de investigación fueron suministrados por Repsol S.A. Sus características se recopilan en la Tabla 7.

Tabla 7.- Crudos petrolíferos estudiados.

Crudo	Origen	Tipo	Base	Densidad °API
A-1	Mar del Norte	Ligero	Parafínico	37,41
A-2	Mar del Norte	Ligero	Parafínico	35,92
A-3	Mar del Norte	Medio	Nafténico	25,48
B-1	Oriente Medio	Ligero	Parafínico	33,32
C-1	Asia	Ligero	Parafínico	35,8
D-1	Norte de África	Ligero	Nafténico	34,09
D-2	Norte de África	Ligero	Parafínico	42,12
D-3	Norte de África	Ligero	Parafínico	44,93
D-4	Norte de África	Ligero	Parafínico	36,69
E-1	África Occidental	Ligero	Parafínico	42,61
E-2	África Occidental	Medio	Nafténico	29,68
E-3	África Occidental	Medio	Parafínico	29,37
F-1	Sudamérica	Medio	Nafténico	24,32
F-2	Sudamérica	Medio	Nafténico	30,81
F-3	Sudamérica	Pesado	Nafténico	20,77
F-4	Sudamérica	Medio	Nafténico	26,62
F-5	Sudamérica	Pesado	Nafténico	19,3
F-6	Sudamérica	Pesado	-	11,7
F-7	Sudamérica	Pesado	-	10,7
F-8	Sudamérica	Pesado	Nafténico	20,6
F-9	Sudamérica	Pesado	-	10,84

Las fracciones petrolíferas del crudo E-1 (tipo ligero y base parafínica) empleadas en este proyecto de investigación fueron suministradas por Repsol S.A. La temperatura de destilación de cada fracción petrolífera se recopila en la Tabla 8.

Tabla 8.- Fracciones petrolíferas analizadas

Fracción	Tª de destilación (°C)	Fracción	Tª de destilación (°C)
1	77-105 °C	7	240-299 °C
2	105-130 °C	8	299-335 °C
3	130-160 °C	9	335-370 °C
4	160-190 °C	10	370-427 °C
5	190-216 °C	11	427-538 °C
6	216-240 °C	12	538-565 °C

4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

4.2.1. Descripción del equipo

El equipo utilizado para llevar a cabo las medidas calorimétricas a partir de las cuales se estimaran los pesos moleculares, es el módulo de Medida DSC822e del grupo Mettler Toledo Star System. En la Figura 4 se muestra una fotografía del equipo.



Figura 4.- Calorímetro diferencial de barrido (DSC822e) Mettler Toledo Star System

En la zona frontal se distinguen la celda de medida, que se abre y cierra de forma manual con la tapa del horno para mantener el sistema en condiciones adiabáticas, y una pequeña pantalla donde aparece el estado de operación en el que se halla el equipo en cada momento.

El acceso al interior de la celda se realiza levantando la tapa manual del horno y colocándola en un soporte preparado para tal efecto. En el interior de la celda se encuentra el sensor de medida que consiste en un soporte cerámico con dos sistemas de 56 termopares de

Au/Pd. Sobre los termopares se la muestra a analizar y el crisol de referencia vacío. La rampa de temperaturas es programada en el ordenador y se transmite a un horno de plata, el cual está en contacto directo con los soportes cerámicos. En la Figura 5 se ilustra el interior de la celda donde se encuentra el soporte cerámico y los crisoles colocados en sus respectivos lugares.



Figura 5.- Vista vertical del interior de la celda, soporte cerámico y crisoles.

Para poder llevar a cabo estos programas de temperatura, el horno tiene acoplado un termopar de Pt100 y un sistema de refrigeración interno, que utiliza nitrógeno líquido para así eliminar el exceso de calor. Este nitrógeno líquido, procedente de un Dewar de 50 l de capacidad y una presión máxima de 150 kPa, permite trabajar entre -150°C y $500 / 700^{\circ}\text{C}$.

En la parte trasera se ubica todo el sistema electrónico así como la entrada del gas de purga y gas seco (el gas o gases no deben ser corrosivos). El DSC requiere el uso de un gas de purga para arrastrar los gases producidos en la célula de medida durante el calentamiento y un gas seco para evitar condensaciones en caso de trabajar a temperatura sub-ambiente. En este equipo el gas utilizado para ambos casos generalmente es el mismo, nitrógeno.

El gas de purga se calienta hasta la temperatura necesaria, entra por la parte inferior del horno y sale por la chimenea que se encuentra en la tapa del horno, proporcionando una atmósfera inerte. Con el gas seco se evita la condensación del agua que procede de la

humedad del aire, que puede condensar en la zona comprendida entre la carcasa y el horno e interferir en los resultados del análisis.

Todo el experimento se controla con un ordenador mediante un software comercial.

4.2.2. Procedimiento Experimental

El primer paso consiste en la preparación y homogeneización de todas las disoluciones a analizar. En el caso de la realización del calibrado, el porcentaje de muestra patrón utilizados varía de 0,5-5% (peso). Sin embargo, en los análisis de crudos todas las disoluciones tienen un contenido del 5% en crudo.

Posteriormente se procede a la preparación del equipo y de las muestras a analizar. El nitrógeno de purga debe estar a 1 atm, mientras que la presión del Dewar que suministra el nitrógeno líquido no puede descender de 100 atm pues de lo contrario no se pueden alcanzar las temperaturas deseadas.

A continuación, se pesan entre 10 y 30 mg de muestra a analizar y se introducen en un crisol de aluminio con tapa que favorece la homogeneidad térmica dentro del crisol, con lo que se obtiene una línea base más estable que sin tapadera. Muestra y referencia se colocan en el horno y se fija la rampa de temperatura utilizada y velocidad de enfriamiento. Se comienza el análisis, cuyo tiempo de operación está sujeto a los parámetros introducidos y una vez finalizado se recogen los resultados.

En este proyecto se aplican dos tipos de rampa o programa de temperatura:

Para parafinas menores de n-C25

- Enfriamiento desde 25°C hasta -10°C a 1°C/min, intervalo en el que aparecerá el pico exotérmico de precipitación.
- Isotherma a -10°C durante 2 minutos.

Para crudos y parafinas mayores de n-C25

- Calentamiento desde 25°C hasta 55°C a 10°C/min, para asegurar que todas las parafinas están en fase líquida.
- Isotherma a 55°C durante 2 minutos.
- Enfriamiento desde 55°C hasta 25°C a 5°C/min.
- Isotherma a 25°C durante 2 minutos.
- Enfriamiento desde 25°C hasta -10°C a 1°C/min, intervalo en el que aparecerá el pico exotérmico de precipitación.
- Isotherma a -10°C durante 2 minutos.

La finalidad de los intervalos de tiempo isoterma es evitar vibraciones y ruidos producidos al cambiar la velocidad de enfriamiento de la rampa repentinamente. De esta manera las curvas adoptarán una forma más suave.

4.2.3. Tratamiento de datos

El peso molecular no puede ser calculado directamente del DSC. Para su estimación es necesaria la previa realización de un calibrado que relacione linealmente el descenso crioscópico y el peso molecular. Como sustancias patrón para la realización del calibrado se emplearon distintas n-parafinas entre nC₈-nC₂₅ y compuestos aromáticos (tolueno, xileno y fenantreno).

El descenso crioscópico vendrá determinado por la diferencia de la temperatura de congelación de un disolvente puro respecto a la temperatura de congelación de una disolución de ese disolvente. Por tanto, se construirá una gráfica donde se representen la diferencia de

temperaturas de congelación frente a la molalidad de disoluciones patrón de peso molecular conocido. La relación entre el descenso crioscópico y el peso molecular viene dada por la siguiente expresión:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m = K_f \cdot \frac{\text{moles soluto}}{\text{Kg disolvente}} = K_f \cdot \frac{\text{gramos soluto}}{\text{MW} \cdot \text{Kg disolvente}} \quad [7]$$

Siendo MW el peso molecular, ΔT_f la diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente puro y la disolución, K_f la constante crioscópica y m la molalidad de la disolución.

Se realizaron dos tipos de ajustes para el calibrado: a una recta y a una recta que pase por el origen. El peso molecular de los crudos y fracciones petrolíferas analizadas se calculará sustituyendo en las ecuaciones del calibrado.

El trazado de la línea base es fundamental para poder integrar la curva de precipitación obtenida mediante DSC y determinar temperatura de congelación. Uno de los principales inconvenientes es la poca cantidad de muestra empleada (10-30 mg), esto hace que la relación señal/ruido sea muy baja, lo que convierte al DSC en una técnica muy sensible a cualquier tipo de perturbación por pequeña que sea.

La línea base corresponde a la del flujo de calor de la parte de la muestra que no sufre ninguna transición y depende únicamente del calor específico de la muestra, que sigue una tendencia polinómica de segundo orden.

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad [8]$$

La temperatura de congelación o temperatura onset se ha establecido como aquel punto en el que los datos experimentales varían en un valor de tres veces la desviación estándar con respecto al error que se comente al ajustar dicha línea base a los datos de la muestra líquida obtenidos del análisis DSC. Por tanto, la temperatura onset se identifica con el punto de inicio del pico exotérmico en el termograma obtenido por el DSC, como se muestra en la Figura 6.

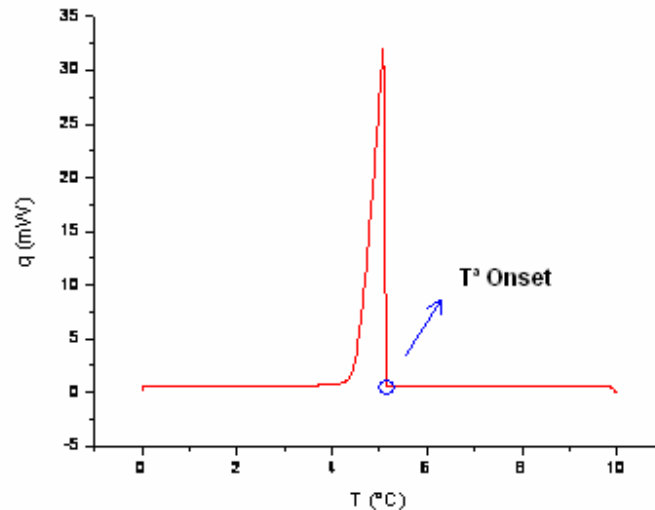


Figura 6.- Vista vertical del interior de la celda, soporte cerámico y crisoles.

En el presente proyecto de investigación, tanto la obtención del trazado de la línea base como temperatura de congelación se han determinado mediante un software previamente desarrollado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos.

