

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: Belén Sueiras Fernández

**Directores: Baudilio Coto García
M^a Dolores Robustillo Fuentes**

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. CRUDO DE PETRÓLEO	3
2.1.1. ORIGEN.....	3
2.1.2. COMPOSICIÓN	4
2.1.3. EXTRACCIÓN Y TRANSPORTE	6
2.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO	6
2.2.1. AGENTES OBSTRUCTORES	6
2.2.2. PARAFINAS.....	7
2.3 FENÓMENO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS.....	8
2.3.1. TRATAMIENTOS DE INHIBICIÓN DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS.....	11
2.3.2. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS QUE INFLUYEN EN LA DEPOSICIÓN	12
2.4. MÉTODOS DE OBTENCION DE WAT Y CURVA DE PRECIPITACIÓN.....	14
2.4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	15
2.4.2. MODELOS TERMODINÁMICOS	16
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	17
2.5.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	17
2.5.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN ¹ H).....	19
2.5.3. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA.....	20
3. OBJETIVOS	23
4. METODOLOGÍA.....	25
4.1. REACTIVOS Y CRUDOS EMPLEADOS	25
4.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	26
4.3. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA	28
4.3.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	28
4.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
4.4. ANÁLISIS MEDIANTE RMN	32
4.5. MICROSCOPIA ÓPTICA	34
5. RESULTADOS.....	37
5.1. CURVAS DE PRECIPITACIÓN Y WAT.....	37
5.1.1. DETERMINACIÓN POR DSC	37
5.1.2. DETERMINACIÓN MEDIANTE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA.....	40

Estudio de Reproducibilidad.....	44
5.2. DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD	48
5.2.1. CORRECCIÓN DE LAS CURVAS DE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA	51
5.3. CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES	54
5.3.1. DETERMINACIÓN DE LA WAT.....	54
5.3.2. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE PARAFINA PRECIPITADA	55
5.3.3. CARATERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	56
5.3.4. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ÁTOMOS DE CARBONO EN FRACCIONES.....	58
5.4. MICROSCOPIA ÓPTICA	59
5.4.1. PUESTA A PUNTO Y CALIBRADO	60
Estudio de la WDT y WAT	60
Calibrado e influencia de la velocidad de enfriamiento	61
Influencia de la historia térmica y de la velocidad de enfriamiento en la morfología	63
5.4.2. DETERMINACIÓN DE LA WAT EN LAS FRACCIONES.....	64
5.4.3. DIFERENCIAS MORFOLÓGICAS EN LA PRECIPITACIÓN DE AMBOS CRUDOS	68
5.4.4. ANÁLISIS DEL ERROR	68
6. CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FUTURAS.....	70
7. BIBLIOGRAFÍA.....	73

RESUMEN

1. RESUMEN

Cuando los crudos de petróleo fluyen a través del pozo se produce un gradiente de presión y temperatura entre el yacimiento y cabeza del pozo que rompe el equilibrio termodinámico, provocando la precipitación de ciertas partículas en función de la disminución de la temperatura y/o presión. Esta precipitación conlleva depósitos de partículas tales como asfaltenos y parafinas, entre otros, siendo motivo de preocupación permanente de ingenieros en yacimientos, producción, refino, transporte. La razón radica en los daños que estos depósitos pueden provocar, entre ellos destacan los taponamientos en líneas de transporte, caídas de presión adicional, mayores costes de bombeo y en general dificultades operacionales.

La industria del petróleo siempre se ha enfrentado a este tipo de problemas relacionados con el flujo de líquidos a través de tuberías. Por ello, los estudios de aseguramiento de flujo de una empresa petrolera pretenden garantizar el flujo en los entornos más exigentes y abarca numerosas áreas, tales como el análisis hidráulico de tuberías o problemas de operatividad en equipos de proceso.

El presente proyecto estudia la prevención del bloqueo de tuberías debido a la precipitación de agentes obstruores, tales como las ceras o las parafinas. Se centra en la determinación de la curva de precipitación de parafinas de los crudos y en la obtención de la WAT (Temperatura de aparición de la primera cera), que indica la temperatura a la que empiezan a precipitar las parafinas, a una presión determinada.

Para obtener la curva de precipitación y la WAT de los crudos se han desarrollado dos procedimientos. El primero se basa en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se trata de un método rápido, pero se basa en un proceso de integración que tiene cierta incertidumbre. El segundo es un método de obtención de parafinas precipitadas por efecto de la temperatura, mediante un proceso de precipitación fraccionada, puesto a punto previamente en el Laboratorio de Aseguramiento de Flujo de esta Universidad. Este método se aplicó a dos crudos de distinta naturaleza con el fin de poder verificar la reproducibilidad del método así como para comparar los resultados obtenidos mediante la

integración de DSC. Para poder comparar los resultados de DSC con los de precipitación fraccionada es necesario determinar la cantidad de crudo ocluido de la parafina precipitada. Con este fin, se han desarrollado dos procedimientos basados en RMN¹H y DSC. A la vista de los resultados obtenidos, se pudo comprobar cómo al quitar la contribución del crudo embebido en la curva de precipitación, las diferencias en los porcentajes de sólido precipitado en cada ensayo se hacían más pequeñas. En base a los datos de crudo ocluido obtenidos por ambos métodos se sopesaron las ventajas e inconvenientes de cada uno.

Ambas técnicas se han empleado también para caracterizar los crudos y sus fracciones. Mediante DSC se obtuvo distribución de átomos de carbono y mediante RMN¹H se pudo realizar un análisis estructural de las parafinas a través de la relación CH₂/CH₃.

Conocer y entender los fenómenos de cristalización de parafinas es tan importante como estudiar el efecto de las propiedades termodinámicas. Por ello, finalmente se realizó una puesta a punto de un microscopio óptico con el objetivo de ser utilizado como método de determinación de la WAT en crudos y fracciones. Los resultados obtenidos se compararon con los proporcionados por DSC y para establecer la eficiencia de cada método se calculó su error estándar correspondiente.

Además, través de la microscopía se estudió la morfología de las parafinas precipitadas en cada crudo. También se analizaron los posibles efectos de la velocidad de enfriamiento y de la historia térmica en la precipitación de las parafinas en los crudos, ya que pueden provocar una modificación en la forma, tamaño y colores de los cristales precipitados.

Todos los resultados obtenidos se compararon para ambos crudos y se concluyó, que el comportamiento de las parafinas de cada crudo no es muy distinto, ya que, a pesar de existir diferencias en la naturaleza de ambos crudos, éstas no son muy extremas, como se puede deducir a través de los valores de la K_{UOP} .

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. CRUDO DE PETRÓLEO

La disponibilidad de grandes cantidades de petróleo a precios relativamente reducidos ha sido uno de los factores que han hecho posible el extraordinario desarrollo económico experimentado por la humanidad en el siglo XX.

El petróleo ha sido una de las fuentes de energía más utilizadas en los últimos tiempos por los países industrializados, a la vez que ha proporcionado a la Industria Química las materias primas para sintetizar otros productos (plásticos, cauchos, fibras, etc.), que conjuntamente han permitido una evolución del nivel de vida.

En función de su composición, el crudo de petróleo se define como una mezcla compleja constituida principalmente por hidrocarburos [1]. Frecuentemente contiene cantidades significativas de azufre, nitrógeno, oxígeno y otras menores cantidades de metales pesados, tales como níquel y vanadio, entre otros. En función de su uso, el petróleo podría definirse como una mezcla compleja compuesta mayoritariamente de hidrocarburos, utilizada como materia prima para todo tipo de combustibles y carburantes.

2.1.1. ORIGEN

El petróleo se origina a partir de una materia prima formada principalmente por detrito de organismos vivos acuáticos, vegetales y animales, que vivían en los mares, las lagunas o las desembocaduras de los ríos, en las cercanías del mar. El petróleo se encuentra únicamente en los medios de origen sedimentario. La materia orgánica se deposita en el fondo de lagos y mares y se va cubriendo por sedimentos, es decir, junto a esa materia orgánica se depositaron mantos sucesivos de arenas, arcillas, limo y otros sedimentos (de origen inorgánico) que arrastran los ríos y el viento. Todo esto conformó lo que geológicamente se conoce como rocas o mantos sedimentarios [2]. Al quedar cada vez a mayor profundidad, dicha materia orgánica se transforma en hidrocarburos, proceso que según las recientes teorías, es una degradación producida por bacterias aerobias, primero y anaerobias, después. Estas teorías enseñan que el petróleo es el resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, en el que, debido a la presión

y las altas temperaturas, se produce la descomposición de enormes cantidades de materia orgánica que se convierten en aceite y gas, como se describe a continuación:

- Tras la acción bacteriana anaerobia y por diversas reacciones bioquímicas (diagénesis) se da lugar a un material polimérico de alto peso molecular, rico en carbono e hidrógeno y con bajo contenido de nitrógeno y oxígeno, denominado kerógeno, el cual queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, formando las rocas madre.
- Después el kerógeno es sometido a elevadas presiones y temperaturas moderadas (60-170°C) favoreciendo procesos de transformaciones químicas no biológicas (catagénesis), que conducen a la formación de compuestos orgánicos más ligeros, como petróleo, gases y bitúmenes [1].

A medida que los sedimentos se hacen compactos por efectos de presión, se forma la "roca madre". Posteriormente, por fenómenos de "migración", el petróleo pasa a impregnar arenas o rocas más porosas y más permeables (areniscas, calizas fisuradas, dolomitas), llamadas "rocas almacén", y en las cuales el petróleo se concentra, y permanece en ellas si encuentra alguna trampa que impida la migración hasta la superficie donde se oxida y volatiliza.

2.1.2. COMPOSICIÓN

La composición elemental del petróleo normalmente está comprendida dentro de los intervalos que se indican en la tabla 1.

Tabla 1 Composición elemental del petróleo

Elemento	Peso %
Carbón	84 - 87
Hidrógeno	11 - 14
Azufre	0 - 2
Nitrógeno	0,2

Además puede tener diversos metales pesados, en particular níquel y vanadio (proporción menor a 1000 ppm conjuntamente) [2].

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o disolventes.

Debido a la complejidad de la composición del petróleo, habitualmente ésta se describe en términos de familias de hidrocarburos atendiendo a su naturaleza química:

1) *Hidrocarburos saturados*, incluye las parafinas lineales o alcanos, los alcanos ramificados o isoparafinas y los cicloalcanos o naftenos. Las olefinas y los alquinos no suelen estar presentes en el petróleo, apareciendo sólo como consecuencia de tratamientos térmicos o catalíticos.

2) *Hidrocarburos aromáticos*, de uno o varios anillos.

3) *Heterocompuestos*. En esta familia se incluyen los compuestos que poseen otros elementos en su estructura distintos de carbono e hidrógeno, como el azufre o el nitrógeno.

Se puede hacer una clasificación en cuanto a composición química del crudo de petróleo. En este caso se consideran las cantidades relativas de parafinas y asfaltos que contienen, y se obtiene el siguiente esquema:

- 1) **Crudos Parafínicos**: presentan una proporción elevada de hidrocarburos tipo C_nH_{2n+2} particularmente parafinas y ceras naturales y bajo contenido de asfalto en el residuo.
- 2) **Crudos Nafténicos**: Tienen trazas de hidrocarburos parafínicos y alto contenido de cicloalcanos y alfalto en el residuo.
- 3) **Crudos Aromáticos**: en los que se encuentran hidrocarburos bencénicos.
- 4) **Crudos Mixtos**: Contienen ceras parafínicas y asfaltenos. Presentan sustancias parafínicas, nafténicas y aromáticas, aunque ninguna en forma preponderante. Sus propiedades son intermedias entre los dos primeros tipos mencionados [9].

Esta clasificación es la utilizada comercialmente y es importante hacer mención a ella puesto que el presente proyecto estudia dos crudos de naturaleza diferente atendiendo a esta clasificación, para analizar el comportamiento de cada uno.

2.1.3. EXTRACCIÓN Y TRANSPORTE

La extracción conlleva el flujo del crudo de petróleo desde el yacimiento donde se encuentra, y su posterior transporte a través de oleoductos o superpetroleros hasta llegar a la refinería. El objetivo es desarrollar técnicas y operar bajo condiciones que permitan que esta etapa sea lo más factible posible, desde el punto de vista de pérdidas de crudo y problemas técnicos relacionados con el aseguramiento de flujo, que es el principal objetivo tratado en el presente proyecto.

2.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO

La industria del petróleo siempre se ha enfrentado a los problemas operacionales relacionados con el flujo de líquidos y gases a través de tuberías. Los estudios de aseguramiento de flujo pretenden garantizar el flujo en los entornos más exigentes, como por ejemplo, en aguas profundas. Este es uno de los principales retos para el área de aseguramiento de flujo, ya que es en los fondos marinos donde las instalaciones se encuentran a una temperatura más baja y se dificulta el traslado del crudo.

El presente proyecto se centra en la prevención del bloqueo de tuberías debido a la precipitación de agentes obstrutores, tales como las ceras o parafinas.

2.2.1. AGENTES OBSTRUCTORES

Los crudos de petróleo producidos en las formaciones de los yacimientos son transportados y procesados a temperaturas que hacen que partículas, tales como asfaltenos, hidratos de gas, depósitos inorgánicos y parafinas, pueden precipitar. Estas partículas sólidas causan una adicional caída de presión en la tubería de producción y en equipos de proceso provocando un mayor coste de bombeo y puede poner en peligro los

procesos de extracción y transporte del crudo al reducir sustancialmente el diámetro de la tubería o incluso obstruirlo totalmente, ocasionando incluso la parada del pozo [6].

Las partes más ligeras del crudo mantienen las partes más pesadas, ceras y asfaltenos, en disolución. Esta solubilidad depende de la presión, temperatura y composición del crudo. La presencia de partes ligeras aumenta la solubilidad de la cera en el crudo de petróleo. Los asfaltenos, por su parte, actúan como inhibidores de la formación de las ceras. Cuando la temperatura del crudo cae, como ocurre en las conducciones de producción del crudo, la solubilidad de las fracciones pesadas se reduce pudiendo precipitar en forma de partículas sólidas de cera [3].

Esta precipitación de sólidos durante la producción, transporte y almacenamiento de petróleo es un problema común al que se enfrenta la industria petrolera en todo el mundo. La solución a estos problemas conlleva el entendimiento del comportamiento multifase de las especies que precipitan, además de comprender las interacciones entre varias especies en la zona local donde la agregación y precipitación tienen lugar. Finalmente la solución que se estudia en este proyecto es la anteposición al problema y para ello es necesario predecir la curva de precipitación, que representa la cantidad de parafinas que precipitan en función de la temperatura y la determinación de la WAT, que indica la temperatura, a una presión determinada, a la que empiezan a precipitar parafinas.

2.2.2. PARAFINAS

Parafina o alcano es el nombre común de un grupo de hidrocarburos de fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono.

Las parafinas o ceras procedentes del petróleo, son sustancias inertes y muy estables. Se trata principalmente de hidrocarburos de cadenas lineales, sin ramificaciones con longitudes comprendidas entre 20 y 60 átomos de carbono. Algunas de ellas se caracterizan por poseer adicionalmente un conjunto de cadenas ramificadas y presencia de aromáticos y anillos condensados que modifican sus propiedades de flujo. Su peso molecular oscila entre 320 y 560, y presentan consistencia sólida a temperatura ambiente.

Son conocidas por su excelente brillo y olor reducido. Otra de las características de las parafinas es que su punto de fusión aumenta con el peso molecular, ya que es más difícil la ruptura de la cadena hidrocarbonada. Su punto de fusión típico está entre 47°C a 64°C. Son insolubles en agua, aunque si son solubles en éter, benceno, y algunos ésteres.

El uso principal de la parafina es la fabricación de velas y productos relacionados, siendo también utilizada para fabricar papel carbón, para impermeabilizar tapas de corcho o plástico, maderas, municiones; como aislante en conductores eléctricos; para fabricar lápices grasos, bujías y múltiples artículos.

De acuerdo con su composición, estructura cristalina y propiedades físicas se pueden distinguir dos tipos de ceras, como se puede ver en la figura 1. La primera es la cera macrocristalina compuesta principalmente por parafinas de cadena lineal (n-alcanos) con cadenas de longitud C20–C50. La segunda es la cera microcristalina o amorfa que contiene altas proporciones de isoparafinas y naftenos (cicloalcanos) con un rango de peso molecular desde el C30 hasta C60 [5].

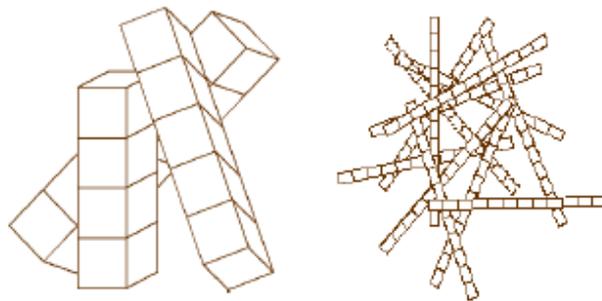


Figura 1. Cera macrocristalina, microcristalina.

2.3 FENÓMENO DE DEPOSICIÓN DE PARAFINAS

Los depósitos orgánicos han sido motivo de preocupación permanente de ingenieros en yacimientos, producción, refinación, transporte y especialistas en asfaltos. El daño producido por estos depósitos a yacimientos, el bloqueo en líneas de flujo, las pérdidas de capacidad en tanques, el bombeo en oleoductos, dificultades operacionales e incremento de costos en equipos de procesamiento y transformación, son algunos de los

problemas que a diario los especialistas han debido superar. La formación de estos depósitos sólidos depende de la velocidad de enfriamiento y de la cantidad de cera que haya en el crudo, entre otros factores.

En 1932, en un trabajo precursor sobre la deposición de parafinas, Riestle [4] escribía:

-Los depósitos de parafinas que se acumulan en líneas consisten en muy pequeños cristales que tienden a aglomerarse y formar partículas granulares del tamaño de granos de sal. La parafina también contiene gomas, resinas, material asfáltico, crudo, arena-limo y en ocasiones agua.

-La solubilidad de las parafinas es mayor en crudos que contienen mayores fracciones livianas y directamente proporcionales a la temperatura.

-La deposición de parafina es más severa con el incremento de la diferencia de temperatura entre el punto de enturbiamiento del crudo y la temperatura de la pared metálica (o de la pared del depósito de parafina).

En general, la formación de cualquier depósito, sea este de naturaleza orgánica o inorgánica debe satisfacer tres condiciones:

TERMODINÁMICA → **CINÉTICA** → **FLUIDODINÁMICA**

La termodinámica define el sentido y equilibrio de las reacciones y la cinética estudia los términos que determinan la velocidad de reacción. Por su parte, la fluidodinámica, después de haberse satisfecho las condiciones termodinámicas y cinéticas, ayuda a describir los sitios preferenciales de flujo en donde se alojarán los depósitos [4].

Similares conductas termodinámicas y cinéticas pueden presentar diferentes condiciones fluidodinámicas, por ejemplo, distintos sistemas de extracción produciendo de un mismo yacimiento y con gradientes térmicos similares pueden presentar depósitos en algunos pozos y no en otros.

Una vez el pozo fluye se establece un gradiente de presión entre el yacimiento y la cabeza de pozo. Es entonces cuando se rompe el equilibrio termodinámico y en razón a la disminución de la presión, la solubilidad de las parafinas disminuye. De esta manera se inicia la cristalización de las parafinas presentes. La cristalización es el comienzo del fenómeno de generación de redes cristalinas o geles por un simultáneo descenso en la temperatura del crudo (expansión adiabática) [10]. Por todo esto al analizar los procesos de cristalización de los diferentes crudos es fundamental tener en cuenta su historial termodinámico desde el yacimiento.

En general la solubilidad de las parafinas en el crudo decrece con el incremento de la fracción pesada y asfaltenos. Los asfaltenos se encuentran como una suspensión coloidal en la cual las resinas rodean a las moléculas de asfaltenos conformando una micela y siendo responsables de la peptización (equilibrio de solubilidad). Por ello cuando en el crudo, el porcentaje de asfaltenos es muy elevado, estos ejercen un papel de depresores y modificadores naturales de los cristales de parafinas, lo cual hace que la deposición se vea frenada; previniendo la cristalización intensiva. Por tanto crudos con alto contenido de parafinas y alto contenido de asfaltenos no presentan problemas de deposición de parafinas [10].

A modo de ejemplo en la Tabla 2 se muestra la composición de un crudo y sus depósitos producidos.

Tabla 2. Composición de un crudo parafínico y sus depósitos.

RANGO	CRUDO	DEPÓSITO
C ₁₀₋	44,6%	0%
iC _{10-C₂₉}	41,2%	29,7%
nC _{10-C₂₉}	13,8%	69,5%
C ₃₀₊	0,4%	0,8%

Durante la cristalización, las estructuras sólidas ordenadas son producidas a partir de una fase desordenada o solución diluida mediante tres procesos conocidos como nucleación, crecimiento y aglomeración los cuales deben ser considerados

separadamente. Cuando la temperatura de la solución líquida disminuye hasta el punto de niebla, la energía de movimiento molecular se incrementa generándose aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación de cadenas adyacentemente alineadas. Las moléculas de parafina continúan adhiriéndose hasta formar cristales ordenados. Estos cristales forman núcleos que alcanzan un tamaño crítico y llegan a ser estables dando inicio la fase de nucleación. Una vez los núcleos son formados y la temperatura es mantenida cercana al punto de nube, moléculas adicionales precipitan sucesivamente sobre los sitios nucleados y llegan a ser parte de las estructuras laminares crecientes. Este mecanismo es llamado proceso de crecimiento [10].

Por tanto, conocer y entender los fenómenos de cristalización de parafinas y su consecuente deposición da como resultado la generación de alternativas de tratamiento que dependan más de condiciones fluido dinámicas (caudales, velocidades de bombeo, sistemas de agitación y homogenización) de esa manera se podría minimizar el uso de técnicas preventivas como el uso de aditivos.

2.3.1. TRATAMIENTOS DE INHIBICIÓN DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS

Una vez conocidos los problemas que la precipitación de ceras conlleva, industrialmente es necesario encontrar soluciones que puedan permitir el aseguramiento de flujo. Una de estas soluciones es el uso de inhibidores que evitan la precipitación de parafinas. Éstos compuestos químicos impiden la formación de ceras al contener aditivos basados en materiales poliméricos que disminuyen la WAT, el punto de vertido y la viscosidad.

Los inhibidores de cera generalmente no modifican el equilibrio termodinámico al emplearse en cantidades muy pequeñas del orden de ppm, sólo en el caso de añadirlos en grandes cantidades podrían llegar a modificar el equilibrio, lo que supondría un posterior problema en su separación.

Ningún inhibidor de cera es eficaz para cualquier crudo. Por lo tanto, la selección de un inhibidor eficiente requiere un proceso de selección para un crudo dado y sus condiciones de extracción.

Muchos de estos inhibidores de ceras incluyen polialquilacrilatos y metacrilatos, polietileno de bajo peso molecular y copolímeros de etilvinilacetato (EVA). Éste último es el más común y al añadir 100 ppm de EVA a un crudo éste reduce su punto de niebla de 30 a 9°C [7].

2.3.2. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS QUE INFLUYEN EN LA DEPOSICIÓN

A) Punto de vertido:

Por otra parte, el punto de vertido de un crudo petrolífero es la mínima temperatura a la que fluye dicho crudo a unas condiciones de ensayo. Su determinación es importante para combustibles diesel y lubricantes, que poseen puntos de congelación más altos que la gasolina. Como consecuencia, este parámetro es importante en países fríos, de hecho, este parámetro, difiere en función de las especificaciones de cada país. Junto con la viscosidad, son dos determinaciones que se utilizan para resolver problemas asociados al transporte de crudos.

El punto de vertido da una idea del contenido de parafinas presente en la muestra y está íntimamente ligado a la estructura molecular de los hidrocarburos.

Los naftenos tienen menor punto de vertido que las parafinas. Es importante conocer dicha temperatura debido a que a igual viscosidad pueden tener distinto comportamiento.

Las bases nafténicas con bajo contenido de parafinas, se espesan más que las parafínicas cuando son enfriadas aún a igual viscosidad, por esta razón el punto de vertido debe ser determinado por el congelamiento de todo el cuerpo del aceite o por la formación de cristales parafínicos.

En contraposición al punto de vertido el gel point es la máxima temperatura a la cual no se observa movimiento alguno en las condiciones de ensayo. Claudy (1986) dio la mejor correlación entre el punto de vertido y la temperatura a la cual precipitaba un cierto porcentaje de cera. Por otra parte Letoffe (1995) en su trabajo mostró que los crudos que contenían un 10% de ceras su punto de vertido se alcanzaba aproximadamente cuando el

2% de las ceras habían precipitado y correlacionó la temperatura correspondiente a la precipitación del 2% frente al punto de vertido [8].

