

# Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



**INGENIERO QUÍMICO**

Curso académico 2008/09

Trabajo de Fin de Carrera

## **ESTUDIO DE LA POROSIDAD DE LOS PRECIPITADOS PARAFÍNICOS DE CRUDOS DE DISTINTA NATURALEZA**

**Autora: Miriam Sánchez-Escalonilla Conejo**

**Directores: Baudilio Coto García**

**Juan José Espada Sanjurjo**

**Colaboradora: M<sup>a</sup> Dolores Robustillo Fuentes**

## **Agradecimientos**

Todavía recuerdo cómo fueron esos primeros días en la universidad y las ilusiones que tenía al empezar una nueva etapa. Ahora, con este proyecto siento que aquellas ilusiones se desvanecen y es que al final, llegó el final. Por ello, quiero agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado durante todo este tiempo a que mis sueños conformaran una realidad.

Gracias, en primer lugar, a mis directores de proyecto que con su saber y su dedicación impulsaron a consolidar este trabajo de fin de carrera. Gracias Juanjo por todo el tiempo dedicado, por todos los consejos que me diste y por la inmensa paciencia durante estos meses. A Maira por toda la ayuda proporcionada, sobretodo durante el periodo que estuve en el laboratorio y por el tiempo que me ofreciste incluso en la distancia. A Bau, por todos sus consejos y por el análisis objetivo que realizó al proyecto, que me ayudó a dar ese toque final imprescindible.

Quiero agradecer a las personas que soñaron conmigo en el ayer, que son mi apoyo hoy y estarán a mi lado en el mañana. Especialmente gracias a mis padres, Juan Ramón y Marisa, por toda su confianza a pesar de los momentos difíciles, su apoyo, su ayuda, la compaginación de agendas y por transmitirme su fortaleza. A mi hermana Arantxa por hacerme reír tantas veces, por sus abrazos y por acercarme a su pasión por el cine y la música.

Gracias a mis abuelos por preocuparse cuando pasaba tantas horas en la universidad. A mi abuela Caridad por todo el tiempo que me ha dedicado y por esa gracia que la corresponde. A mi abuelo Ramón por transmitirme su sabiduría y por hacerme pensar con sus adivinanzas. A mi abuela Rosario por su apoyo, su fuerza y valentía que siempre admiro. A mi abuelo Antonio al que el tiempo no dejó que nos conociéramos.

Gracias a Saúl por enseñarme una nueva forma de ver la vida, por su apoyo, su ayuda, su comprensión y su confianza. Simplemente, agradecerle todo lo que ha hecho por mí.

Gracias a Ana Rosa y Luis Vicente por acompañarme desde el principio de esta etapa universitaria, por los momentos únicos que vivimos, por esas conversaciones tan gratificantes y su apoyo a lo largo de estos años.

Gracias a mis familiares, amigos y compañeros que me han ayudado, me han dado su confianza, me han hecho reír y me han permitido aprender estando a su lado.

**TRABAJO DE FIN DE CARRERA  
INGENIERO QUÍMICO  
Autorización de lectura**

**Alumno:** Miriam Sánchez- Escalonilla Conejo

**Título del Proyecto:** Estudio de la porosidad de los precipitados parafínicos de crudos de distinta naturaleza.

**Director (1):** Baudilio Coto García

**Director (2):** Juan José Espada Sanjurjo

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

Fdo. (1):

Fdo. (2):

Móstoles, a 9 de Septiembre de 2009

**TRABAJO DE FIN DE CARRERA  
INGENIERO QUÍMICO  
Autorización de publicación en el Repositorio Institucional de la  
Universidad Rey Juan Carlos**

**Alumno:** Miriam Sánchez- Escalonilla Conejo

**Título del Proyecto:** Estudio de la porosidad de los precipitados parafínicos de crudos de distinta naturaleza.

**Director (1):** Baudilio Coto García

**Director (2):** Juan José Espada Sanjurjo

El alumno abajo firmante, autoriza como autor intelectual del proyecto la publicación del mismo en el Repositorio Institucional de la Universidad Rey Juan Carlos.

Fdo.:

Móstoles, a 9 de Septiembre de 2009

# ÍNDICE

1. RESUMEN.....	6
2. INTRODUCCIÓN .....	8
2.1. EL PETRÓLEO .....	9
2.1.1. Composición del crudo de petróleo .....	10
2.1.2. Propiedades básicas de los crudos de petróleo .....	13
2.1.3. Clasificación de los crudos de petróleo .....	15
2.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO: PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS .....	17
2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CRUDOS Y FRACCIONES DE PETRÓLEO .....	22
2.3.1. Composición .....	22
2.3.2. Caracterización estructural .....	24
2.3.3. Propiedades de frío: WAT y curva de precipitación .....	26
3. OBJETIVOS .....	29
4. METODOLOGÍA .....	32
4.1. REACTIVOS Y MATERIALES EMPLEADOS.....	33
4.2. CRUDOS ESTUDIADOS .....	33
4.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE PARAFINAS .....	35
4.4. OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS.....	38
4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS .....	41
4.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	41
4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN H <sup>1</sup> ) .....	44
5. RESULTADOS .....	46
5.1. SEPARACIÓN SATURADOS-AROMÁTICOS.....	47
5.2. CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS Y FRACCIONES .....	49
5.2.1. Determinación de la WAT .....	49
5.2.2. Determinación del contenido total de n-parafinas .....	51
5.2.3. Determinación de la distribución de n-parafinas .....	54
5.2.4. Características estructurales de las parafinas precipitadas y su fracción saturada .....	55
5.3. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO .....	60
5.4. COMPARACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO OBTENIDO POR DISTINTAS TÉCNICAS.....	67
6. CONCLUSIONES.....	71
6.1. RECOMENDACIONES FUTURAS .....	73
7. BIBLIOGRAFÍA .....	74
ANEXO .....	78

# **1 RESUMEN**

## **1. RESUMEN**

La deposición de ceras parafínicas que se origina durante la extracción, el transporte y el refinado de los crudos, es motivo de preocupación en la industria del petróleo. Esto es debido a los inconvenientes técnicos y económicos que conllevan, como por ejemplo: los taponamientos en oleoductos y tuberías, la pérdida de capacidad en los tanques o la pérdida de producción.

En el presente proyecto se realiza el estudio experimental de la deposición de ceras parafínicas para 19 crudos de distinta naturaleza química.

Los crudos y las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  fueron caracterizados mediante Separación Cromatográfica de Saturados - Aromáticos, obteniendo el porcentaje de saturados que contiene cada muestra.

La fracción precipitada y su fracción saturada, fueron caracterizadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN  $^1\text{H}$ ). Mediante DSC se obtuvo la temperatura a la cual comienzan a precipitar las ceras parafínicas (WAT), el contenido total de n-parafinas y la distribución de átomos de carbono que contienen las fracciones comentadas anteriormente. Mediante RMN  $^1\text{H}$  se realizó un análisis estructural de dichas fracciones, obteniendo el contenido de aromáticos y la relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , determinando así la estructura parafínica que presentan las fracciones comentadas con anterioridad.

A partir de los resultados de las tres técnicas de caracterización (Separación Cromatográfica de Saturados- Aromáticos, DSC y RMN  $^1\text{H}$ ) se puede determinar el crudo ocluido contenido en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ . De esta manera, se realizó una comparación de los resultados obtenidos para las tres técnicas, obteniéndose diferentes resultados según la naturaleza química de los crudos estudiados.

# INTRODUCCIÓN

## 2

### 2.1. EL PETRÓLEO

2.1.1. Composición del crudo de petróleo

2.1.2. Propiedades básicas de los crudos de petróleo

2.1.3. Clasificación de los crudos de petróleo

### 2.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO: PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

### 2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CRUDOS Y FRACCIONES DE PETRÓLEO

2.3.1. Composición

2.3.2. Caracterización estructural

2.3.3. Propiedades de frío: WAT y curva de precipitación



## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1. EL PETRÓLEO**

El petróleo, hoy en día, es la principal fuente de energía en la sociedad actual, siendo además, materia prima para la síntesis de productos químicos. Su inicio data de 1859, fecha en la cual se encontró el primer yacimiento de petróleo, en Titusville (Pennsylvania-US). Es a partir de ese momento el causante (junto al gas natural) del desarrollo económico del siglo XX.

Entre las diversas teorías existentes sobre su origen, la más aceptada admite su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar a los hidrocarburos. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en unas formaciones geológicas características, no permeables y porosas, que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero [1].

La composición del petróleo está relacionada con la naturaleza y la mezcla del material orgánico que generó los hidrocarburos. La composición está también sujeta a la influencia de procesos naturales como la migración (el movimiento del petróleo desde la roca madre hasta el yacimiento), la biodegradación (la alteración por la acción de microbios), y el lavado de agua (el efecto del contacto con el agua que fluye en el subsuelo) [2].

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

### 2.1.1. COMPOSICIÓN DEL CRUDO DE PETRÓLEO

La composición del crudo de petróleo es muy variada tanto en los elementos presentes, como en los compuestos químicos que la forman. Los elementos principales son el carbono (84 - 87 % en peso) y el hidrógeno (11 - 14 % en peso), apareciendo azufre (hasta un 8%), nitrógeno (hasta un 1,6%), oxígeno (hasta un 1,8 %) y diversos metales pesados, en particular Ni y V (> 1000 ppm, conjuntamente) [3].

La variedad de compuestos orgánicos que estos elementos pueden formar hace imposible obtener una composición referida a cada uno de ellos. De ahí que sea frecuente expresar la composición del petróleo en términos de tres grandes clases de compuestos: A) *Hidrocarburos Saturados*, que a su vez, se subdividen en parafinas lineales (alcanos), isoparafinas (alcanos ramificados) y naftenos (cicloalcanos); B) *Hidrocarburos aromáticos* y; C) los compuestos en los que se encuentran los *heteroátomos* como el S, N y O. Las olefinas (alquenos), y los alquinos no suelen estar presentes en el petróleo, apareciendo sólo como consecuencia de tratamientos térmicos o catalíticos del crudo de petróleo [3].

#### A. HIDROCARBUROS SATURADOS

La fórmula general de las *parafinas* es  $C_nH_{2n+2}$ , donde  $n$  es el número de átomos de carbono. Se dividen en dos grupos parafinas lineales e isoparafinas. Las parafinas lineales son hidrocarburos de cadena lineal abierta. Las parafinas tienen la más larga serie de hidrocarburos y empiezan con el metano ( $CH_4$ ). El segundo grupo de las parafinas son las llamadas isoparafinas. Éstas son hidrocarburos de cadena ramificada y empiezan con el isobutano (metilpropano).

En condiciones estándar (SC) de 20 ° C y 1 atm, los cuatro primeros miembros de la serie de los alcanos (metano, etano, propano y butano) están en forma gaseosa, mientras que del pentano ( $C_5H_{12}$ ) al n-hexadecano ( $C_{16}H_{36}$ ) son líquidos, y desde el n-

heptadecano ( $C_{17}H_{38}$ ) los compuestos existen como sólidos parecidos a una cera. Las parafinas del  $C_1$  a  $C_{40}$  por lo general, aparecen en el crudo de petróleo y representan hasta el 20 % de volumen en el crudo. Ya que las parafinas son totalmente saturadas (no tienen ningún doble enlace), son estables y permanecen inalteradas durante los períodos largos del tiempo geológico [4].


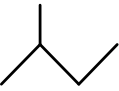

Las parafinas, son moléculas apolares y por tanto, solubles en sustancias apolares al igual que ellas. Su punto de fusión y ebullición aumentan a medida que aumenta la cadena carbonada, de forma proporcional.

Los *naftenos* o cicloalcanos son hidrocarburos de ciclo saturado cuya fórmula general es  $C_nH_{2n}$ . El contenido de cicloparafinas en el petróleo puede variar hasta el 60 % [4].

Los naftenos al igual que las parafinas, son alcanos, y por tanto serán solubles a compuestos apolares. Además su punto de fusión y ebullición aumenta a medida que se incrementa la cadena carbonada.

Se presenta en la tabla 1, a modo de ejemplo, la estructura orgánica de la parafina lineal, isoparafina y nafteno que contiene cinco átomos de carbono.

**Tabla 1. Ejemplo de Estructuras Orgánicas de los Hidrocarburos Saturados.**

<i>Parafina Lineal</i>		n-Pentano
<i>Isoparafina</i>		Isopentano
<i>Nafteno</i>		Ciclopentano

## B. AROMÁTICOS


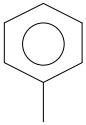
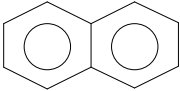
Los aromáticos son una serie de hidrocarburos encontrados en casi todas las mezclas de petróleo del mundo. Los aromáticos son ciclos pero de hidrocarburos insaturados que empiezan con la molécula de benceno ( $C_6H_6$ ).

Los aromáticos más comunes encontrados en el petróleo son el benceno y sus derivados. Usualmente, los crudos de petróleo pesados contienen más aromáticos que los crudos ligeros. Es común tener compuestos con naftenos y anillos aromáticos condensados, especialmente en fracciones pesadas [4].

Habitualmente, los hidrocarburos poliaromáticos de alto peso molecular contienen además heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N), u oxígeno (O) [4].

Se presenta en la tabla 2, a modo de ejemplo, estructuras orgánicas de hidrocarburos aromáticos.

Tabla 2. Ejemplo de Estructuras Orgánicas de los Hidrocarburos Aromáticos.

<i>Aromáticos</i>		Benceno
		Tolueno
		Naftaleno

### **2.1.2. PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS CRUDOS DE PETRÓLEO**

Para obtener una caracterización mínima de un crudo de petróleo se requiere una serie de propiedades del mismo, tales como su densidad, contenido en azufre y curva TBP. El conocimiento de estas propiedades permite una diferenciación entre los crudos en términos de ligero o pesado según el valor de densidad  $^{\circ}\text{API}$ , rendimientos en destilación mediante su curva TBP, y el contenido en azufre, que permite una primera valoración de sus dificultades de procesamiento [1].

#### A. CURVA DE DESTILACIÓN TBP (TRUE BOILING POINT)

Siendo un crudo una mezcla física de hidrocarburos de diferentes puntos de ebullición, la manera más simple de aprovechamiento es su separación por destilación en cortes o fracciones de diferente intervalo de ebullición y con diferente aplicación. El conocimiento previo, de los rendimientos que se obtienen en estas fracciones mediante una destilación en condiciones atmosféricas y a vacío, permite diferenciar entre sí a los crudos. A nivel práctico se determina la denominada curva TBP. Para ello, se recogen separadamente volúmenes de destilado a diferentes intervalos de temperatura (10-15  $^{\circ}\text{C}$ ) según los casos, primero en condiciones atmosféricas y luego de vacío. Además del destilado existirá una porción, incondensable, que corresponde a los hidrocarburos gaseosos en condiciones ambientales desde el metano a los butanos. El intervalo de destilación de un crudo estándar puede estar entre la temperatura ambiente hasta los 560/580  $^{\circ}\text{C}$ . Por esta razón se recurre a la recomposición por mezcla ponderada de estas fracciones de intervalo de destilación estrecho en otras de intervalo más amplio [1]. De esta manera, cada intervalo de ebullición corresponde a un corte en la curva TBP, correspondiente a las diversas fracciones que se encuentran en el crudo de petróleo. La figura 1 muestra la curva TBP de un crudo, a modo de ejemplo.