4.3. Cromatografía de permeación de gel (GPC)

4.3.1. Descripción del equipo

La estimación de pesos moleculares de crudos petrolíferos mediante cromatografía de permeación de gel se ha llevado a cabo en un cromatógrafo modelo Alliance GPCV 2000 de la marca comercial Waters. En la Figura 7 se muestra un esquema de los elementos fundamentales de que consta el equipo.

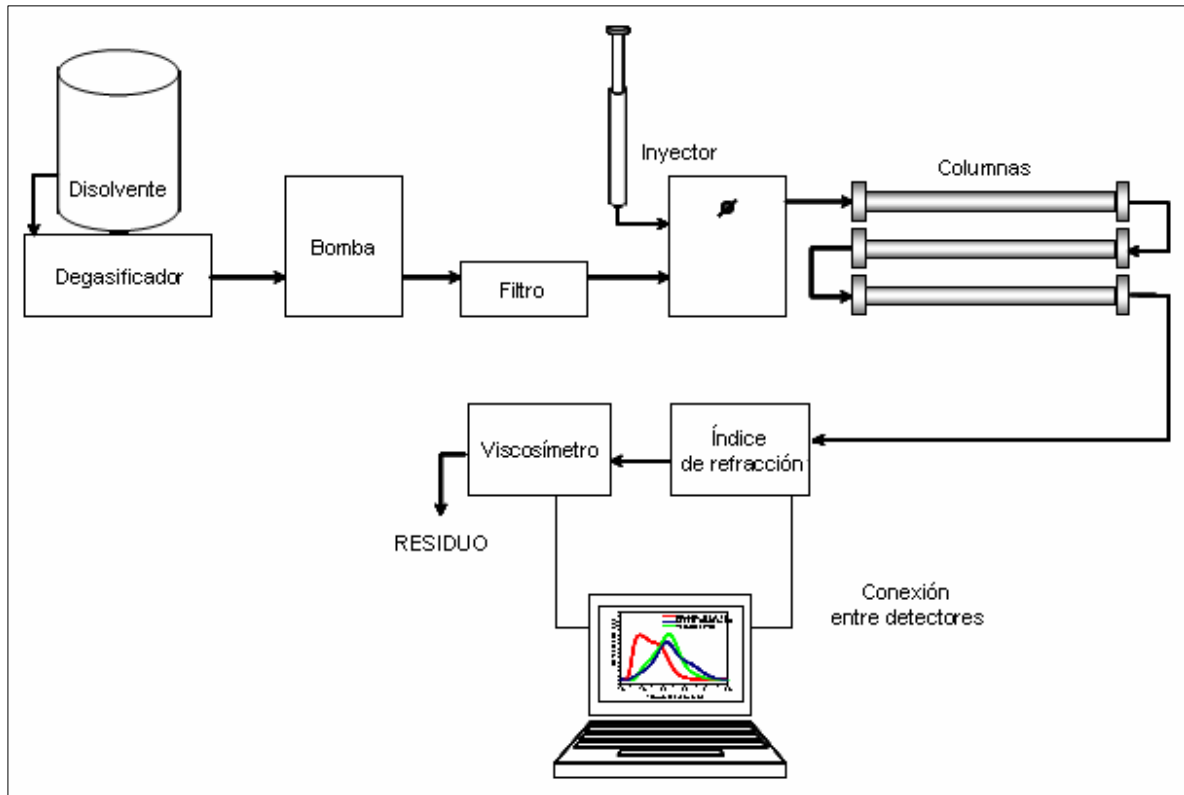


Figura 7.- Esquema del cromatógrafo modelo Alliance GPCV2000.

Este tipo de cromatógrafo está equipado con 3 columnas cromatográficas: dos columnas PLgel 10 μm MIXTED-B, 300x7,5 mm y una columna PLgel 10 μm 10⁶ Å. Asimismo, el equipo está constituido de un detector de índice de refracción acoplado en línea con un detector viscosimétrico multicapilar de alta temperatura para la determinación de los valores de viscosidad intrínseca. El equipo se encuentra bajo un sistema de termostatación que permite trabajar a altas temperaturas facilitando la fluidez del disolvente y aumentando la difusión de los analitos.

El equipo se mantiene siempre con un caudal continuo de disolvente (0,1ml/min), en este caso, 1,2,4-triclorobenceno.

4.3.2. Procedimiento Experimental

Las muestras se preparan en viales específicos para GPC cuya parte superior permite la extracción e inyección de muestra. De cada muestra se pesan entre 10-50 mg que posteriormente serán disueltas con 1,2,4-triclorobenceno en el equipo a una temperatura de 145°C.

Cuando se inyecta una muestra, ésta es cargada en el bucle o *loop* de muestra y desde ahí, es arrastrada por el disolvente hasta las columnas. La velocidad de flujo a la que se trabaja es de 1ml/min. Las muestras pasan a través de las tres columnas produciéndose la separación en función del tamaño de las moléculas de la muestra analizada. Después de las columnas pasa por los detectores (refractómetro diferencial y viscosímetro). Una vez que la muestra empieza a pasar por los detectores se recoge la señal del cromatograma. Cada muestra es analizada por duplicado con el fin de aumentar la reproducibilidad de los resultados. El tiempo estimado de análisis es de 1 hora por muestra.

4.3.3. Tratamiento de datos

Debido a la variación en los tamaños de los solutos con un determinado peso molecular y conformación, es difícil determinar de forma absoluta un valor de peso molecular para una muestra mediante GPC. Por tanto, para la determinación del peso molecular de una muestra es necesario un calibrado previo del equipo que relacione el volumen o tiempo de elución con el peso molecular. Como sustancias patrón para la realización del calibrado se emplearon 12 parafinas distintas, desde muy pesadas como n-C50 ($M_w=703,4$) hasta parafinas de menor cadena carbonada como n-C15 ($M_w=212$).

El planteamiento inicial de este trabajo ha sido utilizar el calibrado universal mencionado en la introducción teórica del presente trabajo y cuyas aplicaciones principales se centran en polímeros. En el calibrado universal el volumen hidrodinámico de una molécula en disolución está directamente relacionado con la viscosidad intrínseca y el peso molecular del crudo. La ecuación del calibrado queda expresada como:

$$\log[\eta \cdot M] = A_0 - A_1 \cdot V_e - A_2 \cdot V_e^2$$

Siendo η la viscosidad intrínseca, el producto $[\eta M]$ el volumen hidrodinámico y A_0 , A_1 , A_2 constantes del calibrado universal

A partir del calibrado universal se podrá determinar la distribución de pesos moleculares y los distintos pesos moleculares promedio.

Esta técnica permite calcular cualquier peso molecular promedio a partir de la distribución de pesos moleculares. Todos los resultados de este trabajo están referidos al peso molecular promedio en peso (M_w) que se determina de la siguiente forma:

$$M_w = \frac{\sum_i m_i \cdot M_i}{\sum_i m_i} \quad [9]$$

Donde m_i es el peso en gramos correspondiente a cada peso molecular M_i .

El calibrado universal obtenido presentó problemas de reproducibilidad en la determinación de pesos moleculares de crudos, por lo que se decidió utilizar un calibrado que relacione linealmente peso molecular y volumen de elución como se discutirá en la sección de resultados (véase apartado 5.2.1).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Estimación del peso molecular mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

5.1.1. Selección del disolvente y estudio de reproducibilidad

La estimación de pesos moleculares por DSC se basa en la determinación del descenso crioscópico, diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente puro y en disolución. Por tanto, el descenso crioscópico o de la temperatura de congelación depende de las propiedades del disolvente y de la concentración de soluto. La capacidad del disolvente de disolver el soluto, su comportamiento en frío, así como una elevada constante crioscópica son criterios esenciales en la elección de los disolventes.

Atendiendo a los parámetros citados anteriormente, en este trabajo se estudiaron el ciclohexano y p-xileno; ya que sus constantes crioscópicas son elevadas (20,83 y 13,26 Kg °C/mol respectivamente), según los estudios realizados por Hochella (1989) y por su capacidad para disolver los crudos bajo las condiciones de operación.

El proceso de selección del disolvente se ha dividido en dos partes:

- a) Estudio **teórico** de la temperatura de congelación de los disolventes en distintas disoluciones de n-parafinas (n-C₆, n-C₈, n-C₁₀ y n-C₁₂).
- b) Estudio **experimental** de la temperatura de congelación de disoluciones de n-parafinas (n-C₈, n-C₁₅, n-C₁₈, n-C₃₀ y n-C₃₄) con una misma concentración.

Los resultados del estudio teórico de ambos disolventes se recogen en la Figura 8.

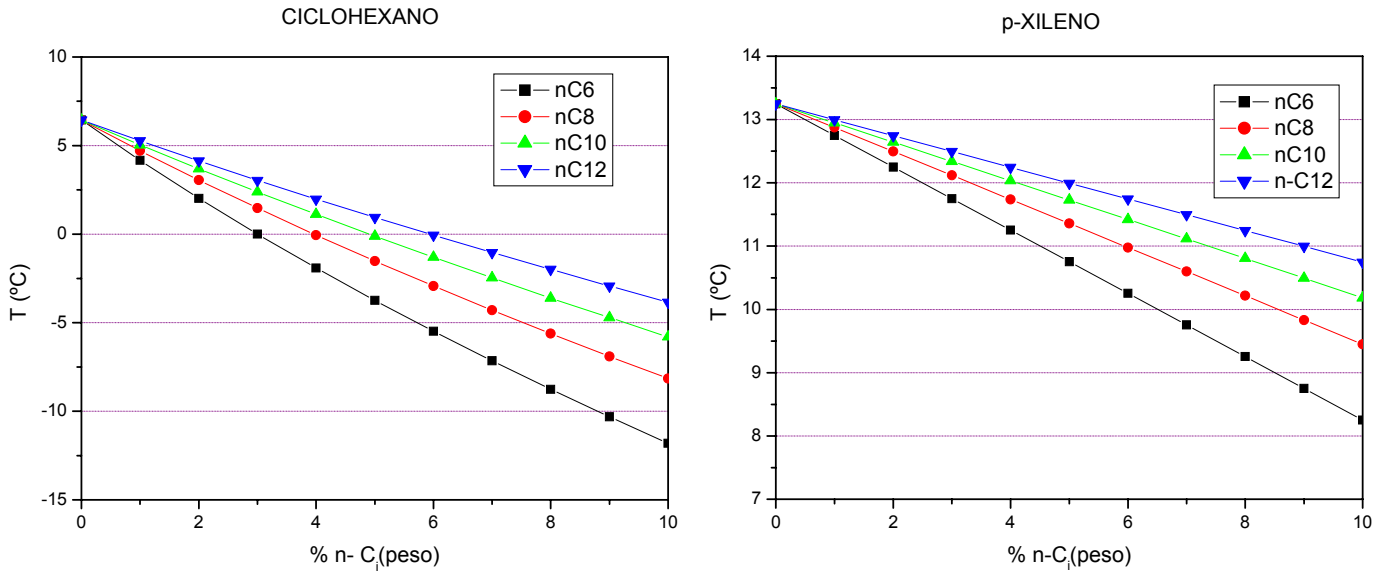


Figura 8.- Temperatura de congelación en función de la concentración de soluto para distintas parafinas.