Se puede concluir que 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 2-3 % en peso de la mezcla. Dicho parámetro varía entre 52 y -60°C. Si es elevado indica que el crudo tiene un alto contenido en ceras.

Por otro lado como no se había encontrado aun una correlación entre el gel point y la temperatura a la que cierta cantidad de cera ha precipitado se han hecho diversos estudios que siguen evolucionando. Por tanto el desarrollo de la correlación del gel point y la verificación de la correlación del punto de vertido indica que hay definitivamente una relación entre la cantidad cera precipitada y estos parámetros.

B) WAT Y WDT:

Son dos parámetros clave a la hora de prevenir el fenómeno de deposición de ceras.

La temperatura a la cual se produce la formación del primer cristal estable de parafina se denomina temperatura de aparición de cera (WAT). Es un parámetro clave ya que ninguna cera depositará si la temperatura del crudo es mayor que la WAT. Por debajo de esta temperatura, es posible que se produzcan significativos fenómenos de incremento de la viscosidad, acumulación y gelificación.

La temperatura de desaparición de cera (WDT) es la temperatura en la que desaparece el último cristal de parafina porque se redisuelve en el crudo.

WAT y WDT corresponderían a caminos opuestos, la 1º, a un enfriamiento y la 2º, a un calentamiento pero ambas son diferentes debido a las transformaciones que sufre la estructura cristalina al ser sometida a una rampa de calor, es decir, debido a la influencia de los efectos cinéticos y de formación de cristales durante el enfriamiento. En definitiva el punto de fusión de una parafina es bastante diferente a su temperatura de precipitación.

Aunque la WAT y el punto de vertido son propiedades específicamente termodinámicas, la relación y cantidad de parafina depositada y acumulada son dependientes de un número de factores entre los que se incluye la composición química del crudo, la velocidad de enfriamiento, presión, y contenido de parafina.

En la tabla 3 se pueden observar los puntos de fusión de los hidrocarburos que habitualmente forman parte de los deposito de parafina.

Tabla 3. Parafinas y Punto de Fusión

Nº átomo carbono	Tª fusión (°C)
16	18
17	22
18	28
20	37
22	44
24	51
26	56
28	61
30	66
32	69
34	72
36	77
38	80
40	83
42	86
44	89
49	91
60	99

2.4. MÉTODOS DE OBTENCION DE WAT Y CURVA DE PRECIPITACIÓN

Como ya se ha comentado, el problema de la precipitación de ceras durante la extracción, transporte o almacenamiento en crudos es muy importante y se necesita subsanar, por ello, en el presente proyecto se aplicarán distintos métodos para el cálculo de la WAT y curva de precipitación, que sirve para predecir el potencial de los problemas de precipitación así como su magnitud y, de esta forma, poder prevenir los problemas antes mencionados.

2.4.1. MÉTODOS EXPERIMENTALES

La curva de precipitación se puede obtener mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta curva no es comparable directamente con la obtenida en precipitación fraccionada ya que en la anterior el porcentaje de sólido precipitado es de n-parafina, lo cual no ocurre en precipitación fraccionada, donde hay crudo embebido en las fracciones precipitadas debido a la porosidad de las parafinas. Del termograma obtenido por DSC también se obtiene la WAT.

Es importante mencionar el procedimiento de Burger y col. (1981), para obtener la cantidad total de cristales de parafina presentes en un determinado crudo a -20°C . Este procedimiento surge como una modificación de la técnica estandarizada para determinar la parafina contenida en un crudo conocida como método 46-64 de UOP. Este procedimiento no es adecuado, ya que se produce la disolución de una gran cantidad de ceras, que pueden ser precipitables [11].

Para llevar a cabo el procedimiento de Burger y col. (1981) se pesan aproximadamente 6g de crudo, de forma que constituyan una muestra representativa y homogénea, se disuelven en éter de petróleo, se añade acetona y después se enfría la muestra a -20°C para filtrarla posteriormente mediante un sistema de filtración a vacío. A continuación se lava la torta generada en el filtro con disolvente frío. Después se lavan los cristales de parafina obtenidos en el filtro con tolueno. Finalmente se evapora el tolueno hasta obtener un peso de sólido constante [12].

El método de Burger plantea un problema, que es el desplazamiento de la WAT y WDT por efecto del disolvente. La presencia de disolventes tiene una gran influencia sobre la WAT y hace que tanto ésta como la curva de precipitación no puedan ser correctamente estimadas, además con este método se ha concluido que no se pueden separar ceras de resinas o asfaltenos, lo cual dificulta el proceso. Por este motivo, Coto y col. (2008) han desarrollado un nuevo método para determinar la curva de precipitación experimental a diferentes temperaturas en ausencia de disolventes, lo cual permite un mejor estudio de las ceras que precipitan, debido únicamente a la disminución de la temperatura (precipitación fraccionada), sin estar influido por la presencia de disolvente

[13]. Este método es el realizado experimentalmente en el presente proyecto para obtener la WAT y la curva de precipitación (cantidad de parafina precipitable) que posteriormente hay que analizar para saber la cantidad de crudo embebido que contiene, ya que éste queda retenido por las parafinas al precipitar. Este fundamento de este método (precipitación fraccionada) se desarrollará en el apartado de metodología del presente proyecto.

Existe otra posibilidad de poder calcular la cantidad de sólido precipitado. En un trabajo desarrollado en el Riso National Laboratory de Dinamarca se empleó el método de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para determinar la cantidad de fase sólida a diferentes temperaturas en 17 crudos de distinto origen. Los protones presentes en los crudos son excitados por la radiación obteniendo dos señales. La primera señal es proporcional al número de protones en las fases sólida y líquida, y la última señal es proporcional al número de protones en la fase líquida [14]. Se ha demostrado que este método es capaz de determinar la dependencia de la cantidad de sólido contenido en un crudo con la temperatura de una manera fiable.

2.4.2. MODELOS TERMODINÁMICOS

En cuanto a estudios teóricos se encuentran los modelos termodinámicos y cinéticos (menos estudiados) para la precipitación y deposición de parafinas. Estos modelos son capaces de predecir la cantidad de parafina que precipita y la WAT.

El problema de estos tipos de estudios es que muchos de ellos están basados en correlaciones empíricas que fueron desarrolladas en conjunto con métodos específicos de caracterización de crudos, por lo que los resultados difieren según el modelo. Estos modelos se basan en el equilibrio líquido-sólidos y necesitan datos experimentales de crudos para ser validados, pero estos son muy escasos. Es necesario en el uso de modelos obtener siempre la composición de los crudos, es decir, en este caso la función de distribución de parafinas, para obtener así una predicción fiable.

Actualmente existen dos modelos principales que describen el proceso de precipitación de parafinas: el modelo multisólido desarrollado por Lira-Galeana y col.

(1996) en el que se describe la cera como un sólido multifásico [19] y el modelo desarrollado por Coutinho (1996) [20].

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización química de los crudos tiene como propósito determinar los componentes que potencian la precipitación de parafinas, por ejemplo, la WAT estará influenciada por la cantidad y composición de parafinas precipitables que tenga el crudo, es decir, la solubilidad de los n-alcenos depende del contenido en parafinas y su distribución, entre otros.

Hay que tener en cuenta que para conocer la composición de estas parafinas se puede determinar su distribución por DSC o por cromatografía de gas, también se puede caracterizar utilizando la curva TBP (TRUE BOILING POINT) y utilizando correlaciones. [22].

Normalmente lo que se hace es caracterizar los crudos conforme a los distintos grupos de componentes que contiene, bien, de acuerdo a su estructura química (parafinas, naftenos y aromáticos), este es el análisis PNA, o bien, separando componentes del crudo según su polaridad (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), este es el análisis SARA [13].

2.5.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica proporciona información sobre el sólido que cristaliza, temperatura de transición vítrea, la WAT, la WDT, la entalpía de disolución y precipitación y la cantidad de parafina precipitada en función de la temperatura. Presenta la ventaja de obtener una respuesta rápida y sencilla que hace apropiado el desarrollo de un ensayo rutinario. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600°C. Por esta razón, esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

Esta técnica mide la diferencia de temperatura entre una muestra a tratar con respecto a una muestra de referencia y refleja la potencia calefactora o de enfriamiento requerida para que ambas temperaturas se igualen. De esta forma se obtiene un termograma, que es una gráfica donde se representa el flujo de calor frente a la temperatura. Se observan diferentes picos en el termograma, serán positivos si se trata de un proceso exotérmico y negativos, cuando es endotérmico [15].

El flujo de calor se calcula a partir de la diferencia de temperatura entre los dos crisoles. Cuando se comienza a calentar la muestra, se registra la diferencia de producción de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura. La pendiente de la curva obtenida en el termograma proporciona la capacidad calorífica de la muestra.

Cuando en la muestra se produce una cristalización se libera calor debido al cambio de fase y como consecuencia el horno tiene que aportar menos flujo de calor para que la muestra y la referencia se encuentren a la misma temperatura. Esta caída del flujo de calor se refleja en una depresión en la curva de flujo de calor del termograma, es decir, las transiciones de fases se manifiestan con un cambio de pendiente, a partir del cual se puede obtener la WAT.

El DSC puede operar de manera isoterma, en este caso se mide el flujo de calor con el tiempo, manteniendo la temperatura constante, pero también puede trabajar en modo dinámico, de esta forma se mide el flujo de calor cuando la muestra es sometida a un programa de temperaturas.

En el presente proyecto se utiliza la técnica de calorimetría diferencial de barrido para determinar la WAT, distribución de n-parafinas, porcentaje de crudo ocluido y obtener la curva de precipitación del crudo y de sus diferentes fracciones teniendo en cuenta que con esta técnica la cantidad de sólido precipitado sólo hace referencia a n-parafinas.

2.5.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN ^1H)

De manera general RMN puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de H-1, C-13, F-19 y P-31. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir, poseen espín, igual que los electrones. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa, mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β (beta).

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, dentro del intervalo de la radiofrecuencia, los núcleos en el estado de espín alfa son promovidos al estado de espín β . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín alfa y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. [16]

Pero en realidad los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado.

En RMN ^1H la magnitud del apantallamiento depende de la densidad electrónica alrededor del núcleo de hidrógeno y por lo general, los efectos de apantallamiento de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra [16].

Con los espectros de RMN ^1H , se puede integrar y suministrar esta información en forma de escalones. La altura de cada escalón es proporcional al área del pico registrado durante ese salto. Las alturas de los saltos corresponden al número relativo de protones de cada clase. Por ello, con esta técnica se puede conocer la proporción relativa de cada clase de protón.

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada por diversos autores para determinar la caracterización molecular de diferentes ceras presentes en crudos de petróleo o para determinar el grado de ramificación de las parafinas obtenidas mediante precipitación fraccionada y para cuantificar el crudo ocluido en las mismas.

En el presente proyecto, se empleó RMN ^1H para determinar la relación CH_2/CH_3 de la fracción precipitada y por tanto el grado de ramificación de la cadena hidrocarbonada, ya que está muy relacionado con la WAT y WDT. También se empleó para la obtención del crudo embebido.

2.5.3. MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

El examen microscópico de los cristales se realiza con el microscopio de polarización. Este instrumento constituye la manera más directa de obtener información sobre una muestra y es capaz de estudiar estructuras de tamaño del orden de los micrómetros en función de su resolución.

Por un lado, la luz natural vibra en cualquier momento en todas las direcciones del espacio, posee infinitas direcciones de vibración. Estas direcciones se pueden representar vibrando dentro de un plano perpendicular a la dirección de propagación.

Por otro lado, la luz polarizada vibra en una sola dirección para cada momento y la dirección de vibración es única y constante con el tiempo. Para obtener este tipo de luz se utilizan polarizadores (ver figura 2), que son materiales que por su composición química hacen que la luz que pasa a través de ellos lo haga en una sola dirección, llamada dirección preferencial. Los microscopios de luz polarizada se basan en esta propiedad.

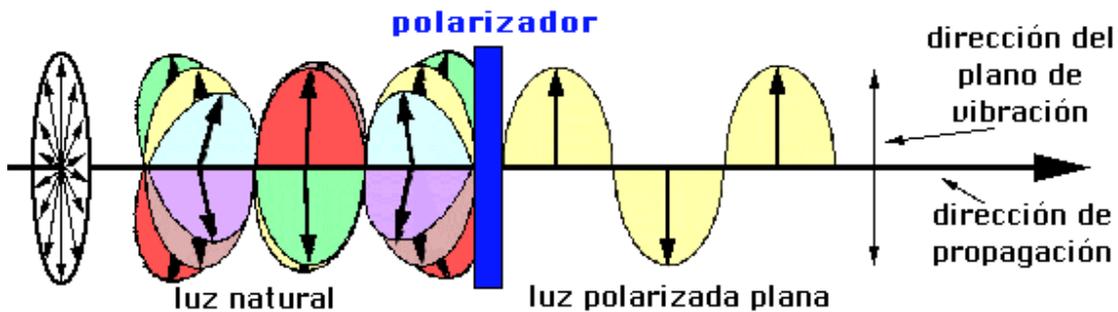


Figura 2. Mecanismo de la acción del polarizador

La microscopía de luz polarizada es de gran utilidad para diferenciar muestras isotrópicas de muestras anisotrópicas. Los cuerpos anisotrópicos, que son los sistemas ordenados (cristalinos), exceptuando los que cristalizan en el sistema regular (que son isótropos a la luz polarizada), presentan el fenómeno de la birrefringencia o doble refracción: un rayo de luz incidente se divide en otros dos que están polarizados perpendicularmente entre sí [23].

El fenómeno de la doble refracción es responsable de la imagen de las estructuras cristalinas en el microscopio polarizante, que se observa al cruzar los polarizadores, es decir, los ejes del polarizador y analizador están cruzados en 90° , de modo que las figuras de interferencia aparecen en el fondo en negro [24].

Es una técnica, por tanto, que puede aplicarse a la observación de los productos parafínicos precipitados y poder comprobar su tamaño y forma de cristalización, así como obtener su WAT. Por ello, en el presente proyecto se puso a punto un procedimiento para trabajar con un microscopio modelo Eclipse 80i Nikon, de tal forma que su uso ha servido como un método de caracterización.

En general la termomicroscopía es muy utilizada para correlacionar los cambios estructurales o morfológicos con efectos térmicos. En bibliografía se han encontrado algunas aplicaciones con microscopios que usan luz polarizada para observar el comportamiento anisotrópico de muestras. En estos casos la muestra se ve negra y según se va bajando la temperatura y se alcanza la WAT aparecen pequeñas regiones dentro de la muestra que parecen en blanco o en color [24].

Estos microscopios suelen contar con un equipo de vídeo que reproduce la imagen real y, por tanto, la aparición de los cristales para posteriormente poder analizarlos. En este tipo de técnica la aparición del cristal no es fácil de obtener, para ello hay que hacer un seguimiento en la variación de la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra.

También se ha utilizado en anteriores estudios para ver el efecto de la temperatura en el tamaño y número de cristales que aparecen. En este ámbito se ha demostrado que el tamaño y número de cristales que aparecen van aumentando desde el inicio de la precipitación, durante el enfriamiento.

En algunos artículos de bibliografía se sugiere la posibilidad de usar conjuntamente la técnica DSC y termomicroscopia, de tal modo que se dé un mejor entendimiento de la determinación de la WAT **[17]**.

Según Letoffé **[18]** se muestra que las parafinas puras observadas mediante microscopía en el interior de la matriz de un crudo de petróleo generan cristales de tamaño siempre pequeño (1-3 μm) independientemente de la velocidad de precipitación, sin embargo, el tamaño depende de lo larga que sea la cadena parafínica precipitada.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

La precipitación de ceras del crudo de petróleo a bajas temperaturas puede causar diferentes problemas durante la producción, transporte o almacenamiento. Tales problemas son bien conocidos y se están investigando procesos para anticiparse a esa deposición. Los objetivos del presente proyecto están encaminados a evitar este tipo de problemas, se pretende estudiar técnicas preventivas y para ello tres aspectos se han analizado.

1) Curva de precipitación

Aunque muchos autores han desarrollado modelos termodinámicos que describen satisfactoriamente la precipitación de ceras, dichos modelos están basados en el equilibrio sólido-liquido de mezclas sintéticas. Los estudios con crudos son escasos y apenas existen datos experimentales, por este motivo en este proyecto se llevarán a cabo dos procesos experimentales para obtener la curva de precipitación de dos crudos de diferente naturaleza según sus K_{UOP} , parafínico y nafténico

- El primero que se utilizará será la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que es una técnica que permite dar una respuesta rápida y sencilla que hace apropiado el desarrollo de un ensayo rutinario.
- Para verificar los resultados obtenidos mediante DSC, se llevará a cabo un proceso experimental desarrollado previamente en el grupo de Ingeniería Química y Ambiental (precipitación fraccionada), y así se realizará un estudio de reproducibilidad con los datos de ambos crudos estudiados, para ver la fiabilidad de este método.
- La curva obtenida mediante DSC será comparada con la obtenida por precipitación fraccionada tras haber sido corregida mediante el uso de dos técnicas, DSC y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

2) WAT del crudo

- Se pretende en este proyecto medir la WAT de los dos crudos utilizados con distintas técnicas, con el objetivo de poder compararlas. Para ello se obtendrá la WAT experimentalmente a través de la extrapolación de la curva de precipitación obtenida en precipitación fraccionada. También se obtendrá este parámetro con differential scanning calorimetry (DSC) y microscopía, ambos resultados serán comparados.
- Se pondrá a punto un método basado en microscopía para la posterior caracterización tanto de las fracciones precipitadas como de los crudos, obteniendo la WAT de cada muestra y comparándola con la obtenida mediante DSC.

3) Caracterización de las muestras

También es objetivo de este proyecto llevar a cabo una caracterización de las muestras, es decir, de las fracciones precipitadas para obtener más información acerca de las parafinas.

- Se cuantificará el crudo absorbido en la estructura parafínica, descrito a través de la porosidad, mediante DSC y RMN.
- Se estimará la relación CH_2/CH_3 para ver la linealidad de las parafinas a través de RMN, estudiando la variación de parámetros como el índice de ramificación en las fracciones precipitadas a diferentes temperaturas.

METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS Y CRUDOS EMPLEADOS

En la siguiente tabla 4 se recogen los reactivos empleados durante la experimentación así como sus características:

Tabla 4. Reactivos y Materiales.

Compuesto	Pureza	Marca comercial	Función
Acetona	99,8%	Scharlau	Disolvente
Acetona	99,5%	Scharlau	Disolvente limpieza
Diclorometano	99.9%	Scharlau	Disolvente
Cloroformo deuterado	99,8%	Scharlau	Disolvente RMN H
Tolueno	99,5%	Scharlau	Disolvente limpieza
Nitrógeno	-	Air Liquide	Presión
n-C14	99,5	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C15	99,8	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C18	99,8	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C22	99	Supelco	Calibrado Microscopio
n-C25	99,5	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C30	99,5	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C34	99,5	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C35	99,5	Fluka	Calibrado Microscopio
n-C38	98	Fluka	Calibrado Microscopio

Los crudos petrolíferos utilizados en este estudio fueron suministrados por Repsol. Sus características se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5. Características de los crudos utilizados.

CRUDO	1	2	3
ORIGEN	Norte de África	Sudamérica	Mar del Norte
Naturaleza	Parafínico	Nafténico	Nafténico
K_{UOP}	12,54	11,85	11,76
%Ligeros	38,64	20,94	9,34
Contenido parafinas Fracción -20°C	10,84%	10,44%	13,01%
Punto de vertido(°C)	-38	-24	0

4.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se ha determinado la curva de precipitación de los crudos y sus correspondientes WAT, al mismo tiempo que se han caracterizado todas las fracciones obtenidas en precipitación fraccionada. El equipo utilizado ha sido el modelo DSC822e del grupo Mettler Toledo Star System.

Esta técnica, como ya se ha explicado en la introducción de este trabajo, se basa en la comparación del cambio entálpico o flujo de calor experimentado por la muestra a tratar y una de referencia. El calor transferido es registrado. Las muestras se pesan (10-20 mg) y se introducen en crisoles de aluminio. Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, se proyecte fuera de la cápsula.

Tanto el crisol muestra como el de referencia tienen sistemas de calefacción diferentes.

Consta de dos bucles de control:

1- controla que la temperatura media de la muestra y de la referencia aumenten a una velocidad constante

2- compensa los cambios de temperatura debido a cambios de fase que puedan ocasionarse en la muestra aportando o retirando calor.

La rampa de temperaturas utilizada en el equipo es:

- 1º) Aumentar la temperatura de 25 a 80° C con una rampa de 3° C/min.
- 2º) Mantener la temperatura de 80° C durante 2 min.
- 3º) Disminuir la temperatura de 80 a -120° C con una rampa de -3° C/min.
- 4º) Aumentar la temperatura de -120 a 80° C con una rampa de 3° C/min.

El resultado es un termograma que representa la diferencia de calor suministrado frente al tiempo o temperatura.

En el termograma se pueden apreciar los cambios de fases a través de los saltos bruscos de pendientes. La temperatura de inicio de cristalización (WAT) se determina como el inicio del pico exotérmico correspondiente a la transición líquida-sólida (curva de enfriamiento). Se podría obtener también la temperatura a la que toda la parafina ha sido fundida, conocida como la WDT. Para ello se mira el final del pico de la endoterma formada en la curva del DSC durante la calefacción. En este caso sólo habrá que fijarse en la curva de enfriamiento porque sólo se estudiará la WAT, puesto que teóricamente reproduce mejor el comportamiento del crudo en el interior de la tubería.

En la figura 5 se muestra un termograma a modo de ejemplo.

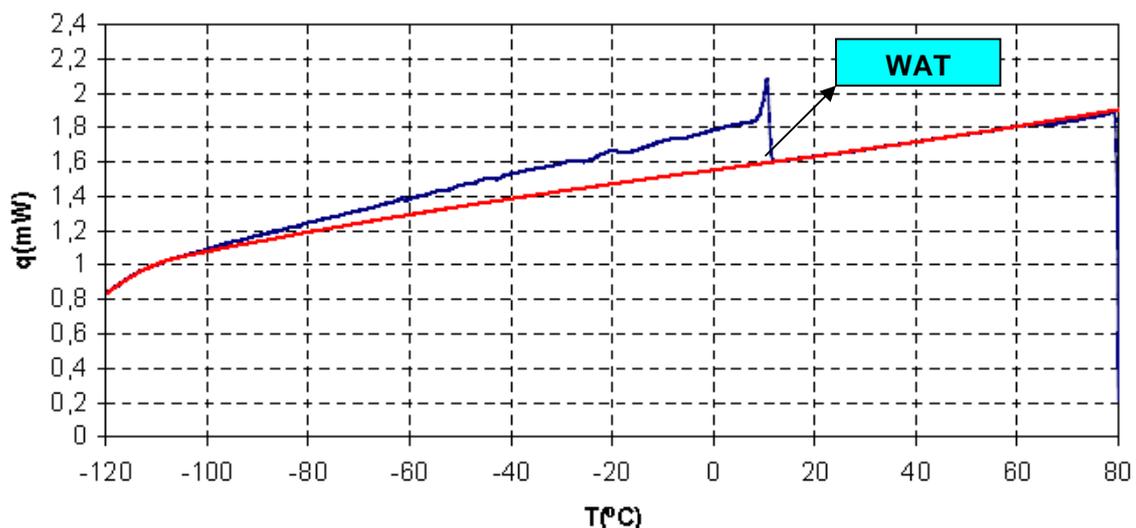


Figura 3. termograma de enfriamiento

También se puede obtener la curva de precipitación, la distribución de átomos de carbono y crudo ocluido, para lo cual es necesario llevar a cabo la integración del

termograma que se realiza mediante un programa informático desarrollado en proyectos anteriores [21].

El incremento de masa producido entre una temperatura y otra se obtiene considerando la energía desprendida entre ambas temperaturas y la entalpía de fusión de las parafinas puras y a partir de aquí se puede obtener la curva de precipitación.

Para realizar la integración es importante llevar a cabo un criterio para trazar la línea base ya que las cantidades de parafinas precipitadas son muy bajas, por lo que la relación señal/ruido será muy pequeña y esto implicará una alta sensibilidad. El trazado de la línea base es uno de los parámetros más críticos que se necesitan en esta técnica y no es fácil de establecer. Además la integración del termograma usa propiedades de n-parafinas como referencia.