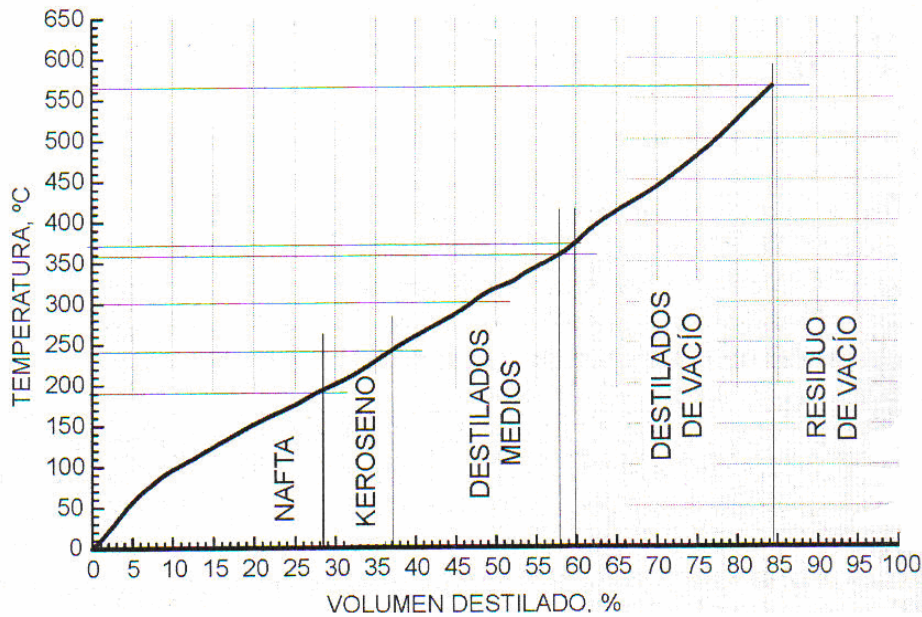


Figura 1 .Curva TBP del Arabia Liger.

## B. DENSIDAD

La densidad API está relacionada con la naturaleza más o menos ligera de un crudo y con su estructura química. Para su cálculo es necesario conocer la densidad relativa del crudo como se muestra a continuación:

$${}^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{densidad relativa } (^{\circ}F)} - 131,5$$

Cuanto mayor es su densidad  ${}^{\circ}API$ , mayor proporción de hidrocarburos ligeros tiene, y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor añadido como gasolinas y gasóleos mediante un esquema de refino simple; mientras que un crudo con menor  ${}^{\circ}API$ , más pesado, necesita un esquema de refino más complejo que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados. La densidad de los crudos varía, de forma general, entre 20 y 40  ${}^{\circ}API$  [1].

Los crudos se pueden clasificar, según el valor de la densidad °API, de la siguiente manera:

**Tabla 3. Clasificación de los crudos según su densidad °API.**

<i>TIPO DE CRUDO</i>	<i>DENSIDAD (°API)</i>
Crudos Muy Ligeros	> 37
Crudos Ligeros	> 31
Crudos Medios	31,1 - 22,3
Crudos Pesados	22,3 - 10

### C. AZUFRE

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladaría casi en su totalidad a los productos de refino, que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Es necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos industriales que encarecen la operación. Por esta razón, los crudos de bajo azufre necesitan unos procesos más suaves, y normalmente su valoración en el mercado será superior a los de alto azufre [1].

#### 2.1.3. CLASIFICACIÓN DE LOS CRUDOS DE PETRÓLEO

Dado que existen numerosos crudos de petróleo y de calidades muy diversas, se han desarrollado diversos procedimientos de clasificación que permiten agruparlos en series de características similares y que también pueden utilizarse para caracterizar los productos que se derivan de ellos [3]. Uno de los sistemas vigentes de clasificación de crudos de petróleo es el que se basa en el factor de caracterización de UOP ( $K_{uop}$ ).

El concepto de factor de caracterización se desarrolló a partir de estudios de las propiedades de hidrocarburos puros. Así, se observó que si se representaban las temperaturas de ebullición de hidrocarburos en el eje de abscisas, y sus correspondientes pesos específicos en ordenadas, se obtenían curvas continuas correspondientes a familias de hidrocarburos.

Nelson, Watson y Murphy, de la compañía norteamericana Universal Oil Products (UOP) establecieron la siguiente relación matemática sencilla entre peso específico y la temperatura de ebullición [3].

$$K = \frac{(Temp.Ebullición(^{\circ}R))^{\frac{1}{3}}}{Densidad\ 60/60^{\circ}F}$$

En un crudo o una fracción de petróleo, formada por una mezcla de hidrocarburos, hay que utilizar la temperatura de ebullición media de dicha mezcla. Por ello, se emplea el MEABP que es el punto de ebullición medio del crudo siendo la media de las cinco temperaturas a las cuales se destila un 10%, 30%, 50%, 70% y 90% del crudo [3]. De esta forma, la expresión del factor  $K_{uop}$  sería:

$$K_{uop} = \frac{(MEABP(^{\circ}R))^{\frac{1}{3}}}{Densidad\ 60/60^{\circ}F}$$

El valor de  $K_{uop}$  difiere según la naturaleza del hidrocarburo, pudiéndose clasificar como se muestra a continuación:

**Tabla 4. Valores de  $K_{uop}$**

<b><math>K_{uop}</math></b>	<b>TIPO DE CRUDO</b>
> 12,1	Parafinas e Isoparafinas
12,1- 11,5	Mixtos de cadena equivalente
11,5 – 10,5	Naftenos o aromáticos ligeramente sustituidos
< 10,5	Aromáticos puros



## **2.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO: PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS**

Las mezclas petrolíferas son muy diferentes respecto de otro tipo de sistemas, debido a la compleja composición de las mismas en cuanto a cantidad y naturaleza de las especies presentes. Entre los problemas generados por la complejidad de estos productos cabe destacar, la precipitación de fases sólidas en el seno de los crudos en ciertas condiciones (modificación de la temperatura, la presión, etc.) que dan lugar a problemas en el flujo de los crudos de petróleo durante la extracción o el transporte. El estudio de estos fenómenos se engloba bajo la denominación de aseguramiento de flujo de mezclas petrolíferas [5].

Los problemas de aseguramiento de flujo de los crudos de petróleo, son originados principalmente, por la precipitación de ceras, asfaltenos y sales inorgánicas.

Este proyecto se centró en la precipitación de la cera parafínica. La mayor parte de los crudos contienen compuestos parafínicos de alto peso molecular, que a bajas temperaturas pueden dar lugar a una fase sólida llamada cera. La deposición de la cera parafínica es uno de los principales problemas en la industria del petróleo ya que puede afectar al comportamiento reológico del crudo dificultando su flujo a través de las tuberías [4]. Por tanto, habrá dificultades operacionales e incremento en los costes ocasionados por la cristalización y deposición de parafinas en los pozos de producción, líneas de flujo, equipos de separación, bombeo por oleoducto, sistemas de almacenamiento, equipos de procesamiento y transformación [6].

Es necesario diferenciar entre precipitación y deposición de parafinas, ya que se ha mencionado dicha terminología anteriormente. La deposición es un término a menudo usado para describir el proceso de precipitación. Sin embargo, ambos procesos no son exactamente iguales. La precipitación puede ser definida como la formación de una fase sólida en una fase líquida; mientras que la deposición puede ser

descrita como la formación y el crecimiento de una capa del precipitado sólido sobre una superficie. Una condición necesaria pero no suficiente para la deposición es la precipitación de una fase sólida de la solución líquida [7].

Las ceras derivadas del petróleo son materiales ricos en n-alcanos o n-parafinas que proporcionan unas propiedades muy apreciadas (barrera al agua y, en general a los líquidos y vapores polares). Su morfología es mayoritariamente cristalina, siendo el grado de cristalinidad tanto mayor cuanto menor sea la presencia de otros tipos de hidrocarburos (isoparafinas y naftenos). También el tamaño de los cristales es tanto mayor cuanto mayor sea la linealidad de sus moléculas [8]. La cera de parafina con un alto contenido de n-parafina cristaliza en forma de “agujas” [9].

Dos tipos diferentes de ceras están normalmente presentes en los crudos de petróleo: macrocristalinas y microcristalinas. En la figura 2, se muestra a modo de ejemplo, los dos tipos principales de ceras parafínicas y, un depósito de cristales de parafina.

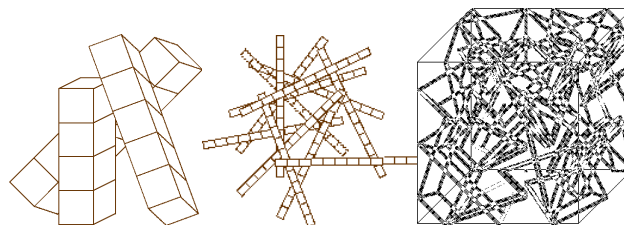


Figura 2. Cera Macrocristalina, microcristalina y depósito de cristales [7].

Las denominadas ceras parafínicas son **macrocristalinas**, con un 40-90 % de n-parafinas. Las **ceras microcristalinas** (designadas como amorfas) tienen mayor contenido de naftenos, cuyas ramificaciones parafínicas cristalizan conjuntamente con las n-parafinas en cristales de pequeñas dimensiones [8]. En la tabla 5, se presentan diversos tipos de ceras contenidas en un crudo parafinoso, su contenido en el crudo y su aparición en depósitos.

**Tabla 5. Composición de un crudo parafinoso y su depósito [10].**

Ceras	Petróleo (% p)	Depósito (% p)
C <sub>10-</sub>	44,6	0
i C <sub>10-C<sub>29</sub></sub>	41,2	29,7
N C <sub>10-C<sub>29</sub></sub>	13,8	69,5
C <sub>30+</sub>	0,4	0,8

Se observa en la tabla 5, que el mayor porcentaje de cera parafínica depositada se debe a n-parafinas con un número de carbonos comprendido entre 10 y 29.

Según el tipo de cera y sus características, la deposición de las mismas se produce en lugares diferentes como se muestra a modo de ejemplo en la tabla 6.

**Tabla 6. Características de los depósitos Macro y Microcristalinos [10].**

	<i>Ceras Macrocrystalinas</i>	<i>Ceras Microcrystalinas</i>
<i>Lugar deposición</i>	En producción y transporte	En fondos de tanque
<i>n-parafinas (%p)</i>	80-95	0-15
<i>i-parafinas (%p)</i>	2-15	15-30
<i>Ciclo-parafinas (%p)</i>	2-8	65-75
<i>Punto fusión (°C)</i>	50-65	60-90
<i>Peso molecular</i>	500-800	350-430
<i>Nºcarbono típico</i>	30-60	18-36

La solubilización de parafinas es un ejemplo típico de equilibrio entre fases sólida-líquida y su comportamiento puede explicarse mediante la termodinámica de las soluciones: componentes sólidos de alto peso molecular disueltos en componentes líquidos de bajo peso molecular [11]. Cuando algún efecto termodinámico altera el disolvente (la fase líquida), los sólidos sobresaturan la solución y se hacen insolubles, depositándose a una velocidad definida por la cinética y en sitios preferenciales estudiados por la fluidodinámica [10].

Termodinámicamente, la formación de depósitos de parafina podría ocurrir a cualquier temperatura entre el punto de niebla y de vertido [12]. El **punto de niebla** es la temperatura a la cual se produce la precipitación de los primeros cristales de parafina al disminuir la temperatura, y que se manifiesta por la aparición de una tenue niebla en el líquido que se analiza. Esta medida se realiza habitualmente según la Norma ASTM D 2500 "*Test Method for Cloud Point of Petroleum Products*". El **punto de vertido** o **punto de congelación** es la menor temperatura a la cual un fluido, sometido a enfriamiento, fluye. Por debajo de ella la cantidad de parafinas precipitadas y el tamaño de los cristales de parafina en el producto impedirán el movimiento del fluido. La Norma ASTM D 97 "*Test Method for Pour Point of Petroleum Products*" [1] permite su determinación.

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 adyacentes. 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 [13].

Una vez formados los núcleos, si la temperatura se mantiene cercana al punto de niebla, 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 [6].

La cantidad de parafina depositada y acumulada depende además, de un número de factores entre los que se incluye la composición química del crudo, la velocidad de enfriamiento, presión y contenido de parafina [13], [14].

La temperatura de aparición de la cera (WAT) y la curva de precipitación (WPC) de crudos de petróleos, son las variables fundamentales para el estudio de la deposición de las parafinas. De ahí que su conocimiento sea crítico, para evitar o minimizar los problemas de aseguramiento de flujo, relacionados con la deposición de ceras en líneas de flujo o tanques de almacenamiento. La predicción de estos parámetros permite anticipar y cuantificar los problemas de deposición de ceras, permitiendo anticipar la solución apropiada para mitigar los problemas de producción o modificando el diseño de líneas de flujo [15].

La temperatura de aparición de las parafinas (WAT) puede ser calculada con modelos termodinámicos. Sin embargo, muchos de ellos están basados en correlaciones empíricas que fueron desarrolladas en conjunto con métodos específicos de caracterización de crudos y los resultados difieren según el modelo [16]. Burger y col. (1981) [17] fue el primero en describir los términos cinéticos que intervienen en la formación de los depósitos de parafinas además de estimarlos en laboratorio. Estos autores desarrollaron un procedimiento para determinar la cantidad total de esos cristales de parafina en un crudo [17]. Este método consiste en pesar una cantidad de crudo homogénea y representativa, disolverla en éter de petróleo y acetona, y enfriarla a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, se filtra mediante un sistema de vacío y el sólido se recupera con tolueno.

Este método presenta una serie de limitaciones para obtener la curva de precipitación de crudos de petróleo. Así, el uso de disolventes tiene una gran influencia en la temperatura de precipitación de la parafina por el efecto de dilución, y por lo tanto se determina la WAT incorrectamente. Por ello, Coto y col. (2008) han desarrollado un nuevo método basándose en los mismos principios que en el anterior método, pero introduciendo algunas diferencias en el procedimiento experimental [18].

En este proyecto se ha utilizado una modificación del método de Burger y col. (1981) desarrollado por Coto y col. (2008), para determinar la cantidad de parafina precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

## **2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CRUDOS Y FRACCIONES DE PETRÓLEO**

La caracterización de crudos permite obtener información química detallada del crudo y de sus fracciones.

Un factor notable de complejidad en el proceso de caracterización molecular se deriva directamente de la composición química [19]. El petróleo es una mezcla de un número elevado de hidrocarburos, aspecto que ha llevado recientemente a algunos autores a definirlo como “el más complejo de los líquidos complejos” [20]. Consecuentemente, resulta necesario simplificarlo mediante su fraccionamiento para poder caracterizarlo de manera adecuada. La forma de lograr fracciones representativas es mediante la separación de los diferentes grupos de hidrocarburos [19] en función de su naturaleza química.

### **2.3.1. COMPOSICIÓN**

La cromatografía es un método de separación de mezclas complejas de sustancias que tienen características químicas o físicas semejantes. Esta técnica es la más utilizada cuando se trata de separar especies químicas estrechamente relacionadas entre sí. Además, permite identificar y cuantificar cada uno de los componentes de la mezcla analizada. La técnica se basa en el principio de la adsorción selectiva donde los componentes a separar son distribuidos en dos fases: a) la fase estacionaria, fija en una columna o superficie sólida, b) y la fase móvil, que se difunde en la fase estacionaria [21].

Las técnicas más empleadas para determinar la composición de crudos o fracciones de petróleo se comentan a continuación.

#### A. ANÁLISIS PIONA

El análisis PIONA se emplea para determinar familias de hidrocarburos, separándolos en Parafinas, Isoparafinas, Olefinas, Naftenos y Aromáticos mediante un análisis cromatográfico específico. Se aplica fundamentalmente a fracciones ligeras (tipo naftas), permitiendo obtener información de aplicación en diferentes procesos [1].

#### B. ANÁLISIS SARA

El análisis SARA (separación en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) se realiza normalmente en crudos de petróleo y fracciones petrolíferas pesadas (residuos atmosféricos o de vacío, destilados de vacío) con una doble finalidad:

- El conocimiento de las cantidades ponderadas de los cuatro tipos de compuestos, que supone una importante información para el área de aseguramiento de flujo.
- La obtención de fracciones para realizar un análisis posterior de las mismas utilizando diversas técnicas de caracterización.

La separación SARA se realiza mediante una cromatografía líquida, precedida por una precipitación de asfaltenos. La separación entre hidrocarburos saturados y aromáticos no plantea ningún problema, debido a su diferente carácter químico [22]. Sin embargo, sí existe controversia en la separación entre hidrocarburos aromáticos y resinas, ya que estas últimas son también aromáticas.

Al no disponer actualmente de normas precisas para realizar este análisis, existe gran diversidad de variantes, obteniéndose resultados no comparables entre diferentes laboratorios.

Los inconvenientes presentes en esta técnica son el elevado tiempo de trabajo y coste, tanto de productos químicos como de mano de obra.