Se observa que a medida que aumenta la concentración de parafina en la disolución la temperatura de congelación del disolvente disminuye. Esto se debe a que al aumentar la concentración de soluto también disminuye la del disolvente y como consecuencia se obtienen temperaturas de congelación menores. El tipo de parafina influye directamente en la temperatura de congelación, ya que cuanto mayor es el peso molecular de la parafina en disolución mayor es la temperatura de congelación del disolvente. Por tanto, las parafinas de cadena más larga (n-C₁₂) tendrán una temperatura de congelación menor con respecto a las de cadena más corta (n-C₆), como consecuencia de su mayor peso molecular.

La temperatura de congelación de una parafina a otra no es muy diferenciable en las zonas de menor concentración de parafina en la disolución como puede apreciarse en la Figura 8. Cuanto mayor es la concentración de parafina mejor se distingue la temperatura de las distintas parafinas. Sin embargo, disoluciones muy concentradas pueden provocar un aumento en las interacciones moleculares causando desviaciones de la idealidad y aumentando el error. A priori y en base al estudio teórico se puede concluir que el ciclohexano presenta mejores propiedades que el p-xileno.

La comparación experimental de ambos disolventes realizada mediante DSC determina la temperatura de congelación del disolvente para disoluciones de n-parafinas de 5% en peso. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 9.

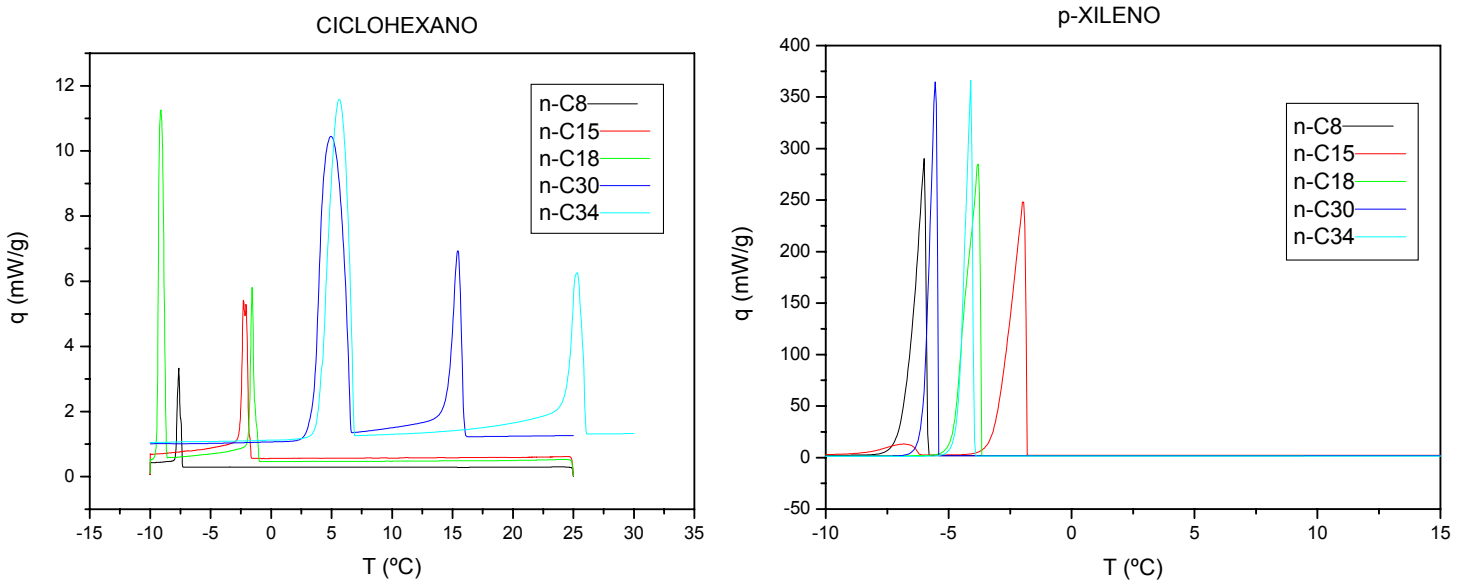


Figura 9.- Temperatura de congelación de disoluciones 5% de n-parafinas mediante DSC

Como se observa en la Figura 9, el intervalo de temperaturas de congelación del ciclohexano está comprendido entre -9 y 7 °C aproximadamente, mientras que para el p-xileno este intervalo es menor (-6 y -1 °C). Por ello, se eligió el ciclohexano como disolvente, ya que permite distinguir de manera más precisa la temperatura de congelación y además, se verifica los resultados teóricos citados anteriormente.

El único problema que presenta el ciclohexano es que por encima de la temperatura de fusión correspondiente al n-C28, la precipitación de la parafina se produce antes que la del ciclohexano. En la Figura 9 se puede observar como para las parafinas n-C30 y n-C34 precipita en primer lugar el crudo y posteriormente el ciclohexano.

Para determinar la reproducibilidad del método se han realizado varios experimentos en las mismas condiciones con el disolvente seleccionado, ciclohexano de 99% de pureza. La

rampa de temperatura se selecciona en función de la temperatura de fusión del disolvente puro y se optimiza para que el tiempo de análisis sea el menor posible. El experimento comienza a una temperatura de 10°C y finaliza a 0°C con un enfriamiento de 1°C/min. Los resultados de los distintos experimentos de ciclohexano quedan reflejados en la Figura 10.

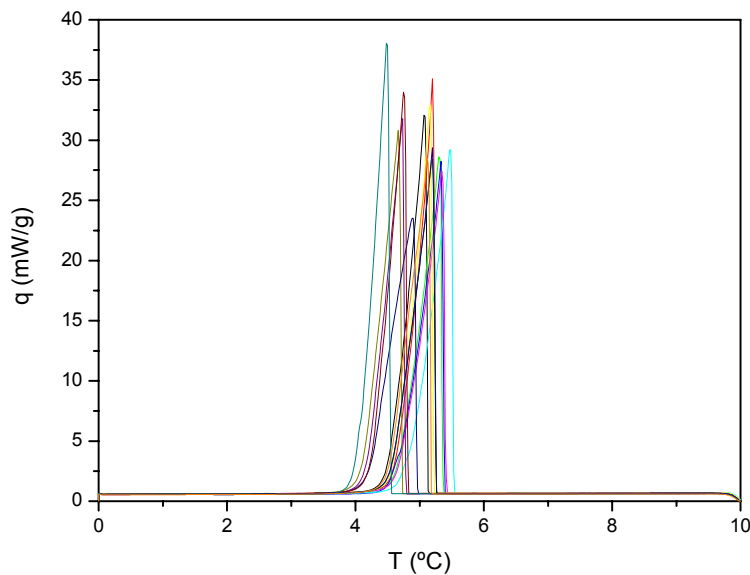


Figura 10.- Reproducibilidad ciclohexano en el DSC.

La variación de la temperatura de congelación del ciclohexano no fue superior a 1 °C entre los distintos experimentos. La desviación estándar obtenida para el cálculo de temperatura de congelación fue $\pm 0,59$ °C. A pesar que pequeñas perturbaciones producen modificaciones considerables en el DSC, se puede concluir que la reproducibilidad y precisión del método es aceptable.

5.1.2. Calibrado

Antes de proceder a la estimación del peso molecular de crudos y fracciones petrolíferas por DSC, es necesario un calibrado que permita relacionar el descenso crioscópico y el peso molecular. El calibrado se realizó preparando disoluciones patrón de distinta concentración de n-parafinas (C_8 - C_{25}) y otros compuestos de diferente naturaleza (tolueno, xileno y fenantreno)

de peso molecular conocido; utilizando en todos los casos ciclohexano como disolvente. La Figura 11 muestra los resultados obtenidos.

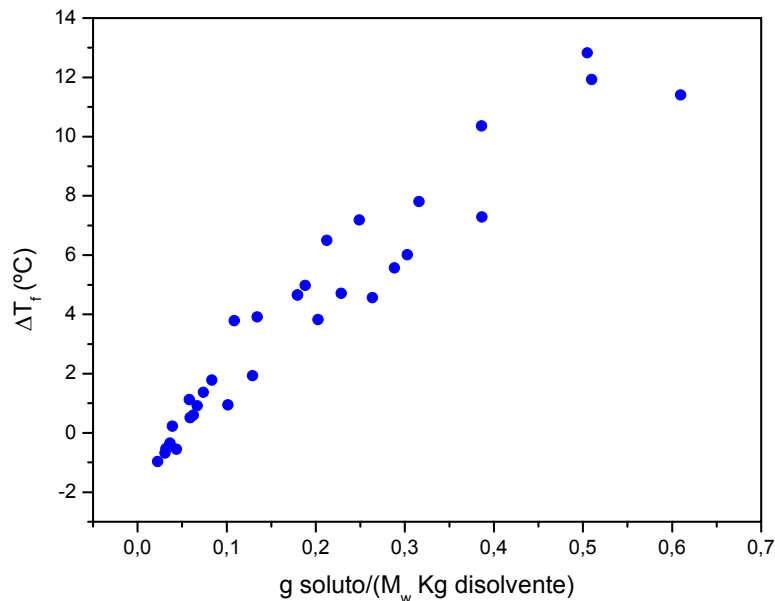


Figura 11.- Calibrado DSC.

Se puede observar que aparecen una serie de resultados, cuyo descenso de temperatura es negativo, que corresponden a disoluciones con una concentración de patrón inferior al 1%. Esto es debido a que experimentalmente la temperatura de congelación del disolvente puro era menor que la del disolvente en disolución con el patrón. Por tanto, el método utilizado será aplicable a disoluciones con concentración de soluto mayor de 1% en peso para que sea posible apreciar con precisión la temperatura de congelación del disolvente (ciclohexano).

A partir de los resultados de la Figura 11 se pueden obtener dos tipos de ajustes lineales. La diferencia entre los ajustes reside en que uno de ellos cortará al origen de coordenadas, siendo el ajuste que más se asemeja a la ecuación teórica que relaciona el descenso crioscópico con el peso molecular (Ecuación 4.). Los distintos tipos de ajustes se muestran en la Figura 12.