4.3. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

La precipitación fraccionada por efecto de la temperatura permite determinar experimentalmente la curva de precipitación de crudos de petróleo. Una vez obtenida dicha curva puede ser comparada con los resultados proporcionados por otras técnicas como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

4.3.1. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación para llevar a cabo el procedimiento de precipitación fraccionada consta de un sistema de filtración conectado a una bala de nitrógeno que permite la filtración a presión. También permite trabajar en atmósfera inerte para evitar la condensación del vapor de agua del ambiente cuando se alcanzan temperaturas cercanas o inferiores a 0°C. El sistema de filtración consta de una placa de filtración de 90-150 μm de tamaño de poro sobre la que se coloca un filtro de microfibras de cristal Whatman 934-AH con 1,5 μm de diámetro de poro).

Conectado a la placa filtrante está un criostato (Julabo FP40) que permite mantener tanto el crudo como el sistema de filtración a la temperatura requerida en cada

experimento. El criostato utiliza un líquido refrigerante que es una mezcla de etilenglicol y agua al 50% en peso.

A continuación se muestra una fotografía de la instalación experimental utilizada en el estudio:



Figura 4. Instalación experimental de precipitación fraccionada.

La precipitación fraccionada conlleva la evaporación de disolventes utilizados durante el proceso de lavado y esto se lleva a cabo en un rotavapor Buchi R-210.

Por último, para asegurar la evaporación del disolvente para la obtención de las parafinas se realiza en una estufa PSelecta.

4.3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se lleva a cabo un procedimiento experimental en ausencia de disolventes y disminuyendo la temperatura como proponen Coto y col. (2008), así se podrá determinar la cantidad de parafina que precipita a diferentes temperaturas.

Lo primero que se hace es tomar muestra del crudo que se va a estudiar y para ello la muestra debe estar en condiciones adecuadas tanto de temperatura como en cuanto a homogenización, evitando que no haya nada precipitado cuando se toma la

muestra. Lo que se hace es agitar de forma pendular el recipiente donde se encuentra el crudo, previamente calentado en la estufa durante dos horas a una temperatura superior a las WAT del crudo.

Después se pesan aproximadamente 50 gramos del crudo en un erlenmeyer y se mete en el criostato a la temperatura requerida para comenzar la precipitación (suele ser 5°C por encima de la WAT). El crudo se mantiene a la temperatura fijada al menos 12 horas para permitir que alcance un equilibrio químico.

Después comienza la filtración con el fin de poder separar las parafinas precipitadas a cada temperatura y así construir una curva de precipitación. Se abre el sistema de filtración, puesto que se mantendrá cerrado mientras no esté en uso para que no haya problemas de disipación de calor. Se saca la muestra del criostato y se vierte el contenido del erlenmeyer en el sistema de filtración, todo ello lo más rápido posible para evitar pérdidas de calor y modificaciones en la temperatura. Se cierra el sistema de filtración ayudándose de pinzas y se enciende la bala de nitrógeno que ayudará a llevar una filtración más eficaz.

Se recoge el filtrado (1) y se saca la torta, que habrá que lavar posteriormente con acetona en un embudo Büchner, aplicando vacío con el fin de eliminar el crudo que haya podido quedar en la torta. Las parafinas son insolubles en acetona con lo cual seguirán en la torta. Los compuestos que han sido solubles en la acetona (aromáticos) se devolverán a la fracción del filtrado (1). Para ello hay que llevar el erlenmeyer de acetona más aromáticos (2) a un rotavapor donde, a 70-80°C, destilará la acetona. Para asegurar la completa evaporación de la acetona se mete el erlenmeyer (2) en la estufa durante 15 min a 50°C.

Por otro lado el sistema de filtración posee una placa sobre la que se ubica la torta para filtrar, esta placa queda impregnada de crudo cada vez que se filtra, por lo que después de sacar la torta habrá que lavar esa placa con diclorometano, ya que tanto parafinas como aromáticos son solubles en su seno y es capaz de limpiar la placa hasta dejarla de nuevo blanca. Se recoge el erlenmeyer que lleva diclorometano más crudo (3). Posteriormente hay que evaporar el disolvente para poder recuperar el crudo libre, así

que se lleva de nuevo al rotavapor a 65-70°C y posteriormente a la estufa durante 15 min a 50°C. El contenido de los erlenmeyer (2) y (3) libres de disolventes se unen al del erlenmeyer (1) y el producto resultante se mete en el criostato a la siguiente temperatura a la que haya que precipitar al día siguiente. Mientras, hay que recoger las parafinas que han precipitado y que están en la torta previamente lavada con acetona. De nuevo se utiliza el embudo Büchner pero esta vez lavando con diclorometano, ya que la parafinas son solubles en este disolvente. Por último el diclorometano más las parafinas recogidas en este paso se almacenan en viales (3 o 4 viales dependiendo de la cantidad de disolvente utilizado).

Finalmente se meten todos los viales en la estufa a 50°C, durante un día, con el fin de evaporar el diclorometano. Una vez evaporado el disolvente, se pesan las muestras y se cuantifica el sólido precipitado a cada temperatura.

En la figura 5 se muestra un esquema del procedimiento experimental

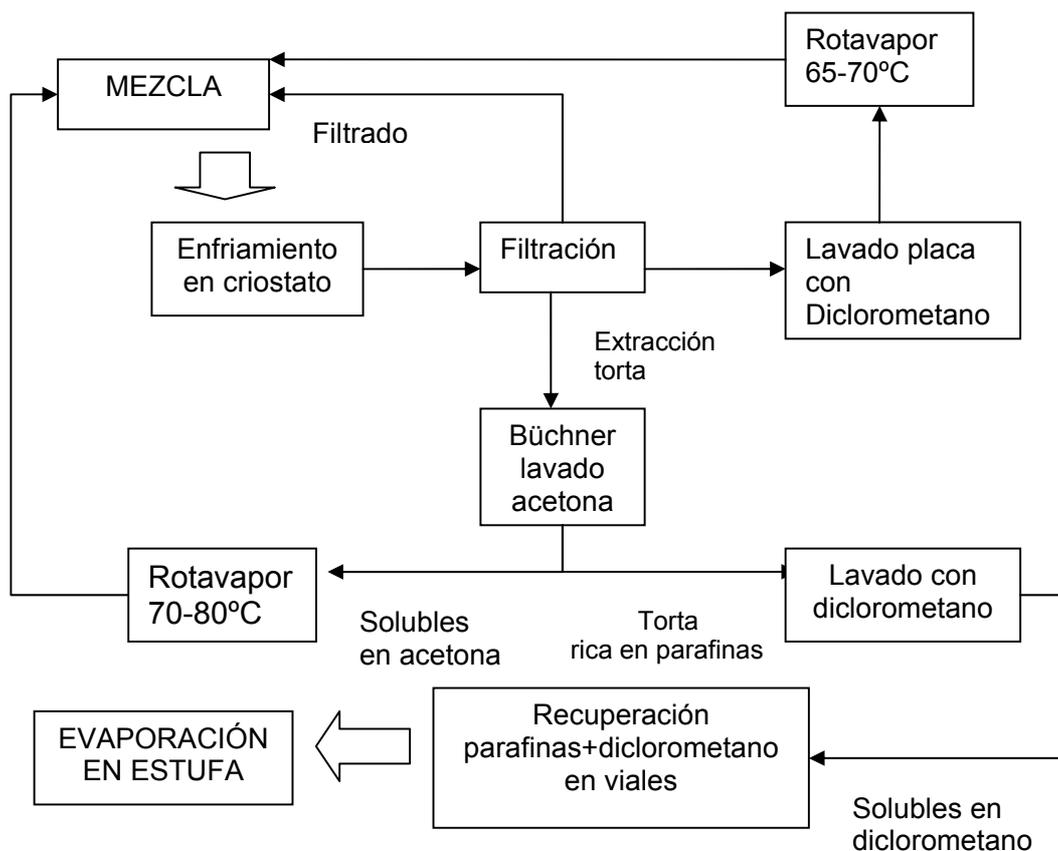


Figura 5. Esquema del procedimiento experimental de precipitación fraccionada.

Hay que tener en cuenta que el enfriamiento está limitado por la cantidad de sólido precipitado a cada temperatura, ya que si es superior al 2-3% genera problemas de obstrucción en el filtro. Además no se puede bajar la temperatura más allá del punto de vertido, ya que en ese momento el crudo deja de fluir y ya no es posible la filtración del mismo.

4.4 ANÁLISIS MEDIANTE RMN

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear

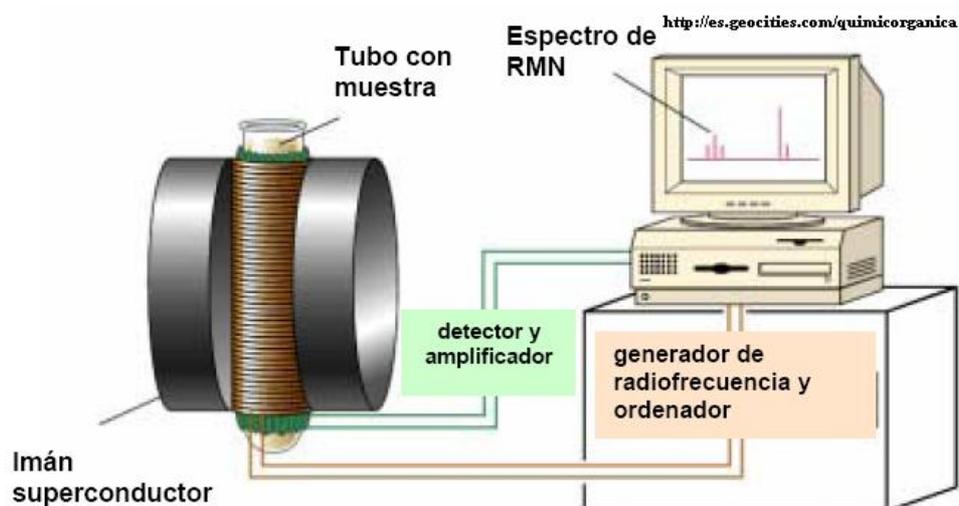


Figura 6. esquema de la instalación de RMN

Como se observa, el espectrómetro de RMN consta de cuatro partes:

1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
4. Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Varian Mercury Plus 400 NMR con una frecuencia de 400 MHz, y una sonda de 5 mm. Para la preparación de las muestras se toma una pequeña cantidad de la fracción precipitada, aproximadamente 20 mg y se disuelve en cloroformo deuterado en tubos de vidrio 5 mm de diámetro. El número de barridos para cada análisis es 64, con pulsos de 30° y 1 segundo entre los diferentes barridos.

Se sitúan las muestras dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias, los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia.

El aparato es capaz de medir el área bajo curva del espectro de RMN H1 obtenido, y por integración de las áreas de los picos del espectro se obtienen los porcentajes de los distintos tipos de protones: H_{ar} (protones en anillos aromáticos), H_{α} (protones junto a grupos funcionales), H_{β} (protones del grupo metileno) y H_{γ} (protones del grupo metilo). Para ello se han considerado 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). Con esta información se puede obtener el contenido del crudo embebido y el grado de ramificación de las cadenas hidrocarbonadas.

4.5. MICROSCOPIA ÓPTICA

Dentro de este apartado el objetivo fue la puesta a punto de un microscopio de forma que esta técnica pueda servir para caracterizar fracciones y crudos y así poder determinar tanto la WAT como la WDT de crudos y fracciones midiendo la temperatura a la que la aparición de un cristal puede ser visto con un microscopía a través del paso de luz polarizada. Esto permite analizar la evolución de un crudo o una fracción precipitada como función de la temperatura.

Algunas de las características que diferencian al microscopio polarizante del microscopio ordinario son:

- Pletina giratoria.
- Una lente auxiliar, ubicada en la parte superior del condensador, que permite obtener un haz de luz convergente. Esta lente puede ser girada hacia adentro o hacia afuera del sistema óptico.
- Un polarizador ubicado debajo de la pletina, que transmite luz polarizada N-S.
- Un analizador, que se encuentra en el tubo del microscopio, por encima de la platina que transmite sólo la luz que vibra E-O. El analizador transmite la luz cuyo plano de vibración es perpendicular al que atraviesa el polarizador. El material que se usa para ello es un cristal de cuarzo y un cristal de Nicol dejando pasar únicamente la luz que vibra en un único plano (luz polarizada).
- Láminas auxiliares, tales como yeso, mica y la cuña de cuarzo, que se utilizan para determinar el signo óptico.

En el presente proyecto se ha utilizado un microscopio modelo Eclipse 80i Nikon conectado a un ordenador y que dispone de un software denominado Nins-Elements, a través del cual se puede ver la imagen que capta el microscopio en la pantalla del ordenador y desde ahí acceder a las distintas opciones que permite el software, como puede ser cambiar el color de fondo, intensidad de luz, el tiempo de exposición y así poder ajustar la imagen de tal forma que se vea con total claridad. El software tiene varias opciones, entre ellas, poder capturar imágenes, además de permitir al usuario grabar lo que se está viendo en el microscopio.

También se usa otro programa, Linksys, que permite al usuario establecer una rampa de temperatura a la velocidad de enfriamiento o calentamiento deseada, así como dejar fija una temperatura el tiempo que se necesite. Esto juega un papel muy importante, ya que es necesario para poder estudiar la aparición y desaparición de las parafinas, así como la temperatura a la que esto ocurre.

La base para la puesta a punto es el uso de la luz polarizada. Para ello se utilizan dos filtros o polarizadores cruzados 90° , uno arriba, que es el analizador y otro abajo, que es el polarizador, así se evita que la luz se mueva en distintas direcciones y que sólo lo haga en la que los filtros le permiten, como se explicó en la introducción teórica.

En este tipo de técnica la aparición del cristal no es fácil de determinar, para ello hay que hacer un seguimiento en la variación de la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra y es muy importante estar continuamente enfocando de manera correcta y siguiendo a través de los binoculares toda la superficie de la muestra para encontrar el punto donde comienza a cristalizar.

Lo primero que se hace para poner a punto el método, es una calibración con nueve parafinas puras distintas, calentando y enfriando dos veces para obtener tanto dos WAT, como dos WDT a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Es la segunda WAT la que se acepta, ya que tras el segundo calentamiento se asegura el borrado de la historia térmica. Con las WAT obtenidas de las nueve parafinas puras y con sus temperaturas de fusión teóricas se hace una recta de calibrado, que servirá para corregir las WAT que se obtengan para los crudos. Tras sucesivas repeticiones y pruebas que confirman que el método reproduce datos fiables para parafinas puras, se prosigue con los dos crudos tratados en el presente proyecto, así como las fracciones precipitadas de cada uno de ellos, con el fin de determinar la WAT y estudiar qué ocurre si la naturaleza del crudo es diferente.

La toma de muestra es algo muy relevante en esta parte. Antes de la toma de muestra del crudo y sus fracciones, éstas deben de estar en la estufa a una temperatura de $10-20^\circ\text{C}$ por encima de la WAT que ha sido determinada por DSC, así se asegurará hayan redisueltos.

Antes de poner la muestra en el porta, éste debe estar media hora programado en el microscopio a la misma temperatura a la que se puso la muestra en la estufa, después de esto ya se puede poner la muestra y hacer dos rampas de calentamiento y enfriamiento, de nuevo para borrar la historia térmica. El valor que se tiene en cuenta es la WAT del segundo enfriamiento únicamente, por las razones previamente expuestas.

Para preparar la muestra se toma una mínima cantidad de muestra directamente del vial que la contiene, poniéndola sobre el porta y tapándola con un cubre, después se deposita entre los dos polarizadores cruzados.

Las rampas utilizadas son del siguiente tipo:

- Calentamiento por encima de la WDT 1, normalmente hasta 60°C en crudos, 70-80°C en parafinas puras.

- Enfriamiento por debajo de la WAT 1 hasta que han cristalizado todas las parafinas.

- Vuelta a calentar por encima de la WDT 2, hasta 60-70°C

- Vuelta a enfriar por debajo de la WAT 2 hasta que han cristalizado todas las parafinas, normalmente hasta 0-10°C.

Es importante en este método tener cuidado de no subir mucho la temperatura del porta con la muestra, ya que cabe la posibilidad de que se desprendan volátiles, que tras el enfriamiento condensen y den lugar a determinaciones erróneas.

RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1. CURVAS DE PRECIPITACIÓN Y WAT

Este estudio se ha aplicado a dos crudos que, según su K_{UOP} , presentan una naturaleza diferente.

5.1.1 DETERMINACIÓN POR DSC

Como ya se ha comentado en la introducción teórica del presente proyecto, se pueden obtener curvas de precipitación de crudos a través del método precipitación fraccionada y DSC, este último es un método más rápido y se pretende verificar a través de su comparación con la curva de precipitación obtenida mediante precipitación fraccionada.

A continuación se muestran las curvas de precipitación fraccionada por DSC para los dos crudos estudiados:

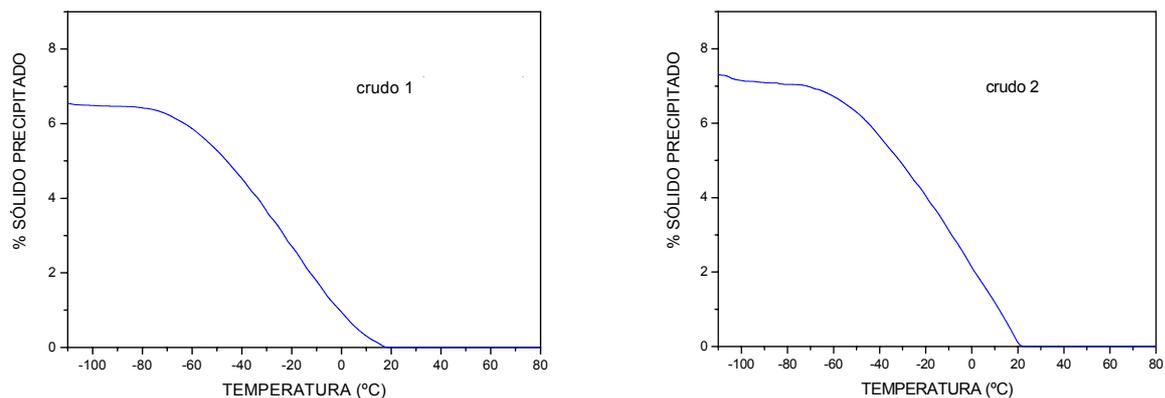


Figura 7 y 8. Curvas de precipitación para crudo 1 y 2.

Se puede observar en los dos crudos que al disminuir la temperatura, la cantidad de sólido acumulado va aumentando progresivamente, como era de esperar, ya que con el descenso de la temperatura la solubilidad de las parafinas disminuye.

En primer lugar se puede ver que el porcentaje de parafina total que precipita, es el 6,5% para el crudo 1 y el 7,3% para el crudo 2. Son valores muy parecidos, como era de esperar las curvas son prácticamente idénticas, lo cual esta acorde con los valores de las K_{UOP} .

En segundo lugar se puede apreciar que estos porcentajes son distintos a los que han sido proporcionados de la fracción precipitada a -20°C , como se puede ver en la tabla 5 de la metodología. Esto es así por dos razones, la primera, la presencia de crudo embebido y la segunda se está hablando de porcentajes precipitados a distintas temperaturas, por ello, para compararlo correctamente hay que obtener los porcentajes de la fracción -20 corregidos por DSC y fijarse en las curvas de precipitación por DSC a -20°C . El crudo 1 corregido tiene un porcentaje de parafina precipitable de 3,97 y el crudo 2, un porcentaje de 3,57 muy similar al que se obtiene con la curva de precipitación por DSC a -20°C , como se pude observar en la figuras 7 y 8.

En tercer lugar cabe mencionar que aunque se ha estipulado que para determinar la cantidad total de parafina precipitable se toma la fracción a -20°C , ya que se supone que bajando más la temperatura no precipita más, mediante esta técnica se comprueba que bajando la temperatura más, se obtiene mayor cantidad de sólido.

Como ya se mencionó en la introducción teórica, la WAT es uno de los parámetros más importantes que hay que determinar para poder prevenir y solucionar los problemas relacionados con la deposición de parafinas. Este parámetro se obtuvo también mediante DSC, se puede ver el valor de la WAT en las figuras 7 y 8, ya que corresponde con el punto de corte de la curva de precipitación con el eje que representa la temperatura.

A continuación se incluye la tabla 6 con las WAT obtenidas en la integración de los termogramas obtenidos por DSC para cada crudo. Estos termogramas se presentan en la sección de anexos I del presente proyecto.

Tabla 6. Presentación de las WAT obtenidas por DSC para el crudo 1 y 2

	WAT DSC (°C)
Crudo 1	19,15
Crudo 2	22,68

En general los crudos nafténicos y parafínicos de naturaleza y cantidad de parafina precipitable muy distinta, suelen tener también WAT muy distintas.

En este caso las WAT de cada crudo son muy similares, lo cual da una idea de similitud en las parafinas que contiene, como era de esperar.

Es muy importante mantener las muestras de crudos bien cerradas y no someterlas a grandes rampas de temperatura, pues una pérdida de ligeros supone una concentración del crudo, acelera el proceso de cristalización, modificando los procesos de nucleación, crecimiento y aglomeración y conlleva un desplazamiento de la WAT hacia valores superiores.

Por último dentro de este apartado también se determinó a partir de la integración de los termogramas, la distribución de los átomos de carbono que presentan los crudos y las fracciones, así se permite conocer la longitud de las cadenas.

En la figura 9 se muestran las distribuciones de átomos de carbono para los dos crudos.

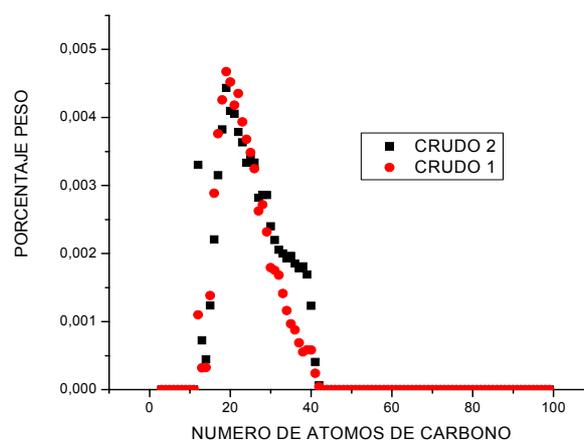


Figura 9. Distribución de átomos de carbono en crudos 1 y 2

Hay que tener en cuenta que son las parafinas desde C20 en adelante las que presentan mayor interés, puesto que son las que se consideran con una longitud de cadena que corresponde con un peso suficientemente grande como para precipitar.

En los dos crudos el rango de cadena oscila entre C11-C42 y el máximo de las distribuciones están en C20, es decir, que la mayoría de las parafinas que precipitan en ambos crudos son de ese tamaño y además se encuentran en la misma cantidad. Las distribuciones son casi idénticas y es lógico que esto sea así, pues ya se ha podido observar la similitud entre las WAT de ambos crudos. Si los crudos tuvieran grandes diferencias en sus distribuciones, tendría mayor WAT aquel que tuviera parafinas de mayor longitud.

5.1.2. DETERMINACIÓN MEDIANTE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

A través del método de precipitación fraccionada, mencionado en el apartado de metodología, se han obtenido las curvas de precipitación de los dos crudos estudiados. Estas curvas muestran la cantidad de sólido precipitable a cada temperatura. El análisis se ha repetido 3 veces cada uno con el objetivo de poder estudiar la reproducibilidad del método.