En este trabajo se empleó una simplificación del análisis SARA que permite obtener la fracción de hidrocarburos saturados, que se denominará "*Separación Cromatográfica Saturados- Aromáticos*". Este método experimental permite obtener resultados comparables al análisis SARA, pero empleando un tiempo menor.

### C. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se ha demostrado que es una alternativa eficiente al análisis SARA [23].

En HPLC la elección de la fase móvil es determinante en la separación obtenida. La mayor parte de los rellenos en HPLC están basados en sílice, alúmina, resinas sintéticas o resinas de intercambio iónico. La sílice es el material más habitualmente utilizado como base de la fase estacionaria en columnas. Todo equipo de cromatografía líquida de alta resolución dispone de, al menos, cinco módulos: Bomba o sistema de bombeo, inyector, columna, detector y sistema de visualización de resultados. La columna es delicada y, puede perder eficiencia y resolución [21].

#### **2.3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que puede ser empleada, para investigar estructuras moleculares de los compuestos presentes en crudos y fracciones de petróleo.

La espectroscopia de RMN se basa en la interacción de los momentos magnéticos de ciertos núcleos con campos magnéticos. El entorno químico de dichos núcleos produce una modificación de los niveles de energía la cual produce variaciones



en la posición y forma de las líneas que componen el espectro RMN. Esto hace posible identificar el entorno ocupado por los átomos en el interior del sólido. En particular, el efecto de apantallamiento producido por los electrones que rodean a cada núcleo produce una variación de la frecuencia de resonancia que es característica del átomo en ese entorno. Esta técnica permite estudiar aspectos locales que son difíciles de ser abordados por las técnicas de difracción [21].

Este proyecto utilizó la resonancia magnética de protón (RMN  $H^1$ ), que es un método de análisis estructural en el que el desplazamiento químico permite identificar los diferentes tipos de protones presentes en una molécula. Esta técnica ha sido muy utilizada en la caracterización de crudos y fracciones [15, 25].

En los productos petrolíferos de destilación directa, que normalmente no contienen olefinas, pueden diferenciarse fácilmente cuatro tipos de átomos de hidrógeno mediante RMN  $H^1$ :

- Protones aromáticos ( $H_a$ ).
- Protones contiguos a grupos funcionales ( $H_\alpha$ ).
- Protones en cadena lineal ( $H_\beta$ ).
- Protones en grupo metilo ( $H_\gamma$ ).

Una ventaja apreciable de la RMN es que el área de la señal es directamente proporcional al número de protones y de esta forma, en un espectro, los porcentajes en área de las diferentes señales son asimilables a los porcentajes en átomos [22].

El espectro RMN del hidrógeno proporciona de manera implícita, la estructura molecular de todos los hidrocarburos contenidos en una fracción del petróleo. Al ser esta estructura molecular la base de las propiedades de las fracciones, se pueden estudiar correlaciones entre propiedades a partir de las estructuras RMN  $H^1$  [22].

El RMN  $H^1$  fue utilizado en este proyecto para cuantificar los diferentes tipos de átomos de hidrógeno. Esta técnica determina el contenido de protones aromáticos y el grado de ramificación de la muestra. Además, permite calcular el contenido de crudo ocluido en fracciones precipitadas mediante la determinación del contenido de protones aromáticos. Por tanto, los átomos  $H_a$ , sólo es debido a la presencia de crudo ocluido. Cuando la cantidad de átomos de hidrógeno aromáticos en cada fracción precipitada es comparada con la del crudo, es posible obtener una valoración del porcentaje de crudo ocluido o porosidad de la parafina [15].

### **2.3.3. PROPIEDADES DE FRÍO: WAT Y CURVA DE PRECIPITACIÓN**

Existen diversas técnicas experimentales de caracterización para determinar la WAT y la curva de precipitación. En este trabajo de investigación se empleó la *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*. Dicha técnica permite medir una propiedad de una sustancia en función de la temperatura. Para ello, se miden diferencias de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante [21].

Los calorímetros se componen de una celda donde se produce el fenómeno térmico bajo estudio y otra segunda zona o bloque que rodea la celda. Dependiendo de la intensidad del intercambio de calor entre las dos zonas se podrían diferenciar tipos de calorímetros. Para eliminar los efectos de las fluctuaciones de temperatura externa en el bloque del calorímetro suele haber dos medidores de flujo de calor entre sí. Una de las celdas contiene el sistema bajo estudio y la otra se utiliza como referencia. Esto permite la compensación de fenómenos parásitos debidos a alteraciones externas y la estabilización de la línea base. La curva de DSC representa el flujo de calor por unidad de tiempo frente a la temperatura, y se les denominan *termogramas* [21]. Los picos positivos se deben a fenómenos exotérmicos y los negativos a procesos endotérmicos.

Las transiciones vítreas se manifiestan con un cambio de pendiente. En la figura 3 se muestra el esquema de un calorímetro.

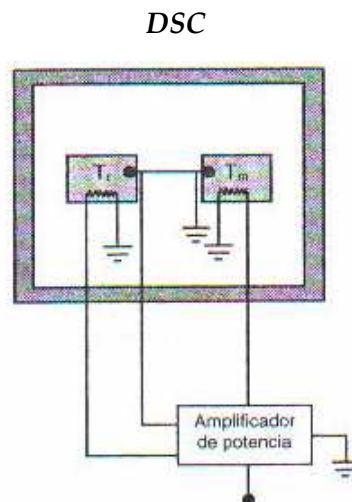


Figura 3. Técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) [24].

La cristalización de parafinas se trata de un proceso exotérmico ya que cuando los materiales se disponen en estado cristalino liberan calor [24]. Cualquier fenómeno que produzca un cambio entálpico o en la capacidad calorífica de un material, puede ser detectado por la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este tipo de fenómenos puede ser causado por cambios de estado, cambios en la composición química, por variaciones en la reactividad de las sustancias. El perfil de los picos en las curvas obtenidas, sus máximos y anchura están controlados básicamente por la cinética del proceso que tiene lugar, aunque pueden influir también algunos parámetros experimentales como la velocidad de calentamiento, la atmósfera de la muestra, etc.

La determinación cuantitativa del calor de la transición o también de la cantidad de masa de muestra utilizada a partir del área de pico en las curvas de DSC, es un procedimiento comúnmente utilizado. La relación entre estos parámetros viene expresada por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\Delta H \cdot m}{K}$$

Donde  $\Delta H$  es el calor de la transición,  $m$  es la masa de muestra empleada en el experimento,  $K$  es el coeficiente de calibración y  $A$  es el área del pico correspondiente a dicho efecto térmico. El área bajo los picos de las curvas de DSC es directamente proporcional, al cambio de entalpía y a la masa de la muestra bajo estudio e inversamente proporcional, a la constante  $K$  que es independiente de la temperatura [21].

Esta técnica ha sido muy utilizada en el análisis de crudos y fracciones precipitadas [15, 25].

En el presente trabajo de investigación se utilizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la cuantificación experimental de precipitación de parafina en crudos de petróleo y por ello, se determinó la WAT, la curva de precipitación del crudo y sus fracciones (WPC), así como la distribución de n-parafinas.

# **3 OBJETIVOS**

### **3. OBJETIVOS**

El presente proyecto se centra en la precipitación de parafinas originada por disminución de la temperatura y la caracterización de los sólidos precipitados, especialmente el crudo ocluido.

Se ha estudiado un total de 19 crudos de distinta naturaleza química:

- Ocho Crudos Parafínicos.
- Ocho Crudos Nafténicos.
- Tres Crudos Aromáticos.

En este contexto se centra el presente proyecto cuyos objetivos fundamentales son los siguientes:

#### **A. Precipitación de las parafinas de los diversos crudos a -20°C**

- Obtener la fracción precipitada a -20°C de crudos de diferente naturaleza, mediante un procedimiento experimental desarrollado previamente en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental.

#### **B. Caracterización de los crudos y las fracciones.**

- Caracterizar los crudos y las fracciones precipitadas a -20°C mediante la separación cromatográfica de saturados-aromáticos desarrollado previamente por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Donde se estudió el contenido de saturados en los crudos y las fracciones precipitadas.

- Caracterizar las fracciones precipitadas y su respectiva fracción saturada mediante DSC con objeto de determinar la WAT, el contenido total y la distribución de n-parafinas.
- Caracterizar las fracciones precipitadas y su fracción saturada mediante RMN H<sup>1</sup>, para observar las características estructurales que tienen las diversas fracciones.

**C. Determinación del crudo ocluido mediante diferentes técnicas.**

- Poner a punto una metodología experimental basada en cromatografía, para determinar el crudo ocluido.
- Determinar la cantidad de crudo ocluido contenido en las fracciones precipitadas a -20°C mediante, DSC, RMN H<sup>1</sup> y Separación Cromatográfica.
- Comparar los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización y elegir la más fiable según la naturaleza de los crudos.

# METODOLOGÍA

## 4

4.1. REACTIVOS Y MATERIALES EMPLEADOS

4.2. CRUDOS ESTUDIADOS

4.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE  
PARAFINAS

4.4. OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN DE  
SATURADOS

4.5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN H<sup>1</sup>)



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. REACTIVOS Y MATERIALES EMPLEADOS

A continuación se muestra en la tabla 7 las características de los reactivos y materiales empleados, durante el desarrollo experimental del presente proyecto.

Tabla 7. Características de los reactivos y materiales empleados

COMPUESTO	PUREZA	SUMINISTRADOR	FUNCIONALIDAD
Acetona	99,8%	Scharlau	Disolvente
n-Pentano	99%	Scharlau	Disolvente
Diclorometano	99,9%	Scharlau	Disolvente
n-Hexano	99,9%	Scharlau	Disolvente
Dietiléter	99,7%	Scharlau	Disolvente
Nitrógeno	-	Air Liquide	Ejercer presión
Sílice	-	Scharlau	Fase estacionaria
Cloroformo deuterado	99,8%	Scharlau	Disolvente para RMN H <sup>1</sup>
Tolueno	99,5%	Scharlau	Disolvente de limpieza
Acetona	99,8%	Scharlau	Disolvente de limpieza

### 4.2. CRUDOS ESTUDIADOS

Se han estudiado 19 crudos facilitados por la empresa Repsol. Dichos crudos presentan distinta naturaleza química: parafínica, nafténica y aromática. Atendiendo a esta clasificación, cada crudo se identifica mediante una letra que hace referencia a su naturaleza. Así, los crudos parafínicos se representan con la letra "P", los nafténicos con la letra "N" y los de base aromática con la letra "A". Cada grupo se ordena y numera en orden creciente de densidad relativa.

En las tablas 8, 9 y 10 se recoge el nombre del crudo, origen, base, tipo de crudo según su densidad, el factor  $K_{uop}$  y su densidad en °API, para los crudos estudiados, agrupados según se ha indicado.

**Tabla 8. Características de los crudos Parafínicos empleados.**

CRUDO	ORIGEN	BASE	TIPO DE CRUDO	$K_{uop}$	Densidad °API
P-1	Norte de África	Parafínico	MUY LIGERO	12,54	44,93
P-2	África occidental	Parafínico	MUY LIGERO	12,34	42,61
P-3	Norte de África	Parafínico	LIGERO	12,16	42,12
P-4	Mar del norte	Parafínico	LIGERO	12,20	37,41
P-5	Norte de África	Parafínico	LIGERO	--	36,69
P-6	Asia	Parafínico	LIGERO	12,05	35,8
P-7	Oriente Medio	Parafínico	LIGERO	12,04	33,32
P-8	África occidental	Parafínico	MEDIO	12,01	29,37

\*Nota: El crudo P-1 hace referencia a un crudo parafínico que presenta mayor ligereza con respecto a su grupo.

**Tabla 9. Características de los crudos Nafténicos empleados.**

CRUDO	ORIGEN	BASE	TIPO DE CRUDO	$K_{uop}$	Densidad °API
N-1	Norte de África	Nafténico	LIGERO	11,84	34,09
N-2	Sudamérica	Nafténico	MEDIO	11,85	30,81
N-3	África occidental	Nafténico	MEDIO	11,78	29,68
N-4	Sudamérica	Nafténico	MEDIO	11,94	26,62
N-5	Mar del Norte	Nafténico	MEDIO	11,76	25,48
N-6	Sudamérica	Nafténico	MEDIO	11,72	24,32
N-7	Sudamérica	Nafténico	PESADO	--	20,77
N-8	Sudamérica	Nafténico	PESADO	--	20,6

Tabla 10. Características de los crudos Aromáticos empleados.

CRUDO	ORIGEN	BASE	TIPO DE CRUDO	K <sub>uop</sub>	Densidad °API
A-1	Sudamérica	Aromático	PESADO	--	19,3
A-2	Sudamérica	Aromático	PESADO	--	10,84
A-3	Sudamérica	Aromático	MUY PESADO	--	10,7

### **4.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE PARAFINAS**

Para obtener el contenido total de parafinas presentes en los crudos estudiados se empleó una modificación del método desarrollado por Burger y col (1981). Este procedimiento proporciona la cantidad de cera de parafina precipitada a -20 °C, que habitualmente se asume que es el contenido total de cera contenida en el crudo de petróleo [15].

El primer paso consiste en la toma de la muestra. Para ello, se calienta en la estufa y se agita el recipiente que contiene el crudo de modo pendular. De esta manera, se obtiene una muestra homogénea sin producirse pérdida de volátiles. Seguidamente, se toman 10 gramos de crudo y se diluyen en 35 mL de pentano. Dicha mezcla se agita durante 5 horas para homogeneizar la disolución. Transcurrido este tiempo se añade a la muestra 105 mL de acetona.

A continuación, se realiza la precipitación del crudo para así separar las parafinas. Para ello, se utiliza un sistema de filtración (placa de filtración de 90- 150 µm de tamaño de poro y filtro de microfibra de cristal Whatman 934-AH con 1,5 µm de diámetro de poro) y para mantener el sistema a la temperatura de -20 °C se usó un criostato (Julabo FP40). En la figura 4, se puede observar la instalación experimental descrita anteriormente.

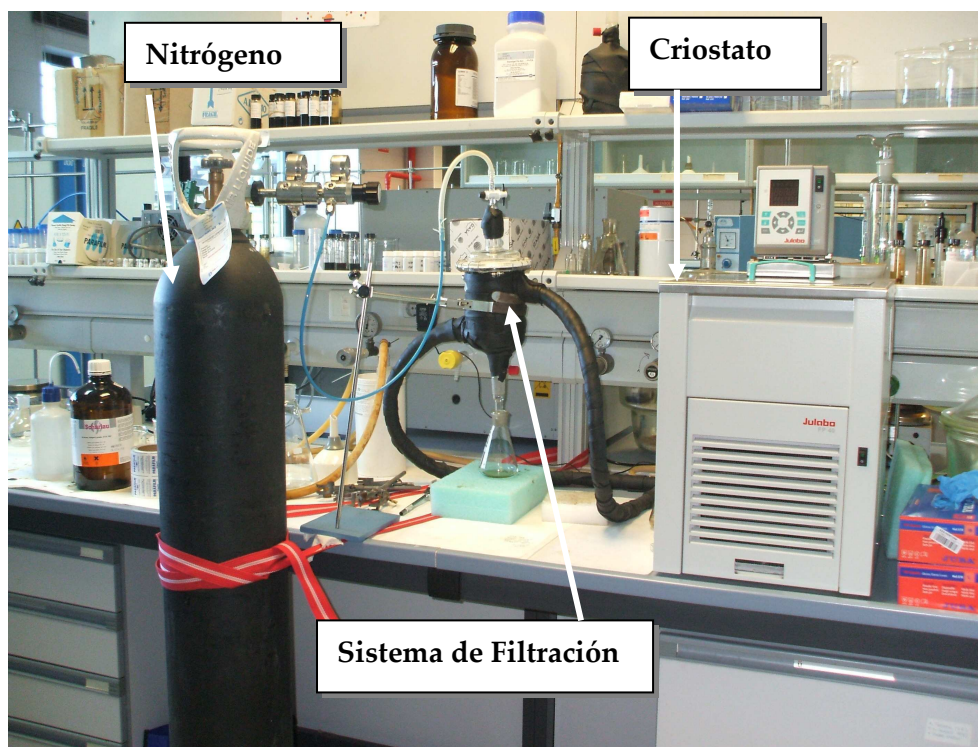


Figura 4. Instalación experimental empleada en Precipitación a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Antes de llevar a cabo la filtración, la muestra disuelta en pentano y acetona se enfría en el criostato hasta alcanzar la temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ , durante un tiempo que supere las 12 horas. Así se garantiza el equilibrio térmico. Posteriormente, se hace pasar nitrógeno por el sistema de filtración, para ejercer presión y evitar la formación de hielo en las paredes del filtro, ya que se trabaja a temperaturas inferiores a  $0^{\circ}\text{C}$ .