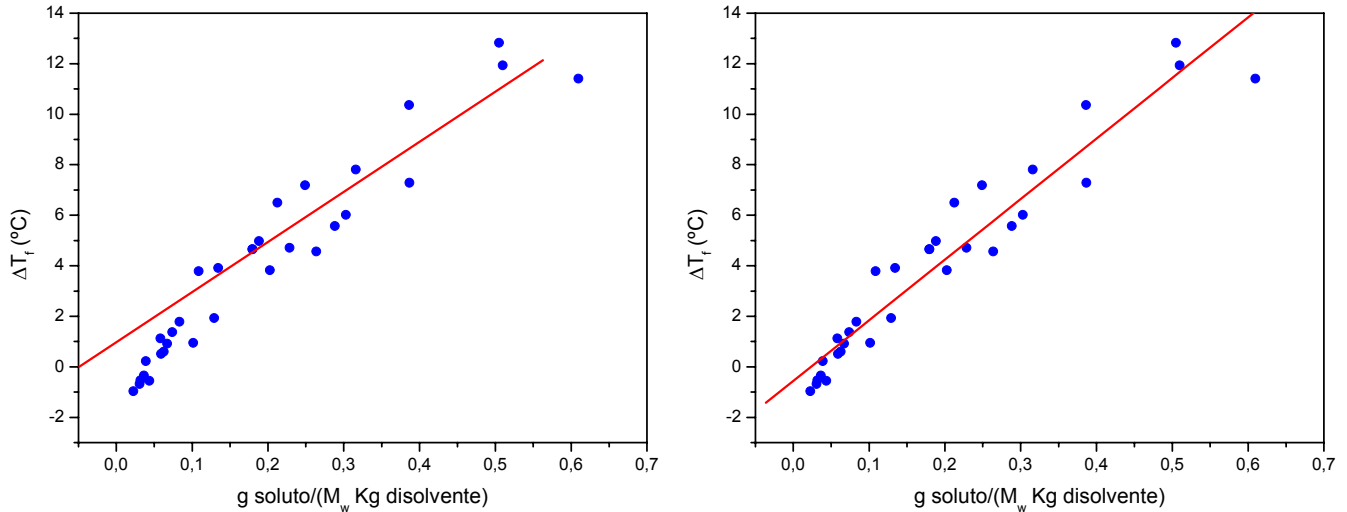


Figura 12.- Distintos ajustes de pesos para DSC.

Las ecuaciones y coeficientes de correlación para los ajustes se presentan a continuación:

$$\text{Calibrado 1: } \Delta T_f = 22,22 \cdot \frac{\text{g soluto}}{M_w \cdot \text{Kg disolvente}} \quad R^2 = 0,9146$$

$$\text{Calibrado 2: } \Delta T_f = 23,981 \cdot \frac{\text{g soluto}}{M_w \cdot \text{Kg disolvente}} - 0,5556 \quad R^2 = 0,9228$$

5.1.3. Resultados

Para comprobar la fiabilidad del método basado en DSC se determinó el peso molecular de crudos de diferente tipo y naturaleza. Para ello, se analizaron disoluciones al 5 % en peso de crudo en ciclohexano. En la Tabla 9 se recogen los resultados obtenidos para el descenso de la temperatura de congelación determinada por DSC, así como el peso molecular obtenido mediante los calibrados anteriores.

Tabla 9.- Descenso de la temperatura de congelación y pesos moleculares de crudos

Crudo	Tipo	Naturaleza	ΔT_f	M_w 1	M_w 2
A-1	Ligero	Parafínico	5,35	225,9	220,9
A-2	Ligero	Parafínico	5,15	238,0	231,9
A-3	Medio	Nafténico	10,68	113,0	115,9
B-1	Ligero	Parafínico	6,61	189,1	188,2
C-1	Ligero	Parafínico	10,25	122,0	124,9
D-1	Ligero	Nafténico	7,93	158,4	159,7
D-2	Ligero	Parafínico	6,14	204,3	202,2
D-3	Ligero	Parafínico	6,83	179,3	178,9
D-4	Ligero	Parafínico	3,84	339,9	320,5
E-1	Ligero	Parafínico	5,78	212,7	209,4
E-2	Medio	Nafténico	4,7	256,5	247,6
E-3	Medio	Parafínico	3,94	301,4	285,1
F-1	Medio	Nafténico	4,1	307,2	292,0
F-2	Medio	Nafténico	10,13	120,9	123,7
F-3	Pesado	Nafténico	6,13	200,3	198,2
F-4	Medio	Nafténico	7,1	173,9	174,0
F-5	Pesado	Nafténico	7,89	157,1	158,3
F-6	Pesado	-	2,1	576,4	491,9
F-7	Pesado	-	7,57	169,9	170,8
F-8	Pesado	Nafténico	5,15	252,5	246,0
F-9	Pesado	-	6,12	212,7	210,5

En la mayoría de crudos a medida que el descenso crioscópico (ΔT_f) disminuye, el peso molecular del crudo aumenta. Esto se debe a que el descenso crioscópico (ΔT_f) es inversamente proporcional al peso molecular como se puede observar en la Ecuación 4. Por tanto, los crudos presentan mayor peso molecular cuanto menor sea el descenso crioscópico en disoluciones de igual concentración de crudo.

En teoría a medida que pasamos de crudos tipo ligero a medio y posteriormente a pesado, el peso molecular de los crudos debería aumentar. Sin embargo, la mayoría de crudos tipo pesado presentan pesos moleculares inferiores a los obtenidos para crudos tipo ligero y medio. Esto puede deberse a la inestabilidad de este tipo de crudos por su elevada viscosidad. Por tanto, se puede decir que para crudos tipo pesado el método experimental basado en DSC no es reproducible.

5.2. Estimación del peso molecular mediante cromatografía de permeación de gel (GPC)

5.2.1. Calibrado

Para estimar el peso molecular por GPC es necesario realizar un calibrado universal previo que permita estimar la distribución de pesos moleculares y posteriormente el peso molecular promedio de los crudos mediante GPC. Dicho calibrado universal, realizado con distintas n-parafinas, relaciona el volumen hidrodinámico y el volumen de elución. El volumen hidrodinámico está relacionado con el producto de la viscosidad intrínseca y el peso molecular. Por tanto la determinación de la viscosidad es de vital importancia para la puesta a punto del método.

Los resultados de viscosidad intrínseca determinados por el viscosímetro en función del volumen de elución se representan en la Figura 13.

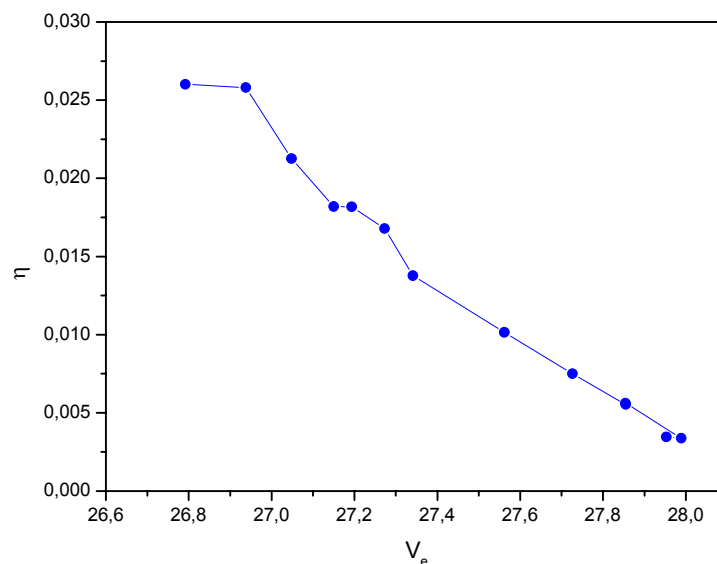


Figura 13.- Viscosidad intrínseca en función de volumen de elución.

Como se puede observar, los resultados Figura 13 presentan una tendencia escalonada en función de su volumen de elución, lo que afecta a la linealidad del calibrado como se muestra en la Figura 14.

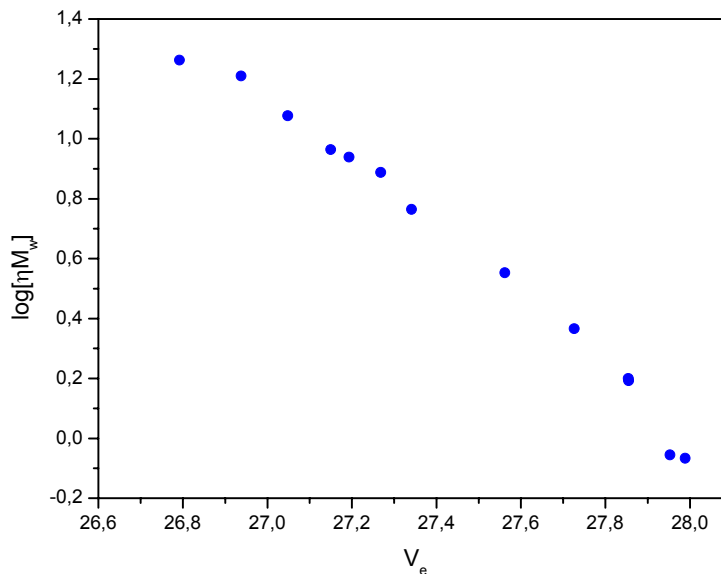


Figura 14.- Calibrado universal GPC.

Se puede observar que los datos no presentan una tendencia lineal como consecuencia de los valores erróneos de viscosidad, y por consiguiente, se producirían variaciones importantes en la estimación del peso molecular para un mismo crudo de un análisis a otro.

A la vista de los resultados anteriores, se optó por la realización de un calibrado que relacionara linealmente el peso molecular y el volumen de elución. Para ello, sólo se consideraron los resultados del detector de refracción diferencial. El calibrado resultante se muestra en la Figura 15.

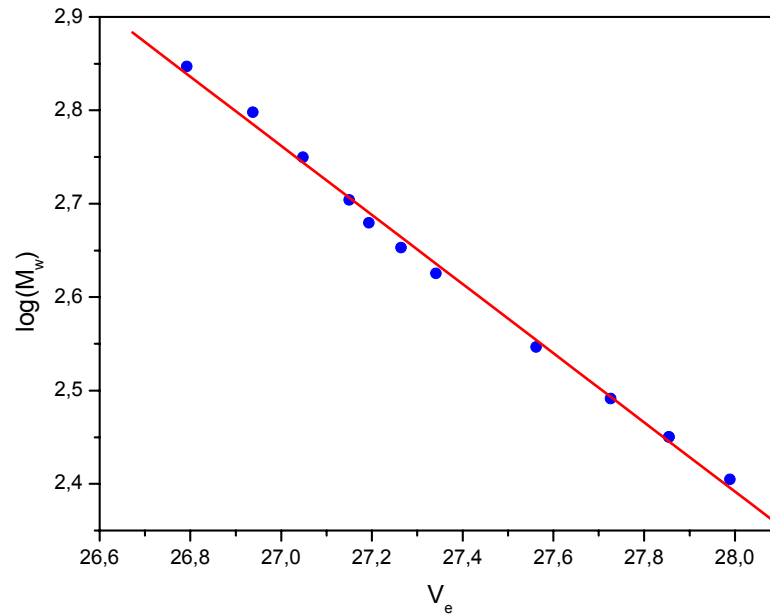


Figura 15.- Calibrado GPC.