A continuación se muestran las figuras 10 y 11 donde se pueden ver las curvas de precipitación de cada crudo:

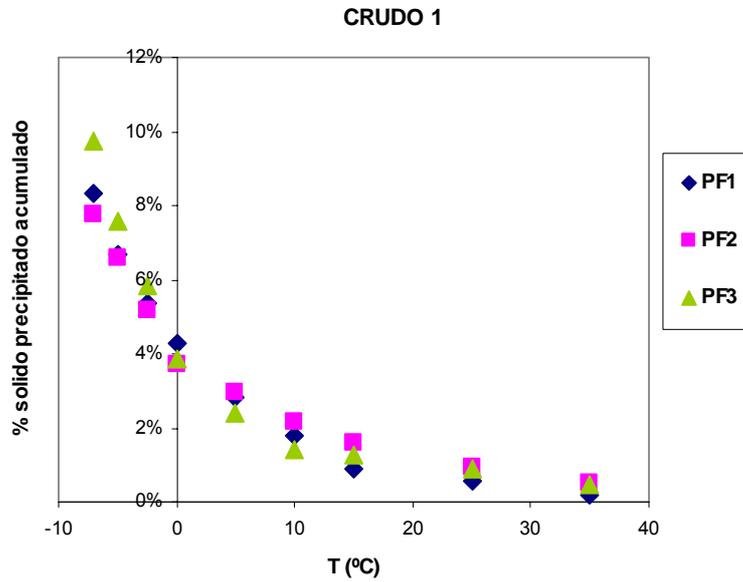


Figura 10. Curvas de precipitación crudo 1

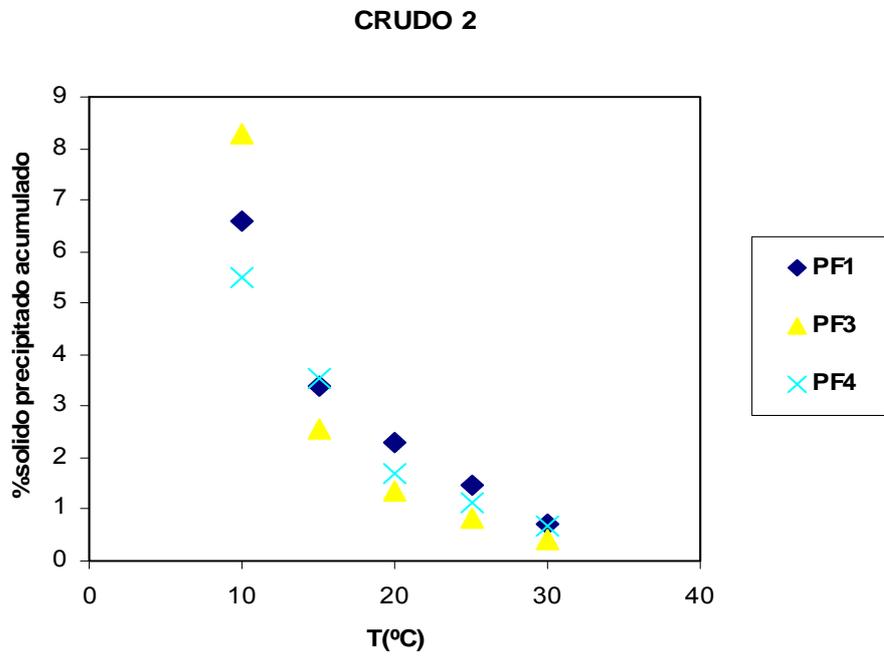


Figura 11. Curvas de precipitación crudo 2

Se puede observar de nuevo en los dos crudos cómo aumenta la cantidad de sólido acumulado al disminuir la temperatura, como era de esperar.

La precipitación fraccionada empieza en una temperatura superior a la WAT mientras que la última temperatura de precipitación no debe ser nunca inferior al punto de vertido, ya que provocaría un comportamiento del crudo como un sólido y no como un fluido, generando problemas de obstrucción.

La naturaleza de cada crudo proporciona información sobre la cantidad de parafinas que puede tener un crudo y otro; mientras que por un lado los crudos parafínicos tienen un alto contenido en parafinas, los nafténicos poseen un porcentaje mayor en naftenos y en principio menor en parafinas. Sin embargo, en este caso la diferencia no es demasiado grande, pues el crudo 1 de naturaleza nafténica, tiene un contenido total en parafinas de 10,84% (fracción -20°C sin corregir) y el crudo 2 de naturaleza nafténica, 10,44% (fracción -20°C sin corregir), lo cual muestra una gran similitud. Estos resultados se muestran acordes con los valores de la K_{UOP} de cada crudo, 12,54 y 11,85 respectivamente, muy próximos entre ellos.

Esta similitud se ha comprobado de una manera más efectiva en el apartado anterior de estudio de curvas de precipitación por DSC, ya que en la precipitación a -20°C el crudo embebido en cada fracción puede falsear los datos.

Como se puede observar en ambas curvas, la pendiente de la curva de precipitación fraccionada es menor en el crudo 1 que en el 2, es decir, en el crudo 1 las parafinas que precipitan lo hacen en un rango de temperaturas más grande en comparación con el rango de temperaturas ($10-30^{\circ}\text{C}$) en el que precipitan las parafinas del crudo 2. Se deduce que ambos crudos presentan diferencias en cuanto a sus viscosidades, lo cual no tiene porqué conllevar diferencias en sus respectivos comportamientos. Esta diferencia está ligada a la diferencia entre sus puntos de vertido (-38°C y -24°C , respectivamente) y a la diferencia en los porcentajes de ligeros (38,64% y 20,94%, respectivamente). Un crudo que posee un porcentaje de ligeros mayor provoca una disminución de su viscosidad y se consiguen precipitar parafinas a más bajas temperaturas.

Mediante las curvas de precipitación fraccionada se puede extrapolar la curva y obtener la temperatura para la cual el porcentaje de sólido precipitable es cero (WAT), para ello se utiliza un modelo lineal. En la siguiente figura 12 se presentan las extrapolaciones de los tres ensayos del crudo 1.

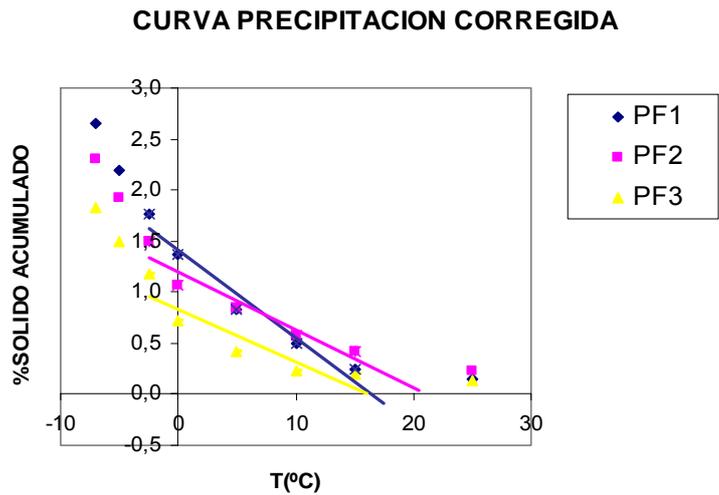


Figura 12. Extrapolaciones crudo 1

Los valores de PF1 y PF3 están entorno a 18°C, PF2 entorno a 20°C que si se compara con la obtenida por DSC (19,15°C) son resultados muy buenos para este crudo. En la siguiente figura 13 se presentan las extrapolaciones de los tres ensayos del crudo 2.

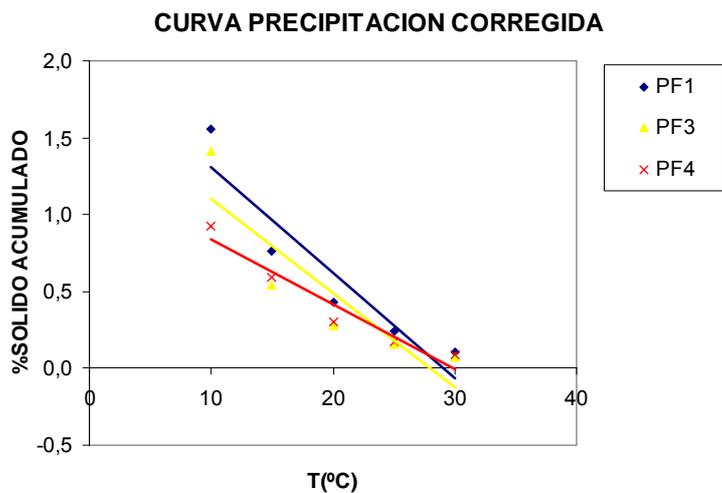


Figura 13. Extrapolaciones crudo 2

En este caso los tres ensayos muestran WAT muy similares en un rango comprendido entre 28-30°C, pero se aleja más de la WAT obtenida por DSC (22.68) que el crudo anterior.

-Estudio de Reproducibilidad

A continuación se muestran las tablas 7 y 8 correspondientes a los datos de las curvas de precipitación para los dos crudos, con estos datos se va a hacer un estudio de reproducibilidad del método, para lo cual se han llevado a cabo dos análisis mediante el uso de un programa de análisis estadístico Statgraphics Centurión.

Tabla 7. Precipitación fraccionada
Crudo 1

T(°C)	%sólido precipitado crudo 1		
	PF1	PF2	PF3
35	0,19	0,53	0,49
25	0,55	0,95	0,87
15	0,88	1,60	1,28
10	1,80	2,15	1,43
5	2,81	2,96	2,40
0	4,28	3,71	3,87
-2,5	5,37	5,20	5,83
-5	6,67	6,59	7,56
-7	8,30	7,75	9,73

Tabla 8. Precipitación fraccionada
crudo2

T(°C)	%sólido precipitado crudo 2		
	PF1	PF3	PF4
30	0,72	0,40	0,67
25	1,47	0,81	1,12
20	2,30	1,34	1,71
15	3,37	2,57	3,55
10	6,59	8,27	5,51

Para llevar a cabo este estudio hay que tener en cuenta lo que conlleva el concepto de reproducibilidad de un método. La necesidad de calcular la reproducibilidad de un método de medición es debido a los inevitables errores aleatorios que se presentan en cada medición. En general, la reproducibilidad es la variabilidad entre mediciones consecutivas, que de manera cualitativa se le denomina "precisión", normalmente es expresada en términos de la desviación estándar.

Reproducibilidad hace alusión a la variación observada cuando distintos operarios miden el mismo elemento usando la misma instrumentación. Normalmente asociado a esto se encuentra el concepto de repetibilidad, que es cuando hay repetición de un muestreo por parte de un mismo operario.

Un estudio de R&R (reproducibilidad-repetibilidad) no se puede hacer en este caso porque no existen repeticiones por parte de cada uno de los “operadores”, pero si que se puede hacer una serie de análisis que indicarán si se puede afirmar que las poblaciones sean o no diferentes. La población de datos que se tiene es demasiado pequeña para hacer un análisis exhaustivo y no se puede afirmar la reproducibilidad del método a través de la medida de la desviación estándar de cada población, pues carecería de sentido.

Por todo ello, lo primero que se hace es una prueba de hipótesis de igualdad de medias, que compara las poblaciones dos a dos. Para ello se considera cada ensayo como una población y el test lo que hace en realidad es tratar una única población obtenida como diferencia de los valores de una población X y de otra Y, de modo que si las poblaciones X e Y fuesen estadísticamente iguales, la media de la población resultante X-Y sería 0 (o estaría muy próxima a serlo).

De este test se obtiene que, a un nivel de confianza del 95%, no se puede rechazar la hipótesis de igualdad de medias, es decir, no se puede afirmar que las tres poblaciones sean diferentes. A continuación se muestra un pequeño resumen de este test.

Tabla 9. Resumen Prueba de Hipótesis crudo 1

Pruebas de hipótesis*	PF1-PF2	PF1-PF3	PF2-PF3
Prueba t (media)	No rechaza	No rechaza	No rechaza
Prueba de signos (mediana)	No rechaza	No rechaza	No rechaza
Prueba de rangos con signos (mediana)	No rechaza	No rechaza	No rechaza

Esto se puede observar de forma gráfica en la figura 14, que es un gráfico para determinar grupos homogéneos. Como se puede apreciar no se puede decir que las poblaciones sean diferentes.

Gráfico Caja y Bigotes

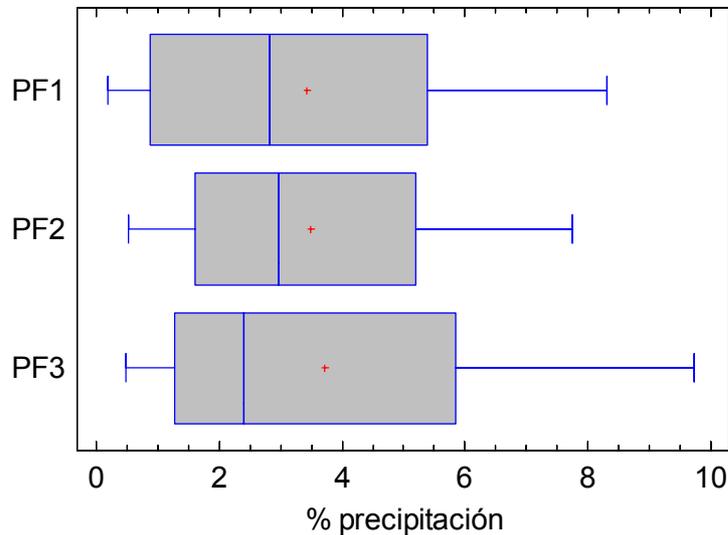


Figura 14. Determinación de homogenización de poblaciones crudo 1.

Como se dispone de pocos datos se procede a hacer un análisis de varianza con el objetivo de poder corroborar los resultados obtenidos por el método anterior. Para ello se hace un test ANOVA. El ANOVA compara medias y nos permite comparar más de dos muestras.

Comprobada la normalidad de los datos muestrales, la igualdad de sus varianzas y su independencia, ver anexos II, se procede a comprobar la igualdad de las medias a través del test ANOVA.

Tabla 10. Tabla ANOVA crudo 1

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,42	2	0,21	0,02	0,97
Intra grupos	205,56	24	8,56	-	-
Total (Corr.)	205,98	26	-	-	-

Del test se deduce que no hay diferencias significativas entre grupos (PF1, PF2 y PF3) ya que el valor de p (probabilidad) es $\geq 0,05$, con un nivel de confianza del 95%.

Mediante un test de rango múltiple también se determina si los grupos que se analizan son “homogéneos”. Ver anexos II Pruebas de Rangos Múltiples por el Método LSD de Fisher (95,0% de confianza).

En resumen, no se aprecian diferencias estadísticamente significativas entre PF1, PF2 y PF3 del crudo 1, se puede afirmar que el análisis de precipitación fraccionada es perfectamente reproducible, al menos para crudos de naturaleza parafínica.

El procedimiento a seguir para estudiar la reproducibilidad del crudo 2 es el mismo que para el crudo 1. Los resultados principales se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 11. Resumen Prueba de Hipótesis

Pruebas de hipótesis*	PF1-PF3	PF1-PF4	PF4-PF3
Prueba t (media)	No rechaza	No rechaza	No rechaza
Prueba de signos (mediana)	No rechaza	No rechaza	No rechaza
Prueba de rangos con signos (mediana)	No rechaza	No rechaza	No rechaza

De la prueba de hipótesis de igualdad de medias se deduce que las poblaciones no son distintas. Mediante el gráfico de caja y bigotes se puede ver cómo las poblaciones no son diferentes.

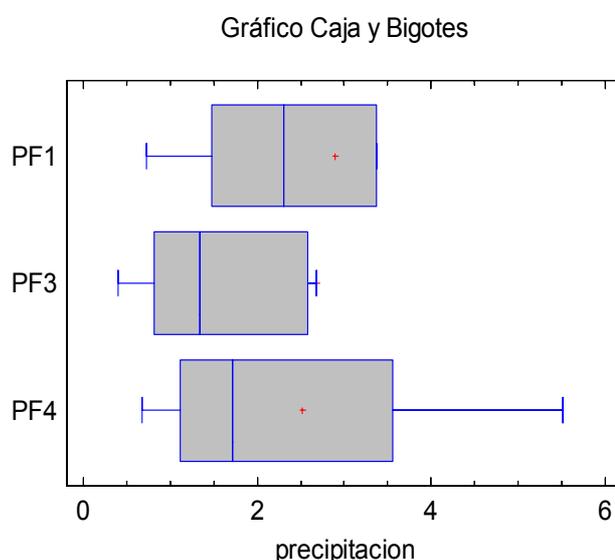


Figura 15. Determinación de homogenización de poblaciones crudo 2.

Por último se realiza un test ANOVA que se recoge en la siguiente tabla 12

Tabla 12. Tabla ANOVA

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,35	2	0,17	0,03	0,97
Intra grupos	78,78	12	6,56	-	-
Total (Corr.)	79,13	14	-	-	-

De nuevo no se aprecian diferencias estadísticamente significativas entre PF1, PF3 y PF4, podemos afirmar que el análisis de precipitación fraccionada es perfectamente reproducible, tanto para crudos parafínicos como nafténicos.

5.2. DETERMINACIÓN DE LA POROSIDAD

En este apartado se determina la cantidad de crudo ocluido en cada fracción precipitada. Cuando se determina la curva de precipitación por el método de precipitación fraccionada, el sólido recogido en cada fracción está formado por las parafinas que precipitan a la temperatura que le corresponde, pero es inevitable que los cristales de parafina tengan crudo absorbido en su estructura (éste a su vez contendrá los saturados correspondientes al crudo). Por ello, se obtiene un porcentaje de sólido precipitado que

está sobreestimado debido a esa cantidad de crudo embebido, que se determina mediante dos métodos, RMN y DSC, con el fin de poder corregir la curva de precipitación fraccionada.

Hay que tener en cuenta que la técnica DSC se basa en la precipitación de n-parafinas, es decir, considera que todo lo que precipita a cada temperatura es n-parafina y que el resto de la muestra a analizar es crudo ocluido. Por tanto, de la integración de los termogramas obtenidos en esta técnica a cada temperatura se obtiene un porcentaje de parafina total precipitada, esa cantidad restada a 100% da la cantidad de crudo ocluido.

Se muestran a continuación las tablas 13 y 14 con el porcentaje de crudo embebido obtenido por DSC para cada crudo:

Tabla 13. Crudo ocluido determinado por DSC en crudo 1

Crudo 1 (DSC)	PF1	PF2	PF3
T. precipitación(°C)	%embebido	%embebido	%embebido
-7	73,13	68,99	85,25
-5	67,42	70,67	82,47
-2,5	65,60	71,85	77,40
0	63,68	71,12	79,92
5	67,23	67,57	81,50
10	73,52	72,14	70,93
15	72,53	70,32	84,56
25	69,75	77,32	84,35
35	77,78	74,58	86,44

Tabla 14. Crudo ocluido determinado por DSC en crudo

Crudo 2 (DSC)	PF1	PF3	PF4
T. precipitación(°C)	%embebido	%embebido	%embebido
10	76,02	85,04	83,44
15	69,02	78,64	84,23
20	77,94	77,98	78,35
25	82,18	78,65	81,06
30	84,93	82,84	87,34

Por otro lado, mediante resonancia magnética nuclear de protón, se obtienen porcentajes de H_{ar} (protones en anillos aromáticos), H_{α} (protones junto a grupos

funcionales), H_{β} (protones del grupo metileno) y H_{γ} (protones del grupo metilo) que se determinan por integración de las correspondientes áreas de los picos del espectro de RMN¹H. Los resultados de los porcentajes de cada tipo de protón se pueden ver en anexos II.

Los protones aromáticos son los que permiten estimar la cantidad de crudo ocluido, ya que se supone que los anillos aromáticos sólo se encuentran en el crudo. Por comparación entre la cantidad de protones aromáticos presentes en la fracción precipitada con los correspondientes del crudo, es posible obtener una estimación del contenido de crudo embebido. Esta es la expresión que permite el cálculo del crudo ocluido:

$$P(\text{peso}\%) = \frac{H_{arC} - H_{arM}}{H_{arC}} \cdot 100 \quad \text{Ec [1]}$$

Los subíndices C y M se refieren al crudo y a la fracción precipitada respectivamente y P es el porcentaje de crudo embebido.

A continuación en las tablas 15 y 16 se muestran los valores de crudo embebido determinados por RMN¹H para los crudos 1 y 2:

Tabla 15. Crudo ocluido determinado por RMN en crudo 1

Crudo 1 (RMN)	PF1	PF2	PF3
T. precipitación(°C)	%embebido	%embebido	%embebido
-7	45,42	53,55	72,09
-5	42,60	81,40	59,07
-2,5	59,89	52,85	57,95
0	54,82	60,60	80,13
5	56,66	62,25	66,64
10	54,14	70,04	68,37
15	53,64	71,35	53,02
25	55,70	97,60	67,83
35	62,15	63,22	86,55

Tabla 16. Crudo ocluido determinado por RMN en crudo 2

Crudo 2 (RMN)	PF1	PF2	PF4
T. precipitación(°C)	%embebido	%embebido	%embebido
10	68,94	50,70	58,13
15	66,32	57,52	52,41
20	63,28	62,82	59,37
25	60,16	63,68	63,27
30	70,94	72,99	63,41

Se aprecian pequeñas diferencias entre los crudos embebidos determinados por RMN y DSC, las diferencias son prácticamente iguales en los dos crudos, lo cual demuestra la similitud en la naturaleza de ambos crudos. Sería recomendable una tercera técnica adicional para contrastar los resultados y poder decantarse entre una u otra técnica.

5.2.1. CORRECCIÓN DE LAS CURVAS DE PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Con los datos anteriores se pueden corregir las curvas de precipitación fraccionada y éstas se pueden comparar con la curva de precipitación por DSC.

A continuación se incluyen las tablas 17 y 18 con los datos de precipitación corregidos

Tabla 17. Curvas precipitación corregidas para crudo 1

Crudo 1 T(°C)	CORREGIDA DSC			CORREGIDA RMN		
	PF1	PF2	PF3	PF1	PF2	PF3
35	0,04	0,13	0,06	0,07	0,19	0,06
25	0,15	0,23	0,12	0,23	0,20	0,19
15	0,24	0,42	0,19	0,38	0,39	0,38
10	0,49	0,57	0,23	0,81	0,55	0,43
5	0,82	0,84	0,41	1,25	0,86	0,76
0	1,37	1,06	0,71	1,93	1,17	1,05
-2,5	1,76	1,49	1,17	2,38	1,89	1,90
-5	2,19	1,92	1,49	3,15	2,16	2,64
-7	2,65	2,30	1,83	4,07	2,72	3,27

Tabla 18. Curvas precipitación corregidas para crudo 2

Crudo 2 T(°C)	CORREGIDA DSC			CORREGIDA RMN		
	PF1	PF3	PF4	PF1	PF3	PF4
30	0,11	0,07	0,08	0,21	0,12	0,24
25	0,24	0,15	0,17	0,51	0,23	0,41
20	0,42	0,27	0,29	0,81	0,37	0,65
15	0,76	0,54	0,59	1,18	0,89	1,54
10	1,56	1,41	0,92	2,20	2,54	2,37

Se puede observar que al corregir los datos de precipitación en ambos crudos, los valores de porcentaje de sólido se vuelven más parecidos que en precipitación fraccionada, sobre todo para el crudo 2. Esto es debido al crudo embebido cuantificado en el método de precipitación fraccionada.

A continuación se muestra un gráfico comparativo con el objetivo de determinar qué método se ajusta mejor a la curva de precipitación obtenida por DSC.

Lo primero que se hace es ajustar, tanto las curvas corregidas por ambos métodos como la curva obtenida por DSC, a un modelo matemático. Para ello se elige un ajuste lineal de los puntos que sigan esa tendencia, no incluyendo aquellos que se desvían, especialmente por encima de la WAT, la R- cuadrado obtenida en todos los casos es del 0,9-0,95, lo cual es aceptable. Los ajustes se pueden ver en las figuras 16 y 17.

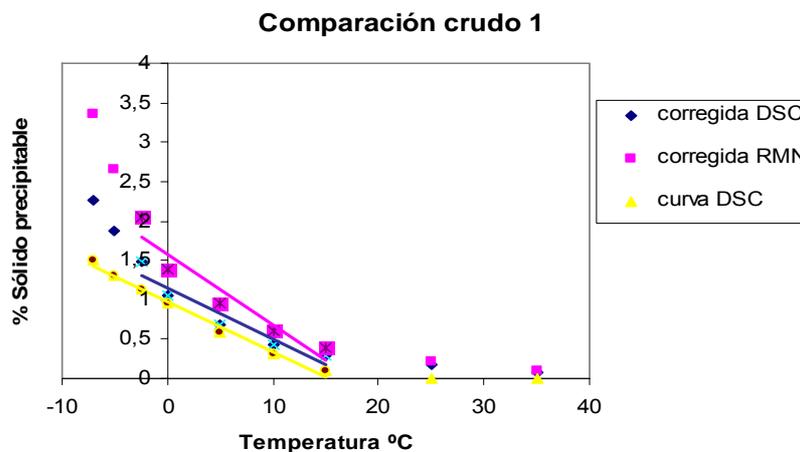


Figura 16 Ajuste en crudo 1

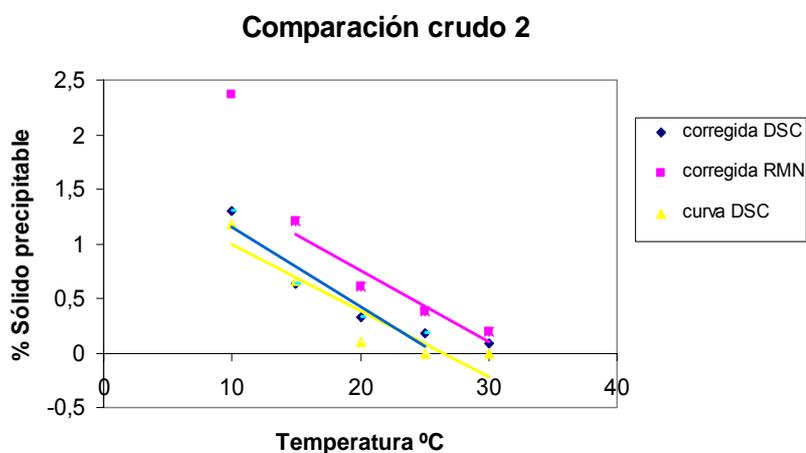


Figura 17 Ajuste en crudo 2

Se deduce que en los dos tipos de crudos la mejor corrección es la que determina el DSC, aun así a la hora de elegir uno u otro método hay que sopesar los siguientes aspectos.