Una vez preparada la muestra se lleva a cabo la filtración. Al final de la misma, se retira el papel de filtro y se lava con pentano a temperatura ambiente aplicando vacío. De esta forma, los productos insolubles en pentano, como los asfaltenos, quedan retenidos en la torta y así se recuperan las parafinas. La fracción rica en parafinas (filtrado) se somete a un proceso de calentamiento a  $30^{\circ}\text{C}$  en estufa para eliminar el disolvente.

El sólido obtenido se redisuelve con n-hexano y se filtra a temperatura ambiente, para separar los compuestos insolubles en n-hexano (generalmente de

naturaleza asfáltica). Finalmente, se evapora el disolvente en estufa a 60 °C para recuperar las parafinas, las cuales se cuantifican y se almacenan para su posterior caracterización.

La figura 5 muestra a modo de esquema el procedimiento experimental explicado anteriormente.

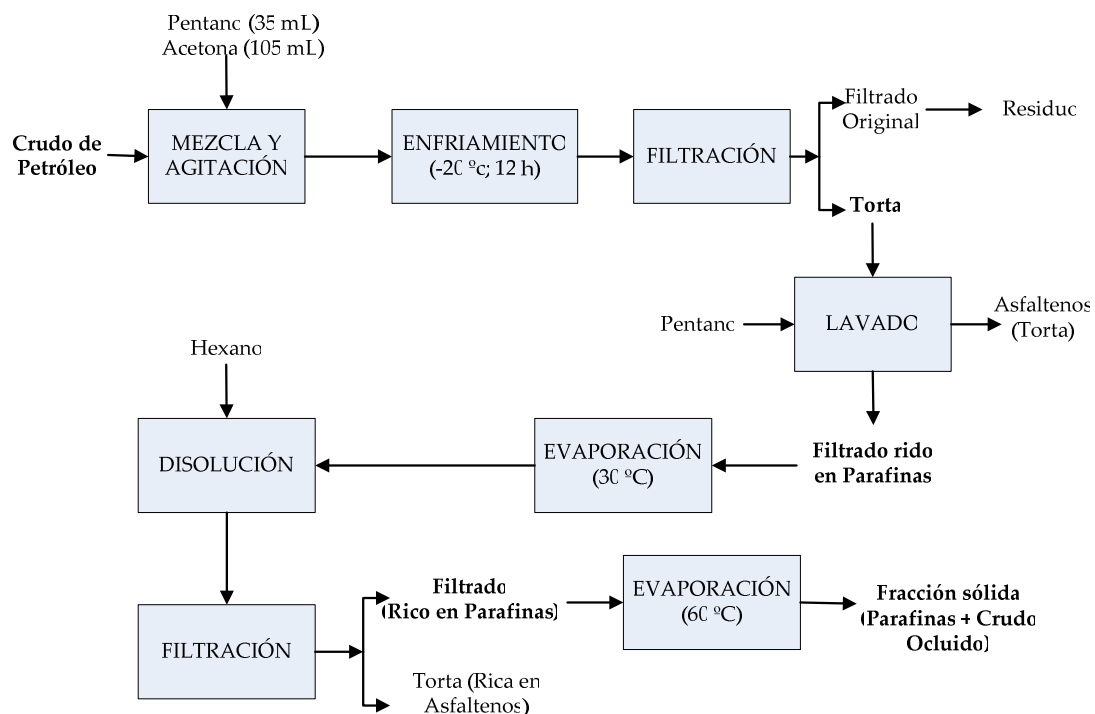


Figura 5. Diagrama de bloques del procedimiento experimental de la precipitación a -20°C.

#### **4.4. OBTENCIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS**

Para obtener la fracción de saturados presente en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  y en los crudos, se empleó la Separación Cromatográfica Saturados- Aromáticos. Mediante dicho ensayo es posible separar los compuestos saturados (parafinas) y los compuestos aromáticos. Este procedimiento permite, además, obtener la cantidad de crudo ocluido presente en las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

El procedimiento se llevó a cabo en una columna de vidrio de un metro de longitud. Se empleó sílice como fase estacionaria y, n-hexano y dietiléter como fase móvil para la separación de saturados y aromáticos, respectivamente.

El primer paso del procedimiento experimental, consiste en activar la sílice. Para ello se introduce a  $120^{\circ}\text{C}$  en estufa durante un periodo de 12 horas. Transcurrido dicho tiempo se pasa a un desecador, evitando así, que la sílice adsorba la humedad ambiental.

La preparación de la muestra a analizar se realiza pesando 0,5 gramos en una báscula analítica y añadiendo 25 mL de diclorometano para su disolución. Una vez disuelta la muestra homogéneamente, se añade y mezcla con sílice activada, hasta que el sólido quede impregnado con la muestra a analizar. Seguidamente, se evapora el disolvente en la estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ .

Una vez preparada la muestra se carga el gel de sílice en la columna cromatográfica. Después, se compacta el sólido en la columna mediante un sistema vibratorio aplicado a lo largo de la misma, evitando así la formación de caminos preferenciales. Se finaliza la compactación añadiendo 100 mL de n-hexano a la columna, quedando la fase estacionaria impregnada del disolvente.

Posteriormente, se carga en la columna el gel de sílice con la muestra. Tras esto se hacen pasar 300 mL de n-hexano por la columna. Así, el n-hexano al descender por la columna disuelve los compuestos más apolares, es decir, la fracción de compuestos saturados. Los compuestos insolubles en n-hexano (aromáticos) quedan retenidos en la fase estacionaria, observándose un frente de color amarillo.

La fracción de compuestos aromáticos se recoge en dos etapas. La primera consiste en hacer pasar n-hexano hasta que en la columna el sólido adopte un color pardo (indicativo de compuestos aromáticos y polares). La segunda etapa consiste en recuperar esos compuestos mediante la adición de 200 mL de dietiléter.

Recogidas las 3 fracciones, se procede a eliminar el disolvente. Para ello, primeramente se evapora en un rotavapor y se completa la evaporación en estufa, hasta la completa eliminación del disolvente. Posteriormente, se deja enfriar las fracciones y se cuantifica para su posterior caracterización.

En la figura 6 se muestran diferentes etapas del procedimiento experimental empleado.

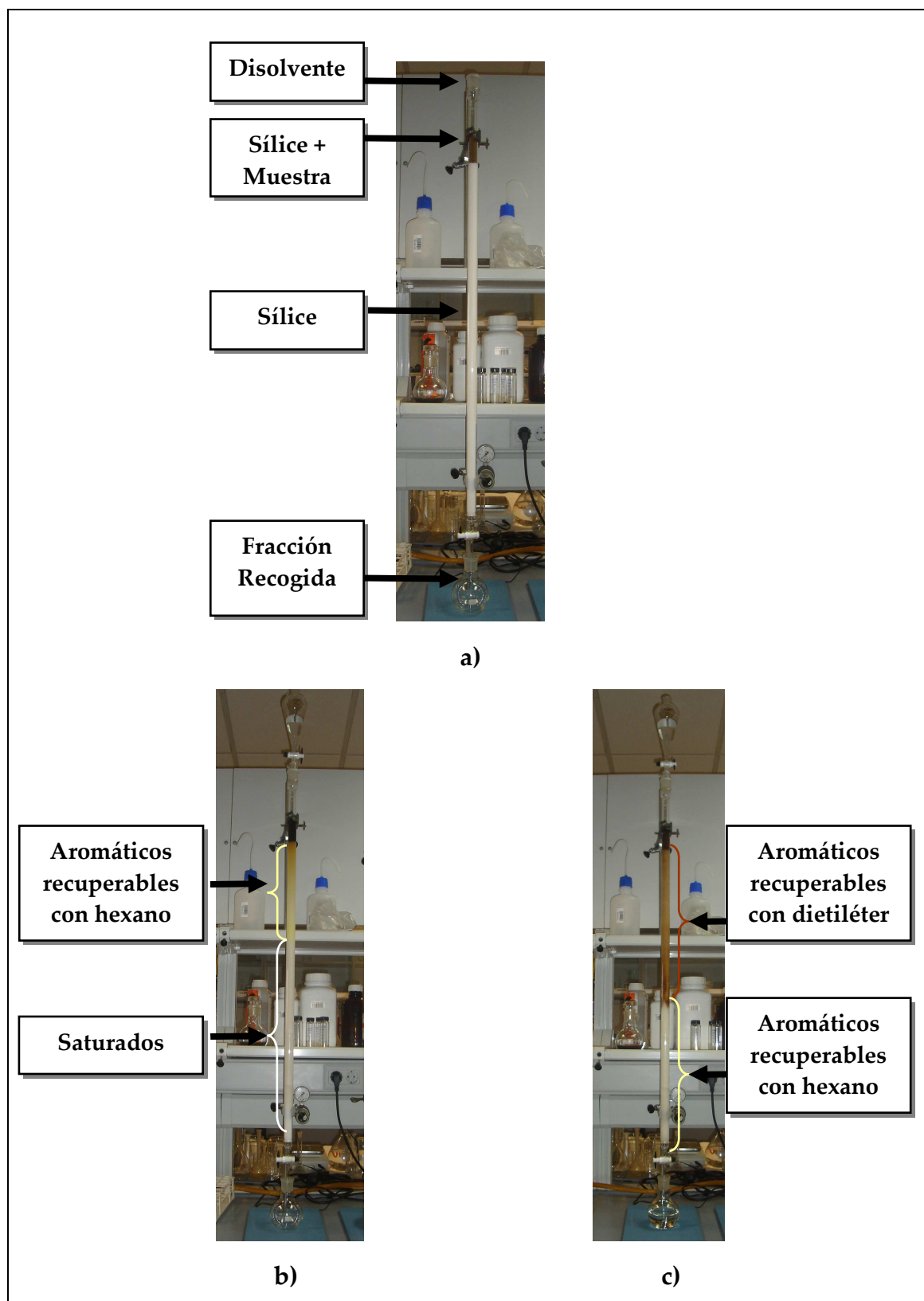


Figura 6. Etapas del procedimiento experimental de la Separación Cromatográfica Saturados-Aromáticos: a) Preparación instalación; b) Separación de saturados y aromáticos; c) Separación de aromáticos.



## **4.5. CARACTERIZACIÓN DE LA FRACCIÓN DE SATURADOS**

Las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  y sus correspondientes fracciones de saturados se caracterizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ).

### **4.5.1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido permite obtener la temperatura a la cual comienzan a precipitar las parafinas en el crudo (WAT), la curva de precipitación (WPC), la distribución de n-parafinas y la cantidad de crudo ocluido en fracciones precipitadas.

La calorimetría diferencial de barrido tiene la ventaja de ser una técnica simple que presenta una respuesta rápida, siendo adecuada para ensayos rutinarios. El equipo empleado para dicha técnica es Mettler- Toledo Star System, model DSC822e que se muestra en la figura 7.



Figura 7. Equipo empleado para la caracterización mediante DSC [24].

En primer lugar, se prepara la muestra a analizar. Para ello, se pesan en un crisol de aluminio entre 10 y 20 mg de muestra. Después se sella el crisol para evitar pérdida de muestra durante el análisis. Como referencia se usa un crisol similar, pero sin muestra, favoreciendo la homogeneidad térmica dentro del crisol y consiguiendo que, la radiación que emite el crisol de muestra y de referencia sea la misma, obteniéndose una línea base más estable.

El crisol de la muestra y el de referencia se colocan en el equipo y se procede al análisis. El perfil de temperaturas empleado consta de tres etapas. La primera etapa procede al calentamiento de la muestra desde 25 hasta 80 °C a 3 °C/min. En la segunda etapa se procede al enfriamiento desde 80 hasta -120 °C a una velocidad constante de 3 °C/min. En la última etapa se vuelve a realizar el calentamiento desde los -120 hasta los 80 °C a 3 °C/min. Durante el intervalo de etapas se establece una isoterma de dos minutos para evitar cambios bruscos de temperatura.

El resultado del análisis es un termograma como el que se muestra a modo de ejemplo en la figura 8. En él se representa el flujo de calor frente a la temperatura.

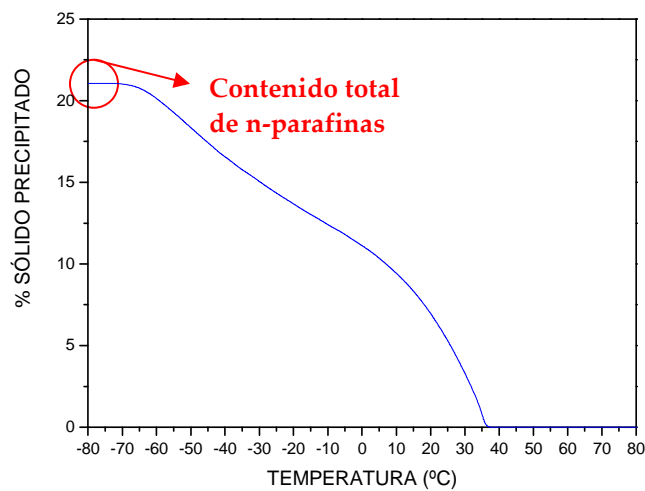
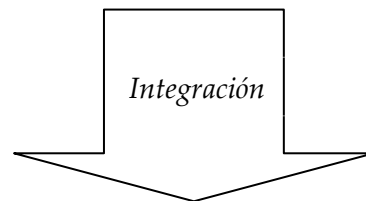
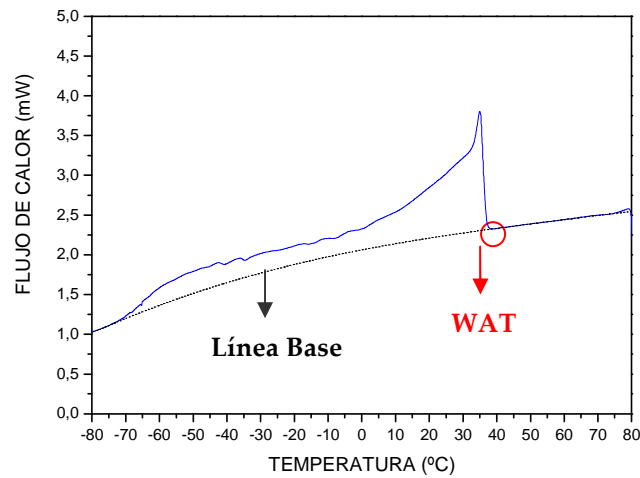


Figura 8. Termograma de un crudo empleado con su línea base y su curva de precipitación.

Para obtener la WAT y la WPC se requiere el trazado de una línea base en el termograma. La línea base es bastante compleja de trazar porque en algunos casos la señal tiene muy baja intensidad.

Los termogramas se integraron mediante un procedimiento previamente desarrollado por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, el cual no es objeto de estudio en este proyecto. Se obtuvo así, la temperatura de aparición de las ceras (WAT) y la curva de precipitación de las parafinas (WPC), como se muestra en la figura 8. Además, mediante esta técnica es posible calcular el porcentaje de crudo ocluido.

#### **4.5.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN (RMN H<sup>1</sup>)**

La resonancia magnética nuclear de protón (RMN H<sup>1</sup>) permite cuantificar los diferentes tipos de átomos de hidrógeno: alifáticos (presentes en cadenas lineales y ramificadas) y aromáticos (presentes en anillos). Además, proporciona el grado de ramificación y la cantidad de crudo ocluido en las fracciones estudiadas.

Según lo comentado anteriormente, la resonancia magnética nuclear de protón cuantifica los diferentes tipos de protones que presenta la muestra.