Se obtiene un ajuste lineal de orden 1 y con un óptimo coeficiente de correlación como se aprecia a continuación:

$$\log(M_w) = 12,7959 - 0,3984 \cdot V_e \qquad R^2 = 0,9970$$

5.2.2. Resultados

El método experimental del GPC para la obtención de pesos moleculares se aplicó a crudos de diferente tipo y naturaleza. Los pesos moleculares de los distintos crudos se muestran en la Tabla 10. Los experimentos se han realizado por duplicado (M 1 y M 2) para comprobar la reproducibilidad del método experimental utilizado.

Tabla 10.- Pesos Moleculares de los distintos crudo mediante GPC.

Crudo	Tipo	Base	M 1	M 2	Error Absoluto
A-1	Ligero	Parafínico	218	216	2
A-2	Ligero	Parafínico	231	226	5
A-3	Medio	Nafténico	306	306	0
B-1	Ligero	Parafínico	254	244	10
C-1	Ligero	Parafínico	249	249	0
D-1	Ligero	Nafténico	225	230	5
D-2	Ligero	Parafínico	236	236	0
D-3	Ligero	Parafínico	265	265	0
E-1	Ligero	Parafínico	249	249	0
E-2	Medio	Nafténico	202	217	15
E-3	Medio	Parafínico	146	135	11
F-1	Medio	Nafténico	-	-	-
F-2	Medio	Nafténico	250	253	3
F-3	Pesado	Nafténico	-	-	-
F-4	Medio	Nafténico	-	-	-
F-5	Pesado	Nafténico	4639	4299	340
F-6	Pesado	-	-	-	-
F-7	Pesado	-	-	-	-
F-8	Pesado	Nafténico	2979	3472	493
F-9	Pesado	-	-	-	-

Las mayores desviaciones, expresadas como la diferencia en valor absoluto entre los dos análisis, aparecen para crudos de tipo medio y pesado. En los resultados obtenidos para crudos pesados mediante GPC se puede apreciar la gran diferencia existente entre los dos análisis de cada crudo y el excesivo valor de sus pesos moleculares. Cabe destacar que la mayoría de los crudos para los cuales se obtiene resultados reproducibles tienen carácter parafínico, por el contrario los crudos pesados presentan naturaleza nafténica. La explicación más plausible a la vista de los resultados reside en que para la realización del calibrado al equipo sólo se utilizó como patrones n-parafinas. Por tanto se puede concluir que para crudos nafténicos pesados los resultados determinados por GPC carecen de sentido y en múltiples ocasiones no se pudo determinar el peso molecular de este tipo de crudos mediante GPC.

5.3. Comparación de resultados entre DSC y GPC

En el presente trabajo de investigación se determinaron pesos moleculares de distintos tipos de crudos de naturaleza y procedencia muy diferente mediante dos técnicas distintas, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la cromatografía de permeación de gel (GPC). La comparación de las técnicas se realizará mediante el tipo (ligero, medio, pesado) y la naturaleza (parafínico y nafténico) del crudo como se muestra en la Figura 16.

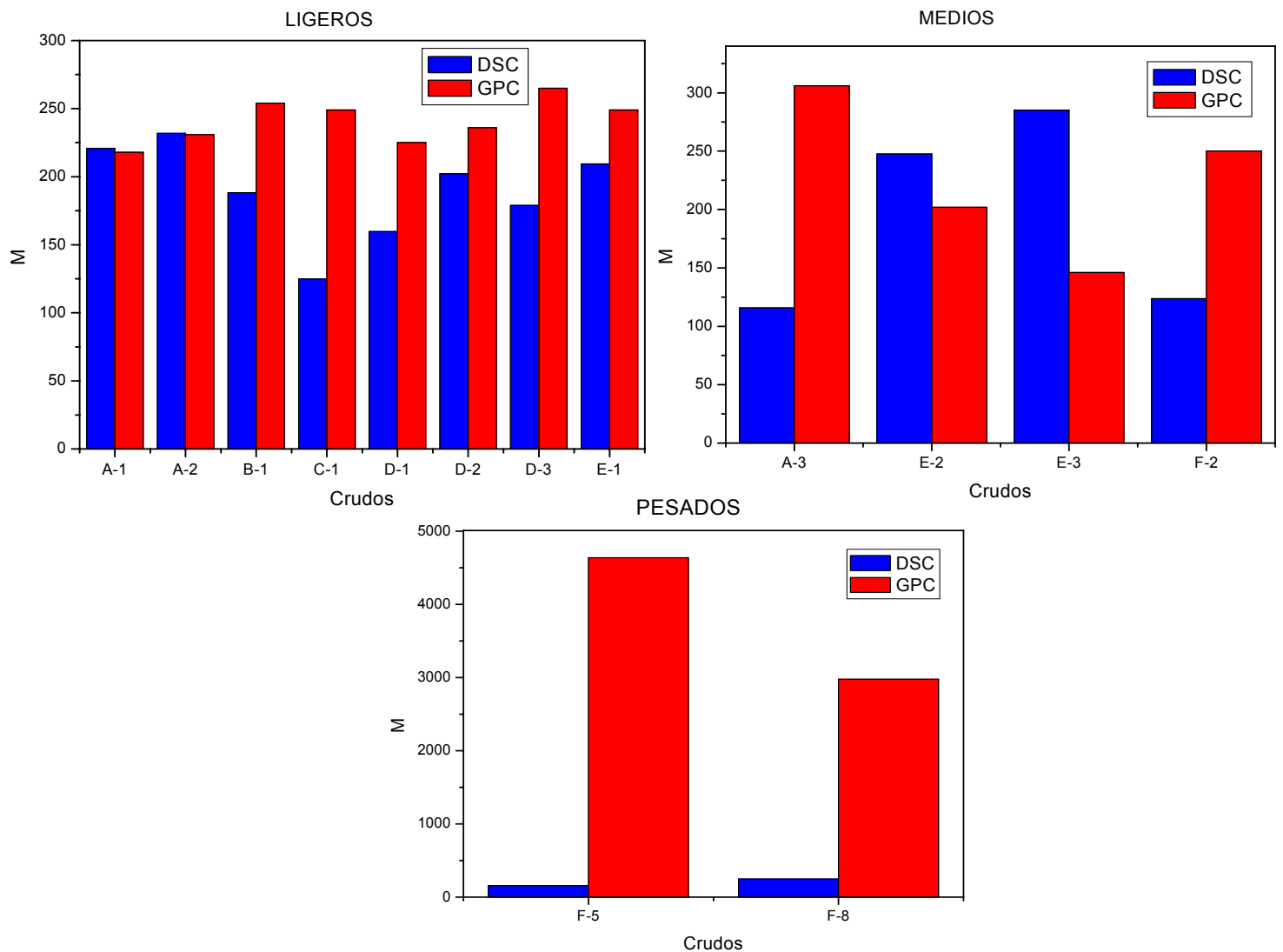


Figura 16.- Pesos moleculares obtenidos mediante DSC y GPC en función del tipo de crudo.

Se puede observar que existen grandes diferencias en función del tipo de crudo. Así, a medida que pasamos de crudos ligeros a medios y posteriormente a crudos pesados las diferencias entre los pesos moleculares estimados por ambas técnicas aumentan, llegando a diferencias tan notables como se observa en la Figura 16 para crudos de tipo pesado. Los resultados obtenidos para crudos tipo pesado mediante las dos técnicas (DSC y GPC) no son reproducibles.

Por otro lado, se puede observar como los pesos moleculares obtenidos mediante GPC para tipos de crudos ligero presentan una tendencia uniforme mientras que se observan diferencias significativas para los resultados mediante DSC. Los pesos moleculares para crudos tipo ligeros mediante GPC presentan valores superiores a los del DSC con la excepción de los crudos A-1 y A-2, cuyos valores presentan gran similitud. El posible exceso en la determinación de pesos moleculares mediante GPC se puede deber a que en el calibrado del equipo, la sustancia patrón de menor peso molecular fue el pentadecano (214g/mol). Por tanto, los valores para los crudos de menor peso molecular tienden a valores próximos a la parafina más ligera empleada en el calibrado.

La comparación de los resultados obtenidos para las técnicas experimentales en función de la naturaleza o base del crudo se presentan en la Figura 17. No se representan los crudos más pesados porque como se mostró en la Figura 16 los valores de peso molecular obtenidos carecen de sentido.

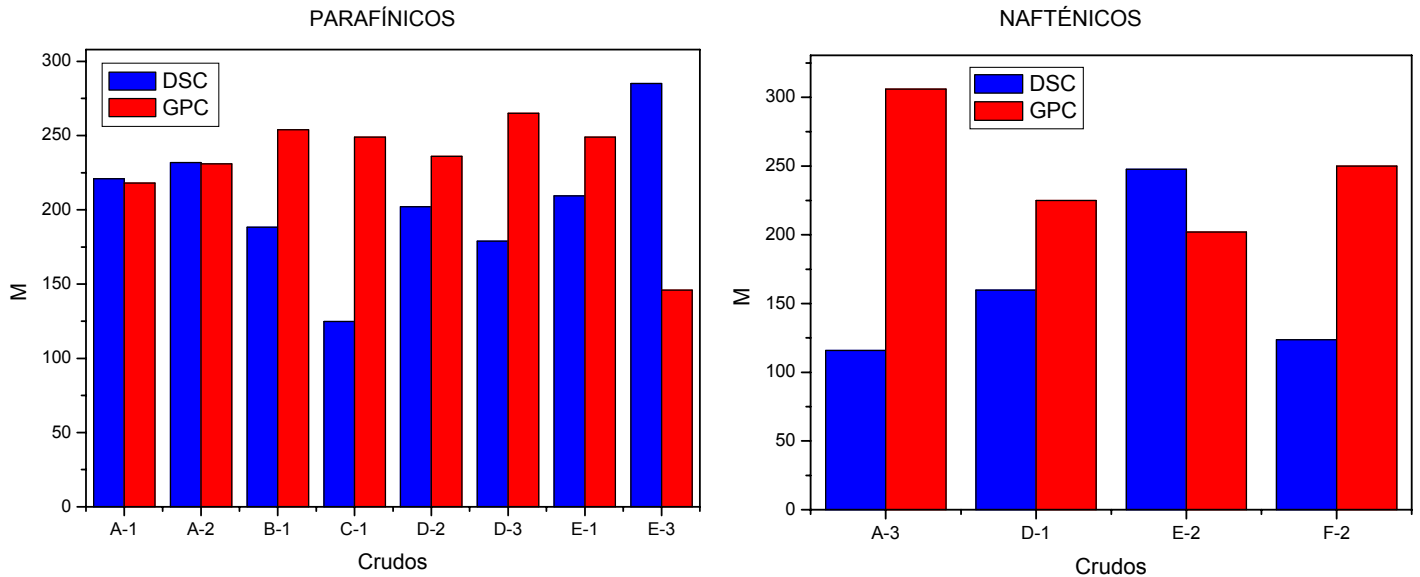


Figura 17.- Pesos moleculares de crudos en función de su naturaleza para DSC y GPC.