Estas técnicas tienen la ventaja de obtener una respuesta rápida y sencilla que hace apropiado el desarrollo de un ensayo rutinario, pero ambas tienen una serie de desventajas.

La aplicación del DSC sobre una muestra de crudo presenta algunos problemas experimentales, ya que la señal tiene una baja intensidad, los picos son amplios, se requiere una elevada sensibilidad, la determinación de la línea base es complicada y además la integración del termograma no está claramente definida.

En cuanto a la aplicación de RMN, la mayor dificultad cuando se tratan mezclas de crudo es el bajo valor de la relación señal/ruido obtenido para alguno de los picos (H_{ar} y H_{α}), lo que genera importantes errores en la cuantificación de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno, sobre todo en los crudos parafinicos. El tratamiento estadístico de los resultados sigue los siguientes errores relativos: $\epsilon(H_{ar}) = \pm 36.9\%$; $\epsilon(H_{\alpha}) = \pm 58.9\%$; $\epsilon(H_{\beta}) = \pm 4.1\%$; y $\epsilon(H_{\gamma}) = \pm 4.5\%$.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE FRACCIONES

En el presente apartado presenta la caracterización de la fracciones mediante los métodos explicados en la metodología del presente proyecto, DSC y RMN.

5.3.1. DETERMINACIÓN DE LA WAT¹

A continuación se incluyen las tablas 19 y 20 con las WAT obtenidas en la integración de los termogramas obtenidos por DSC para cada una de las fracciones de cada crudo. Estos termogramas se presentan en la sección de anexos I del presente proyecto.

Tabla 19. Presentación de las WAT obtenidas por DSC para el crudo 1

Crudo 1	WAT(°C)		
T. precipitación (°C)	PF1	PF2	PF3
-7	32,43	33,02	28,12
-5	36,40	34,67	33,55
-2,5	36,99	39,23	37,77
0	40,57	40,05	39,09
5	41,98	45,24	40,49
10	42,42	50,58	51,89
15	44,79	46,60	46,70
25	45,32	47,43	52,96

Tabla 20. Presentación de las WAT obtenidas por DSC para el crudo 2

Crudo 2	WAT(°C)		
T. precipitación (°C)	PF1	PF3	PF4
10	38,06	28,89	43,88
15	50,87	47,38	44,95
20	53,01	56,74	58,44
25	54,51	62,13	62,13
30	55,48	65,67	61,55

¹ Para este apartado se va a despreciar el punto de 35°C del crudo 1 por estar muy lejos de la WAT del crudo.

Se puede ver que para el crudo 1 existe una perfecta concordancia entre las WAT de las fracciones en los tres ensayos, sin embargo, hay una pequeña discordancia entre los valores de las fracciones de 10 y 30°C del crudo 2.

En principio, diferencias entre WAT de una misma fracción suelen ser achacadas a diferencias en los crudos embebidos, pero como ya se vio en el apartado anterior, las diferencias para 30°C eran suficientemente pequeñas como para tener influencia sobre la WAT. Sin embargo en la fracción de 10°C la diferencia de crudo embebido es mayor y puede ser la causa de las diferencias entre las distintas WAT.

Por otra parte el problema puede residir en la etapa de preparación de la muestra, ya que si ésta no ha sido calentada y homogeneizada lo suficiente, puede dar lugar a resultados erróneos, sobre todo para la primera temperatura de precipitación, en este caso la fracción de 30°C

Existe una clara tendencia en ambos crudos a un descenso de la WAT a medida que disminuye la temperatura, esto es debido al orden de precipitación de las parafinas, primero las más pesadas y después las más ligeras. Por ello, las fracciones precipitadas a las temperaturas más bajas están enriquecidas en parafinas de menor peso, por tanto, en estas fracciones la WAT es menor porque ese tipo de parafinas tardan más en precipitar.

Es lógico que las WAT de las fracciones en todos los casos sean superiores a las WAT de su crudo correspondiente, esto se debe a que en las fracciones precipitadas se produce una concentración de parafinas y esto provoca un aumento de la WAT, que se traduce en una mayor facilidad para precipitar.

5.3.2. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE PARAFINA PRECIPITADA

A partir de las integraciones de los resultados del DSC se puede obtener el porcentaje de parafina precipitada en cada fracción. En la figura 18 se muestran las gráficas con estos resultados:

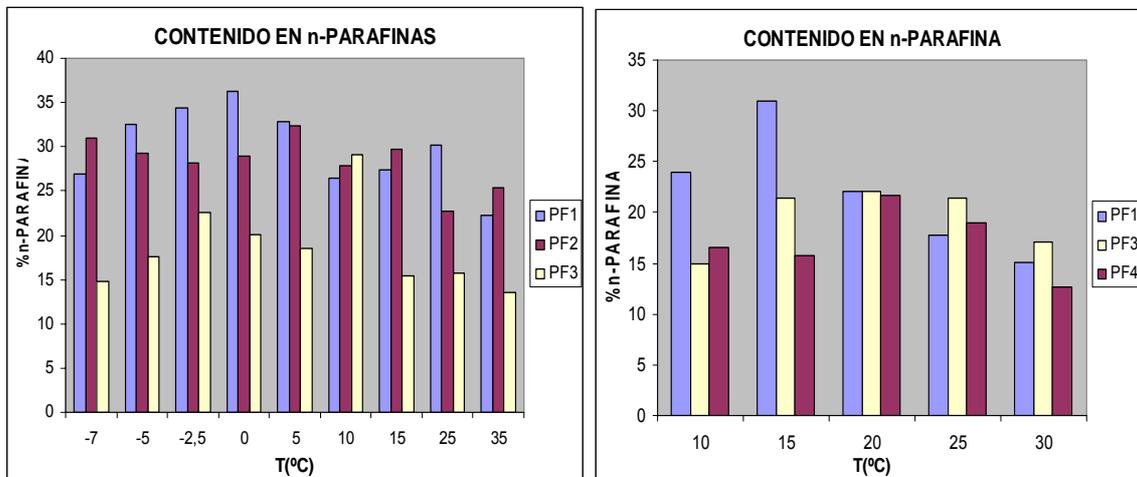


Figura 18. Contenido de n-parafina en el crudo 1 y 2

En ninguno de los casos sigue una tendencia clara, esto puede ser debido al crudo embebido, y debido a este factor y a las condiciones de operación en cada ensayo es lógico que los porcentajes sean diferentes de un ensayo a otro en un mismo crudo. Aun así, en general los porcentajes del crudo 1 son algo superiores a los del crudo 2 como era de esperar.

5.3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para obtener información acerca de las estructuras de las cadenas de las parafinas que han precipitado en cada fracción y en los crudos se recurrió a RMN¹H. Con esta técnica se obtienen espectrogramas cuyos picos se integran para obtener los porcentajes de los distintos tipos de protones, como se explicó en la metodología. Con estos resultados, que se muestran en las tablas de los anexos II, se obtiene la relación H_{β}/H_{γ} que es la relación CH_2/CH_3 y por tanto, proporciona información acerca de la estructura de las parafinas. Así cuanto menor es esta relación, mayor es la presencia de grupos metilo, lo que indica mayores ramificaciones en la cadena hidrocarbonada.

En las tablas 21 y 22 se pueden ver los resultados de la relación H_{β}/H_{γ}

Tabla 21. Resultados de la relación CH_2/CH_3 del crudo 1 obtenido por RMN

	CH_2/CH_3 PF1	CH_2/CH_3 PF2	CH_2/CH_3 PF3
CRUDO 1	1,97	1,97	1,97
PF 35 °C	2,84	2,47	2,89
PF 25 °C	3,32	2,66	2,81
PF 15 °C	3,39	2,79	3,32
PF 10 °C	3,12	2,84	3,07
PF 5 °C	3,49	2,98	2,91
PF 0 °C	3,55	2,78	3,08
PF -2,5 °C	3,33	2,99	3,31
PF -5 °C	3,40	3,12	2,49
PF -7 °C	3,29	2,66	2,61

 Tabla 22. Resultados de la relación CH_2/CH_3 del crudo 2 obtenido por RMN

	CH_2/CH_3 PF1	CH_2/CH_3 PF3	CH_2/CH_3 PF4
CRUDO 2	1,75	1,75	1,75
PF 30°C	2,58	2,98	2,83
PF 25°C	2,87	3,20	3,28
PF 20°C	2,86	2,99	3,24
PF 15°C	2,94	2,92	2,56
PF 10°C	2,32	1,92	2,47

A mayor relación CH_2/CH_3 , mayor es la linealidad de la parafina precipitada. En principio las parafinas que primero precipitan son las más lineales y de mayor longitud de cadena, que son las más pesadas, y conforme va descendiendo la temperatura van precipitando parafinas de cadena más corta, que además pueden poseer una relación CH_2/CH_3 menor, lo cual significa que la cadena está más ramificada. A igualdad de longitud de cadena, menor es el peso de la parafina ramificada con respecto a la parafina lineal.

Según lo expuesto deberían de haberse obtenido relaciones CH_2/CH_3 más pequeñas a temperaturas más bajas. En algunos puntos la tendencia se puede apreciar pero en otros no, esto es debido principalmente a que la cantidad de crudo embebido que presentan las fracciones enmascara resultados. Aun así, se ve claramente que de unas temperaturas a otras el cambio en la relación es pequeño.

Los crudos parafínicos suelen tener parafinas más lineales que los nafténicos, que poseen mayor número de isoparafinas y por eso su relación suele ser menor.

La diferencia entre las linealidades del crudo 1 (1,97) y el crudo 2 (1,75) es insignificante, es decir, ambos crudos tampoco presentan características diferentes en sus parafinas, desde el punto de vista estructural. Esta cuestión verifica una vez más que la distinta naturaleza de los dos crudos, según sus correspondientes K_{UOP} , no es extrema, sino que más bien se tratan de dos crudos prácticamente iguales. Estos resultados concuerdan con los porcentajes de parafinas totales obtenidos y con las WAT.

5.3.4. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE ÁTOMOS DE CARBONO EN FRACCIONES

Se analizan las distribuciones de las fracciones precipitadas en cada crudo. Las gráficas de distribución de átomos de carbono, obtenidas por DSC, se pueden ver en los anexos I.

Las tablas 23, 24 y 25 incluyen los rangos de átomos de carbono así como el carbono máximo de cada fracción en cada crudo

Tabla 23. Distribución de n-parafinas en las fracciones precipitadas del crudo 1.

Crudo 1 T(°C)	PF1		PF2		PF3	
	intervalo	C.máximo	intervalo	C.máximo	intervalo	C.máximo
-7	C10-C45	C15	C10-C50	C15	C10-C42	C12
-5	C10-C45	C14	C10-C50	C12	C10-C45	C12
-2,5	C12-C48	C15	C10-C65	C10	C10-C44	C10
0	C10-C50	C15	C10-C50	C15	C10-C58	C55
5	C10-C58	C15	C10-C60	C15	C10-C50	C45
10	C10-C60	C15	C10-C90	C10	C10-C85	C10
15	C8-C65	C15	C8-C70	C20	C10-C70	C15
25	C12-C65	C12	C10-C62	C12	C10-C70	C15
35	C10-C100	C22	C11-C61	C20	C10-C65	C12

Tabla 24. Distribución de n-parafinas en las fracciones precipitadas del crudo 2.

Crudo 2 T(°C)	PF1		PF3		PF4	
	intervalo	C.máximo	intervalo	C.máximo	intervalo	C.máximo
10	C10-C45	C17	C10-C45	C15	C10-C70	C20
15	C10-C55	C50	C15-C47	C45	C12-C60	C15
20	C10-C60	C20	C10-C80	C20	C10-C100	C20
25	C10-C70	C20	C10-C100	C20	C10-C100	C20
30	C10-C70	C12	C10-C100	C70	C10-C100	C60

Se puede comprobar que en los distintos ensayos del crudo 1 los resultados son más similares que para el crudo 2, lo mismo que ocurrió con los resultados de precipitación fraccionada y en la determinación de la WAT, como ya se comentó podría ser debido a la etapa de preparación de la muestra. De nuevo las diferencias, aunque pequeñas, se aprecian en las fracciones 10-30°C para el crudo 2.

Se comprueba para ambos crudos que a medida que disminuye la temperatura en la fracción precipitada, el rango de átomos de carbono es menor, lo cual quiere decir que a temperaturas altas precipitan las parafinas de cadena larga, que son las más pesadas y a medida que desciende la temperatura precipitan las parafinas más ligeras, de menos longitud de cadena, lo cual concuerda con las WAT obtenidas en las fracciones.

Sería lógico que el máximo en la distribución fuera, en las temperaturas más bajas, de menor número de átomos de carbono que para las temperaturas más altas, sin embargo, tanto para el crudo 1 como para el crudo 2, se puede observar en algunos ensayos que a la temperatura más alta aparece un máximo con el mayor número de átomos que el resto de fracciones, lo cual no es lógico. Esta anomalía puede haber sido propiciada por el enmascaramiento del crudo embebido.

5.4. MICROSCOPIA ÓPTICA

Se puso a punto un microscopio modelo Eclipse 80i siguiendo las pautas descritas en la metodología del presente proyecto. El objetivo fue su aplicación en crudos y en sus fracciones para poder ser utilizado como método de caracterización en la determinación

de la WAT, además de poder estudiar la morfología de las parafinas que precipitan en cada crudo y la influencia de la velocidad de enfriamiento.

5.4.1. PUESTA A PUNTO Y CALIBRADO

El estudio realizado a las nueve parafinas puras es necesario para obtener un calibrado y posteriormente poder aplicar esta metodología a la determinación de las WAT de los crudos y sus fracciones.

-Estudio de la WDT y WAT

Lo primero que se va a estudiar son las diferencias entre las WAT y WDT, así como la influencia de la historia térmica de los cristales sobre estos parámetros. Para hacer este estudio se utilizó una velocidad de 3 °C/min y se aplicó la siguiente rampa:

- Calentamiento por encima de la WDT 1 hasta 79-80°C.
- Enfriamiento por debajo de la WAT 1 hasta que han cristalizado toda las parafinas.
- Vuelta a calentar por encima de la WDT 2.
- Vuelta a enfriar por debajo de la WAT 2 hasta que han cristalizado toda las parafinas.

En la tabla 25 se incluyen todos los resultados obtenidos en este estudio.

Tabla 25. Resultados de WAT y WDT a 3°C/min de las parafinas puras.

nº átomos de carbono	WAT 1(°C)	WAT 2(°C)	WDT 1(°C)	WDT 2(°C)
14	3,4	2,3	-	-
15	9,4	8,5	-	-
18	27,9	27,1	32,7	32,3
22	44,3	43,2	48,3	49,1
25	55,1	53,8	58,9	57,8
30	66,5	65,9	69,1	72,5
34	77,1	76,4	81,4	82,3
35	75,3	74,9	78,1	80,7
38	80,3	79,6	84,5	84,9

En primer lugar, se aprecia una pequeña diferencia entre la primera y la segunda WAT así como entre la primera y segunda WDT. Esta diferencia está comprendida entre

1-2°C y puede ser debido a la historia térmica de los cristales, que hace que sus características morfológicas y estructurales varíen después de someterles al primer calentamiento. Para borrar esta historia térmica se somete al cristal a una rampa de calentamiento elevada, en este caso hasta 70-80°C, asemejándose a la rampa con la que se trabaja en DSC, de manera que se asegure la total redisolución de la parafinas. Después se enfría y a partir del segundo calentamiento se considera que se ha conseguido borrar la historia térmica y tanto las WAT como las WDT se vuelven constantes, por tanto, las WAT y WDT que se aceptan son las segundas. Las diferencias entre las WAT 1 y las WAT 2 serían mucho mayores si no se incluyera el primer calentamiento, es decir, si no se consiguieran redissolver todos los cristales precipitados.

En segundo lugar, se puede ver que existe una diferencia de 4-7°C entre las WAT 2 y las WDT 2, cuando se puede pensar que deberían de ser resultados coincidentes. La razón radica en que la WAT y WDT corresponden a caminos opuestos, la 1º a un enfriamiento y la 2º, a un calentamiento, pero ambos no son iguales debido a las transformaciones que sufre la estructura cristalina al ser sometida a una rampa de calentamiento y enfriamiento. Las diferencias se atribuyen, sobre todo, a fenómenos de sobrecalentamiento y subenfriamiento en la masa de petróleo. En principio esta diferencia no es muy elevada, pues en estudios anteriores se han obtenido diferencias de hasta 15°C a velocidades mayores. Esto podría ser causado por las condiciones de no-equilibrio al utilizar una velocidad de variación de temperatura demasiado alta.

- Calibrado e influencia de la velocidad de enfriamiento

El objetivo de este calibrado era comparar las WAT que salían experimentalmente con el microscopio y las temperaturas de fusión teóricas que tienen nueve las parafinas, así se obtiene un recta de calibrado que sirve para corregir las posteriores determinaciones de WAT en crudos y fracciones.

Las nueve parafinas se midieron con rampas de temperatura de 1°C/min y 3 °C/min, así se puede establecer la influencia de la velocidad. Se pueden ver los resultados de este estudio en las tablas 26 y 27.

Tabla 26. WAT obtenidas a 3°C/min

nº átomos de carbono	T fusión teórica (°C)	WAT (°C)
14	5,8	2,3
15	9,9	8,5
18	29	27,1
22	43,5	43,2
25	53	53,8
30	65,5	65,9
34	73,5	76,4
35	74	74,9
38	78	79,6

Tabla 27. WAT obtenidas a 1°C/min

nº átomos de carbono	T fusión teórica (°C)	WAT (°C)
14	5,8	3
15	9,9	9,2
18	29	26,9
22	43,5	43,7
25	53	53,9
30	65,5	65,7
34	73,5	79,8
35	74	74,9
38	78	79,7

Se observa poca influencia de las rampas utilizadas sobre las WAT, los resultados son muy parecidos, pues las rampas tampoco son muy diferentes. En general a menores rampas salen mayores las WAT y esto es debido a que se necesita una cinética lenta para que se formen los cristales, de tal forma que si el enfriamiento se produce muy rápido, entonces las parafinas no tienen tiempo suficiente para reorganizarse y formar cristales ordenados, por lo que dichos cristales tardan más en formarse.

El calibrado que se representa a continuación en la figura 19 es el de 3°C/min, porque se pretende comparar las WAT por microscopía y por DSC; al aplicar la técnica a crudos puede haber mayor efecto de la velocidad, como ocurrió con DSC, por ello, se ha optado por utilizar la misma rampa que en DSC.

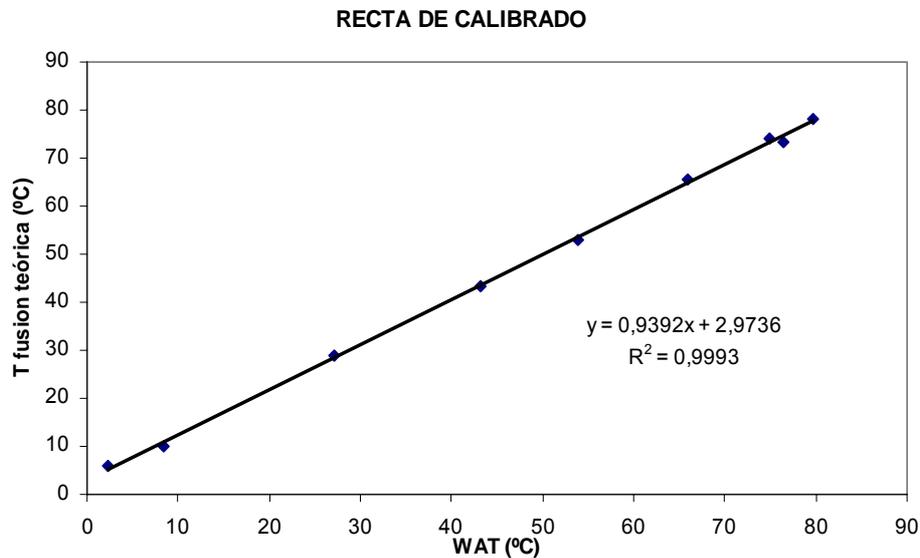


Figura 19. Calibrado a 3°C/min

Como se puede ver el coeficiente de correlación es muy bueno, es decir, el ajuste del calibrado es óptimo. Para corregir las WAT de los crudos basta con utilizar la ecuación del calibrado, considerando como “x” el valor de las WAT obtenidas por microscopía.

- Influencia de la historia térmica y de la velocidad de enfriamiento en la morfología

La historia térmica en los cristales provoca una modificación en la forma, tamaño y colores ya que la estructura de los cristales se ve modificada tras el calentamiento, las moléculas se agregan de manera diferente. Así, antes de someterle al calentamiento, se aprecian en todos los casos cristales bien definidos, con estructuras diversas dependiendo de la parafina a tratar. Cuando se enfría, la parafina vuelve a cristalizar, pero esta vez de forma totalmente diferente. Las estructuras se pueden ver en las figuras del anexo III.

Con respecto a la influencia de la velocidad de enfriamiento, en estudios anteriores [10] se ha encontrado que a menor velocidad de enfriamiento utilizada, la forma del cristal debe ser más homogéneo, el cristal formado debe ser de menor tamaño y los acoples entre uno y otro se realizan de forma ordenada. Contrastando con esto, los cristales

formados a mayor velocidad, presentarán formas irregulares, con estructuras desordenadas y apiñamientos.

En el anexo III se pueden ver las fotos de la cristalización de n-parafinas como la C22, C18, C25 o C34 a velocidades de 1°C/min y 3°C/min. Se aprecia claramente una morfología diferente, con colores y estructuras distintas, pero al ser parafinas puras es difícil identificar las pautas anteriores. Sin embargo cuando la parafinas se encuentran disueltas en crudos, las estructuras son muy diferentes a las puras, en todos los casos son más homogéneas y no se aprecian colores, lo que se aprecian son rugosidades y el precipitado se suele ver como una forma transparente en el seno de un líquido, que se ve representado de un color determinado. Es lógico que esto sea así, pues los cristales se encuentran en el seno de una disolución y su aspecto cambia.

A modo de ejemplo se eligió la fracción 15°C del crudo 1 y se probaron las dos velocidades. Ver fotos en anexo III. Se puede apreciar en estas imágenes que a la velocidad más baja los cristales que precipitan son pequeños ordenados y homogéneos, sin embargo a la velocidad más alta, los cristales tienen tamaño mayor y formas menos regulares.

5.4.2. DETERMINACIÓN DE LA WAT EN LAS FRACCIONES

Por último se aplicó esta metodología a la determinación de las WAT de los crudos y de sus fracciones precipitadas, los resultados se corrigieron con el calibrado a 3°C, ya que la rampa utilizada en este estudio fue de 3°C/min, al igual que la del DSC. El calentamiento máximo fue de 60-70°C para que no hubiera problemas de pérdidas de volátiles. Los resultados de este estudio se incluyen en las tablas 28,29 y 30

Este estudio se realizó para los dos crudos y para un sólo ensayo de precipitación fraccionada de cada crudo:

- PF3 del crudo 1
- PF1 del crudo 2

Tabla 28. Datos WAT obtenidas mediante DSC y microscopía en el crudo 1 PF3

PF3 CRUDO 1	WAT DSC (°C)	WAT MICROSCOPIO CORREGIDA(°C)
-7	28,12	26,74
-5	33,55	30,68
-2,5	37,77	33,87
0	39,09	35,56
5	40,49	37,63
10	51,89	49,09
15	46,70	41,76
25	52,96	50,68

Tabla 29. Datos WAT obtenidas mediante DSC y microscopía en el crudo 2 PF1

PF1 CRUDO 2	WAT DSC (°C)	WAT MICROSCOPIO CORREGIDA (°C)
10	38,06	36,87
15	50,87	48,80
20	53,01	52,46
25	54,51	52,84
30	41,95	40,63

Tabla 30. Datos WAT obtenidas mediante DSC y microscopía en los crudos 1 y 2

	WAT DSC (°C)	WAT MICROSCOPIO CORREGIDA (°C)
crudo 1	19,15	20,89
crudo 2	22,68	20,25

Para poder visualizar los resultados de una manera más efectiva se representan los diagramas de barras que se muestran en las figuras 20 y 21.