La muestra se prepara en un tubo de RMN de 5 mm de diámetro, en el que se pesa 20 mg de muestra. La muestra se disuelve en 0,45 mL de cloroformo deuterado. Una vez disuelto homogéneamente, se analiza en un espectrofotómetro Broker DRX 500 NMR con una frecuencia de 500 MHz, un número de barridos para cada análisis de 64, con pulsos de 30 ° y un segundo entre los diferentes barridos [25].

En este proyecto, los porcentajes de protones aromáticos (H<sub>a</sub>), protones contiguos a grupos funcionales (H<sub>α</sub>), protones en cadena lineal (H<sub>β</sub>) y protones en grupo metilo (H<sub>γ</sub>), fueron obtenidos por integración de las correspondientes áreas de los picos del espectro RMN H<sup>1</sup>. Los límites de integración establecidos en cada grupos son: H<sub>a</sub> (9,2-6,5 ppm), H<sub>α</sub> (3,8-1,8 ppm), H<sub>β</sub> (1,8-1,03 ppm) y H<sub>γ</sub> (1,03 – 0,4 ppm), como se muestra en la figura 9. Dicha información puede ser usada para determinar el

contenido aromático y el grado de ramificación de las mezclas [25]. Asimismo, es posible cuantificar el crudo embebido en las fracciones precipitadas.

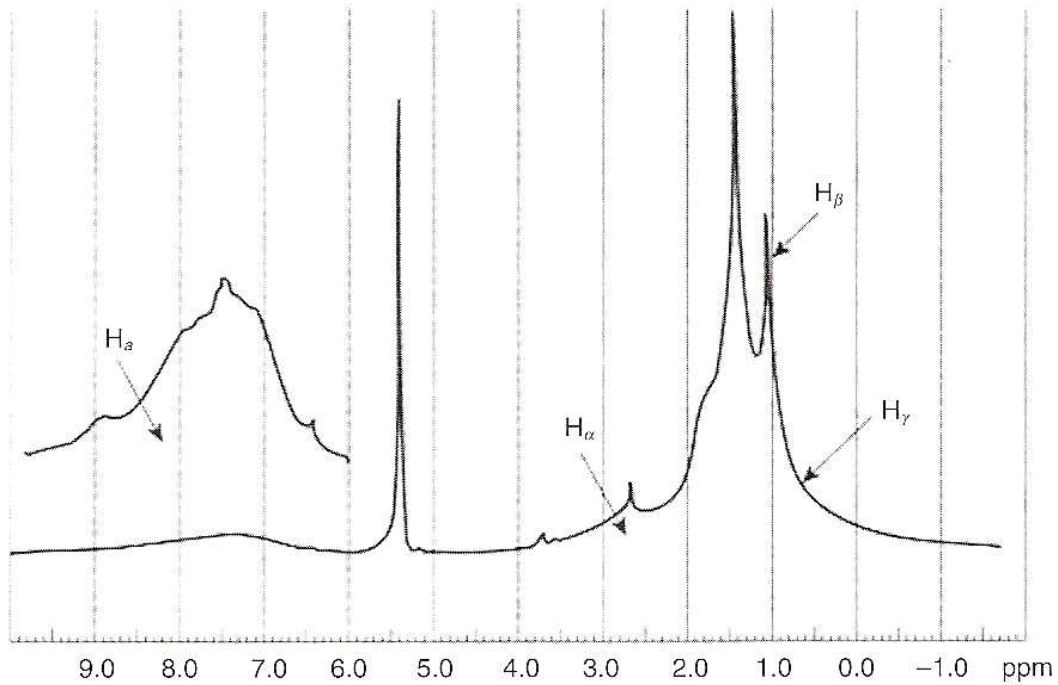


Figura 9. Espectro RMN de hidrógeno de una fracción petrolífera [22].

# RESULTADOS

## 5

### 5.1 SEPARACIÓN SATURADOS-AROMÁTICOS

### 5.2. CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS Y FRACCIONES

5.2.1. Determinación de la WAT

5.2.2. Determinación del contenido total de n-parafinas

5.2.3. Determinación de la distribución de n-parafinas

5.2.4. Características estructurales de las parafinas precipitadas  
y su fracción saturada.

### 5.3. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO

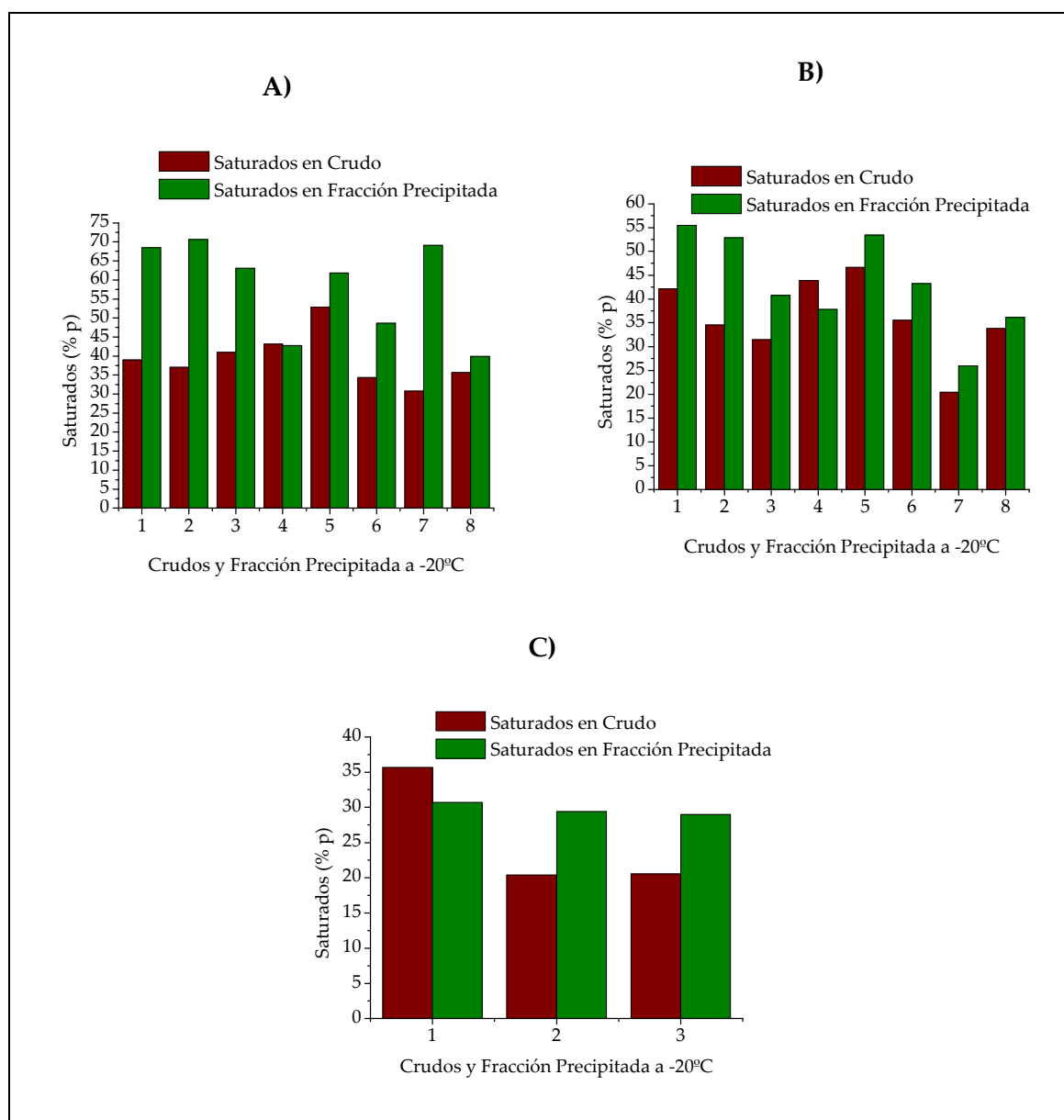
### 5.4. COMPARACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO OBTENIDO POR DISTINTAS TÉCNICAS

## **5. RESULTADOS**

### **5.1 SEPARACIÓN SATURADOS-AROMÁTICOS**

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos tras realizar la Separación Cromatográfica de Saturados- Aromáticos, tanto de los crudos como de la fracción parafínica obtenida por precipitación a  $-20^{\circ}\text{C}$  de dichos crudos.

En este proyecto, es de interés la fracción de saturados obtenida para posterior análisis y por tanto, es la que se presenta en la figura 10 de forma gráfica, para cada uno de los crudos y sus fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Los resultados numéricos se encuentran en las tablas del Anexo.



**Figura 10. Porcentaje de Saturados en Crudos y Fracción Precipitada: A) Crudos Parafínicos, B) Crudos Nafténicos, C) Crudos Aromáticos.**

De forma general, se observa que hay mayor porcentaje de saturados en la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  que en los crudos, debido a que al precipitar se concentran las parafinas. Sin embargo, algunos crudos presentan diferente tendencia, pudiendo ser debido a errores asociados al método experimental.



En términos globales, el mayor contenido de saturados se obtuvo para los crudos parafínicos y nafténicos, siendo mayor en los primeros como era de esperar.

## **5.2. CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS Y FRACCIONES**

A continuación se muestra la caracterización de los crudos, de la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  y de su fracción saturada, mediante las siguientes técnicas: DSC, RMN  $\text{H}^1$  y Separación Cromatográfica Saturados-Aromáticos.

De esta forma, mediante dicha caracterización se determina:

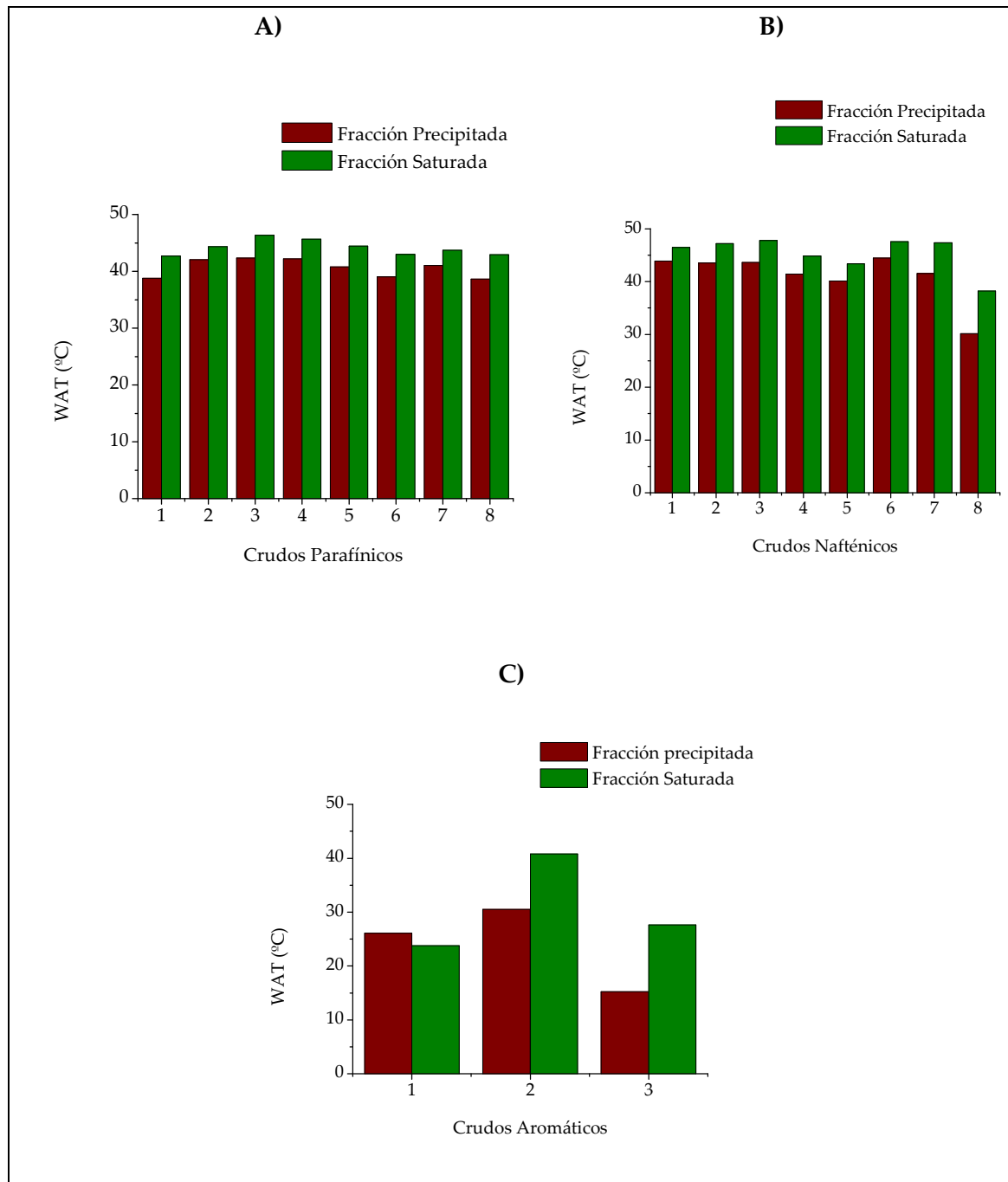
- Temperatura de aparición de las parafinas (WAT).
- Contenido total de n-parafinas.
- Distribución de n-parafinas.
- Características estructurales.
- Crudo ocluido.

En los siguientes apartados se tratará en detalle las características anteriormente enumeradas.

### **5.2.1. DETERMINACIÓN DE LA WAT**

La temperatura de aparición de las parafinas (WAT), como se indicó en la metodología, se obtuvo mediante DSC. Se calculó tanto para la fracción sólida obtenida tras la precipitación a  $-20^{\circ}\text{C}$  como para la fracción saturada que se obtuvo de ésta, mediante la separación cromatográfica. Los resultados numéricos se encuentran en las tablas del Anexo.

En la figura 11, a modo de gráfico, se presenta la WAT de la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  y su fracción saturada, agrupándose los resultados según la naturaleza de los crudos.



**Figura 11. WAT: A) Crudos Parafínicos, B) Crudos Nafténicos, C) Crudos Aromáticos**

Se observa que la fracción sólida obtenida por precipitación posee menor WAT que su fracción saturada. Esto es debido, a que la fracción precipitada contiene mucho crudo ocluido por lo que, las parafinas se encuentran menos concentradas que en la fracción saturada.