Se puede observar como para la mayoría de crudos parafínicos analizados mediante GPC sus resultados no presentan variaciones importantes, mientras que para DSC la oscilación entre los resultados es mayor. Esto se puede deber a que el calibrado del GPC presenta un mejor ajuste que en DSC como se observó anteriormente. Sin embargo, existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos para crudos de base nafténica para las dos técnicas (DSC y GPC), probablemente como consecuencia de la naturaleza de los patrones empleados para el calibrado (n-parafinas).

Según estos resultados, se puede pensar que la fiabilidad del método aumenta a medida que aumenta la densidad API de los distintos tipos de crudos, siendo bastante fiables para crudos ligeros y muy poco reproducibles para crudos pesados. Además, los crudos de base parafínica presentan menores desviaciones que para aquellos de carácter nafténico. Por tanto se puede concluir que los métodos experimentales presentarán datos más precisos y por tanto serán más reproducibles cuanto más ligero sea el crudo y cuando su estructura química sea parafínica.

La técnica basada en GPC parece más fiable que DSC para crudos del tipo ligero y de naturaleza parafínica, ya que proporciona menor variación en el peso molecular de esos crudos.

5.4. Determinación de pesos moleculares mediante correlaciones empíricas

Existen numerosos métodos empíricos de predicción de pesos moleculares de crudos basados en ecuaciones que relacionan distintos parámetros característicos de los crudos de petróleo. La precisión y viabilidad de estas ecuaciones empírica permiten dar una idea sobre la precisión y posibles desviaciones de los métodos experimentales, así como sacar conclusiones sobre la viabilidad de ambos métodos para los distintos tipos de crudos. Las ecuaciones empíricas que se emplearon como referencia para la comparación con los métodos experimentales fueron: la ecuación establecida por Riazi y Daubert (1980) y la ecuación de Lee-Kesler (1975). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 11.- Pesos Moleculares de crudos mediante ecuaciones empíricas.

Crudo	Tipo	Naturaleza	Riazi	Lee-Kesler
A-1	Ligero	Parafínico	220,2	227,4
A-2	Ligero	Parafínico	235,3	242,6
A-3	Medio	Nafténico	323,6	327,2
B-1	Ligero	Parafínico	251,1	258,4
C-1	Ligero	Parafínico	237,2	244,5
D-1	Ligero	Nafténico	212,9	219,8
D-2	Ligero	Parafínico	193,1	200,0
D-3	Ligero	Parafínico	181,4	188,2
D-4	Ligero	Parafínico	275,7	283,2
E-1	Ligero	Parafínico	205,4	212,8
E-2	Medio	Nafténico	247,2	254,6
E-3	Medio	Parafínico	309,1	314,1
F-1	Medio	Nafténico	301,6	307,0
F-2	Medio	Nafténico	269,9	276,8
F-3	Pesado	Nafténico	371,2	368,4
F-4	Medio	Nafténico	305,2	310,3
F-5	Pesado	Nafténico	387,3	381,5
F-6	Pesado	-	596,1	524,5
F-7	Pesado	-	534,1	484,0
F-8	Pesado	Nafténico	390,3	384,3
F-9	Pesado	-	489,3	454,3

Los resultados obtenidos para el método de Riazi son menores que mediante la predicción de Lee-Kesler a excepción de para crudos pesados que presentan pesos moleculares mayores. El motivo fundamental de esta diferencia reside en el intervalo de aplicación de las ecuaciones empíricas. El método de Riazi se aplica para crudos cuya densidad relativa estándar sea inferior a 0,97, requisitos que no cumplen los crudos pesados. El de Lee-Kesler es aplicable a crudos cuya temperatura de ebullición es superior a 600K y por tanto se recomienda su aplicación para crudos pesados y medios.

5.4.1. Comparación ecuaciones empíricas-DSC

En la Figura 18 se comparan los pesos moleculares obtenidos mediante las ecuaciones empíricas de Riazi y Lee-Kesler frente a los obtenidos experimentalmente por DSC y los estimados para distintos crudos en función de su clasificación por densidad (ligeros, medios y pesados).

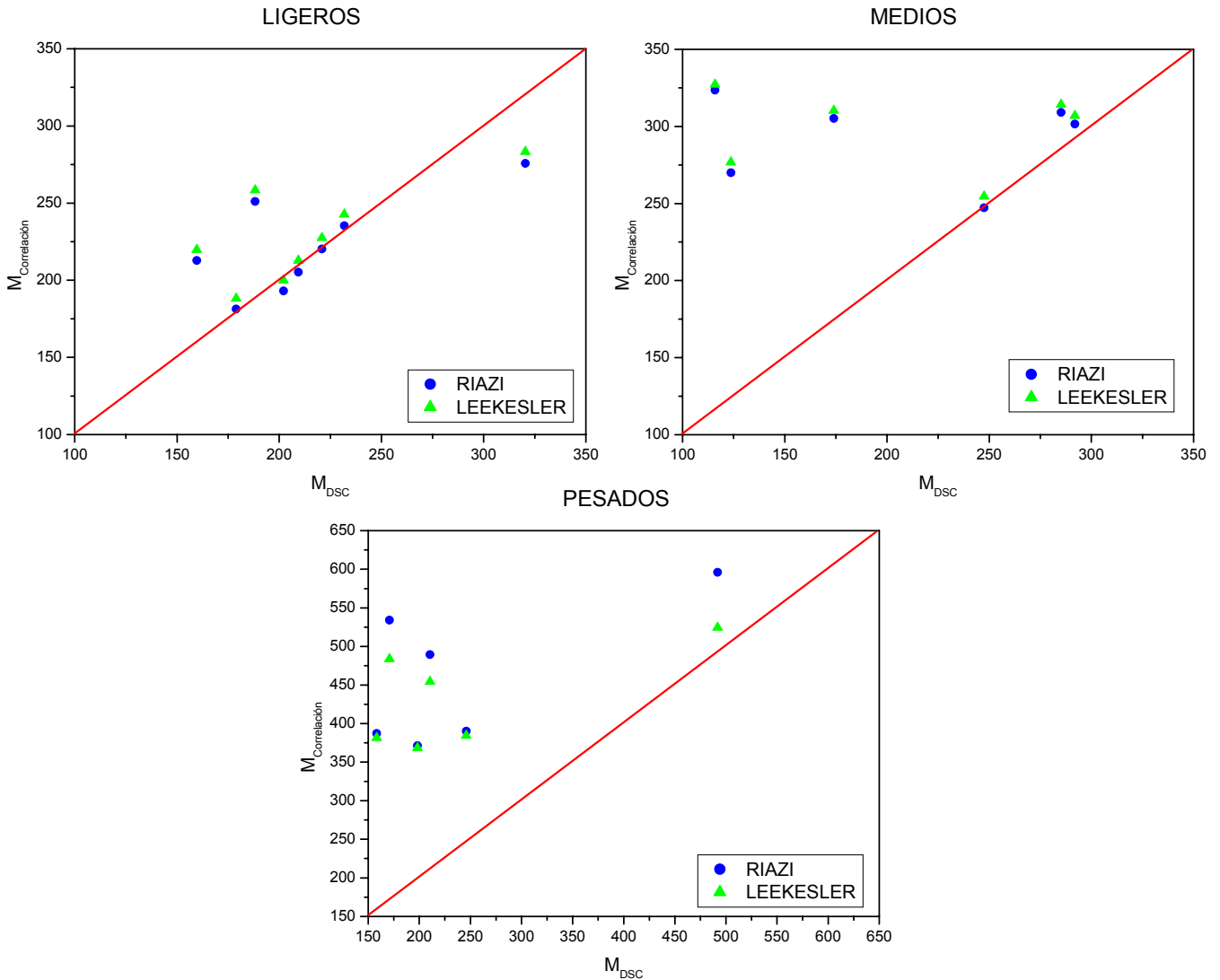


Figura 18- Comparación del peso molecular obtenido por DSC y mediante ecuaciones teóricas en función del tipo de crudo.

Se puede observar resultados dispares para cada tipo de crudo. La tendencia mostrada indica que a medida que disminuye la densidad en grados API de los crudos, pasando de crudos ligeros a medios y posteriormente a pesados, los resultados experimentales difieren en mayor medida de los estimados mediante las ecuaciones teóricas. Por tanto, la predicción teórica de pesos moleculares se ajusta de forma precisa a la estimación de los mismos mediante DSC para crudos ligeros. No se puede decir lo mismo para crudos medios y menos

aun para crudos pesados, cuyos resultados experimentales presentan valores relativamente bajos en comparación con los estimados mediante las ecuaciones teóricas.

El estudio comparativo de los pesos moleculares correspondientes a las ecuaciones teóricas y DSC en función del carácter o naturaleza de los crudos queda reflejado en la Figura 19.