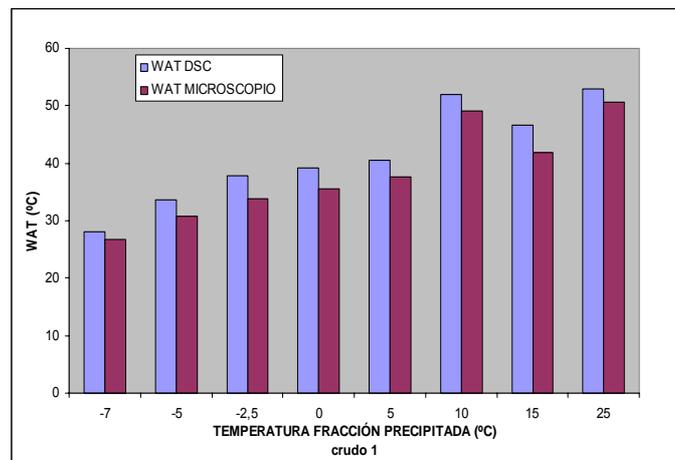


Figura 20. Comparación WAT fracciones crudo 1

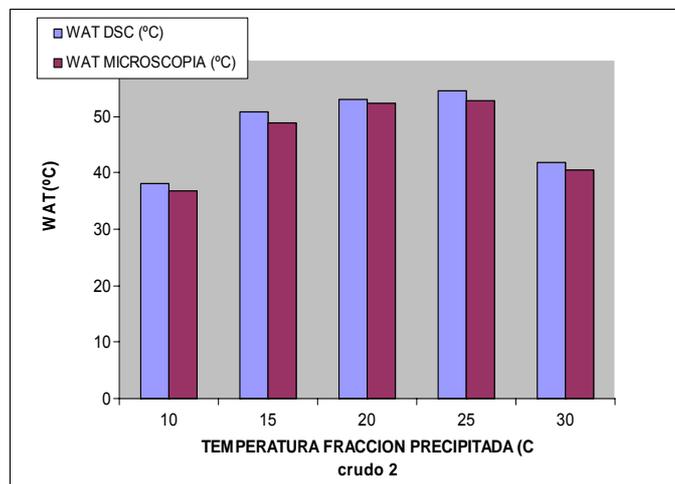


Figura 21. Comparación WAT fracciones crudo 2

Los resultados que se obtienen, tanto para los crudos como para sus fracciones, son óptimos, las diferencias entre las WAT obtenidas por DSC y microscopía oscilan entre los 2-4°C, siendo las diferencias mayores en el crudo 1.

Según bibliografía [17] los valores de las WAT obtenidos por microscopía son siempre mayores a los obtenidos por DSC. Se atribuye este hecho a la presencia de fases no cristalinas tales como asfaltenos o a la aparición de mezclas líquido-líquido procedentes, por ejemplo, de una condensación de volátiles, que no pueden ser detectados mediante DSC y sí por microscopía, ya que esta técnica detecta un cambio en la intensidad de la luz transmitida.

Por el contrario, en todos los casos se puede observar que los valores de las WAT obtenidas por microscopía son menores que las obtenidas por DSC, la explicación de este hecho radica en la subjetividad del operario que observa a través del microscopio y en el hecho de que el ojo humano no puede detectar con tanta rapidez la aparición de una fase cristalina, como lo puede hacer una técnica como DSC.

En la figura 21 se muestra una anomalía en el punto 30°C, donde se obtiene una WAT inferior a la obtenida en la fracción de 25°C. En el apartado en que se expusieron las WAT de las fracciones del crudo 2 el valor de la WAT a 30°C era de 55,48°C, sin embargo en este apartado la WAT que se utiliza en la fracción de 30°C para compararla con la WAT obtenida por microscopía, es de 41,95°C. La explicación se debe al termograma de la fracción 30°C del crudo 2 (ver anexo I) procedente del DSC, donde se puede observar que el cambio de pendiente que determina la WAT, es doble, con lo cual no se sabe con certeza cual de los dos valores es la WAT. El segundo pico es el que corresponde con la WAT de 55,48°C, y el primer pico, con una WAT de 41,95°C, que es la que se muestra en la figura 21, ya que la WAT obtenida por microscopía (40,1°C) sale más próxima a este último valor.

La presencia de este doble pico suele ser debida a una doble distribución de parafinas de distinta naturaleza, causada por una mezcla de crudos de distinto pozo. Además puede ser que una de las señales no sea debida a naturaleza parafínica.

Por otra parte la fracción a 30°C supera en 8°C al valor de la WAT del crudo 2 (22°C) y, en principio, esta fracción sólo debería contener los saturados propios del crudo.

Existen dos hipótesis:

-Una mala homogenización y calentamiento de la muestra inicial del crudo, que hace que no todos los cristales se hayan redisuelto.

-Un problema debido a la placa filtrante que provoque zonas frías durante la filtración y conlleve a una separación de partículas por diferencias de viscosidades.

5.4.3. DIFERENCIAS MORFOLÓGICAS EN LA PRECIPITACIÓN DE AMBOS CRUDOS

Cuando las parafinas precipitan en el seno del crudo su morfología es diferente a la que tenía al cristalizar la parafina pura, esto es debido al estado de agregación en que se encuentra cuando está en disolución. Cuando cristalizaba la parafina pura se formaba un núcleo de cristalización y a partir de ahí, ramificaba. En el caso de los crudos la manera en que aparece es homogénea, en todos los puntos a la vez; el precipitado se suele ver como una forma transparente en el seno de un líquido y tiene una apariencia granulada. Los cristales que parecen pueden tener forma esférica, en agujas o agujas cruzadas.

En los dos crudos la apariencia es similar, son formas granuladas, homogéneas y más parecidas a las esferas. Quizá, si la naturaleza de ambos crudos hubiera sido muy distinta también lo hubiera sido su apariencia a la hora de cristalizar. Las imágenes se pueden ver en los anexos III.

5.4.4. ANÁLISIS DEL ERROR

Como último apartado se pretende estudiar al error cometido con esta técnica y estudiar su reproducibilidad y repetibilidad. Para poder contrastar este error se ha determinado también el producido cuando se determina la WAT mediante DSC.

-Microscopía

Se utilizaron dos crudos de distinta naturaleza (crudo 1 y 3) y cinco operarios determinaron cinco medidas de la WAT para cada crudo. De esta forma se obtienen cincuenta datos en total (ver Anexos II), suficientes para calcular el error cometido cuando un mismo operario repite el experimento varias veces (repetibilidad) y el error cometido cuando distintos operarios hacen uso de esta técnica. También se ha llevado a cabo con Statgraphics un test ANOVA para cada tipo de crudo para comprobar la reproducibilidad. De este test, que se puede ver en Anexos II, se deduce que el método es altamente reproducible para ambos tipos de crudos. En anexos II se muestran los resúmenes estadísticos de los datos, donde se recogen los errores cometidos.

Como se ve en los anexos II se obtienen errores debidos a los operarios y al crudo. Los errores estándar cometidos por cada operario están comprendidos entre 0,15-0,23 para el crudo 1 y entre 0,25-0,35, para el crudo 2.

Se podría obtener otro error, que es el debido a la interacción crudo-operario, que es el que interesa, ya que representa aquel que se comete cuando trabaja cualquier operario con cualquier crudo. Para ello se hace un análisis de varianza multifactorial, es decir, un análisis en el que se ve si la WAT depende del crudo y de los operarios a la vez. Así se obtiene una Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para WAT con intervalos de confianza del 95,0% (ver anexos II) donde se pueden ver dos errores, uno para los operarios (0,15) y otro para el crudo (0,01).

Haciendo una aproximación, se supone el error interacción crudo-operario como la suma de los anteriores. Con esto se concluye que para un 95% de confianza el margen de error es 0,98 °C.

-DSC

Para el caso del cálculo del error cometido por DSC se tomaron cinco medidas de la WAT del crudo 3, en este caso sólo se puede calcular el error estándar:

$$e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec 2}$$

Donde σ es la desviación estándar y n el número de medidas.

Tabla 31. Datos WAT mediante DSC

WAT (°C)	32,10	32,53	32,83	32,00	31,56
-----------------	-------	-------	-------	-------	-------

Se obtiene un error estándar de 0,20 para el crudo 3, que es algo menor que el cometido por cada operario a través de microscopía.

En definitiva los errores cometidos en ambas técnicas son menores a un °C, con lo cual las dos técnicas se pueden considerar fiables en la determinación de la WAT.

CONCLUSIONES

6.CONCLUSIONES Y CONSIDERACIONES FUTURAS

- ❖ La utilización de DSC tiene la ventaja de obtener una respuesta rápida y sencilla que hace apropiado el desarrollo de un ensayo rutinario. Esta técnica permite obtener de manera fácil y sencilla la curva de precipitación para crudos de diferente naturaleza, así como también permite determinar la WAT, distribución de n-parafinas en crudos, muy útil para aplicación de modelos termodinámicos, y porcentaje de crudo embebido.
- ❖ El método de precipitación fraccionada es aplicable a crudos de distintas naturalezas y se ha comprobado que es reproducible para dos tipos de crudos
- ❖ La presencia de crudo embebido sobreestima la curva de precipitación de los crudos, por ello es necesario contar con técnicas que puedan calcular el crudo ocluido de tal forma que se pueda corregir la curva de precipitación fraccionada. Al comparar las curvas de precipitación fraccionada corregidas, tanto por DSC como por RMN, la curva obtenida y corregida mediante DSC, para los dos tipos de crudo es más similar a la obtenida a partir de DSC del crudo completo.
- ❖ En las fracciones precipitadas, la WAT es menor en aquellas fracciones de menor temperatura, ya que a altas temperaturas precipitan las parafinas más lineales y de cadena más larga, por lo tanto las más pesadas. Además, se ha comprobado para los dos tipos de crudos, que a medida que disminuye la temperatura, la distribución de átomos de carbono se hace más ancha y el máximo se desplaza hacia valores más pequeños.
- ❖ Se ha puesto a punto un procedimiento para determinar la WAT mediante microscopía óptica, se ha hecho un calibrado y se han estudiado diversos efectos que pueden afectar a los resultados. También se comprobó que es muy importante borrar la historia térmica de los crudos, ya que pueden provocar variaciones en la determinación de la WAT.
- ❖ Se ha comprobado que la morfología de los cristales varía dependiendo de que sean compuestos puros o agregados dentro de un matriz, como puede ser en el crudo.

Además los cristales adquieren distintas morfologías dependiendo de la velocidad de enfriamiento tomada, ya que cambian los procesos de cristalización.

- ❖ A pesar de no ser grandes las diferencias entre las WAT obtenidas por microscopía y por DSC, son casi siempre mayores estas últimas. Los errores que conllevan estas dos técnicas son, en los dos casos, menores a un grado, por lo que ambas técnicas se pueden considerar adecuadas para la determinación de la WAT.
- ❖ Se ha comprobado que los dos crudos, a pesar de ser catalogados con distinta naturaleza, no tienen muchas diferencias. Los porcentajes de parafinas totales, la relación CH_3/CH_2 , la distribución de átomos de carbono, las WAT y la apariencia de los cristales en el microscopio, son muy parecidas, lo cual está de acuerdo con los valores de la K_{uop} .

En cuanto a las consideraciones futuras:

- ❖ Hay que tener en cuenta que la mayoría de los estudios realizados con anterioridad en este campo, se enfocan a determinar el posible impacto de la dificultad del manejo de los crudos referenciándolos con las propiedades físicas de punto de nube, punto de fluidez y viscosidad, sin haber tenido en cuenta cómo pueden afectar la generación y crecimiento de los cristales, así como la velocidad de enfriamiento a las propiedades antes mencionadas. Por ello, posteriores estudios deberían estar orientados hacia este tipo de investigaciones.
- ❖ Mejorar la integración de los picos proporcionados por el espectro de RMN ^1H y más concretamente el correspondiente a los protones aromáticos, así como intentar utilizar otro tipo de disolvente, para disminuir el error cometido al estimar la cantidad de crudo ocluido mediante este procedimiento.
- ❖ También sería interesante llegar a conocer la naturaleza de los compuestos presentes en las fracciones cuyo termograma presenta un doble pico, porque aunque no sean de carácter parafínico, habría que conocer de qué compuestos se trata, puesto que conforman un problema de igual modo.

- ❖ Con respecto a las posibilidades que ofrece el microscopio se podría tratar de correlacionar el área con la cantidad de sólido precipitado en cada temperatura y así ser capaces de obtener una curva de precipitación.
- ❖ En el presente proyecto se ha estudiado el efecto de la velocidad de enfriamiento en la forma y tamaño de los cristales. Sería conveniente poder correlacionar la velocidad de enfriamiento con la cantidad de parafina depositada.
- ❖ Sería conveniente aplicar microscopía a diversos crudos de naturaleza muy distinta para conocer de manera precisa las diferencias morfológicas entre las parafinas de un crudo nafténico y uno parafínico.
- ❖ Es importante conocer algunas limitaciones del microscopio y comprobar hasta qué grado de concentración de parafinas en el crudo es capaz de identificar.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA:

[1] M.A. Ramos Carpio **Refino de petróleo, Gas Natural y Petroquímica**. Editorial: Fundación Fomento Innovación Industrial. ISBN: 84-605-6755-9.

[2] E. Parra Iglesias. **Petróleo y Gas Natural**. (Ediciones Akal)

[3] A.M. Elsharkawy, T.A. Al-Sahhaf, M.A. Fahim. **Wax deposition from Middle East crudes**. *Fuel*, Vol. 79, (2000).

[4] 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

[5] C. Martos, B. Coto, J. J. Espada, M. D. Robustillo, S. G. and J. L. Peña. **Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature**. *Energy & Fuels*. Vol 22, (2008).

[6] M. Crabtree; D. Eslinger, P. Fletcher; M. Miller; A. Johnson; G. King.; **La lucha contra las incrustaciones**. *Oilfield review* 11, (1999).

[7] W. Kang-Shi; W. Chien-Hou; L. Jefferson; P. Creek; Yongchun. **Evaluation Effects of Selected Wax Inhibitors on Wax Appearance and Disappearance Temperatures**. T; *Petroleum Science and Technology*. Vol.21, (2003).

[8] Hongying Li, Jinjun Zhang, and Dafan Yan. **Correlations Between the Pour Point/Gel Point and the Amount of Precipitated Wax for Waxy Crudes**. Department of Petroleum Storage and Transportation, University of Petroleum, Beijing, P.R. China

[9] J.P:Vauquier. **Petroleum Refining**. Editorial: Edition Tecnip Vol.1 (1995). ISBN: 2-7108-0685-1

[10] L. Rodriguez M. Castañeda. **Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-fase1**.

- [11] E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Stringler. **Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline.** *Journal of Petroleum Technology*, (1981).
- [12] UOP Method 46-85. **Paraffin Wax Content of Petroleum Oils and Asphalts;**
- [13] B. Coto, C. Martos, J. L. Peña, J. J. Espada, M. D. Robustillo. **A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation.** *Fuel*, Vol. 87, (2008).
- [14] Pedersen, W.; Hansen, A.; Larsen, E.; Nielsen, A. **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. Solid – Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR;.** *Energy & Fuels* 5, (1991).
- [15] **Wax precipitation in crude oils: DSC and model analysis.**
- [16] S. Ávila, E. Daniel. **Trabajo especial de grado: Determinación de propiedades petrofísicas y petrofacies aplicando RMN a muestras de núcleos.** (2002).
- [17] Mustafa V. Kok, Jean-Marie Letoffe, Pierre Claudy, Didier Martin*, Marc Garcin* and Jean-Luc Vollet. **Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry.**
- [18] J.M. Leoffe, P. Claudy, M.V. Kok, M.Garcin and J.L. Vollet. **Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy.**
- [19] C.Lira-Galeana, A. Firoozabadi, John M. Prausnitz. **Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures.** *Aiche Journal*, Vol. 42, (1996).
- [20] 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)
- [21] Cristina Pedreira Vidal. **Estudio del Equilibrio Líquido-Sólido de Crudos y sus Fracciones.** *Trabajo de Fin de Carrera, Universidad Rey Juan Carlos.* (2005-2006).

[22] 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*, (2008)

[23] Ricardo C. Pasquali*, Carlos Bregni y Rosa Serrao. **Identificación de fases líquido cristalinas con el microscopio polarizante.** Cátedra de Farmacotecnia I, *Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica.*

[24] *Intertek WESTPORT Technology Center.* **Wax appearance temperature by cross polarization microscopy**