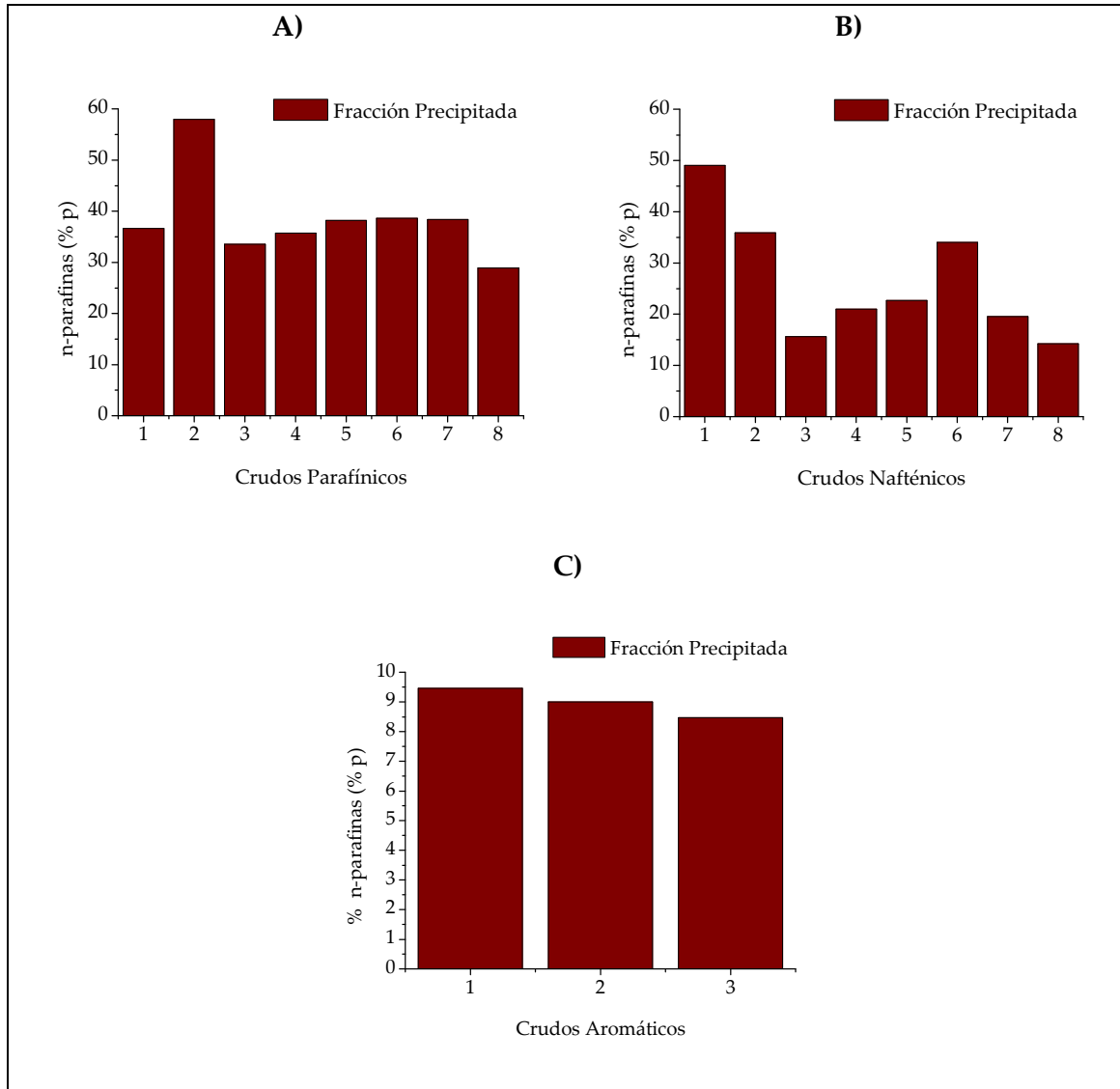
Además, si se observan los resultados según la naturaleza química del crudo, de forma general los crudos aromáticos presentan menor WAT, siendo lógico ya que presenta menor concentración de parafinas.

### **5.2.2. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO TOTAL DE n-PARAFINAS**

El contenido total de n-parafinas se determinó por DSC, tras realizar previamente, la precipitación a  $-20^{\circ}\text{C}$  y la separación cromatográfica. De esta manera, sabiendo la temperatura a la que han precipitado la totalidad de las n-parafinas en DSC, se conoce cuál es el porcentaje de éstas en la fracción precipitada y en su fracción saturada, como se explicó en apartados anteriores. Los resultados numéricos se encuentran en las tablas del Anexo.

#### **A. FRACCIÓN PRECIPITADA A $-20^{\circ}\text{C}$**

En la figura 12 se muestra gráficamente, el porcentaje de n-parafinas de la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ , según la naturaleza del crudo: parafínico, nafténico y aromático.



**Figura 12. Porcentaje de n-Parafinas en Fracción Precipitada a -20°C: A) Crudos Parafínicos, B) Crudos Nafténicos, C) Crudos Aromáticos.**

Se observa que las fracciones precipitadas de los crudos parafínicos presentan mayor contenido de n-parafinas mientras que, en los crudos nafténicos el contenido de n-parafinas es menor.

Las fracciones precipitadas de los crudos aromáticos presentan los menores contenidos en n-parafinas, como cabía esperar (por su menor WAT).

Por tanto, los resultados obtenidos son consistentes con la naturaleza del crudo.

## B. FRACCIÓN SATURADA

En la figura 13 se muestra gráficamente, el porcentaje de n-parafinas de la fracción saturada obtenida por separación cromatográfica de la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los resultados se muestran agrupados según la naturaleza del crudo: parafínicos, nafténicos y aromáticos.

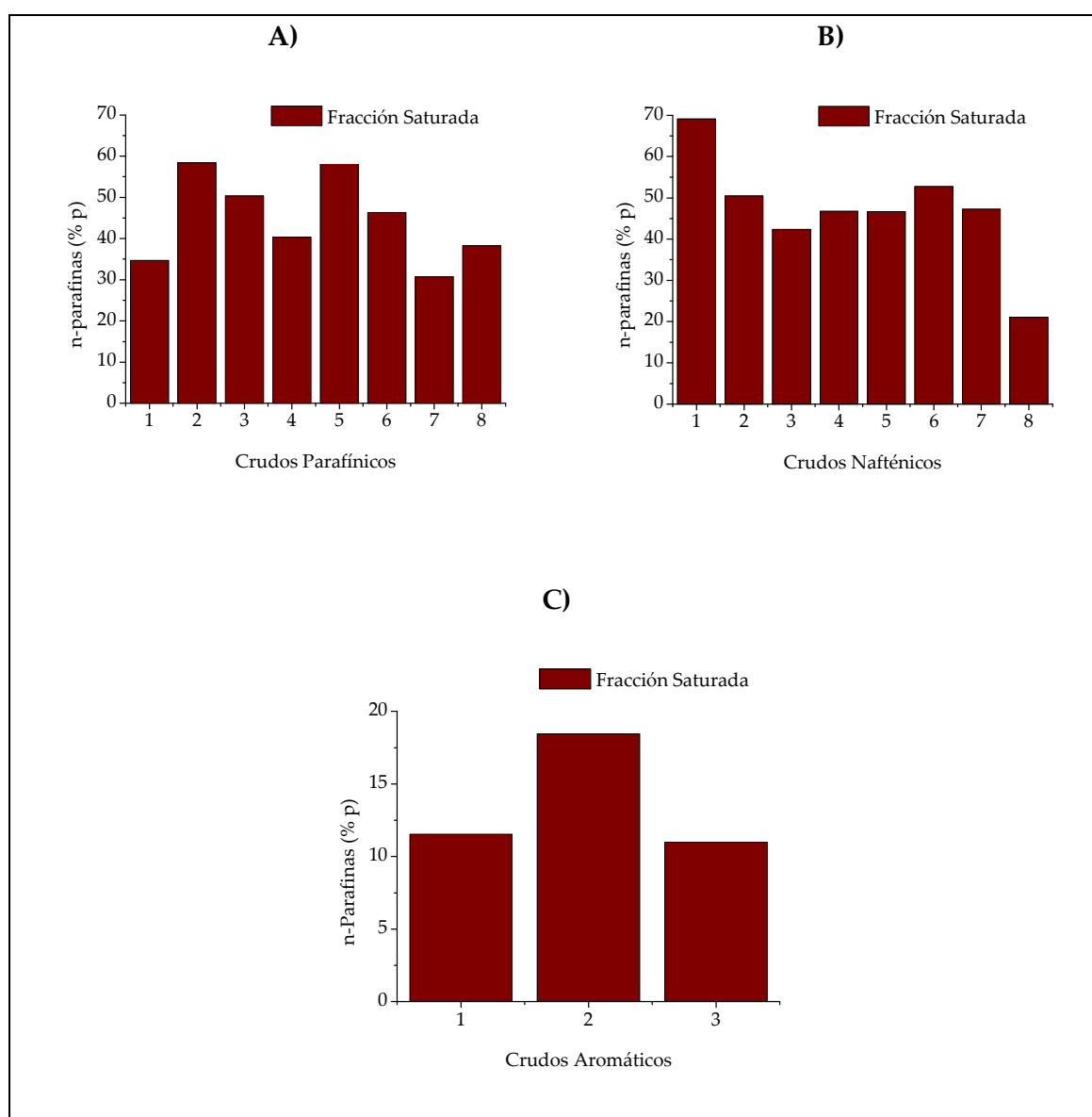


Figura 13. Porcentaje de n-Parafinas en la fracción saturada obtenida mediante precipitación a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ : A) Crudos Parafínicos, B) Crudos Nafténicos, C) Crudos Aromáticos.

Se puede observar en la figura 13, que las fracciones saturadas de los crudos aromáticos presentan menor contenido de n-parafinas con respecto a las fracciones saturadas de los crudos parafínicos y nafténicos. Los crudos parafínicos deberían presentar mayor porcentaje de n-parafinas. Sin embargo, son los crudos nafténicos los que muestran mayores valores. Este resultado podría explicarse por errores asociados a la separación cromatográfica, por los cuales se obtendría una subestimación del contenido de n-parafinas en crudos parafínicos y muy parafínicos.

### **5.2.3. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE n-PARAFINAS**

La distribución de n-parafinas se obtuvo mediante DSC aplicando, un procedimiento desarrollado previamente por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. Así, se determinó el porcentaje de número de átomos de carbono, que contienen los saturados de la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Para dicho estudio se escogió un crudo parafínico (P-4), un crudo nafténico (N-2) y un crudo aromático (A-3). En la figura 14 se presentan los resultados a modo de gráfico.

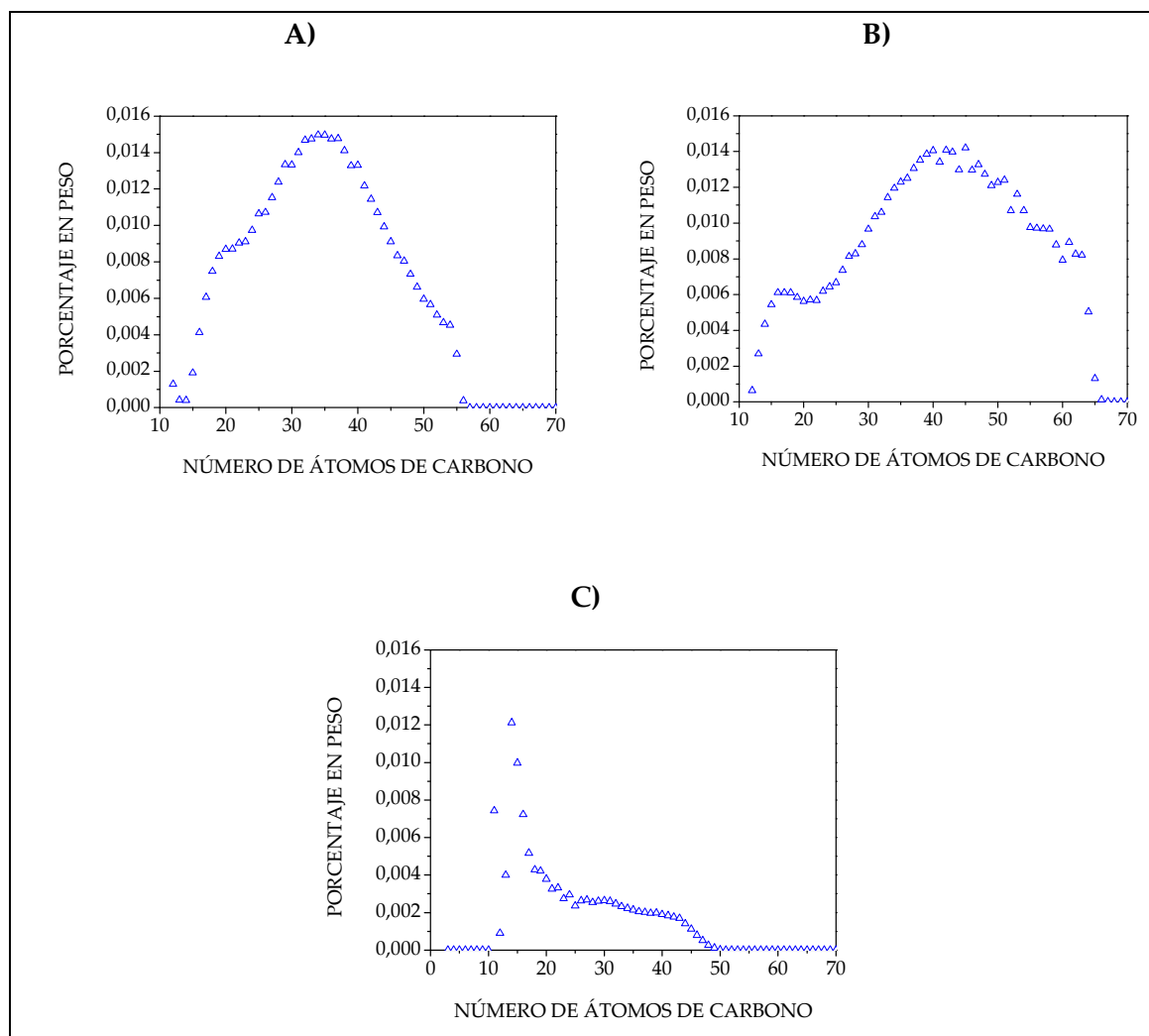


Figura 14. Distribución de átomos de carbono: A) Crudo P-4; B) Crudo N-2; C) Crudo A-3.

Se observa que los crudos aromáticos presentan cadenas parafínicas de menor número de átomos de carbono con respecto al resto de crudos.

#### 5.2.4. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS PARAFINAS PRECIPITADAS Y SU FRACCIÓN SATURADA.

El estudio de la estructura de las parafinas se llevó a cabo mediante la técnica RMN  $H^1$ . Esta técnica permite determinar los porcentajes de los diferentes tipos de átomos de hidrógeno presentes en el crudo. Así, es posible cuantificar los porcentajes de protones aromáticos ( $H_a$ ), protones contiguos a grupos funcionales ( $H_\alpha$ ), protones en

cadena lineal ( $H_{\beta}$ ) y protones en grupo metilo ( $H_{\gamma}$ ). Dichos porcentajes son calculados mediante la integración de las correspondientes áreas de los picos del espectro RMN  $H^1$ .

A partir de dicha información, esta técnica permite determinar el grado de ramificación de las muestras de análisis que vendrá dado por la relación  $H_{\beta}/H_{\gamma}$  ( $CH_2/CH_3$ ).

La RMN  $H^1$  se aplicó a la fracción sólida obtenida tras la precipitación a  $-20^{\circ}C$  y a su fracción saturada obtenida mediante separación cromatográfica, para los diversos crudos parafínicos, nafténicos y aromáticos.

#### A. FRACCIÓN PRECIPITADA A $-20^{\circ}C$

En las tablas 11, 12 y 13 se presentan los resultados obtenidos mediante RMN  $H^1$ , para la fracción precipitada a  $-20^{\circ}C$  de los crudos estudiados.

**Tabla 11. Resultados de RMN  $H^1$  para la fracción precipitada a  $-20^{\circ}C$ . Crudos Parafínicos.**

<i>CRUDOS PARAFÍNICOS</i>	<b>FRACCIÓN PRECIPITADA A <math>-20^{\circ}C</math></b>				
	<b><math>H_a</math> (% p)</b>	<b><math>H_{\alpha}</math> (% p)</b>	<b><math>H_{\beta}</math> (% p)</b>	<b><math>H_{\gamma}</math> (% p)</b>	<b><math>CH_2/CH_3</math></b>
P-1	1,73	4,60	71,08	22,60	3,15
P-2	1,86	13,53	66,62	18,00	3,70
P-3	2,78	4,30	68,29	24,63	2,77
P-4	2,26	4,52	70,67	22,55	3,13
P-5	1,66	2,89	73,60	21,85	3,37
P-6	2,85	11,68	66,13	19,35	3,42
P-7	1,96	4,08	69,74	24,22	2,88
P-8	2,77	8,12	66,57	22,53	2,95



**Tabla 12. Resultados de RMN  $H^1$  para la fracción precipitada a  $-20^{\circ}C$ . Crudos Nafténicos.**

<i>CRUDOS</i> <i>NAFTÉNICOS</i>	FRACCIÓN PRECIPITADA A $-20^{\circ}C$				
	$H_a$ (% p)	$H_{\alpha}$ (% p)	$H_{\beta}$ (% p)	$H_{\gamma}$ (% p)	$CH_2/CH_3$
N-1	3,18	5,78	73,96	17,07	4,33
N-2	4,36	20,81	58,92	15,91	3,70
N-3	3,39	24,22	55,05	17,34	3,17
N-4	3,51	19,76	57,13	19,60	2,91
N-5	3,08	6,51	67,18	23,23	2,89
N-6	3,72	8,45	65,34	22,49	2,91
N-7	4,17	18,81	61,45	15,58	3,95
N-8	3,80	24,09	52,77	19,34	2,73

**Tabla 13. Resultados de RMN  $H^1$  para la fracción precipitada a  $-20^{\circ}C$ . Crudos Aromáticos.**

<i>CRUDOS</i> <i>AROMÁTICOS</i>	FRACCIÓN PRECIPITADA A $-20^{\circ}C$				
	$H_a$ (% p)	$H_{\alpha}$ (% p)	$H_{\beta}$ (% p)	$H_{\gamma}$ (% p)	$CH_2/CH_3$
A-1	6,01	23,55	46,93	23,51	2,00
A-2	4,63	11,10	57,86	26,41	2,19
A-3	4,57	14,29	55,33	25,81	2,14

Se observa que los protones  $H_{\beta}$  son mayoritarios en todos los casos, por lo que el contenido de grupos metilenos ( $CH_2$ ) es alto, indicando la presencia de estructuras parafínicas lineales.