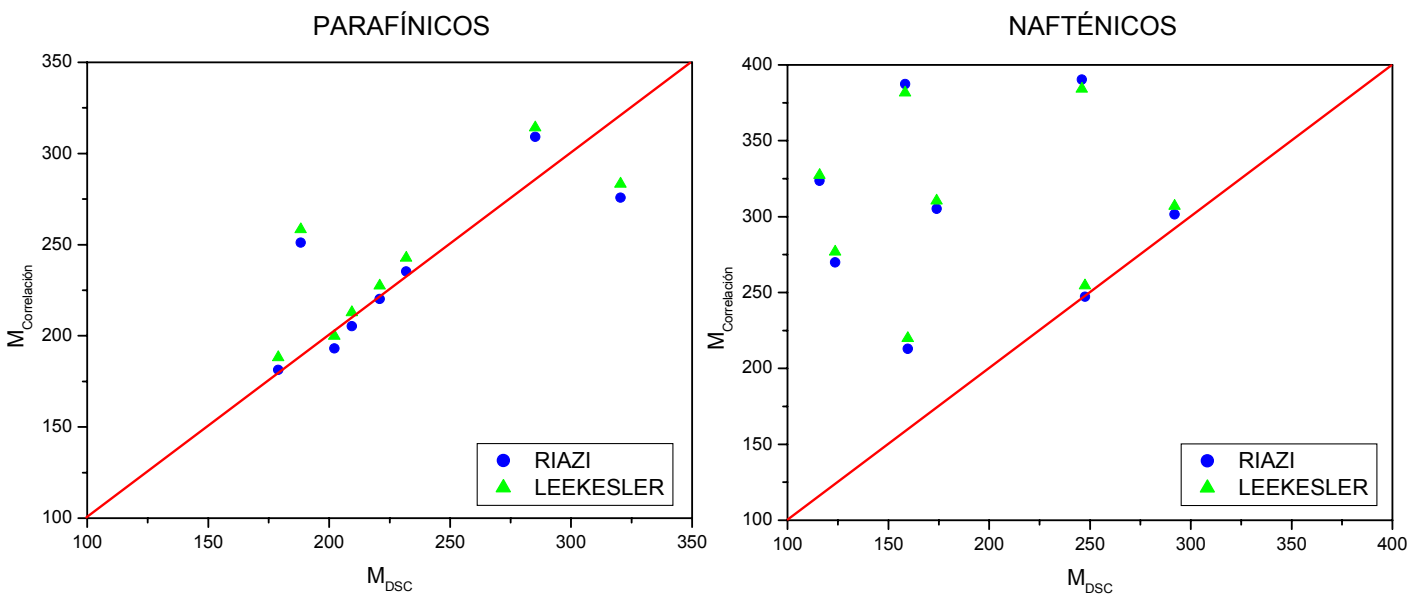


Figura 19.- Comparación del peso molecular obtenido por DSC y mediante ecuaciones teóricas en función de la base del crudo.

Se puede distinguir una mejor predicción de los pesos moleculares de crudos parafínicos que de crudos de naturaleza nafténica. Si comparamos los resultados teóricos y experimentales para crudos de base parafínica se observa gran similitud, mientras que existen diferencias notables para crudos nafténicos, cuyos resultados teóricos son superiores a los obtenidos mediante DSC.

5.4.2. Comparación ecuaciones empíricas-GPC

Si se comparan los resultados obtenidos mediante GPC con los estimados teóricamente aplicando las ecuaciones de Riazi y Lee-Kesler se obtienen los resultados expuestos en la Figura 20 para distintos tipos de crudos según su clasificación en ligeros, medios y pesados.

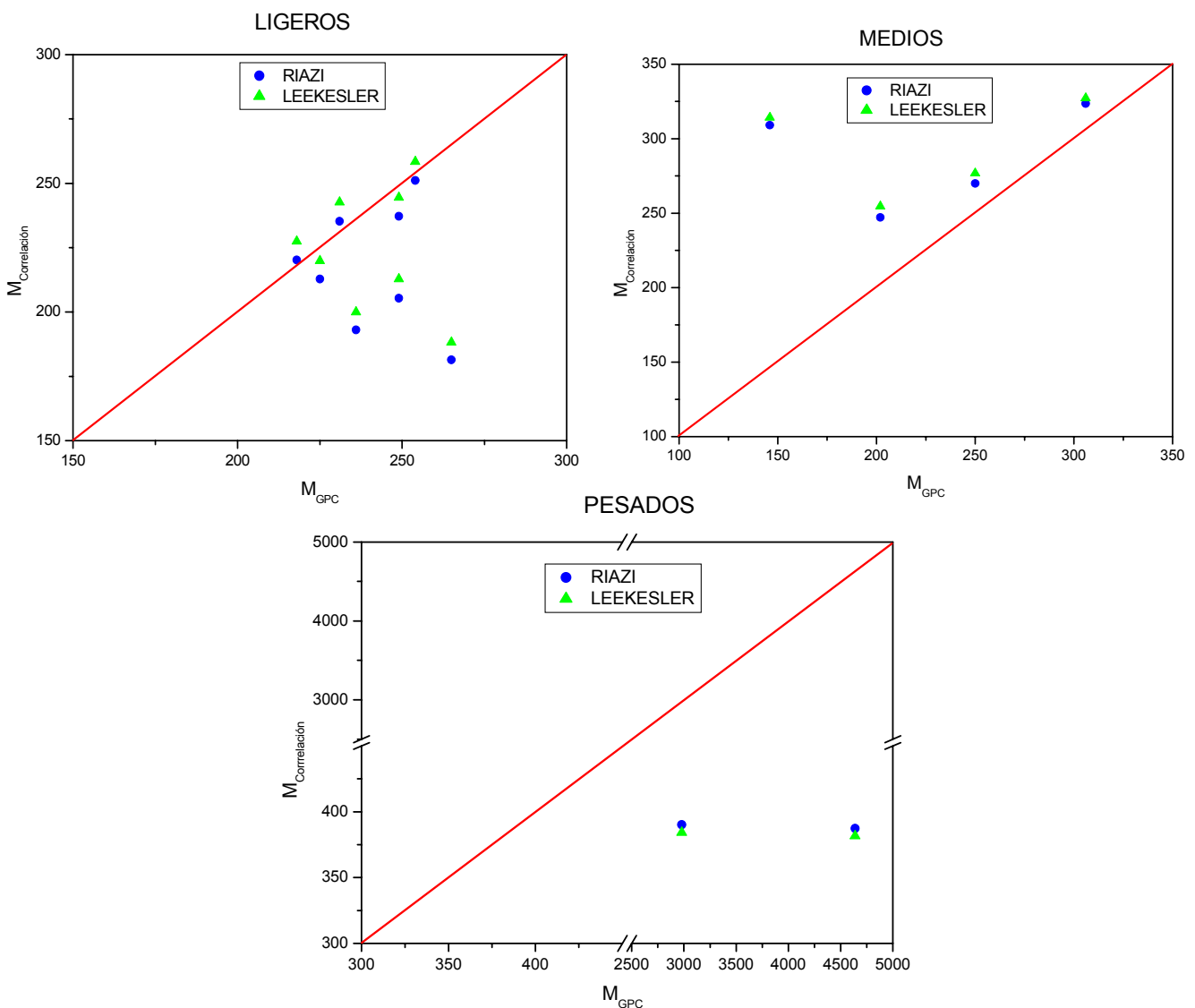


Figura 20.-Comparación del peso molecular obtenido por GPC y mediante ecuaciones teóricas en función del tipo de crudo.

Se puede observar como para crudos de tipo ligero se obtienen pesos moleculares teóricos aceptables en comparación con los pesos experimentales obtenidos para GPC. Dentro de este tipo de crudos se producen desviaciones teóricas por defecto, es decir, los crudos que más se desvían presentan valores inferiores a los obtenidos experimentalmente. En general, los pesos moleculares de crudos tipo medio presentan diferencias no muy grandes entre la predicción teórica y el resultado experimental.

Para diferenciar la influencia de la naturaleza del crudo, se representó a modo de comparación el peso molecular estimado mediante las ecuaciones teóricas de Riazi y Lee-Kesler frente al obtenido experimentalmente por GPC para crudos de base parafínica y nafténica como se muestra en la Figura 21.

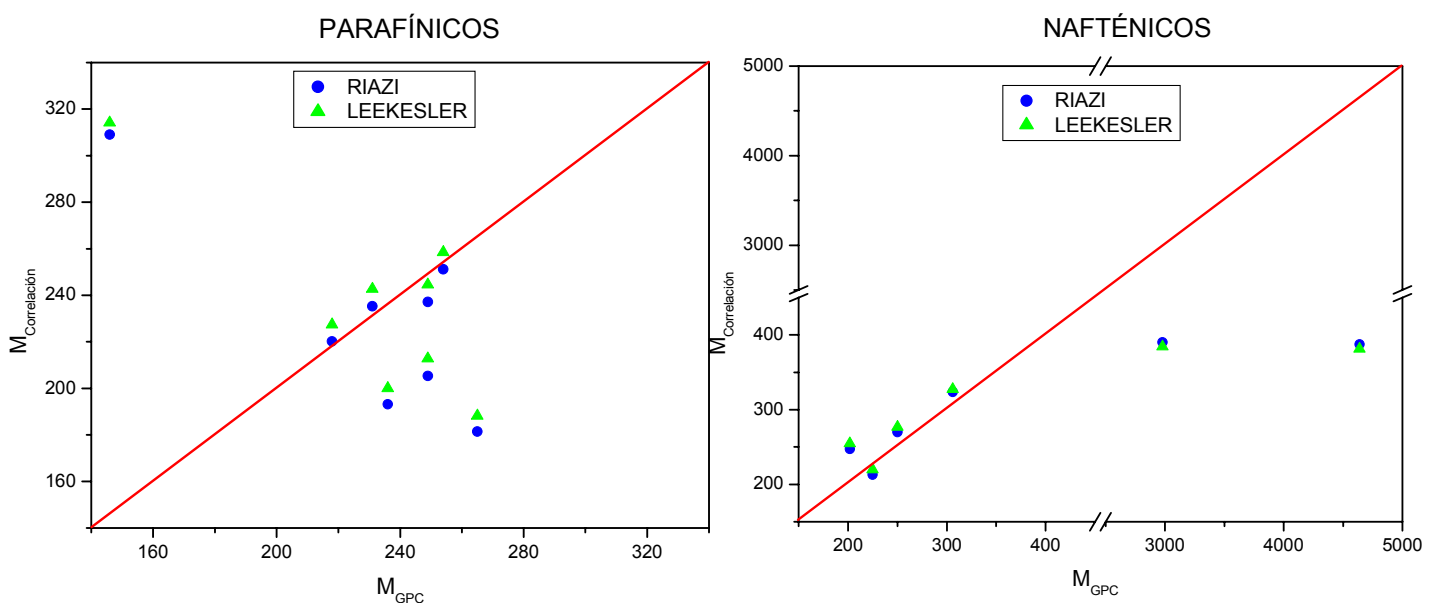


Figura 21- Comparación del peso molecular obtenido por GPC y mediante ecuaciones teóricas en función de la base del crudo.

Se puede apreciar como la mayoría de crudos presentan un grado de concordancia aceptable entre sus resultados teóricos y experimentales. Por ello, la viabilidad de los métodos de predicción teórica (Riazi y Lee-Kesler) se puede considerar aceptable para crudos parafínicos.