ANEXOS

CRUDO 1

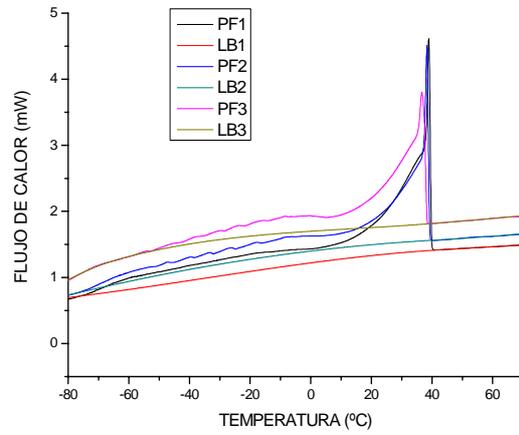


Figura 1A. Termograma 0°C

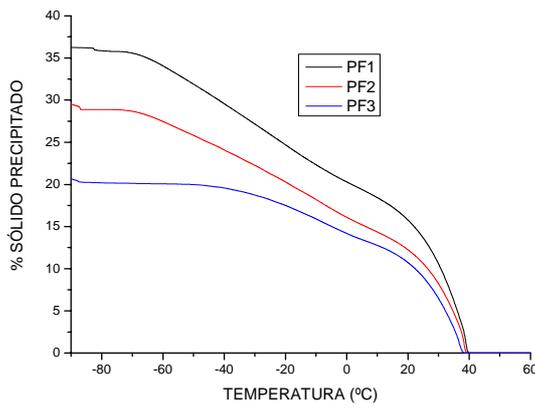


Figura 2A. Curva precipitación 0°C

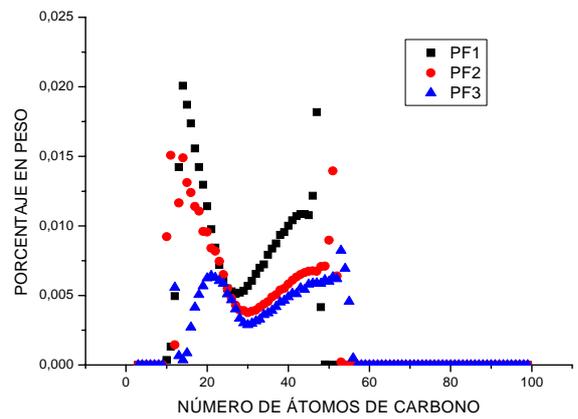


Figura 3A. Distribución n-C 0°C

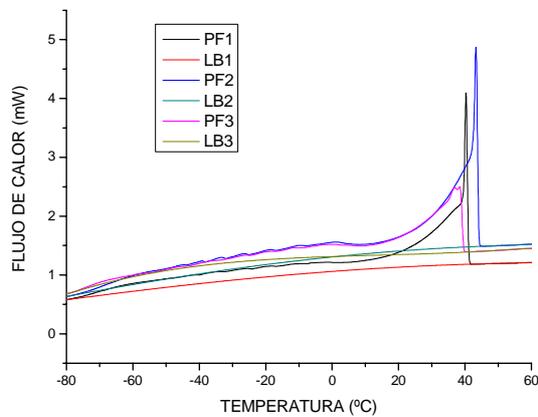


Figura 4A. Termograma 5°C

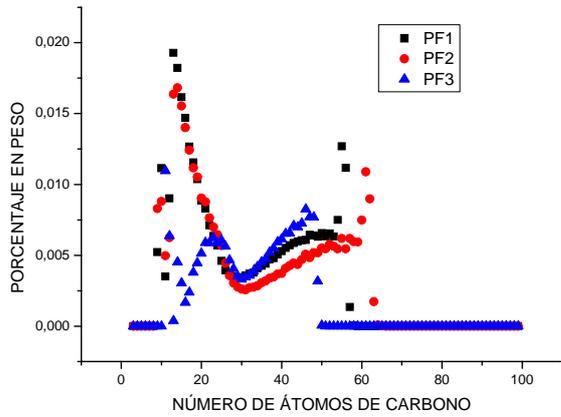


Figura 5A. Distribución n-C 5°C

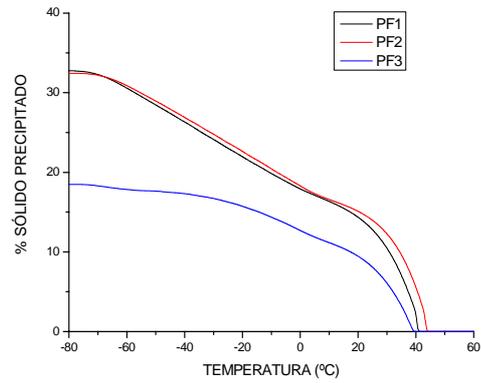


Figura 6A. Curva precipitación 5°C

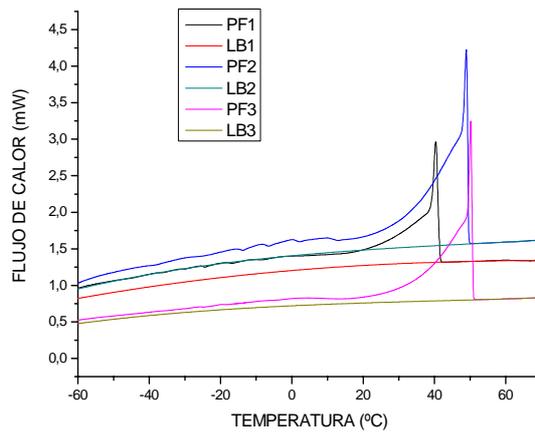


Figura 7A. Termograma 10°C

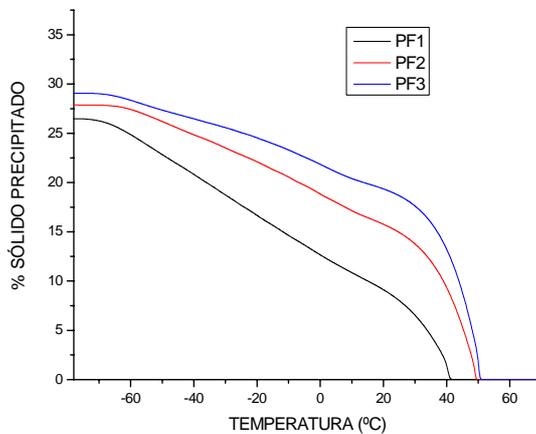


Figura 8A. Curva precipitación 10°C

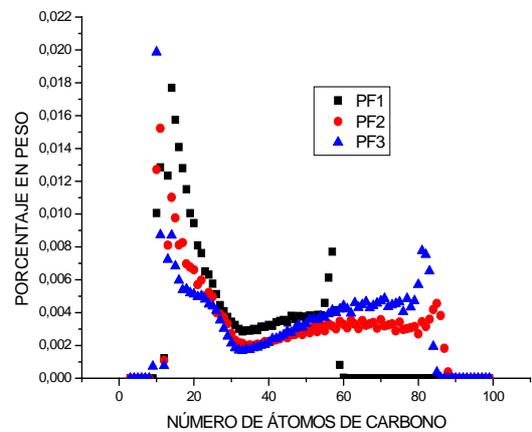


Figura 9. Distribución n-C 10°C

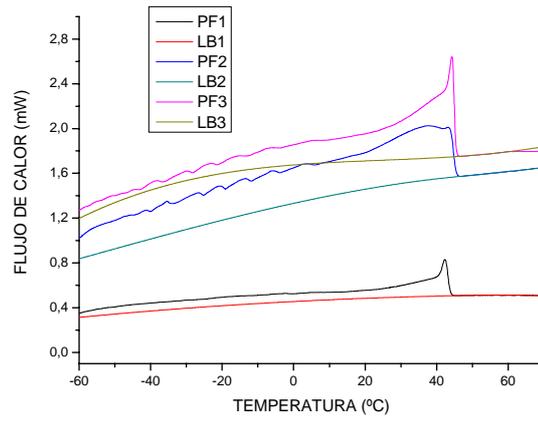


Figura 10A. Termograma 15°C

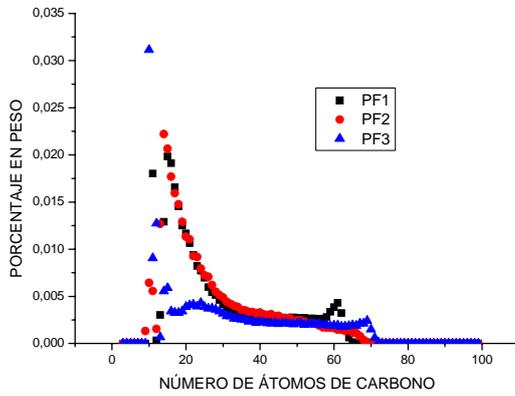


Figura 11A. Distribución n-C 15°C

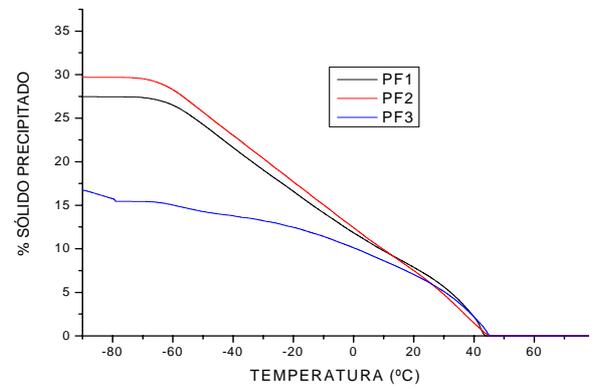


Figura 12A. Curva precipitación 15°C

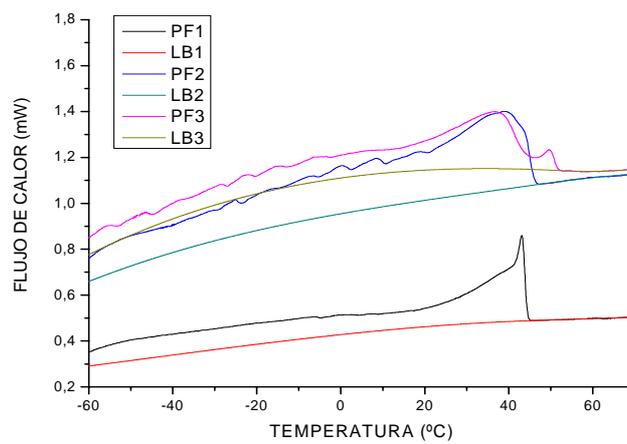


Figura 13A. Termograma 25°C

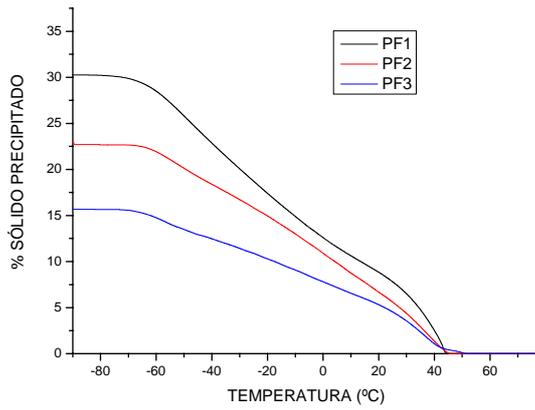


Figura 14A. Curva precipitación 25°C

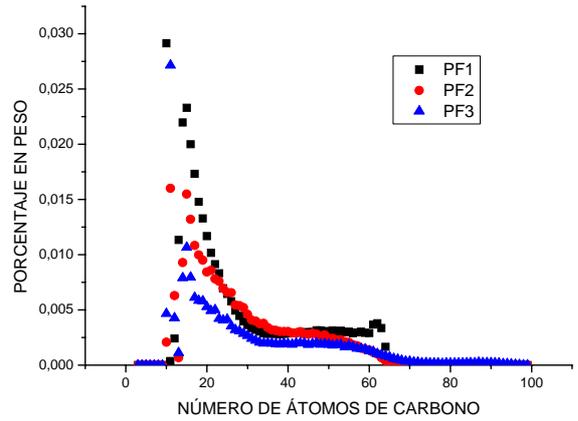


Figura 15A. Distribución n-C 25°C

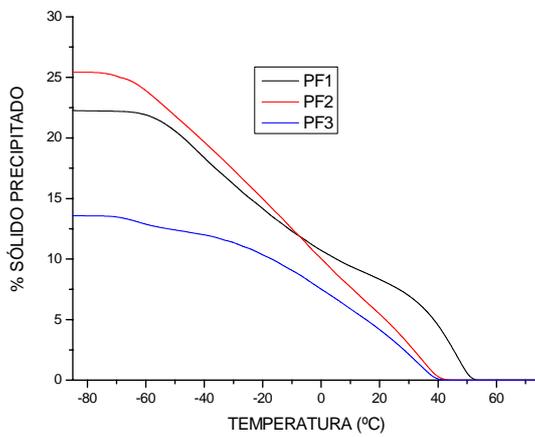


Figura 16A. Curva precipitación 35°C

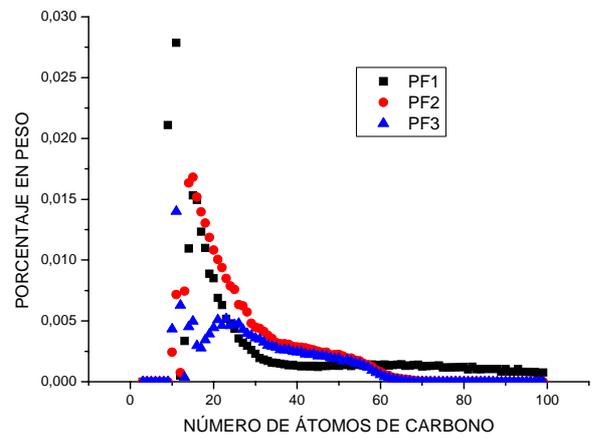
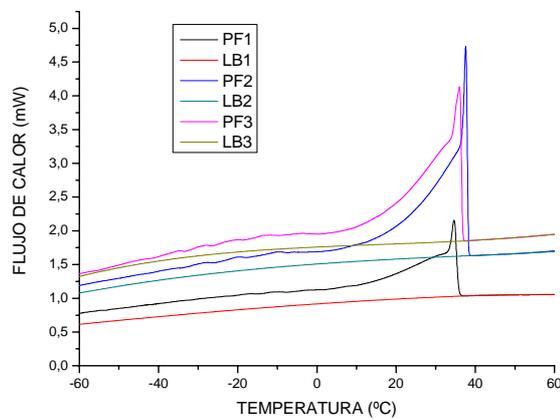


Figura 17A. Distribución n-C 35°C

Figura 18A. Termograma -2,5°C



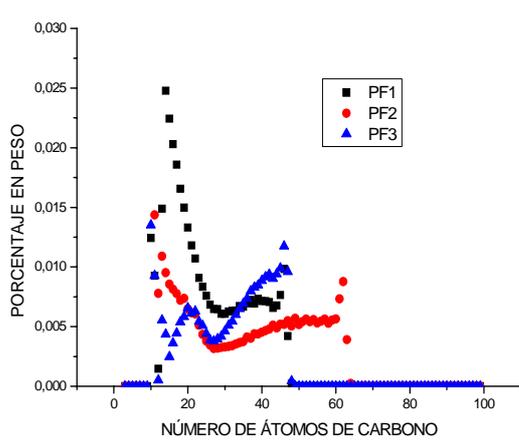


Figura 19A. Distribución n-C -2,5°C

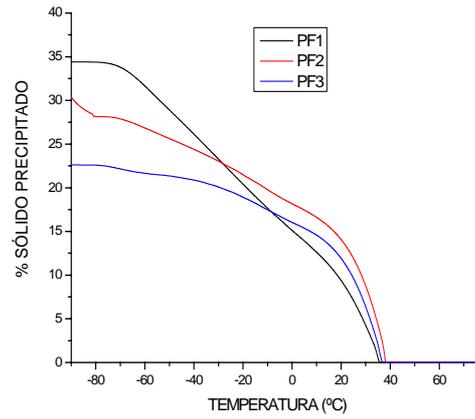


Figura 20A. Distribución n-C -2,5°C

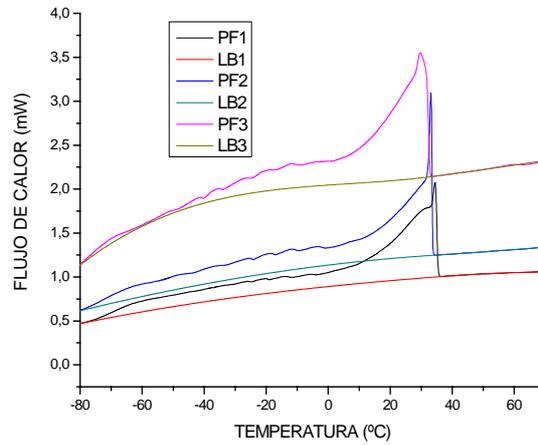


Figura 21A. Termograma -5°C

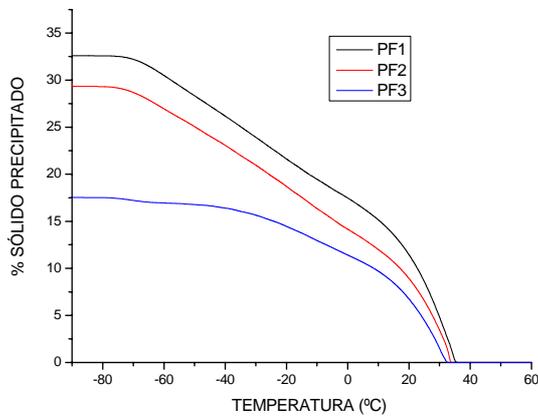


Figura 22A. Curva precipitación -5°C

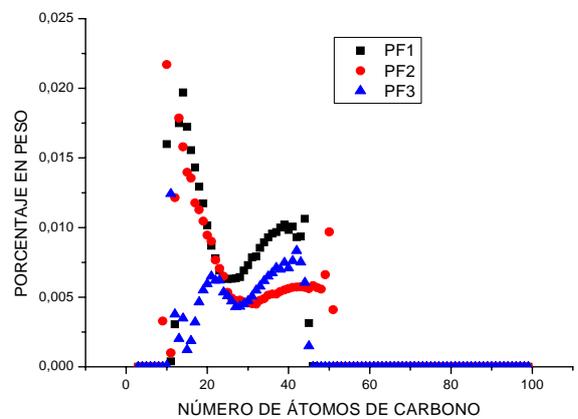


Figura 23A. Distribución n-C -5°C

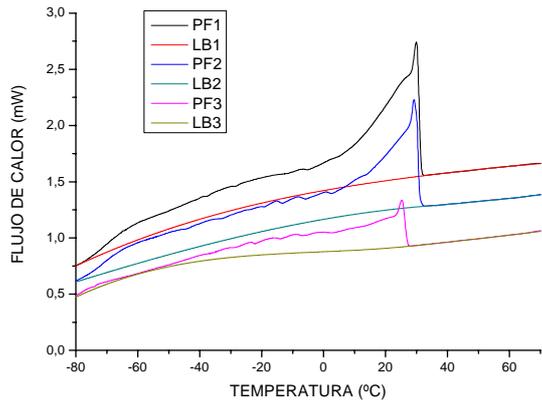


Figura 24A. Termograma -7°C

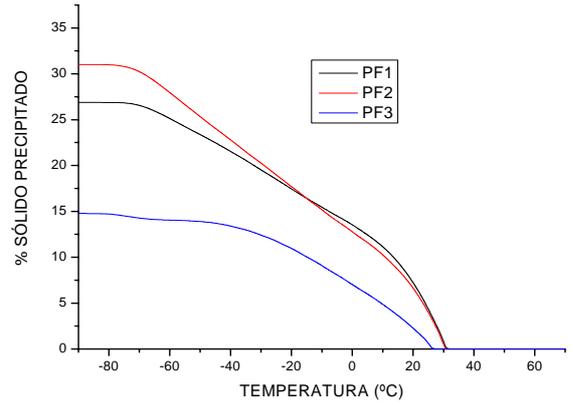


Figura 25A. Curva precipitación -7°C

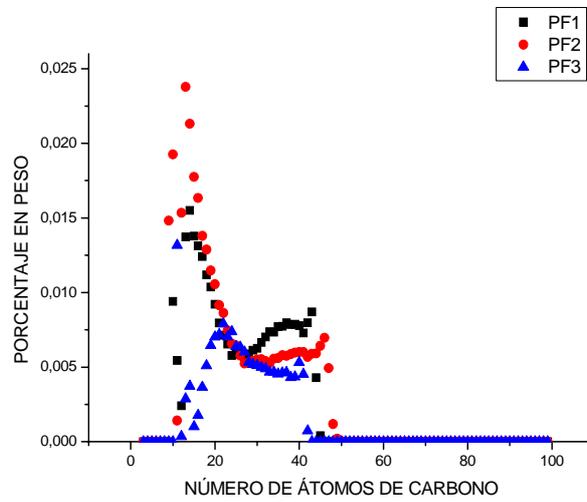


Figura 26A. Distribución n-C -7°C

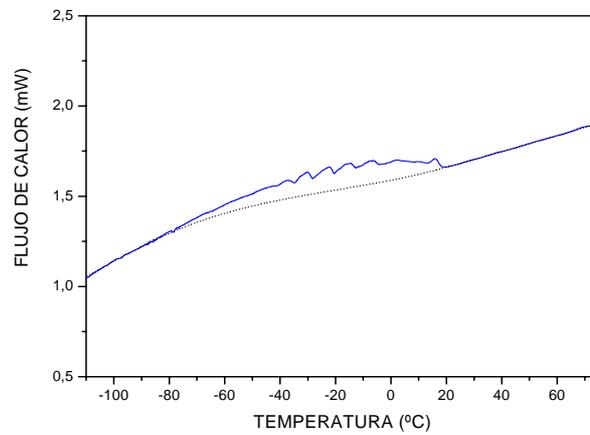


Figura 27A. Termograma Crudo 1

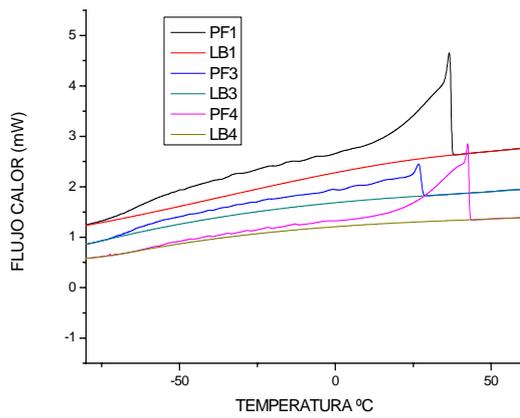
CRUDO 2

Figura 28A. Termograma 10°C

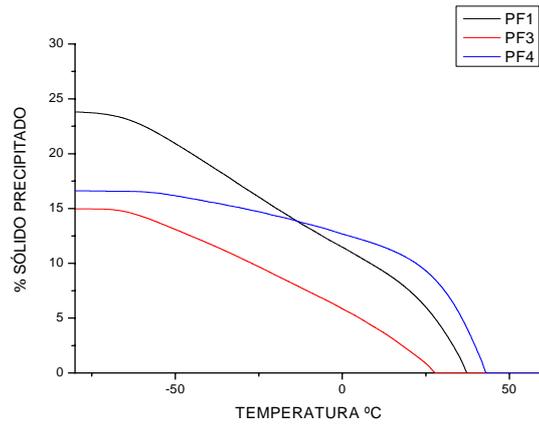


Figura 29A. Curva precipitación 10°C

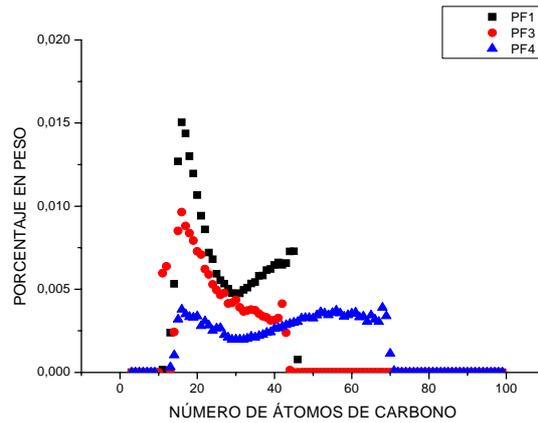


Figura 30A. Distribución n-C 10°C

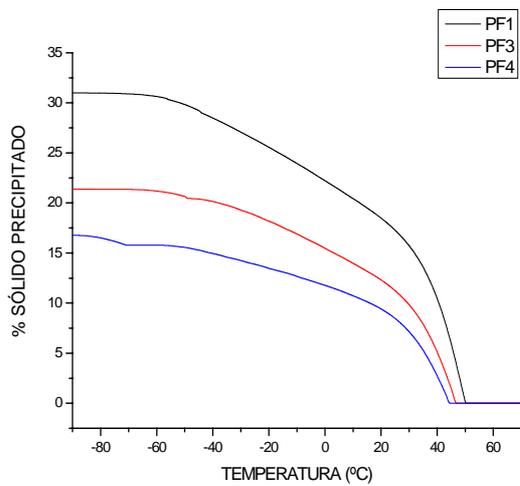


Figura 31A. Curva precipitación 15°C

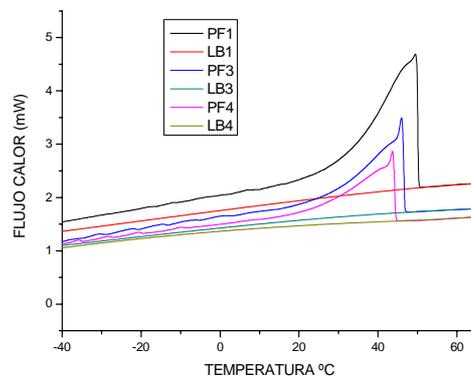


Figura 32A. Termograma 15°C

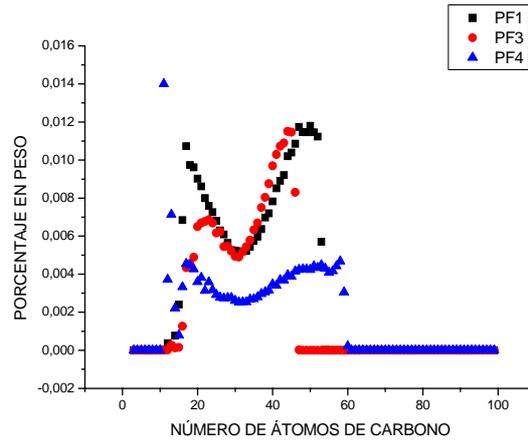


Figura 33A. Distribución n-C 15°C

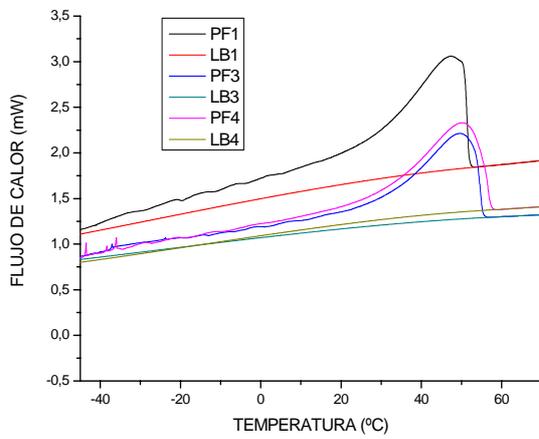


Figura 34A. Termograma 20°C

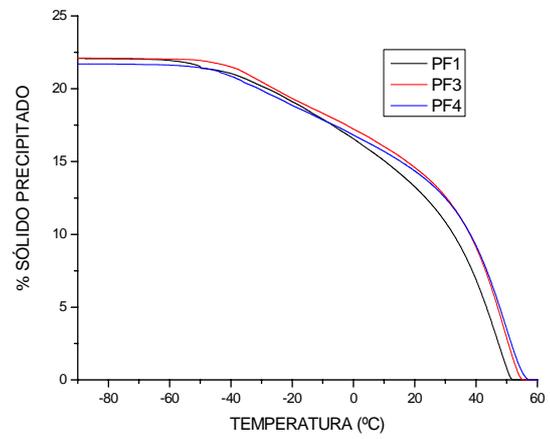


Figura 35A. Curva precipitación 20°C

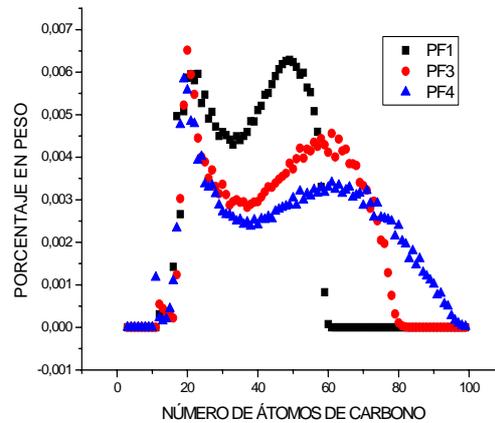


Figura 36A. Distribución n-C 20°C

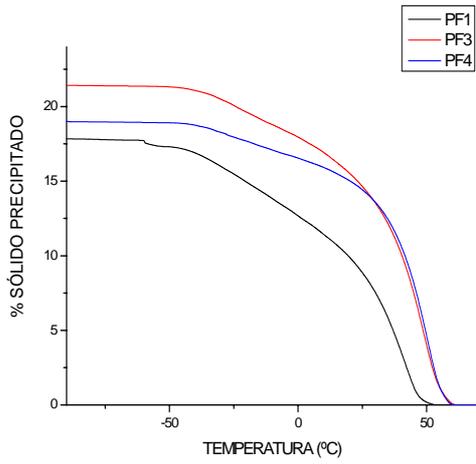


Figura 37A. Curva precipitación 25°C

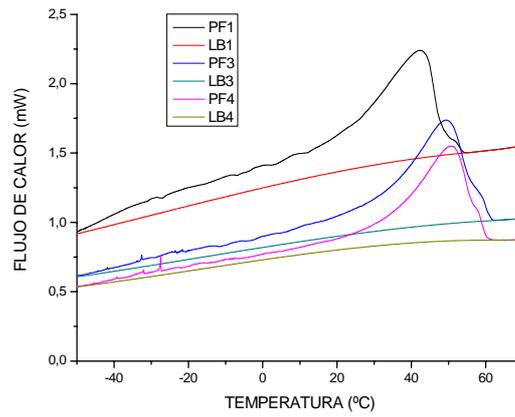


Figura 38A. Termograma 25°C

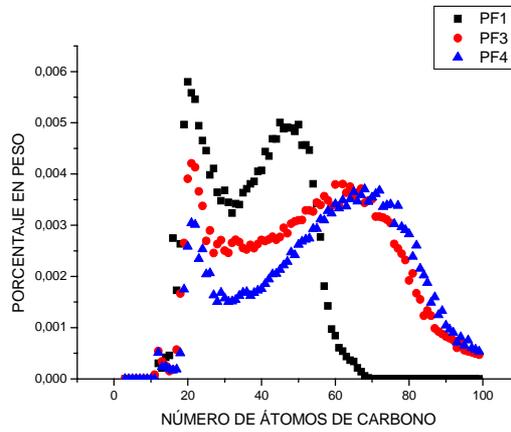


Figura 39A. Distribución n-C 25°C

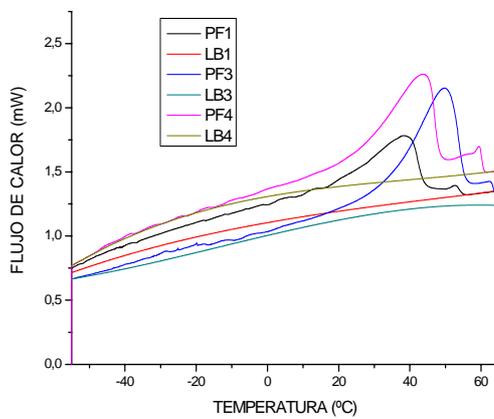


Figura 40A. Termograma 30°C

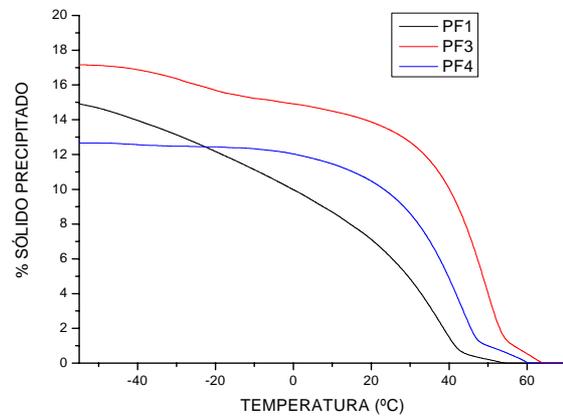


Figura 41A. Curva precipitación 30°C

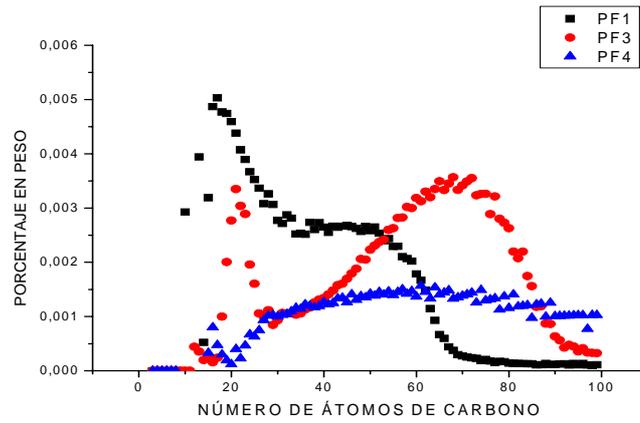


Figura 42A. Distribución n-C 30°C

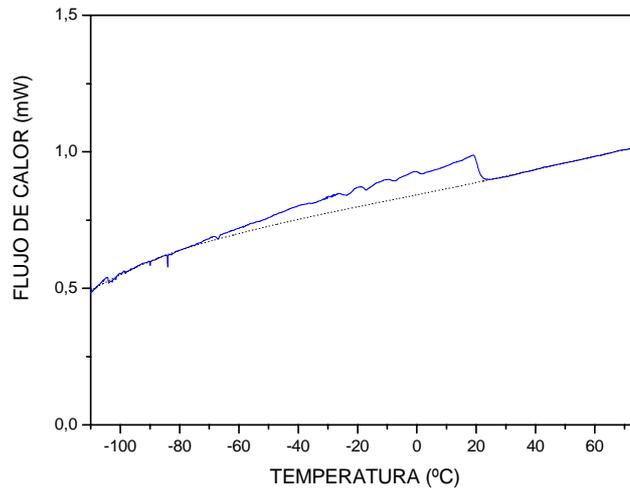


Figura 43A. Termograma Crudo 2

Tabla 1A. Resultados RMN PF1 crudo 1

	Har (%p)	Ha(%p)	Hβ(%p)	Hγ(%p)	% CRUDO	CH ₂ /CH ₃
CRUDO1	3,22	11,23	58,00	27,55	-	2,11
PF1 35°C	2,00	3,30	70,03	24,67	62,15	2,84
PF1 25°C	1,80	7,84	69,47	20,90	55,71	3,32
PF1 15°C	1,73	16,26	63,34	18,68	53,65	3,39
PF1 10°C	1,74	7,10	69,04	22,12	54,14	3,12
PF1 5°C	1,83	13,91	65,50	18,76	56,66	3,49
PF1 0°C	1,77	12,62	66,82	18,80	54,83	3,55
PF1 -2,5°C	1,93	8,10	69,20	20,77	59,89	3,33
PF1 -5°C	1,37	9,28	69,04	20,31	42,61	3,40
PF1 -7°C	1,46	10,25	67,72	20,57	45,43	3,29

Tabla 2A. Resultados RMN PF2 crudo 1

	Har (%p)	Ha(%p)	Hβ(%p)	Hγ(%p)	% CRUDO	CH ₂ /CH ₃
CRUDO1	3,22	11,23	58,00	27,55	-	1,97
PF2 35°C	2,00	2,40	68,04	27,56	63,23	2,47
PF2 25°C	3,09	9,56	63,51	23,83	97,61	2,66
PF2 15°C	2,26	7,99	66,08	23,67	71,36	2,79
PF2 10°C	2,22	4,72	68,82	24,24	70,04	2,84
PF2 5°C	1,97	7,22	67,99	22,82	62,25	2,98
PF2 0°C	1,92	5,17	68,31	24,61	60,61	2,78
PF2 -2,5°C	1,68	5,30	69,73	23,30	52,86	2,99
PF2 -5°C	2,58	8,81	67,10	21,51	81,41	3,12
PF2 -7°C	1,70	3,57	68,82	25,91	53,55	2,66

Tabla 3A. Resultados RMN PF3 crudo 1

	Har (%p)	Ha(%p)	Hβ(%p)	Hγ(%p)	%CRUDO	CH ₂ /CH ₃
CRUDO 1	3,22	11,23	58,00	27,55	-	1,97
PF3 35°C	2,74	5,76	67,98	23,52	86,55	2,89
PF3 25°C	2,15	3,53	69,58	24,74	67,83	2,81
PF3 15°C	1,68	8,93	68,72	20,67	53,03	3,32
PF3 10°C	2,17	2,84	71,65	23,33	68,37	3,07
PF3 5°C	2,11	9,25	65,98	22,66	66,64	2,91
PF3 0°C	2,54	6,42	68,71	22,33	80,14	3,08
PF3 -2,5°C	1,84	7,07	69,96	21,13	57,96	3,31
PF3 -5°C	1,87	3,61	67,46	27,06	59,08	2,49
PF3 -7°C	2,29	5,81	66,47	25,44	72,09	2,61

Tabla 4A. Resultados RMN PF1 crudo 2

	Har (%p)	Ha(%p)	Hβ(%p)	Hγ(%p)	CH ₂ /CH ₃	%CRUDO
CRUDO 2	5,78	10,23	53,43	30,56	1,75	-
PF1 30°C	4,10	8,29	63,11	24,49	2,58	70,94
PF1 25°C	3,48	9,14	64,79	22,59	2,87	60,16
PF1 20°C	3,66	7,39	65,90	23,05	2,86	63,28
PF1 15°C	3,83	7,04	66,51	22,62	2,94	66,33
PF1 10°C	3,99	6,19	62,77	27,05	2,32	68,95

Tabla 5A. Resultados RMN PF3 crudo 2

	Har (%p)	H α (%p)	H β (%p)	H γ (%p)	CH ₂ /CH ₃	%CRUDO
CRUDO2	5,78	10,23	53,43	30,56	1,75	-
PF3 30°C	3,97	8,77	65,35	21,92	2,98	68,69
PF3 25°C	4,32	10,37	64,97	20,33	3,20	74,80
PF3 20°C	4,23	8,76	65,21	21,79	2,99	73,16
PF3 15°C	3,38	9,70	64,77	22,15	2,92	58,49
PF3 10°C	4,13	6,15	59,03	30,69	1,92	71,52

Tabla 6A. Resultados RMN PF4 crudo 2

	Har (%p)	H α (%p)	H β (%p)	H γ (%p)	CH ₂ /CH ₃	%CRUDO
CRUDO 2	5,78	10,23	53,43	30,56	1,75	-
PF4 30°C	3,67	9,68	64,03	22,62	2,83	63,41
PF4 25°C	3,66	10,13	66,07	20,14	3,28	63,27
PF4 20°C	3,43	9,12	66,83	20,62	3,24	59,37
PF4 15°C	3,03	7,46	64,36	25,16	2,56	52,41
PF4 10°C	3,36	6,62	64,09	25,93	2,47	58,13

Tabla 7A. Pruebas de Rangos Múltiples por el Método LSD de Fisher (95,0% de confianza) crudo 1

Nº de ensayo	Casos	Media	Grupos Homogéneos	Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1	9	3,43	X	1 – 2	No	-0,06	2,84
2	9	3,49	X	1 – 3	No	-0,29	2,84
3	9	3,72	X	2 – 3	No	-0,22	2,84

Tabla 8A. Pruebas de normalidad de los datos.crudo 1

Pruebas de Normalidad	PF1		PF2		PF3	
	Estadístico	Valor-P	Estadístico	Valor-P	Estadístico	Valor-P
Chi-Cuadrado	6,0	0,42	4,0	0,67	4,0	0,67
Estadístico W de Shapiro-Wilk	0,93	0,47	0,88	0,16	0,93	0,53
Valor-Z para asimetría	0,52	0,59	0,88	0,37	0,59	0,55

Tabla 9A. Pruebas de Rangos Múltiples por el Método LSD de Fisher (95,0% de confianza) crudo 2

Nº de ensayo	Casos	Media	Grupos Homogéneos	Contraste	Sig	Diferencia	+/- Límites
4	5	2,51	X	1 - 3	NO	0,20	3,53
3	5	2,68	X	1 - 4	NO	0,37	3,53
1	5	2,89	X	3 - 4	NO	0,16	3,53

Tabla 10A. Tabla ANOVA crudo 1

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,16	4	0,04	0,23	0,92
Intra grupos	3,7	20	0,18	-	-
Total	3,89	24	--	-	-

Tabla 11A. Tabla ANOVA crudo 2

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	4,08	4	1,02	1,77	0,17
Intra grupos	11,56	20	0,57	-	-
Total	15,64	24	-	-	-

Tabla 12A. Datos reproducibilidad microscopía

Crudo 1	WAT(°C)	Crudo 3	WAT(°C)
Operario 1	19,02	Operario 1	36,5
	18,7		35,2
	18,1		35
	17,9		34,8
	18,5		34,9
Operario 2	18,9	Operario 2	33,7
	18,1		35,2
	18,3		35,5
	18,4		33,1
	18,1		34,3
Operario 3	19,1	Operario 3	35,8
	18,7		34,8
	18,4		35,6
	19,0		34,9
	17,8		36,1
Operario 4	18,1	Operario 4	33,4
	18,4		34,5
	18,6		34,7
	19,1		35,1
	17,7		35,4
Operario 5	18,2	Operario 5	34,8
	18,8		35,1
	18,5		35,6
	18		34,9
	18,5		33,7

*Tabla 13A. Resumen Estadístico para crudo 1
Repetibilidad y reproducibilidad microscopio*

Operario	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Error Estándar	Mínimo	Máximo	Rango
1	5	18,44	0,45	2,44%	0,20	17,9	19,02	1,12
2	5	18,36	0,32	1,78%	0,14	18,1	18,9	0,8
3	5	18,59	0,51	2,77%	0,23	17,8	19,04	1,24
4	5	18,40	0,50	2,76%	0,22	17,77	19,1	1,33
5	5	18,4	0,30	1,67%	0,13	18,0	18,8	0,8
Total	25	18,44	0,40	2,18%	0,08	17,77	19,1	1,33

*Tabla 14A. Resumen Estadístico para crudo 2
Repetibilidad y reproducibilidad microscopio*

Operario	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coficiente de Variación	Error Estándar	Mínimo	Máximo	Rango
1	5	35,28	0,69	1,97%	0,31	34,8	36,5	1,7
2	5	34,36	1,01	2,92%	0,34	33,1	35,5	2,4
3	5	35,44	0,56	1,60%	0,25	34,8	36,1	1,3
4	5	34,62	0,76	2,21%	0,34	33,4	35,4	2,0
5	5	34,82	0,69	2,00%	0,31	33,7	35,6	1,9
Total	25	34,90	0,81	2,31%	0,16	33,1	36,5	3,4

Tabla 15A. Tabla de Medias por Mínimos Cuadrados para WAT con intervalos de confianza del 95,0%

Nivel	Casos	Media	Error Est.	Limite Inferior	Limite Superior
Media Global	50	26.97			
Crudo					
1	25	18,44	0,097	18,24	18,63
3	25	35,51		35,31	35,70
Operario					
1	10	26,86	0,154	26,55	27,17
2	10	27,06		26,75	27,37
3	10	27,02		26,71	27,33
4	10	27,01		26,70	27,32
5	10	26,91		26,60	27,22

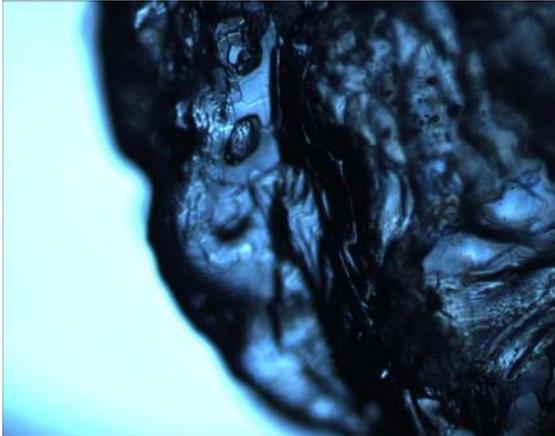


Figura 44A. C-18 inicial

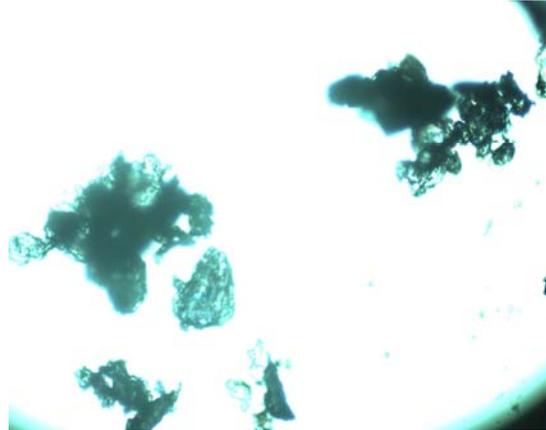


Figura 45A. C-22 inicial

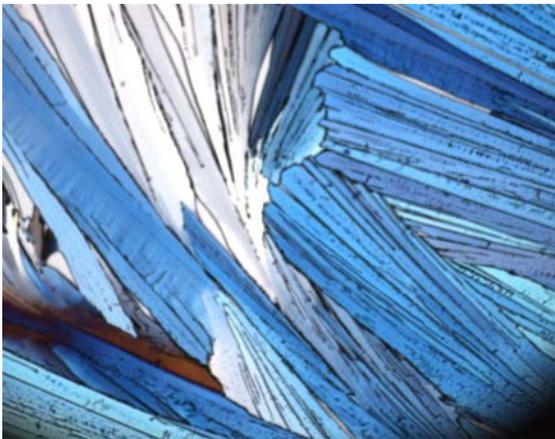


Figura 46A. C-18 final (1°C/min)

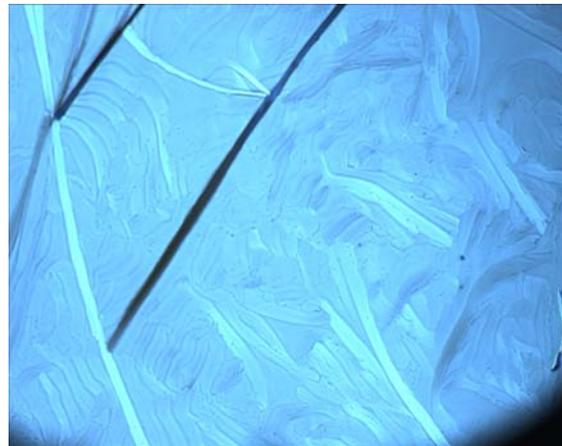


Figura 48A. C-22 final (1°C/min)

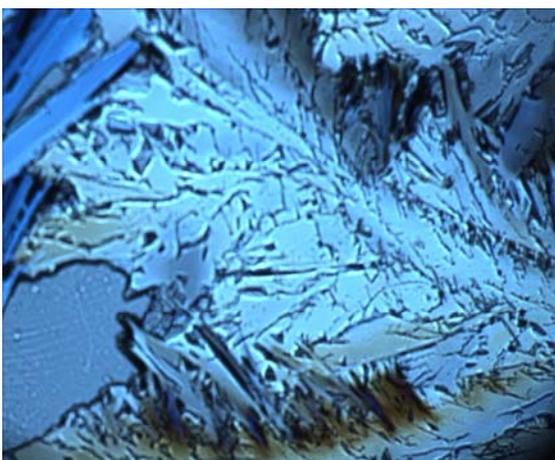


Figura 47A. C-18 final 3°C/min

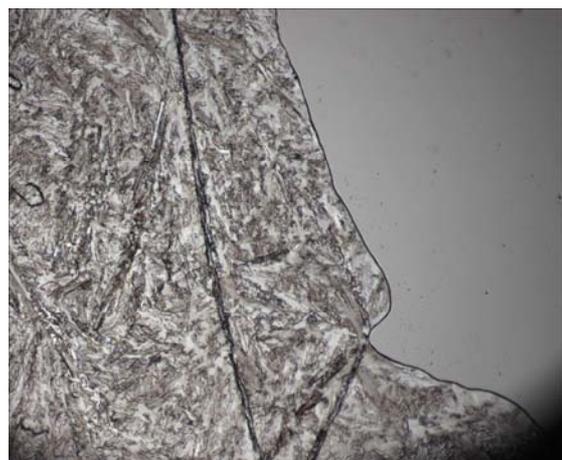


Figura 49A. C-22 final 3°C/min

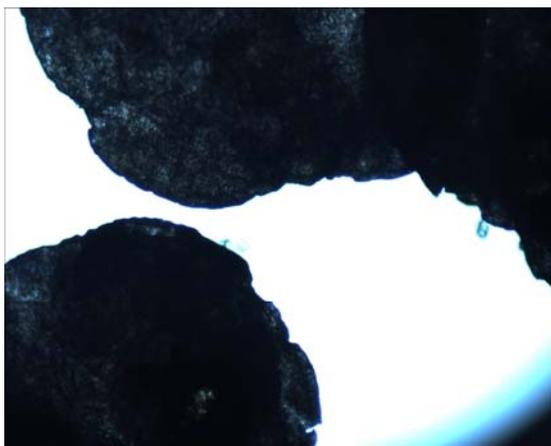


Figura 48A. C-25 inicial



Figura 49A. C-34 inicial

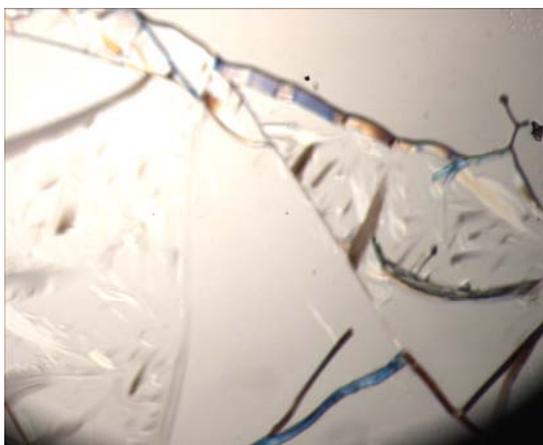


Figura 50A. C-25 final (3°C/min)

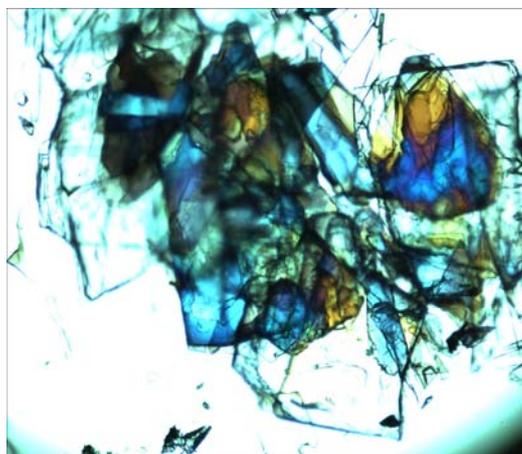


Figura 51A. C-34 final (3°C/min)

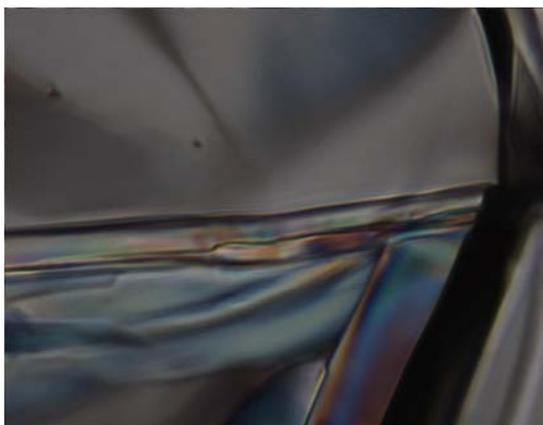


Figura 52A. C-25 final (1°C/min)

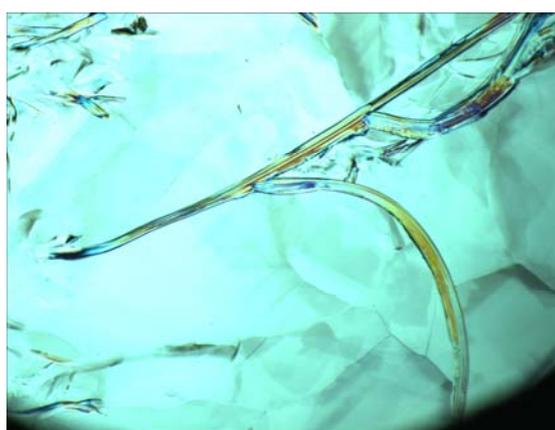
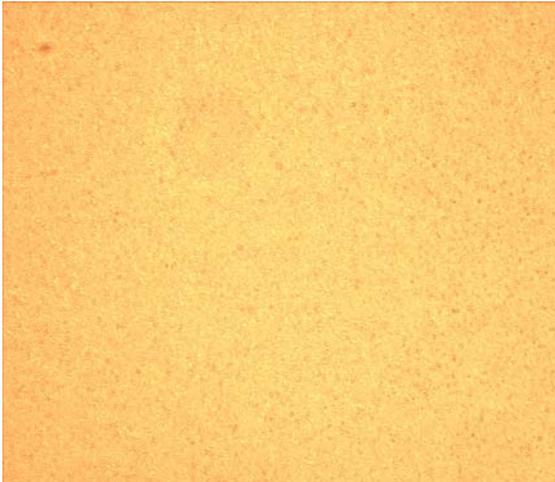
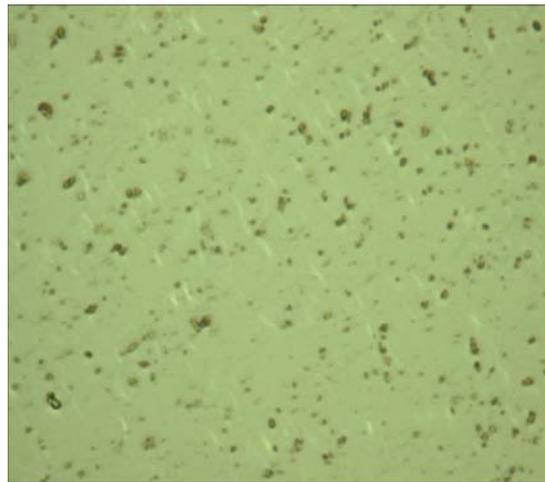


Figura 53A. C-34 final (1°C/min)



*Figura 54A. Fracción 15°C crudo 1
(1°C/min)*



*Figura 55A. Fracción 15°C crudo1
(3°C/min)*

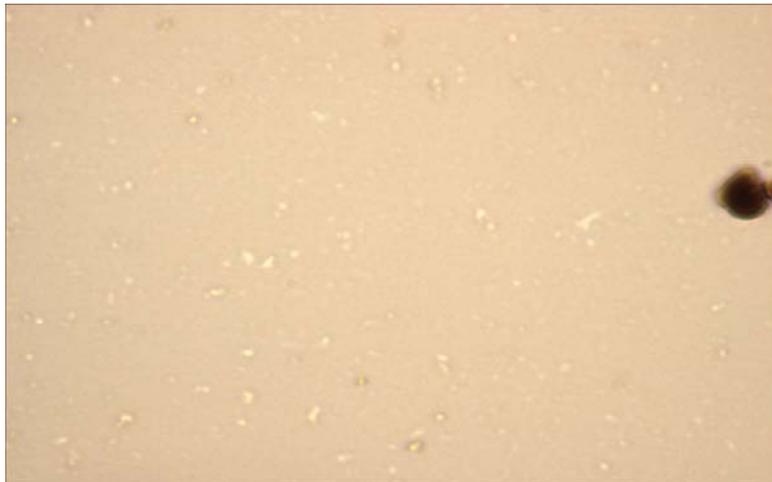


Figura 56A. Crudo 2

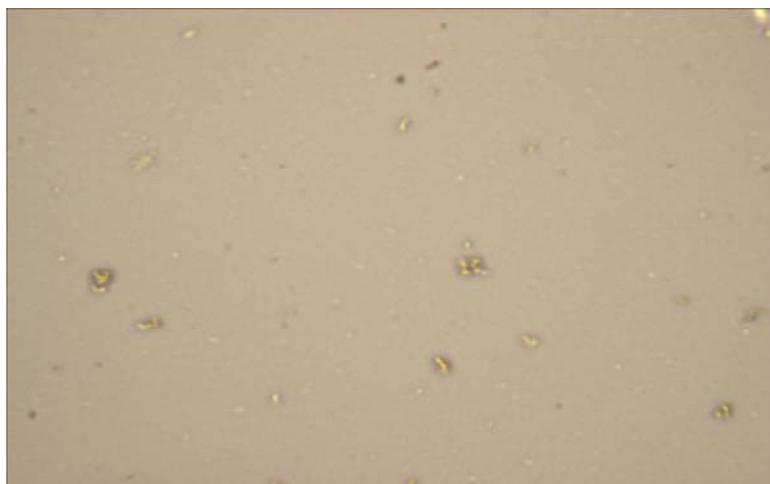


Figura 57A. Crudo 1