Las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}C$  de los crudos aromáticos presentan mayor grado de ramificación con respecto al resto de los crudos, debido a que la fracción parafínica contenida en su estructura no es tan lineal o presenta cadenas más cortas.

Las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}C$  de los crudos parafínicos y nafténicos, de forma general, presentan similar grado de ramificación. Sin embargo, la fracciones

precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  de los crudos parafínicos presentaban mayor contenido de n-parafinas, por lo que dichos resultados podrían verse afectados por el crudo ocluido presente en su estructura.

## B. FRACCIÓN SATURADA

En las tablas 14, 15 y 16 se presentan los resultados obtenidos mediante RMN  $\text{H}^1$ , para la fracción saturada obtenida por separación cromatográfica de la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ , según la naturaleza del crudo.

**Tabla 14. Resultados de RMN  $\text{H}^1$  para la fracción saturada. Crudos Parafínicos.**

<i>CRUDOS PARAFÍNICOS</i>	FRACCIÓN SATURADA				
	$\text{H}_\alpha$ (% p)	$\text{H}_\alpha$ (% p)	$\text{H}_\beta$ (% p)	$\text{H}_\gamma$ (% p)	$\text{CH}_2/\text{CH}_3$
P-1	0,39	3,13	71,54	24,94	2,87
P-2	0,45	3,99	70,11	25,45	2,75
P-3	0,54	1,09	74,14	24,24	3,06
P-4	0,36	3,24	74,66	21,74	3,43
P-5	0,06	0,29	79,72	19,92	4,00
P-6	0,70	1,02	73,46	24,82	2,96
P-7	0,01	0,88	74,27	24,85	2,99
P-8	0,46	1,33	74,54	23,67	3,15

**Tabla 15. Resultados de RMN  $H^1$  para la fracción saturada. Crudos Nafténicos.**

<i>CRUDOS NAFTÉNICOS</i>	FRACCIÓN SATURADA				
	$H_a$ (% p)	$H_\alpha$ (% p)	$H_\beta$ (% p)	$H_\gamma$ (% p)	$CH_2/CH_3$
N-1	0,20	6,01	76,26	17,52	4,35
N-2	0,02	1,39	76,29	22,31	3,42
N-3	0,90	10,03	64,76	24,31	2,66
N-4	0,29	1,45	73,50	24,76	2,97
N-5	0,28	5,97	66,84	26,91	2,48
N-6	0,56	3,26	74,28	21,90	3,39
N-7	0,15	0,82	77,18	21,85	3,53
N-8	0,15	1,49	68,29	30,07	2,27

**Tabla 16. Resultados de RMN  $H^1$  para la fracción saturada. Crudos Aromáticos.**

<i>CRUDOS AROMÁTICOS</i>	FRACCIÓN SATURADA				
	$H_a$ (% p)	$H_\alpha$ (% p)	$H_\beta$ (% p)	$H_\gamma$ (% p)	$CH_2/CH_3$
A-1	0,24	1,62	64,77	33,37	1,94
A-2	0,60	1,65	68,22	29,53	2,31
A-3	0,00	1,39	65,63	32,99	1,99

Se observa que los protones  $H_\beta$  son mayoritarios en todos los casos, como sucedía en las fracciones precipitadas a  $-20^\circ\text{C}$ , indicando la presencia de estructuras parafínica lineales. Además, se observa un escaso contenido de  $H_a$ , lo que indica que la separación de saturados- aromáticos fue satisfactoria.

La fracción saturada de los crudos aromáticos presenta mayor grado de ramificación en su estructura con respecto al resto de los crudos. Esto indica la presencia de compuestos más ramificados en su estructura.

Las fracciones saturadas de los crudos parafínicos y nafténicos presentan un grado de ramificación similar, indicando semejante estructura de los compuestos presentes en dichas fracciones.

### **5.3. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO**

Como se ha comentado anteriormente, el crudo ocluido afecta de forma notable a los resultados de precipitación. Por ello, en este apartado se describe la determinación del crudo ocluido en la fracción precipitada a -20 °C, mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas en el presente proyecto: DSC, RMN H<sup>1</sup> y Separación Cromatográfica de Saturados-Aromáticos.

#### **A. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO MEDIANTE DSC**

Como se explicó en apartados anteriores, el contenido total de n-parafinas de la fracción precipitada a -20°C se determinó mediante DSC, siendo el crudo ocluido el porcentaje restante. De esta forma se tendrá:

$$P (\% p) = 100 - N (\% p)$$

Donde P es el porcentaje de crudo ocluido y N el porcentaje de n-parafinas.

Las tablas 17, 18 y 19 muestran el porcentaje de n-parafinas y de crudo ocluido según la naturaleza de los crudos.

**Tabla 17. Porcentaje de n-Parafinas y Crudo Ocluido. Crudos Parafínicos.**

<b>CRUDOS PARAFÍNICOS</b>	<b>PRECIPITACIÓN A - 20°C</b>	
	<b>n-parafina (% p)</b>	<b>Crudo ocluido (% p)</b>
P-1	36,64	63,36
P-2	57,95	42,05
P-3	33,54	66,46
P-4	35,75	64,25
P-5	38,20	61,80
P-6	38,58	61,42
P-7	38,39	61,61
P-8	28,91	71,09

**Tabla 18. Porcentaje de n-Parafinas y Crudo Ocluido. Crudos Nafténicos.**

<b>CRUDOS NAFTÉNICOS</b>	<b>PRECIPITACIÓN A - 20°C</b>	
	<b>n-parafina (% p)</b>	<b>Crudo ocluido (% p)</b>
N-1	49,04	50,96
N-2	35,87	64,13
N-3	15,61	84,39
N-4	20,98	79,02
N-5	22,70	77,30
N-6	34,00	66,00
N-7	19,54	80,46
N-8	14,22	85,78

**Tabla 19. Porcentaje de n-Parafinas y Crudo Ocluido. Crudos Aromáticos.**

<b>CRUDOS AROMÁTICOS</b>	<b>PRECIPITACIÓN A - 20°C</b>	
	<b>n-parafina (% p)</b>	<b>Crudo ocluido (% p)</b>
A-1	9,46	90,54
A-2	9,00	91,00
A-3	8,47	91,53

Según los resultados, se observa que el porcentaje de crudo ocluido en la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , era elevado en todos los crudos. Siendo mayor para los crudos aromáticos. Los crudos parafínicos presentan mayor concentración de n-parafinas en su estructura, por lo que son estructuras más lineales como indicaba su mayor WAT. Así, los crudos aromáticos contienen parafinas menos lineales, que podrían contener mayor cantidad de crudo al precipitar.

#### B. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO MEDIANTE RMN $\text{H}^1$

A partir de los resultados obtenidos mediante RMN  $\text{H}^1$  se puede obtener el crudo ocluido a partir de la comparación del contenido de protones aromáticos ( $\text{H}_a$ ) en el crudo y la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como demostraron Martos y col. (2008).

$$P (\% p) = 100 - \frac{H_{a,C} - H_{a,M}}{H_{a,C}} \cdot 100$$

Donde P es el porcentaje de crudo ocluido, los subíndices C y M se refieren al crudo y a la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

En las tablas 20, 21 y 22 se presentan los resultados obtenidos para los distintos crudos.

**Tabla 20. Protones aromáticos del crudo y fracción precipitada, y porcentaje de crudo ocluido.  
Crudos Parafínicos.**

CRUDOS PARAFÍNICOS	DETERMINACIÓN CRUDO OCLUIDO POR RMN H <sup>1</sup>		
	H <sub>a,C</sub> (% p)	H <sub>a,M</sub> (% p)	Crudo Ocluido (% p)
P-1	3,22	1,73	53,68
P-2	3,21	1,86	57,87
P-3	3,77	2,78	73,64
P-4	4,09	2,26	55,20
P-5	2,66	1,66	62,25
P-6	4,61	2,85	61,66
P-7	4,69	1,96	41,82
P-8	3,92	2,77	70,71

**Tabla 21. Protones aromáticos del crudo y fracción precipitada, y porcentaje de crudo ocluido.  
Crudos Nafténicos.**

CRUDOS NAFTÉNICOS	DETERMINACIÓN CRUDO OCLUIDO POR RMN H <sup>1</sup>		
	H <sub>a,C</sub> (% p)	H <sub>a,M</sub> (% p)	Crudo Ocluido (% p)
N-1	4,76	3,18	66,81
N-2	5,78	4,36	75,36
N-3	4,43	3,39	76,41
N-4	4,74	3,51	74,04
N-5	4,89	3,08	62,99
N-6	4,82	3,72	77,20
N-7	5,44	4,17	76,68
N-8	5,76	3,80	65,94

**Tabla 22. Protones aromáticos del crudo y fracción precipitada, y porcentaje de crudo ocluido.  
Crudos Aromáticos.**

CRUDOS AROMÁTICOS	DETERMINACIÓN CRUDO OCLUIDO POR RMN H <sup>1</sup>		
	H <sub>a,C</sub> (% p)	H <sub>a,M</sub> (% p)	Crudo Ocluido (% p)
A-1	6,10	6,01	98,42
A-2	5,71	4,63	81,00
A-3	5,67	4,57	80,64

Se observa que el porcentaje de crudo ocluido en las parafinas es elevado para todos los crudos, como indicaban los resultados obtenidos por DSC.

Los protones aromáticos que contiene la fracción precipitada a -20°C indican la presencia de crudo ocluido en su estructura. Así, los crudos aromáticos contienen mayor porcentaje de crudo ocluido como indicaban los resultados obtenidos por DSC.

### C. DETERMINACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO MEDIANTE SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA SATURADOS- AROMÁTICOS

El crudo ocluido se puede determinar también mediante la Separación Cromatográfica de Saturados- Aromáticos. Para ello es necesario aplicar esta metodología tanto a los crudos como a la fracción precipitada a -20 °C de dichos crudos.

El porcentaje de crudo ocluido o de porosidad de la parafina (P) se expresa como la masa de crudo ocluido presente en la muestra de la fracción precipitada a -20°C, con respecto dicha masa de muestra.

$$P(\% \text{ peso}) = \frac{\text{masa crudo inicial}}{\text{masa muestra}} \cdot 100$$

La masa de la muestra obtenida por precipitación a -20 °C es un dato experimental. En cambio la masa de crudo inicial, se expresa como la masa de aromáticos que se recogieron tras la separación cromatográfica de la fracción precipitada a -20 °C (dichos aromáticos sólo están presentes en el crudo ocluido), dividido del porcentaje de aromáticos presentes en los crudos, obtenido por la separación cromatográfica de los crudos.



$$Masa\ crudo\ inicial = \frac{masa\ de\ Aromáticos\ en\ fracción\ precipitada\ a\ -20^{\circ}C}{\% \text{ Aromáticos en el crudo corregido}}$$

La cantidad de aromáticos en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}C$  es el porcentaje de aromáticos recogidos tras realizar la separación cromatográfica a la fracción precipitada, respecto la muestra inicial.

$$Masa\ de\ Aromáticos\ en\ fracción\ precipitada\ a\ -20^{\circ}C = \% \text{ Aromáticos} \cdot Masa\ muestra\ inicial$$

El porcentaje de aromáticos presentes en el crudo se puede calcular teniendo en cuenta el crudo retenido en la columna cromatográfica (% resto), mediante una corrección.

$$\% \text{ Aromáticos en el crudo corregido} = \frac{\% \text{ Aromáticos en crudo} \cdot Muestra\ crudo}{Masa\ crudo - (Masa\ Crudo \cdot \% \text{ resto})}$$

En las tablas 23, 24 y 25 se muestra los resultados obtenidos tras el cálculo del crudo ocluido para los diferentes crudos.

**Tabla 23. Crudo ocluido mediante Separación Cromatográfica. Crudos parafínicos.**

<b>CRUDOS PARAFÍNICOS</b>	<b>Crudo Ocluido (% p)</b>
P-1	80,85
P-2	82,15
P-3	89,50
P-4	76,42
P-5	92,91
P-6	78,45
P-7	46,04
P-8	65,52

**Tabla 24. Crudo ocluido mediante Separación Cromatográfica. Crudos nafténicos.**

<b>CRUDOS NAFTÉNICOS</b>	<b>Crudo Ocluido (% p)</b>
N-1	77,78
N-2	76,17
N-3	77,60
N-4	90,68
N-5	67,55
N-6	76,46
N-7	78,77
N-8	85,99

**Tabla 25. Crudo ocluido mediante Separación Cromatográfica. Crudos Aromáticos.**

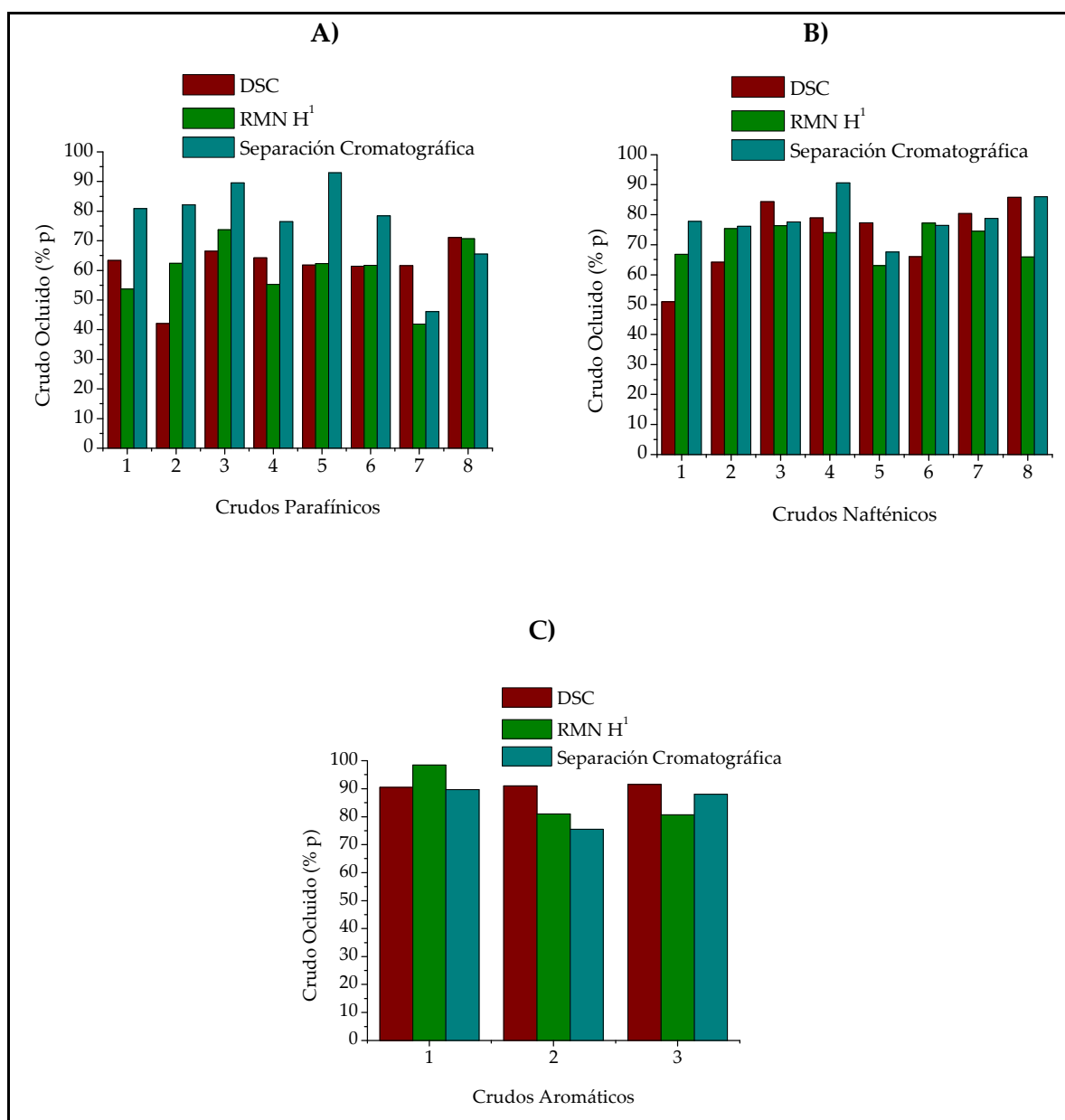
<b>CRUDOS AROMÁTICOS</b>	<b>Crudo Ocluido (% p)</b>
A-1	89,70
A-2	75,46
A-3	88,05

En las tablas anteriores se muestra que el porcentaje de crudo ocluido presente en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  es elevada para todos los crudos. Dicha tendencia coincide para las técnicas DSC y RMN  $\text{H}^1$ .

#### **5.4. COMPARACIÓN DEL CRUDO OCLUIDO OBTENIDO POR DISTINTAS TÉCNICAS**

En este apartado se comparan los resultados obtenidos en la determinación de crudo ocluido en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ , mediante las técnicas: RMN  $\text{H}^1$ , DSC y Separación Cromatográfica de Saturados-Aromáticos.

En la figura 15 se presenta gráficamente el porcentaje de crudo ocluido mediante dichas técnicas para los crudos parafínicos, nafténicos y aromáticos.



**Figura 15. Crudo ocluido obtenidos por las distintas técnicas: A) Crudos Parafínicos, B) Crudos Nafténicos, C) Crudos Aromáticos**

Se observa mayor porcentaje de crudo ocluido en la fracción precipitada a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  de los crudos aromáticos, como se indicó en los anteriores apartados. Dicho comportamiento puede deberse a la naturaleza del crudo, el cual presenta parafinas menos lineales o de cadenas más cortas y mayor contenido de aromáticos.

Los resultados obtenidos por las distintas técnicas deberían ser semejantes. Los resultados obtenidos para las fracciones de los crudos aromáticos presentan mayor similitud para las tres técnicas, con respecto al resto de los crudos.

Las fracciones de los crudos parafínicos presentan una sobreestimación del valor del crudo ocluido en la separación cromatográfica. Esto puede ser debido a errores asociados a la separación, pues en algunos casos puede no recogerse toda la fracción saturada que contiene la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Además, la técnica cromatográfica presenta otra limitación pues la fracción saturada obtenida también contiene el porcentaje de saturados del crudo ocluido. Dicha limitación conlleva a un falseo de los datos, puesto que se subestima el valor de crudo ocluido para todos los crudos estudiados, siendo menos afectados los resultados obtenidos en los crudos aromáticos, que presentan menor porcentaje de saturados. Por ello, la separación para los crudos aromáticos sería más fiable.

Mediante DSC, tiene lugar la precipitación de las n-parafinas, pero al igual que en la separación cromatográfica, dicho precipitado también contiene las n-parafinas del crudo ocluido y por tanto, según su cálculo presenta menor cantidad de crudo ocluido de la que le correspondería. Esta técnica proporcionaría valores más fiables en los crudos parafínicos ya que al presentar mayor porcentaje de n-parafinas, habría menor error al integrar los termogramas.

Los resultados obtenidos por RMN  $\text{H}^1$ , presentaría valores más fiables en los crudos aromáticos ya que al contener mayor porcentaje de protones aromáticos, habría menor error al integrar los espectros y la técnica es más sensible. Dicha técnica presenta como inconveniente el elevado margen de error cometido en la integración de los espectros. Según Martos y col. (2008) el error cometido en la obtención de los protones aromáticos es de  $\pm 36,9\%$ .

Según las observaciones anteriores, los crudos aromáticos presentarían resultados fiables para las tres técnicas de caracterización empleadas. Sin embargo, los crudos parafínicos presentan resultados similares en las técnicas DSC y RMN H<sup>1</sup>.

# **6 CONCLUSIONES**

## 6. CONCLUSIONES

En este apartado se presenta, a la vista de los resultados, las conclusiones más relevantes.

- Es posible la separación de saturados y aromáticos de crudos de distinta naturaleza química, mediante un método experimental denominado Separación Cromatográfica Saturados- Aromáticos.
- El porcentaje de saturados en las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  es mayor que en los crudos, debido a que en el primer caso hay mayor concentración de parafinas.
- Mediante la técnica DSC se obtuvo que las fracciones precipitadas a  $-20^{\circ}\text{C}$  de los crudos aromáticos y sus fracciones saturadas presentan, menor contenido total de n-parafinas, cadenas parafínicas de menor número de átomos de carbono y una menor WAT con respecto al resto de crudos.
- Los crudos aromáticos presentan mayor grado de ramificación en su estructura, con respecto a los crudos parafínicos y nafténicos. Estos resultados vienen dados por los valores bajos de la relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  obtenida mediante la técnica RMN  $\text{H}^1$ .
- El crudo ocluido en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  se puede determinar mediante tres técnicas: DSC, RMN  $\text{H}^1$  y Separación Cromatográfica de Saturados-Aromáticos.
- El porcentaje de crudo ocluido en la fracción precipitada a  $-20^{\circ}\text{C}$  es bastante alto para las tres técnicas, siendo los valores más bajos cercanos al 50%.



- Las técnicas DSC y RMN H<sup>1</sup> presentan resultados similares del contenido de crudo ocluido para los crudos parafínicos, nafténicos y aromáticos.
- La técnica experimental Separación Cromatográfica Saturados-Aromáticos presenta resultados fiables del contenido de crudo ocluido en la fracción precipitada a -20°C, para los crudos nafténicos y aromáticos.
- La fracción precipitada a -20°C de los crudos aromáticos contiene mayor cantidad de crudo ocluido que los crudos parafínicos y nafténicos, por lo que su porosidad es mayor.

### **6.1. RECOMENDACIONES FUTURAS**

A la vista del presente proyecto se proponen posibles estudios futuros para su mejora.

- Caracterizar mediante DSC y RMN H<sup>1</sup> las fracciones aromáticas obtenidas tras realizar la Separación Cromatográfica de Saturados- Aromáticos, de las fracciones precipitadas a -20 °C de los crudos estudiados. De esta manera, se verificará que la separación cromatográfica se realiza satisfactoriamente.
- Mejorar la determinación de la línea base de los termogramas obtenidos mediante DSC, consiguiendo unos resultados más fiables para todos los crudos.
- Mejorar la integración de los espectros obtenidos por RMN H<sup>1</sup> para conseguir menor margen de error al calcular la cantidad de crudo ocluido en las estructuras parafínicas.

# **7 BIBLIOGRAFÍA**

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] José Lluch Urpí. **Tecnología y margen de refino del petróleo**. Instituto Superior de la Energía (ISE). 1ª Edición (2008).
- [2] James G. Speight. **The chemistry and technology of petroleum**. 4<sup>th</sup> Edition (2007).
- [3] Jacinto Monge Gutiérrez. **Apuntes de química industrial**. Tema 2: La Industria del Petróleo (2005).
- [4] M. R. Riazi. **Characterization and properties of petroleum fractions**. ASTM International Standards Worldwide. 1<sup>st</sup> Edition (2005).
- [5] Página Web de la línea de investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (Universidad Rey Juan Carlos) - Aseguramiento de Flujo de Mezclas Petrolíferas: <http://www.escet.urjc.es/~iqa/index.php?Section=research&IdLinInv=8>.
- [6] L. Rodríguez, M. Castañeda. **Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-Fase 1**. Ciencia, Tecnología y Futuro (CT&F), Vol.2, Núm.2, Diciembre 2001.
- [7] Rut Rodríguez Rey. **Fraccionamiento de crudos por enfriamiento**. Trabajo de Fin de Carrera. Universidad Rey Juan Carlos. Curso 2007-2008.
- [8] M.A. Ramos Carpio. **Refino de petróleo, gas natural y petroquímica**. 1ª Edición (1997).
- [9] Alan G. Lucas. **Modern petroleum technology**. Volume 2. Downstream. The Institute of Petroleum (IP). 6<sup>th</sup> Edition (2001).

- [10] Juan Carlos Sotomayor. **Las fases sólidas orgánicas en la explotación de petróleo y gas - Una contribución al análisis de sus causas.** GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL (2008).
- [11] Carnahan N. **Paraffin deposition in petroleum production.** Journal of Petroleum Technology, Vol. 41, p. 1024 -1025, octubre 1989.
- [12] Sutton G., Roberts L. **Paraffin precipitation during fracture stimulation.** Journal of Petroleum Technology, Vol. 26, p. 997-1004, September 1974.
- [13] Majeed A., Bringedal B., Overa S. **Model calculates wax deposition for N-sea Oils.** Oil & Gas Journal, Vol. 90, p. 63-69, (1990).
- [14] Svendsen, J.A. **Mathematical modelling of wax deposition in oil pipeline systems.** AIChE Journal, Vol. 39, p. 1261 – 1420, (1993).
- [15] 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, Vol. 23, p. 1294-1298, (2009).
- [16] Brown TS, Nilsen V., Erickson D. **Brief: Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition.** Journal of Petroleum Technology, Vol. 47, p. 328-330, April 1995.
- [17] Burger E., Parkins T., Striegler J. **Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline.** Journal of Petroleum Technology, Vol. 33, p. 1075- 1086, June 1981.

- [18] Baudilio Coto, Carmen Martos, José L. Peña, Juan J. Espada, María D. Robustillo. **A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation.** Fuel, Vol. 87, p. 2090-2094, (2008).
- [19] Lante Carbognani, Aaron Méndez y Vicente Sánchez. **Caracterización, composición y comportamiento del petróleo.** Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento nº 1, p. 11-17, (1999).
- [20] Wiehe, I. A., Liang, K.S. **Asphaltenes, resins and other petroleum macromolecules.** Fluid phase Equilibria -Elsevier, Vol. 117, Number 1, 31 March 1996.
- [21] Marisol Faralae - Consuelo Goberna (Editoras). **Técnicas de análisis y caracterización de materiales.** Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). 1ª Edición (2002).
- [22] J. P. Wauquier. **El refinado del petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación.** 1ª Edición (2004).
- [23] Suatoni, J.C., Swab R.E. **Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid chromatography.** Journal of chromatographic Science, Vol. 13, p. 361-365, (1975).
- [24] Marta Navarro Carmena. **Fraccionamiento de crudos mediante análisis SARA.** Trabajo de Fin de Carrera. Universidad Rey Juan Carlos. Curso 2007-2008.
- [25] Carmen Martos, Baudilio Coto, Juan J. Espada, María D. Robustillo, Susana Gómez and José L. Peña. **Experimental determination and characterization of wax fractions precipitated as a function of temperature.** Energy & Fuels, Vol. 22, p. 108-714, (2008).

# ANEXO

## ANEXO

### SEPARACIÓN SATURADOS-AROMÁTICOS

Tabla A. 1. Porcentaje de saturados en el crudo y en la fracción precipitada a -20°C.  
 Crudos Parafínicos.

CRUDOS	Saturados en Crudo (% p)	Saturados en fracción precipitada a -20°C (% p)
P-1	38,95	68,46
P-2	37,02	70,67
P-3	40,97	63,09
P-4	43,13	42,78
P-5	52,88	61,85
P-6	34,34	48,58
P-7	30,78	69,07
P-8	35,68	39,91

Tabla A. 2. Porcentaje de saturados en el crudo y en la fracción precipitada a -20°C.  
 Crudos Nafténicos.

CRUDOS	Saturados en Crudo (% p)	Saturados en fracción precipitada a -20°C (% p)
N-1	42,13	55,43
N-2	34,56	52,87
N-3	31,46	40,79
N-4	43,86	37,79
N-5	46,65	53,46
N-6	35,54	43,27
N-7	20,39	25,99
N-8	33,84	36,15

Tabla A. 3. Porcentaje de saturados en el crudo y en la fracción precipitada a -20°C.  
 Crudos Aromáticos.

CRUDOS	Saturados en Crudos (% p)	Saturados en fracción precipitada a -20°C (% p)
A-1	35,64	30,69
A-2	20,38	29,39
A-3	20,55	28,95

## WAT

Tabla A. 4. WAT de la fracción precipitada a -20°C y su fracción saturada. Crudos Parafínicos.

CRUDOS PARAFÍNICOS	WAT (°C)	
	FRACCIÓN PRECIPITADA A -20 °C	FRACCIÓN SATURADA
P-1	38,78	42,72
P-2	42,04	44,37
P-3	42,34	46,36
P-4	42,23	45,68
P-5	40,77	44,47
P-6	39,03	43,02
P-7	41,03	43,74
P-8	38,64	42,92

Tabla A. 5. WAT de la fracción precipitada a -20°C y su fracción saturada. Crudos Nafténicos.

CRUDOS NAFTÉNICOS	WAT (°C)	
	FRACCIÓN PRECIPITADA A -20 °C	FRACCIÓN SATURADA
N-1	43,87	46,51
N-2	43,50	47,19
N-3	43,65	47,77
N-4	41,41	44,86
N-5	40,10	43,35
N-6	44,47	47,58
N-7	41,55	47,38
N-8	30,16	38,26



Tabla A. 6. WAT en la fracción precipitada a -20°C y su fracción saturada. Crudos Aromáticos.

<i>CRUDOS AROMÁTICOS</i>	WAT (°C)	
	FRACCIÓN PRECIPITADA A -20°C	FRACCIÓN SATURADA
A-1	26,08	23,80
A-2	30,50	40,78
A-3	15,26	27,63

### CONTENIDO TOTAL DE n-PARAFINAS

Tabla A. 7. Porcentaje de n-Parafinas en fracción precipitada a -20°C. Crudos Parafínicos.

FRACCIÓN PRECIPITADA A -20°C	
<i>CRUDOS PARAFÍNICOS</i>	n-PARAFINAS (% p)
P-1	36,64
P-2	57,95
P-3	33,54
P-4	35,75
P-5	38,20
P-6	38,58
P-7	38,39
P-8	28,91

Tabla A. 8. Porcentaje de n-Parafinas en fracción precipitada a -20°C. Crudos Nafténicos.

FRACCIÓN PRECIPITADA A -20°C	
<i>CRUDOS NAFTÉNICOS</i>	n-PARAFINAS (% p)
N-1	49,04
N-2	35,87
N-3	15,61
N-4	20,98
N-5	22,70
N-6	34,00
N-7	19,54
N-8	14,22

Tabla A. 9. Porcentaje de n-Parafinas en fracción precipitada a -20°C. Crudos Aromáticos.

FRACCIÓN PRECIPITADA A -20°C	
<i>CRUDOS AROMÁTICOS</i>	<b>n-PARAFINAS (% p)</b>
A-1	9,46
A-2	9,00
A-3	8,47

Tabla A. 10. Porcentaje de n-Parafinas en fracción saturada. Crudos Parafínicos.

FRACCIÓN SATURADA	
<i>CRUDOS PARAFÍNICOS</i>	<b>n-PARAFINAS (% p)</b>
P-1	34,67
P-2	58,41
P-3	50,36
P-4	40,29
P-5	59,97
P-6	46,33
P-7	30,74
P-8	38,27

Tabla A. 11. Porcentaje de n-Parafinas en fracción saturada. Crudos Nafténicos.

FRACCIÓN SATURADA	
<i>CRUDOS NAFTÉNICOS</i>	<b>n-PARAFINAS (% p)</b>
N-1	69,14
N-2	50,43
N-3	42,36
N-4	46,70
N-5	46,66
N-6	52,72
N-7	47,24
N-8	21,06

Tabla A. 12. Porcentaje de n-Parafinas en fracción saturada. Crudos Aromáticos.

FRACCIÓN SATURADA	
<i>CRUDOS AROMÁTICOS</i>	<b>n-PARAFINAS (% p)</b>
A-1	11,53
A-2	18,44
A-3	10,97