En cuanto a crudos nafténicos, existen sólo dos crudos que presentan desviaciones notables entre los resultados obtenidos mediante las ecuaciones y GPC. Este tipo de crudos presentan como características comunes: corresponden a crudos tipo pesado y su elevada viscosidad. Por tanto, no se puede decir con total certeza que los métodos de predicción de Riazi y Lee-Kesler sean fiables para crudos de carácter nafténico.

5.5. Estimación del peso molecular de fracciones petrolíferas de un crudo

Para la comprobación de la fiabilidad de los métodos experimentales anteriores (DSC y GPC), se han determinado los pesos moleculares de las fracciones o cortes del crudo E-1 proporcionado por Repsol.

Los resultados obtenidos mediante GPC y DSC para los distintos cortes del crudo E-1 se muestran en la Tabla 12. Además, dicha tabla recoge el producto petrolífero que corresponde al intervalo de destilación y el peso molecular medio consultado en la bibliografía para un crudo ligero.

Tabla 12.- Pesos moleculares de fracciones petrolíferas para GPC y DSC.

Cortes	Intervalo de destilación (°C)	DSC	GPC	Producto Petrolífero	Peso Molecular Promedio
1	77-105	130,9	126	Gasolina/Nafta	100-120
2	105-130	130,2	149		
3	130-160	129,3	184		
4	160-190	110,5	225		
5	190-216	166,0	266	Keroseno	160-190
7	216-240	163,7	315		
8	240-299	187,3	201	Gasóleo	245
9	299-335	234,8	224		
10	335-370	260,5	253	Gasoil ligero a vacío	320
11	370-427	318,3	309		
12	427-538	626,7	431	Gasoil pesado a vacío	430
13	538-565	813,3	1155	Residuo de vacío	800+

Los resultados obtenidos para el DSC se asemejan en mayor medida a los pesos moleculares propuestos como referencia. Esto puede deberse a que para el calibrado del DSC se emplearon compuestos de naturaleza no parafínica como el tolueno o el p-xileno, mientras que para el calibrado del GPC las sustancia patrón empleadas fueron exclusivamente parafinas.

En la Figura 22 se representa la variación del peso molecular en función de la temperatura de fraccionamiento para las dos técnicas experimentales empleadas.

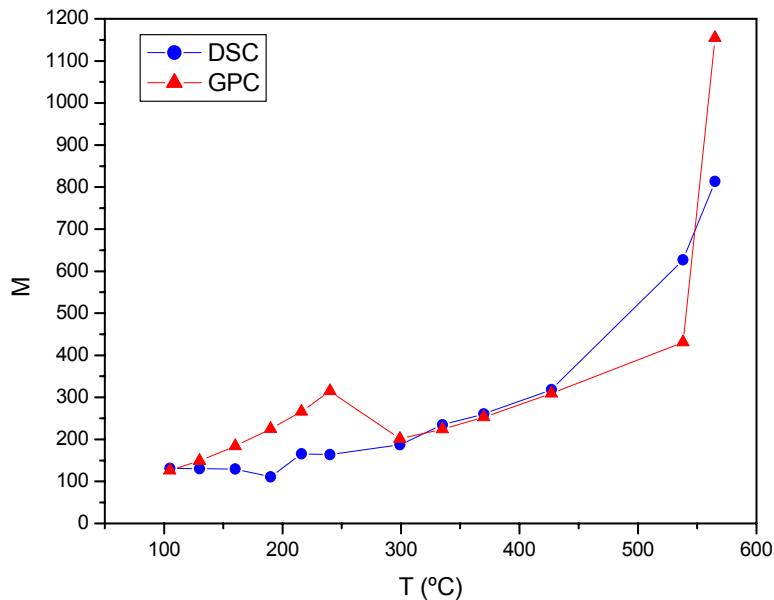


Figura 22.- Evolución del peso molecular con la temperatura para un crudo.

Se puede observar como los pesos moleculares calculados mediante las dos técnicas (DSC y GPC) presentan una tendencia lógica. A medida que aumenta la temperatura de destilación, el peso molecular aumenta para las dos técnicas debido a que los componentes menos volátiles destilan a temperaturas mayores.

Como se observa en la Figura 22, los datos obtenidos para GPC muestran una tendencia lineal clara en la zona de temperaturas más baja que se corresponde a los cortes con mayor contenido en parafinas. Sin embargo, llega un punto donde esta tendencia desciende para posteriormente volver a ascender. Este descenso coincide con la temperatura a la cual la presencia de aromáticos en las fracciones del crudo aumenta. La disminución en el peso molecular se puede atribuir a la utilización exclusiva de parafinas para la realización del calibrado del GPC y por tanto se comete un error en la estimación del peso molecular para fracciones y/o crudos no parafínicos.

6. CONCLUSIONES

Una parte importante de este proyecto es la puesta a punto de dos métodos experimentales (DSC y GPC) que permitan la estimación de pesos moleculares de crudos. Se procederá a resumir las conclusiones más relevantes en función de la técnica empleada.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

- Se ha seleccionado el ciclohexano como disolvente en base a su comportamiento en frío, su constante crioscópica y su mejor apreciación de la temperatura de congelación en comparación con el p-xileno.
- Se ha obtenido un ajuste lineal óptimo de los resultados experimentales de las sustancias patrón, permitiendo la obtención de pesos moleculares de crudos. Este método es aplicable a disoluciones con una concentración de soluto mayor de 1% en peso.
- El método DSC empleado para obtener pesos moleculares es aplicable a crudos tipo ligero y de naturaleza parafínica, siendo menos reproducible para crudos tipo medio independientemente de la naturaleza (parafínicos o nafténicos) y no es aplicable para crudos tipo pesado.
- Se ha obtenido un buen acuerdo con los métodos de predicción de Riazi y Lee-Kesler con los resultados experimentales (DSC) para crudos ligeros y de carácter parafínico. Para crudos tipo medio el ajuste es aceptable, resultando no aplicable para crudos pesados y nafténicos.

Cromatografía de gel Barrido (DSC)

- No se pudo utilizar el calibrado universal que permitiera la estimación de pesos moleculares reproducibles como consecuencia de los resultados erróneos estimados para la viscosidad intrínseca. Sin embargo, se obtuvieron buenos resultados con un calibrado lineal teniendo en cuenta exclusivamente la señal proporcionada por el índice de refracción frente al volumen de elución.
- Al igual que para DSC, el método es aplicable a crudos tipo ligero y crudos de naturaleza parafínica. Los resultados para crudos tipo medio son menos reproducibles y para crudos pesados no son concluyentes.
- Los resultados obtenidos mediante las ecuaciones de Riazi y Lee-Kesler se ajustan aceptablemente con los datos experimentales de crudos ligeros y medios, así como para crudos de naturaleza parafínica y nafténica, a excepción de los crudos tipo pesado.

La dos técnicas experimentales DSC y GPC presentaron una tendencia lógica en la estimación de pesos moleculares de fracciones petrolíferas como demuestra se demuestra en el aumento del peso molecular a medida que aumenta la temperatura de ebullición de los cortes del crudo.

El estudio comparativo de las dos técnicas experimentales ha demostrado que GPC parece más fiable que GPC para crudos de tipo ligero y de naturaleza parafínica, al proporcionar menor variación del peso molecular de esos crudos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Calleja Pardo, G., ***Introducción a la Ingeniería Química***, 1ª ed., Ed. Síntesis, España, 1999.
- 2 Speight, J.G., ***The Chemistry and Technology of Petroleum***, 3ª ed., New York, 1998.
- 3 Ramos Carpio, M.A., ***Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica***, 1ª ed., Madrid, 1997.
- 4 Gruse, W.A. y Stevens, D.R., ***Chemical Technology of Petroleum***, 3ª ed., McGraw-Hill, New York, 1960.
- 5 Jones, M.C.K. y Hardy, R.L., *Ind. Eng. Chem.* 44, 2615, 1952
- 6 Baird, Cud T., ***Guide to Petroleum Product Blending***, Pennwell Pub, Suiza, 1989
- 7 <http://www.imp.mx/petroleo/>
- 8 Lluch Urpí, J., ***Tecnología y Margen de Refino del Petróleo***, 1º ed., Ed. Díaz de Santos, España, 2008.
- 9 Wauquier, J-P., ***El Refino del Petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación***, 1ª ed., Ed. Technip, Francia, 1995.
- 10 Hammami, A., Ratulowski, J. y Coutinho J.A.P. ***Cloud Points: Can We Measure or Model Them?***, *Petroleum Science and Technology*, Vol. 21, pp. 345-358, 2003.
- 11 Riazi, M.R., ***Characterization and Properties of Petroleum Fractions***, 1ª ed., ASTM International, Philadelphia, 2005.
- 12 Kok ,M. V., Létoffé, J-M., Martin, D., Garcin, M. y Vollet, J-L., ***Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry***, *Fuel*, Vol. 75, No.7, pp.787-790, 1996.

- 13 Hochella, N.J., ***Cryoscopic determination of molecular weights of polymers and the other compounds in aqueous and nonaqueous solution***, Journal of American Chemical Society, Vol. 62, pp.62-67, 1989.
- 14 Pearson, A., Shankland, N. y Salole, E.G., ***The molecular weight of liquid paraffin by cryoscopy***, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 34, pp. 185-186, 1986.
- 15 Ronningsen, H.P., Hansen, A.B., Larsen, E., Pedersen, W.B. and Nielsen, A.B., ***Wax precipitation from North Sea crude oils. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry***, Energy & Fuels, Vol. 5, pp. 914-923, 1991.
- 16 Kok , M. V., Létoffé, J-M., Claudy, P., Garcin, M. y Vollet, J-L., ***Crude oils: characterization of waxes on cooling by d.s.c and thermomicroscopy***, Fuel, Vol. 74, pp. 810-817, 1995.
- 17 Martos, C., Coto, B., Espada, J.J., Robustillo, M.D., Gómez, S. y Peña, J.L., ***Experimental determination and characterization of wax fractions precipitated as function of temperature***, Energy & Fuels, Vol. 22, pp. 708-714, 2008.
- 18 Manual Científico-Técnico de GPC. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Departamento de Tecnología Química y Ambiental.
- 19 Aigbodion, A.I. y Pillai, C.K.S., ***Synthesis and molecular weight characterization of rubber seed oil-modified alkyd resins***, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 2431-2438, 2001.
- 20 Musser, B.J. y Kilpatrick, P.K., ***Molecular characterization of Wax Isolated from a variety of crude oils***, Energy & Fuels, Vol. 12, 1998.
- 21 Kissin, Y.V., ***Molecular weight distributions of linear polymers: Detailed analysis from GPC data***, Journal of Polymer Science, Vol. 33, pp. 227-237, 2003.
- 22 Manual Científico-Técnico de osmómetro de presión de vapor. Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Departamento de Tecnología Química y Ambiental.

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA