



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**“CARACTERIZACIÓN DE PARAFINAS A
TRAVÉS DE MÉTODOS NO
CONVENCIONALES”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO PETROLERO

P R E S E N T A :

VÍCTOR HUGO TEJERO MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO



MÉXICO, D.F.

AGOSTO, 2011.



FACULTAD DE INGENIERÍA

TRÁMITE PARA EL REGISTRO DE LA TESIS

ALUMNO: TEJERO MARTÍNEZ VÍCTOR HUGO

NUMERO DE CUENTA: 303345037

TEMA DE TESIS: **“CARACTERIZACIÓN DE PARAFINAS A TRAVÉS DE
MÉTODOS NO CONVENCIONALES”.**

MODALIDAD DE TITULACIÓN: TESIS

ASESOR: DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

SINODALES

PRESIDENTE: QUIM. MARÍA GUADALUPE CONTRERAS ORDAZ

VOCAL: DR. EDGAR RAMÍREZ JARAMILLO

SECRETARIO: DR. RAFAEL RODRÍGUEZ NIETO

1ER.SUPLENTE: DRA. ROCÍO GUADALUPE DE LA TORRE SÁNCHEZ

2DO.SUPLENTE: M.I FELIPE DE JESÚS LUCERO ARANDA

Vo.Bo

Coordinador de la Carrera de Ingeniería Petrolera

Dra. Rocío Guadalupe de la Torre Sánchez

AGRADECIMIENTOS

"Tú tienes el poder de transformar la realidad, solo tienes que tratar de hacer creer a los demás que la imaginación es el poder para crear, para traspasar los límites y las fronteras. El mundo de los sueños es real. En el mundo de los sueños tu y yo".

ZOF

"Mientras más pasan los años me contradigo cuando pienso, el tiempo no me mueve yo me muevo con el tiempo. Soy, las ganas de vivir, las ganas de cruzar, las ganas de conocer lo que hay después del mar. Yo espero que mi boca nunca se calle, no tengo todo calculado, ni mi vida resuelta, solo tengo una sonrisa y espero una de vuelta. Tú eres el sol en mi cara cuando me levanta, yo soy la vida que ya tengo tu eres la vida que me falta".

CAILLE¹³

Todas las palabras que pueda decir para demostrar mi agradecimiento no serán suficientes, ni se podrán comparar con lo que ustedes han hecho por mí, con todo mi amor para mi madre María del Carmen Martínez Trejo, mi padre Alejandro Tejero Alejandro, mi hermana Alejandra Tejero Martínez, mi cuñado Miguel Tadeo Meléndez Reyes; para todos ellos mi total agradecimiento por estar conmigo toda mi vida y quererme como lo han hecho.

Quiero hacer un reconocimiento para la familia Salmerón González porque gracias al apoyo que me brindaron los considero parte de mi vida y los estimo con mucho cariño.

A mi novia Perla Cristel Ortiz Berman por apoyarme durante la carrera porque gracias a ese apoyo pude descubrir mi potencial el cual seguirá creciendo a su lado, por todo tu amor gracias.

Quiero reconocer que sin mis amigos este camino tan difícil hubiera sido prácticamente imposible, porque no olvidare todos los buenos y malos momentos que juntos pasamos mi admiración y gratitud para ellos:

Marco Salmerón, Josué Rivero, Diego Atenco, Bruno Monroy, Alan Génesis, Oscar Arjona, José Luis Martínez, José Luis Chávez, Mauricio Díaz, Norberto Briones, Ana Vara, Susana Cerón, Carlos Magallanes, Germán Medina, Yalil Maldonado,

AGRADECIMIENTOS

Teresita Pedraza, para todos los que algunas vez formaron parte del “pabo” y del campeón “matapozos”, para todos con los que alguna vez compartí una sonrisa gracias.

Un reconocimiento especial a los profesores que me formaron en esta escuela, los cuales lograron demostrarme cual grande puede ser el potencial de una persona, quiero agradecer sinceramente a todos los profesores del laboratorio de química donde pase gran parte de mi estancia en la facultad en especial a la maestra Antonia del Carmen Pérez León, la cual se convirtió en mi amiga, para la maestra Yazmín Valdez, Violeta Bravo, Esther Flores; para todas ellas mil gracias.

Un agradecimiento muy especial para el doctor Edgar Ramírez Jaramillo, el cual me brindo parte de su conocimiento como profesor durante mi estancia en la facultad, lo cual me llevo a realizar mi tesis bajo su dirección, para el gracias.

A esta escuela que tanto me ha dado, porque más que una escuela es como mi hogar, gracias Facultad de Ingeniería, gracias UNAM.

ÍNDICE

ÍNDICE	II
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
NOMENCLATURA	XI
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 INTRODUCCION	3
Alcanos	5
1.2 PIRÓLISIS DE ALCANOS	9
1.3 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	10
1.4 BENCENO	10
1.5 PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	11
1.6 HALOGENUROS DE HIDROCARBUROS	13
1.7 NOMENCLATURA	13
1.8 FUENTES DE HIDROCARBUROS	15
CLASIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS	15
1.9 GAS NATURAL	17
1.10 PETRÓLEO	17
1.15 DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO	18
1.12 EL PETRÓLEO Y LA PARAFINA	22
CAPÍTULO 2 GENERALIDADES	
2.1 INTRODUCCION	31
2.2 LAS PARAFINAS	35
2.3 TIPOS DE PARAFINAS	37
2.4 PROPIEDADES GENERALES	38

ÍNDICE

2.4.1 PUNTO DE ESCURRIMIENTO (pour point)	39
2.4.2 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO (cloud point)	40
2.5 FABRICACIÓN DE LAS PARAFINAS	40
2.5.1 CERA	41
2.5.2 PARAFINA LÍQUIDA	42
2.6 APLICACIONES DE LA PARAFINA	43
2.7 LAS PARAFINAS EN LA REFINACIÓN	45
2.8 GEOQUÍMICA DE LAS PARAFINAS	47
2.9 EFECTO DE LAS PARAFINAS EN EL SISTEMA DE PRODUCCIÓN	48
DONDE SE DEPOSITAN LAS PARAFINAS	50
2.10 EL MODELADO BASICO DE SEPARACION DE PARAFINAS	51
MODELADO DE EQUILIBRIO PARA LAS PARAFINAS O CERAS	52

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN	55
3.2 MÉTODOS CONVENCIONALES	55
3.2.1 ANÁLISIS SARA	55
3.2.2 ANÁLISIS WAT	57
3.2.3 ANÁLISIS WDT	59
3.2.4 ANÁLISIS CG	61
3.3 MÉTODOS NO CONVENCIONALES	63
3.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	63
3.3.1.1 FUNDAMENTOS DEL RMN	63
3.3.1.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO RMN	64
3.3.1.3 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE CON EL RMN	65
3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO	67

ÍNDICE

3.3.2.1 FUNDAMENTOS DEL NIR	67
3.3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO NIR	68
3.3.2.3 CALIBRACIÓN DEL NIR	69
3.3.2.4 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE CON EL NIR	70
3.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	73
3.3.3.1 FUNDAMENTOS DEL IR	73
3.3.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO IR	74
3.3.3.3 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE DEL IR	75
3.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	78
3.3.4.1 FUNDAMENTOS DEL DSC	78
3.3.4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DSC	78
3.3.4.3 INFORMACIÓN OBTENIDA DEL DSC	79
3.3.5 DISPERSIÓN DE RAYOS X	81
3.3.5.1 FUNDAMENTOS DEL XRD	81
3.3.5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO XRD	81
3.3.5.3 TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	82
3.3.5.4 INFORMACIÓN OBTENIDA DEL XRD	84
3.3.6 ESPECTROMERÍA DE MASAS	85
3.3.6.1 FUNDAMENTOS DE LA EM	85
3.3.6.2 COMPONENTES DEL ESPECTRÓMETRO DE MASA	86
3.3.6.3 INFORMACIÓN OBTENIDA DE LA EM	87

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCIÓN	90
4.2 RESULTADOS DE LOS MÉTODOS CONVENCIONALES	93
4.3 MÉTODOS NO CONVENCIONALES APLICADOS EN LA INDUSTRIA	

ÍNDICE

PETROLERA	94
4.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	96
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO	98
4.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	100
4.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	102
4.3.5 DISPERSIÓN DE RAYOS X	105
4.3.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS	107
 CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	
CONCLUSIONES	109
RECOMENDACIONES	115
 BIBLIOGRAFÍA	116

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

FIGURA 1.1 Representación esquemática de hidrocarburos	3
FIGURA 1.2 Representación de metano, etano, propano, butano, en modelo Tinkertoy y Van der Waals	8
FIGURA 1.3 Representación del benceno	11
FIGURA 1.4 Nomenclatura de compuestos aromáticos: etilbenceno, nitrobenceno y clorobenceno	14
FIGURA 1.5 Forma alternativa de nomenclatura: orto-Xileno, meta-Xileno, para-Xileno	14
FIGURA 1.6 Representación típica de un yacimiento	15
FIGURA 1.7 Contenedores de gas	17
FIGURA 1.8 Muestra de petróleo	18
FIGURA 1.9 Proceso de refinación	21
FIGURA 1.10 Obstrucción de tuberías por parafinas	22
FIGURA 1.11 Reservas probadas en el mundo	24
FIGURA 1.12 Imágenes de parafinas vistas en microscopio. a) Parafina macrocristalina y b) Parafina microcristalina	26
FIGURA 1.13 Curva típica de acumulación de parafina contra gasto	27
FIGURA 1.14 Curva típica de acumulación de parafina contra tiempo	28

CAPÍTULO 2

FIGURA 2.1 Total de reservas del mundo	32
FIGURA 2.2 Representación simplificada de la separación de asfaltenos	33
FIGURA 2.3 Diagrama para la clasificación de los crudos	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.4 Formación de parafinas en tuberías	36
FIGURA 2.5 Formación de parafinas en tuberías de producción	38
FIGURA 2.6 Parafina sólida (cera)	42
FIGURA 2.7 Parafina en forma líquida	43
FIGURA 2.8 Sistema integral de producción	50

CAPÍTULO 3

FIGURA 3.1 Determinación de la WAT, señal fotoeléctrica vs temperatura	58
FIGURA 3.2 Equipo para la determinación de la WDT	60
FIGURA 3.3 Esquema de un equipo cromatográfico de gas	62
FIGURA 3.4 Espectrómetro de RMN de alto campo magnético	65
FIGURA 3.5 Equipo para realizar análisis NIR	69
FIGURA 3.6 Esquema espectro infrarrojo cercano (NIR)	71
FIGURA 3.7 Equipo para realizar análisis de IR	75
FIGURA 3.8 Típico espectro infrarrojo	76
FIGURA 3.9 Equipo para realizar análisis DSC	79
FIGURA 3.10 Esquema de curva DSC	80
FIGURA 3.11 Sistema XRD	82
FIGURA 3.12 Equipo de espectrometría de masas	87

CAPÍTULO 4

FIGURA 4.1 Depositación de parafinas en un ambiente lacustre de agua dulce	92
FIGURA 4.1.1 Depositación de parafinas en un ambiente marino	92

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1.2 Acumulación de parafina contra tiempo	93
FIGURA 4.2 Espectros de emisión de fluorescencia de las muestras de petróleo crudo con diferentes valores de la API	95
FIGURA 4.3 Resultado del análisis RMN	97
FIGURA 4.4 Espectro infrarrojo para una muestra de nafta	98
FIGURA 4.5 Representación de un análisis NIR	99
FIGURA 4.6 Espectro de infrarrojo para una muestra de petróleo	101
FIGURA 4.7 Espectro de un análisis DSC	102
FIGURA 4.7.1 Curva DSC para una muestra de petróleo crudo	103
FIGURA 4.7.2 Relación entre el contenido de parafina y el Qoil	104
FIGURA 4.8 Muestra de una parafina estándar con análisis XRD	105
FIGURA 4.8.1 Fluorescencia de rayos X	106
FIGURA 4.9 Representación de un análisis EM	108

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 1

TABLA 1.1 Hidrocarburos más sencillos	4
TABLA 1.2 Propiedades físicas de alcanos	6
TABLA 1.3 Grupos alquílicos	8
TABLA 1.4 Propiedades físicas de hidrocarburos aromáticos	12
TABLA 1.5 Propiedades físicas de haluros	13
TABLA 1.6 Fracciones de destilación de un petróleo típico	19

CAPÍTULO 2

TABLA 2.1 Se muestran los métodos estándar empleados para separar las fracciones contenidas en los hidrocarburos	34
TABLA 2.5 Aplicación de las parafinas	45

CAPÍTULO 3

TABLA 3.1 Análisis SARA y otras propiedades de los hidrocarburos 57

CAPÍTULO 4

TABLA 4.1 Propiedades de crudos mejorados	91
TABLA 4.2 Métodos no convencionales	94

RESUMEN

Conforme la industria petrolera crezca y avance, será indispensable desarrollar tecnología que le permita hacer más eficiente todos sus procesos, evitando hacer trabajos correctivos los cuales ocasionan pérdidas millonarias, es por ello que el conocer nuevas técnicas y métodos es indispensable, en un futuro estos métodos serán básicos en todos los países en donde el petróleo sea una fuente importante de energía.

Los métodos para caracterizar hidrocarburos comienzan a ser desarrollados por empresas prestadoras de servicios a la industria petrolera, con el objetivo de hacer mucho más eficiente la producción de los hidrocarburos; hoy en día estos métodos son excelentes alternativas para optimizar los procesos dentro de la industria.

La importancia en la industria por desarrollar nuevos métodos para explotar los campos petroleros de manera más eficiente, incide en un punto principal: la necesidad de manejar crudos pesados, los cuales requieren un trato especial desde su producción hasta su tratamiento de refinación.

Es por esto que conocer las características de los crudos pesados es indispensable, para evitar problemas frecuentes como la depositación de sólidos orgánicos en tuberías; en este caso el problema a tratar es la caracterización de la fracción pesada de petróleo.

En esta tesis se presentan algunos métodos de caracterización de hidrocarburos los cuales son estudiados a detalle, presentando sus características más importantes y su aplicación dentro de la industria petrolera.

Se plantean aspectos importantes que deben considerarse para lograr una explotación óptima de los yacimientos petroleros, a través de métodos de caracterización no convencionales, con lo cual se establece que la caracterización de los hidrocarburos dentro de la industria petrolera es indispensable y así promover el interés por el desarrollo tecnológico.

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos más sencillos son los hidrocarburos, sólo contienen carbono e hidrógeno. La substitución de un enlace carbono-hidrógeno por un grupo funcional, origina las diversas clases de compuestos orgánicos; estas clases funcionales, como por ejemplo alcanos, alquenos y aromáticos, pueden considerarse derivados de los hidrocarburos.

Aunque los hidrocarburos solo contienen dos elementos, éstos pueden combinarse de diversas formas. En los compuestos siguientes los átomos de carbono pueden estar unidos juntos para formar una cadena lineal o un anillo. También la molécula puede contener solamente enlaces únicos de carbono-carbono, o puede contener enlaces de carbono-carbono múltiples. Incluso con un tipo similar de compuesto, con el n-hexano y el ciclohexano, que no contienen enlaces múltiples, la proporción entre carbono e hidrógeno no es constante; por lo tanto, la fórmula molecular no es indicación del tipo de estructura del hidrocarburo. En la **FIGURA 1.1** se muestra la representación de algunos hidrocarburos.

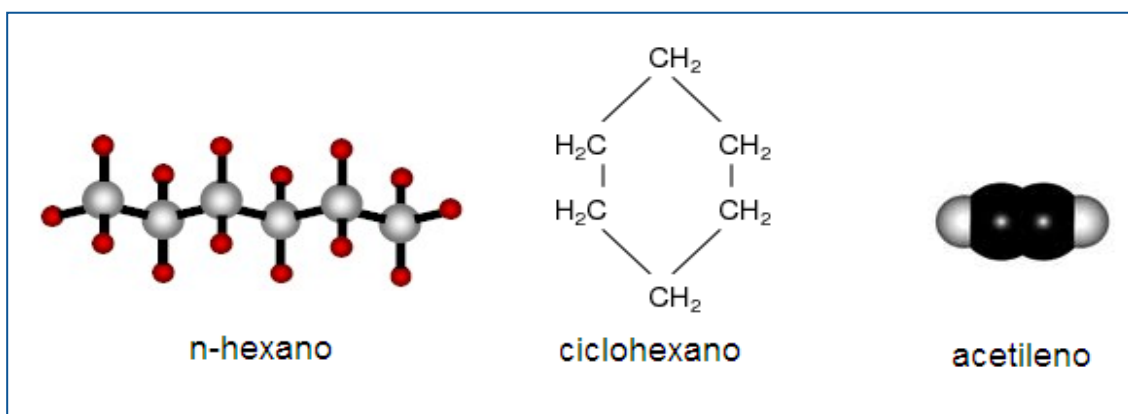


FIGURA 1.1 Representación esquemática de hidrocarburos¹

Así la fórmula molecular C_6H_{12} , puede referirse al ciclohexano o bien al 1-hexeno. La química de los compuestos es muy diferente, aunque tengan la misma proporción de átomos de carbono y de hidrogeno.

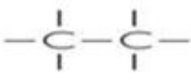
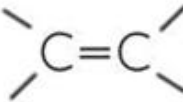
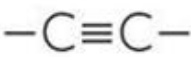
¹ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Dentro de la clase de compuestos conocidos como hidrocarburos hay grados diferentes y tipos diferentes de reactividad química. Para clasificar las propiedades y reacciones químicas de los hidrocarburos conviene dividirlos en varias subclases. La base de la clasificación es el número de enlaces covalentes formados entre los átomos de carbono de los compuestos. Si en la composición solo intervienen enlaces únicos de carbono-carbono, la clase se denomina de alcanos o hidrocarburos saturados.

El término “saturado” significa que sólo un par de electrones es compartido de manera covalente entre cualquiera de dos átomos unidos en la molécula. Por lo tanto, según esta definición n-hexano y ciclohexano son alcanos. Si la molécula contiene enlaces de carbono-carbono múltiples (más de un par de electrones compartido en forma covalente entre dos átomos unidos) los compuestos se denominan según el número de enlaces múltiples entre cualesquiera dos átomos unidos en la molécula. En la **TABLA 1.1** se presentan los hidrocarburos más sencillos.

TABLA 1.1 Hidrocarburos más sencillos²

Clases	Características distintas	Ejemplo más sencillo
Alcanos		CH_4 metano
Alquenos		C_2H_4 etileno
Alquinos		C_2H_2 acetileno

Los compuestos que contienen dobles enlaces de carbono-carbono se conocen como alquenos, por ejemplo el hexeno, los compuestos que contienen triples enlaces de C-C se conocen como alquinos, por ejemplo el acetileno (etino). Aunque se habla de ejemplos sencillos de las clases de los hidrocarburos es evidente que son posibles hidrocarburos más complejos, bien sea introduciendo

² Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

un número mayor de átomos de carbono, o introduciendo más de una unión de alqueno o alquino en la molécula.

No es el número de centros múltiples en la molécula el que determina su clasificación, sino el número de enlaces múltiples entre cualesquiera de dos átomos unidos. En algunos casos especiales la molécula puede contener dos tipos diferentes de enlaces múltiples.

ALCANOS.

La fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número de átomos de carbono en la molécula, Esta fórmula general corresponde a todos los alcanos lineales (de cadena recta) y puede utilizarse para predecir la fórmula molecular de cualquier alcano lineal.

Cada miembro más elevado de la serie difiere del próximo inferior o superior por una o más unidades de metileno. Una serie de compuesto de este tipo, en la cual cada miembro difiere del inmediato superior o inferior por un crecimiento constante, se conoce como serie homóloga.

Una familia de compuestos de una serie homóloga presenta características peculiares:

- a) Contiene todos los mismos elementos y pueden representarse por una sola fórmula general.
- b) Cada homólogo difiere del superior y del inferior de la serie por una unidad CH_2 .
- c) Todos los homólogos muestran propiedades químicas y físicas similares y estrechamente relacionadas.

La nomenclatura de los alcanos de cadena larga simple también es sencilla. Los primeros cuatro miembros tienen nombres comunes (metano, etano, propano y butano), pero los nombres de los miembros superiores provienen de los números de carbonos de la cadena, y se añade a la raíz la terminación -ano, por lo tanto los nombres son hexano, heptano, octano, etc.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El sistema de nombres seleccionados ha de ser simple pero ha de proporcionar un nombre que corresponda a una estructura determinada y solamente a ella. La IUPAC (Unión internacional de química pura y aplicada), ha recomendado un sistema que suele utilizarse universalmente para denominar los alcanos. En la **TABLA 1.2** se presentan las propiedades físicas de los alcanos.

Las reglas de este sistema son las siguientes:

1. Se emplea la terminación característica ano unida al nombre radical para tener el nombre del hidrocarburo saturado lineal.
2. Para alcanos de cadena ramificada, el compuesto se llama como derivado del hidrocarburo correspondiente a la cadena carbonada continua más larga en la molécula.
3. Los sustituyentes (átomos o grupos de átomos) se indican por un prefijo adecuado y un número que señale su posición en la cadena carbonada.
4. La numeración de la cadena carbonada continua más larga debe efectuarse de manera tal que los números que dan la posición de los sustituyentes sean lo más bajo posible.

TABLA 1.2 Propiedades físicas de alcanos³

Nombre	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C	Formula molecular	Densidad (fase líquida)
Metano	-183	-162	CH_4	-
Etano	-172	-89	C_2H_6	-
Propano	-187	-42	C_3H_8	-
n-butano	-135	-0.5	C_4H_{10}	-
n-pentano	-130	36	C_5H_{12}	0.626
n-hexano	-94	69	C_6H_{14}	0.659
n-heptano	-90	98	C_7H_{16}	0.683
n-octano	-57	126	C_8H_{18}	0.703
n-nonano	-54	151	C_9H_{20}	0.718
n-decano	-30	174	$C_{10}H_{22}$	0.729
n-undecano	-26	196	$C_{11}H_{24}$	0.740
n-dodecano	-10	216	$C_{12}H_{26}$	0.749
n-tridecano	-6	235	$C_{13}H_{28}$	0.757
n-tetradecano	6	251	$C_{14}H_{30}$	0.764
n-pentadecano	10	268	$C_{15}H_{32}$	0.769
n-hexadecano	18	280	$C_{16}H_{34}$	0.775
n-heptadecano	22	303	$C_{17}H_{36}$	0.777
n-octadecano	28	308	$C_{18}H_{38}$	0.777
n-nonadecano	32	330	$C_{19}H_{40}$	0.778
n-eicosano	36	343	$C_{20}H_{42}$	0.778

³ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Los cicloalcanos son análogos a los alcanos de cadena recta, excepto que los extremos de la cadena carbonada se unen formando un anillo.

El petróleo (del griego: πετρέλαιον, "aceite de roca") es una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como petróleo crudo o simplemente crudo.

Está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de derivados saturados homólogos del metano (CH_4). Su fórmula general es C_nH_{2n+2} .

En condiciones normales es un líquido bituminoso (semejante al betún) que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina, hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,75 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla.

Un inconveniente de la representación molecular de los hidrocarburos reside en que las estructuras solo se conocen en dos dimensiones. A veces tiene ventaja describir las características tridimensionales de la molécula, para ello se utilizan modelos moleculares. Suelen utilizarse dos tipos de modelos moleculares.

El modelo de esfera y palillo muestra netamente los ángulos de unión en la molécula. Sin embargo, los verdaderos átomos unidos no tienen forma esférica como indica este modelo, ni están separados en el espacio por enlaces rígidos. Los modelos de espacio lleno o modelos de Van der Waals son modelos a escala exacta que muestran las dimensiones relativas de cada átomo.

Sin embargo, en estos modelos resulta más difícil imaginar los ángulos de unión y las distancias de los enlaces. Cada tipo de modelo tiene su propia utilidad en base a la información que se requiera. En la **FIGURA 1.2** se muestran diferentes formas de representar a los hidrocarburos.

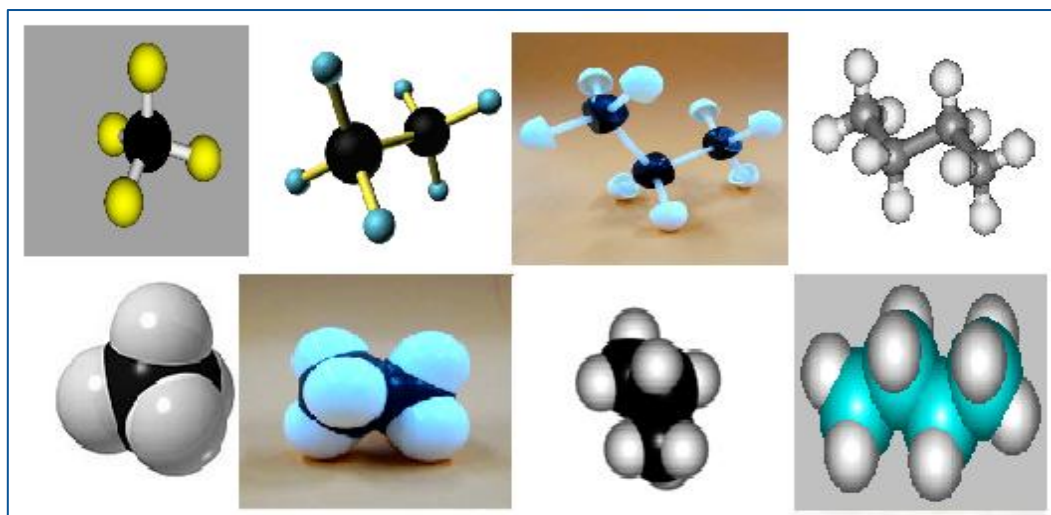


FIGURA 1.2 Representación de metano, etano, propano, butano, en modelo Tinkertoy y Van der Waals⁴

El empleo de grupos alquílicos permite otro método de nomenclatura, muy empleada para compuestos simples, con el sistema IUPAC y el de grupos alquílicos, aunque se debe tener en mente que el sistema correcto es la IUPAC, tal y como se indica en la TABLA 1.3.

TABLA 1.3 Grupos alquílicos⁵

Grupo alquílico	Nombre IUPAC	Nombre común
$\text{CH}_3 -$	Metil	Metilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2 -$	Etil	Etilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Propil	n-propilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$	Metiletil	Isopropilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Butil	n-butilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \end{array}$	1-metilpropil	s-butilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2 - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropil	Isobutilo
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Dimetiletil	t-butilo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$	Pentil	n-pentilo (amilo)

⁴ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

⁵ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

1.2 PIRÓLISIS DE ALCANOS

Aunque los alcanos suelen ser de los compuestos orgánicos más estables, pueden romperse en fragmentos menores (cracking) calentando a temperaturas altas 400-700°C en ausencia del aire para evitar la combustión. Esta es una reacción importante en la industria petrolera para convertir alcanos de peso molecular altos en fragmentos del orden de la gasolina, aumentando así la cantidad de gasolina que puede obtenerse del petróleo bruto. En la industria del petróleo se han desarrollado varios catalizadores que afectan la reacción de “cracking” a temperaturas mucho más bajas que la simple pirólisis. A estas temperaturas se rompen tanto enlaces carbono-carbono como de carbono-hidrógeno y se obtiene una mezcla compleja de productos.

Una modalidad moderna de craqueo catalítico del petróleo es el proceso fluido. Este utiliza un “fluid cat cracker”, que es una máquina de, en algunos casos, hasta sesenta metros de altura. A lo largo de kilómetros de tuberías y reactores circulan a elevadas temperaturas grandes cantidades de vapor, aire y catalizador pulverizado. A determinada altura de la operación los finísimos granos del catalizador se revisten del carbón separado del petróleo, y dejan entonces de actuar mediante la acción de un regenerador; sin embargo, se quema y consume el carbón, el catalizador queda nuevamente en condiciones de funcionar seguidamente una y otra vez.

En el proceso fluido el catalizador es tan fino que cuando es agitado en mezcla con aire u otros gases, aumenta su volumen y fluye como un líquido pudiendo así ser controlado por válvulas. Este modo de trabajar con una sustancia sólida como si se tratara de un fluido ha constituido un progreso de las labores de refinería.

El craqueo del petróleo permite obtener de un barril de petróleo crudo una cantidad dos veces mayor que la extraída por simple destilación. Actualmente es un procedimiento fundamental para la producción de gasolina de alto octanaje⁶.

⁶ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

1.3 HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

A comienzo del siglo XIX se aisló una clase de compuestos orgánicos a partir de sustancias aromáticas como aceites de girasol, vainilla, canela, almendras amargas, etc. Estos compuestos eran sustancias de olor agradable y se dio el nombre de aromáticos a esta clase de compuestos para indicar su aroma. De hecho, muchos de estos aromáticos se utilizan todavía en perfumería y en industrias de extractos odoríferos por sus olores distintivos y agradables.

La investigación de la química de esta clase de compuestos pronto demostró que los aromáticos no guardan relación manifiesta con alcanos, alquenos o alquinos, y constituían una nueva clase de hidrocarburos. Prosiguiendo la investigación química se comprobó que todos los miembros de esta clase de hidrocarburos guardaban estructuralmente relación con un hidrocarburo cíclico, el benceno, que tiene por forma molecular C_6H_6 . El benceno no es una sustancia de olor agradable como mucho de sus derivados, y el sentido original de la palabra aromático solo puede aplicarse sin mucha propiedad al benceno.

Sin embargo, el término se ha empleado para incluir la química del benceno y de los derivados bencénicos, por lo tanto, esta clase de hidrocarburos sigue llamándose hidrocarburos aromáticos.

1.4 BENCENO

El benceno es un hidrocarburo aromático poliinsaturado de fórmula molecular C_6H_6 , con forma de anillo (se le llama anillo bencénico, o aromático, ya que posee un olor característico) y puede considerarse una forma poliinsaturada del ciclohexano. En el benceno cada átomo de carbono ocupa el vértice de un hexágono regular. El benceno es un líquido incoloro y muy inflamable, con un punto de fusión relativamente alto.

Del benceno se derivan otros hidrocarburos de este tipo entre los que se encuentran: el tolueno, el orto-xileno, el meta-xileno y el para-xileno y otros llamados polinucleicos que son el naftaleno, el fenantreno, antraceno y el pireno.

El benceno fue aislado primeramente por Michel Faraday en 1825. Más tarde se comprobó que era un constituyente del alquitrán. El alquitrán es un líquido oscuro, pesado, obtenido por destilación destructiva del carbón a temperaturas elevadas. El alquitrán de carbón ha sido la fuente principal de compuestos aromáticos que en la actualidad sirve todavía como fuente comercial de muchos productos aromáticos, aunque algunos ya los obtiene la industria del petróleo. En la **FIGURA 1.3** se esquematiza la molécula del benceno.

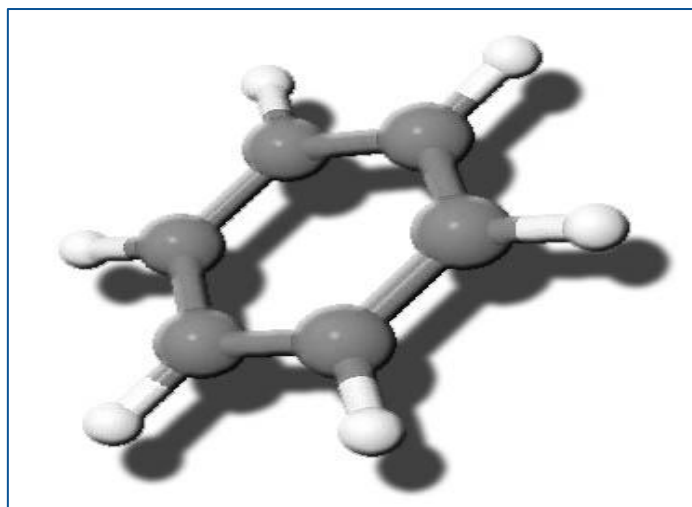


FIGURA 1.3 Representación del benceno⁷

1.5 PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

El benceno y sus homólogos son similares a otros tipos de hidrocarburos en cuanto a propiedades físicas. Son insoluble en agua, pero solubles en solventes orgánicos. Los puntos de ebullición de los hidrocarburos aromáticos son ligeramente superiores a los de los alcanos de igual contenido de carbono. Por ejemplo n-hexano C_6H_{14} , hierve a $69^{\circ}C$, mientras que el benceno C_6H_6 hierve a $80^{\circ}C$. La estructura planar y la densidad de electrones muy deslocalizados en el hidrocarburo aromático aumentan las fuerzas que actúan entre las moléculas, la consecuencia es un punto de ebullición más elevado. También la estructura simétrica del benceno permite un mejor empaque del cristal, el resultado es un punto de fusión más elevado que el alcano de cadena recta que tiene igual

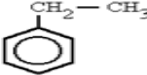
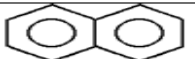
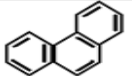
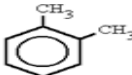
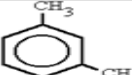
⁷ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

contenido de carbono. El benceno funde a +5.5°C, mientras que el n-hexano funde a -95°C.

Los hidrocarburos aromáticos son muy inflamables y deben manipularse con precaución. El benceno es tóxico cuando ingresa en el organismo y debe utilizarse con precaución en todo proceso comercial. La inhalación prolongada de sus vapores disminuye la producción de glóbulos rojos y blancos de la sangre, pudiendo llegar a causar la muerte. En consecuencia, los compuestos de esta clase solo deben manipularse en condiciones de buena ventilación. Además algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares más complejos carcinógenos y deben tratarse en consecuencia. En la **TABLA 1.4** se presentan propiedades físicas para hidrocarburos aromáticos.

TABLA 1.4 Propiedades físicas de hidrocarburos aromáticos⁸

Compuesto	Estructura	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C
Benceno		+6	+80
Tolueno		-95	+111
Etilbenceno		-95	+136
Isopropilbenceno		-96	+152
Naftaleno		+80	+218
Antraceno		+217	+355
Fenantreno		+100	+340
o-Xileno		-25	+144
m-Xileno		-48	+139
p-Xileno		+13	+138

⁸ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.6 HALOGENUROS DE HIDROCARBUROS

Estos compuestos resultaron de la reacción de alcoholes con agentes halogenantes y de la adición de haluros de hidrógeno a olefinas. Además se comprobó que eran los materiales punto de partida para algunas reparaciones de olefinas, alcoholes y éteres.

Los derivados halogenados de hidrocarburos pueden definirse como compuestos en los cuales un hidrógeno de un hidrocarburo ha sido substituido por un halógeno, el halógeno puede ser flúor, cloro, bromo o yodo. El átomo de carbono unido al átomo de halógeno puede ser un carbono que forme parte de un sistema alquilo, vinilo, acetilénico, aromático o heterocíclico. En la **TABLA 1.5** se muestran propiedades físicas de haluros.

TABLA 1.5 Propiedades físicas de haluros⁹

Compuesto	Estructura	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C
Fluoruro de metilo	CH_3F	-142	-78
Cloruro de metilo	CH_3Cl	-98	-24
Bromuro de metilo	CH_3Br	-94	+4
Yoduro de metilo	CH_3I	-66	+42
Cloruro de metileno	CH_2Cl_2	-95	+40
Cloroformo	$CHCl_3$	-64	+62
Tetracloruro de carbono	CCl_4	-23	+77
Cloruro de vinilo	$CH_2 = CHCl$	-154	+13
Tetracloroetileno	$CCl_2 = CCl_2$	-22	+121

1.7 NOMENCLATURA

Muchos compuestos aromáticos se llaman por nombres comunes o como derivados del hidrocarburo original señalando el elemento constitutivo unido al anillo, seguido del nombre del hidrocarburo aromático. En la **FIGURA 1.4** se muestra la nomenclatura de los compuestos aromático.

⁹ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

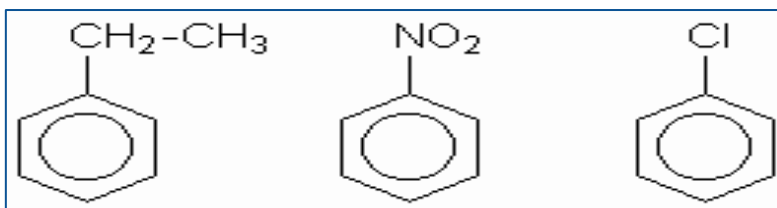


FIGURA 1.4 Nomenclatura de compuestos aromáticos: etilbenceno, nitrobenzeno y clorobenceno¹⁰

El grupo C_6H_5 se conoce como grupo fenilo. Cuando dos sustituyentes se unen al núcleo bencénico, se emplean dos sistemas de nomenclaturas. La posición y el número de cadena sustituyente puede indicarse con el número y el prefijo adecuados. En forma alternativa, las posiciones relativas de los sustituyente pueden indicarse por los prefijos orto (o-), meta (m-) y para (p-) indicando una posición 1,2 1,3 ó 1,4 de los sustituyentes en relación uno con otro.

Para hidrocarburos aromáticos que contienen más de dos sustituyentes se utiliza el sistema de numeración. La forma como los números se aplican no siempre es igual. A veces se hace en orden alfabético, otras veces se atribuye al sustituyente más importante, el número más bajo, y se numeran los otros sustituyentes en consecuencia. En la **FIGURA 1.5** se muestra una forma alternativa de nomenclatura.

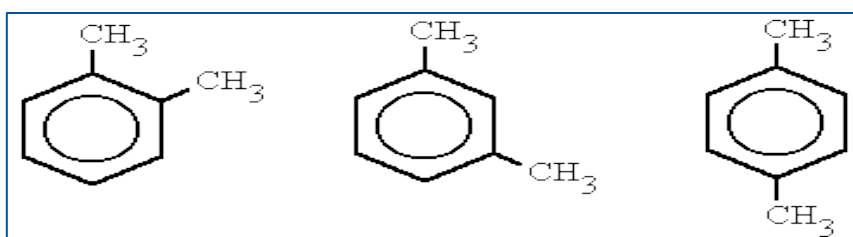


FIGURA 1.5 Forma alternativa de nomenclatura: orto-Xileno, meta-Xileno, para-Xileno¹¹

¹⁰ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

¹¹ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

1.8 FUENTES DE HIDROCARBUROS

El gas natural y el petróleo son las fuentes naturales más importantes de hidrocarburos. En el curso de los años se han formado grandes depósitos de esta sustancia por descomposición gradual de seres vivos marinos y otros materiales biológicos. Estos depósitos suelen acumularse debajo de capas de roca, en forma de cúpula (yacimiento), de varios miles de metros debajo de la superficie terrestre.

Cuando se perfora a través de la capa de roca, la presión debajo de la cúpula obliga al gas o al aceite a salir a la superficie. Cuando ha disminuido la presión dentro del yacimiento se necesitan diferentes métodos para llevar el resto de aceite a la superficie, ver la **FIGURA 1.6**.

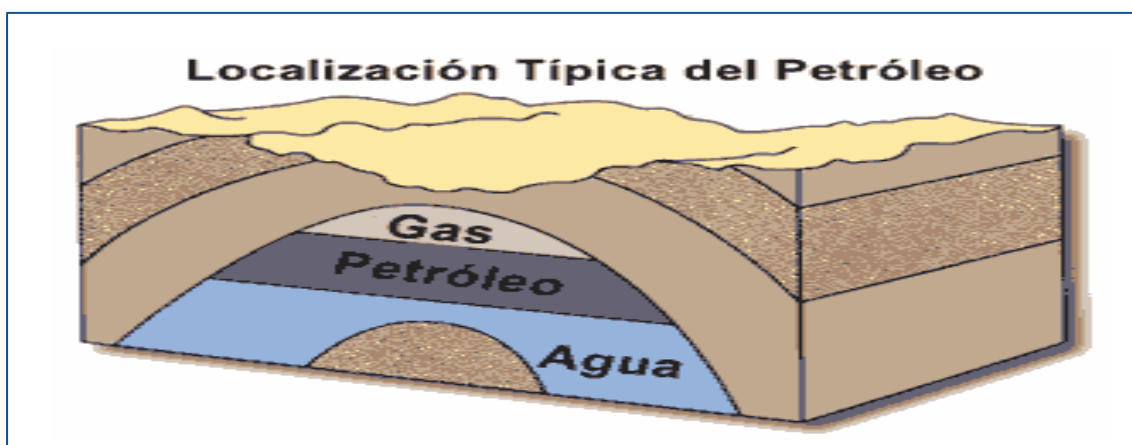


FIGURA 1.6 Representación típica de un yacimiento¹²

CLASIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS

Según la estructura de los enlaces entre los átomos de carbono, se clasifican en: hidrocarburos alicíclicos, alifáticos, unalifáticos, o de cadena abierta: estos a su vez se dividen en:

- Hidrocarburos saturados (alcanos o parafinas), que no tienen enlaces dobles, triples, ni aromáticos, sólo múltiples enlaces individuales y de cadena.

¹² Quimicaorg, 2010.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

- Hidrocarburos no saturados o insaturados, que tienen uno o más enlaces dobles (alquenos u olefinas) o triples (alquinos o acetilénicos) entre sus átomos de carbono.
- Hidrocarburos cíclicos, hidrocarburos de cadena cerrada que a su vez se subdividen en:
- Cicloalcanos, que tienen cadenas cerradas de 3, 4, 5, 6, 7 y 8 moléculas de carbono saturados o no saturados.
- Hidrocarburos aromáticos, no saturados, que poseen al menos un anillo aromático además de otros tipos de enlaces.

Los hidrocarburos extraídos directamente de formaciones geológicas en estado líquido se conocen comúnmente con el nombre de petróleo, mientras que los que se encuentran en estado gaseoso se les conoce como gas natural.

La explotación comercial de los hidrocarburos constituye una actividad económica de primera importancia, pues forman parte de los principales combustibles fósiles (petróleo y gas natural), así como de todo tipo de plásticos, ceras y lubricantes. Según la API, los hidrocarburos se pueden clasificar de acuerdo a su gravedad API en la siguiente forma:

$$API = \frac{141.5}{GE} - 131.5$$

$$\text{Dónde: } GE = \frac{\rho_{\text{liquido}}}{\rho_{\text{agua}}}$$

Por lo tanto si es:

- > 40 - condensado
- 30-39.9 - liviano
- 22-29.9 - mediano
- 10-21.9 - pesado
- < 9.9 - extrapesado

Los hidrocarburos sustituidos son compuestos que tienen la misma estructura que un hidrocarburo, pero que contienen átomos de otros elementos distintos al hidrógeno y el carbono en lugar de una parte del hidrocarburo. La parte de la molécula que tiene un ordenamiento específico de átomos, que es el responsable del comportamiento químico de la molécula base, recibe el nombre de grupo funcional.

1.9 GAS NATURAL

El gas natural es una fuente excelente de alcanos de bajo peso molecular. El propano y el butano se suprimen por licuación antes de introducir el combustible gaseoso en los gasoductos para su distribución. El propano y el butano líquido se almacenan a presión en cilindros de acero, de los cuales se obtiene combustible gaseoso que se emplea en zonas rurales y en lugares donde no se obtiene el gas por conductos principales. La **FIGURA 1.7** muestra contenedores de gas.



FIGURA 1.7 Contenedores de gas¹³

1.10 PETRÓLEO

El aceite bruto o petróleo, obtenido de los pozos naturales es otra fuente rica de hidrocarburos. Los hidrocarburos del petróleo, en contraste con los del gas natural, son de mayor peso molecular. El petróleo se conoce desde hace siglos y se ha utilizado con diversos fines, sobre todo como combustible. Sin embargo, solo en años recientes se separó en sus hidrocarburos, y su composición varía según su localización del campo petrolero del cual se obtuvo.

Contiene principalmente una mezcla de alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos. Además de los hidrocarburos, el petróleo contiene compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno.

¹³ Ciencia y Tecnología, 2010.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El petróleo se separa en sus fracciones por destilación. Como las fuerzas de atracción entre las diversas moléculas de hidrocarburo son pequeñas, pueden pasar al estado gaseoso sin descomponerse a temperatura bastante baja (punto de ebullición). Cuando los vapores de hidrocarburo se enfrían, se condensa adoptando la forma líquida. Este proceso se llama destilación y puede utilizarse para separar los hidrocarburos, porque las fuerzas de atracción de un compuesto difieren de las fuerzas de atracción entre otras moléculas y originan temperaturas de destilación diferentes. En la industria petrolera suele utilizarse la destilación fraccionada. En la **FIGURA 1.8** se presentan dos fotos que corresponden a una muestra de petróleo.

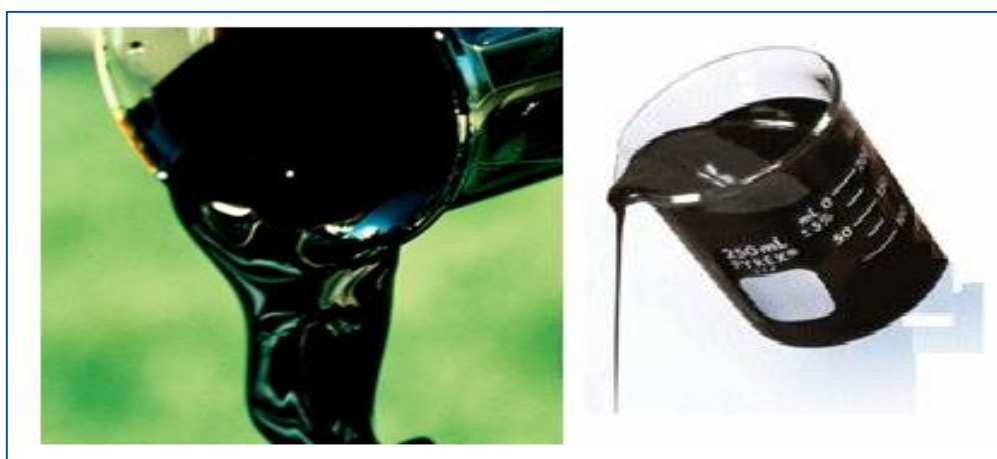


FIGURA 1.8 Muestra de petróleo¹⁴

1.11 DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO

La destilación es la operación de separar, mediante vaporización y condensación, los diferentes componentes líquidos, sólidos disueltos en líquidos o gases licuados de una mezcla, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada una de las sustancias. En este proceso el petróleo se separa por destilación en varias fracciones de destilación con temperaturas diferentes. Empleando la columna de fraccionamiento puede lograrse una destilación fraccionada continua más eficaz. Una columna de fraccionamiento es una columna muy alta que contiene placas perforadas de porciones de formas irregulares, de vidrio o de

¹⁴ Curtis, 2008.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

cerámica, destinadas a promover el contacto íntimo entre los vapores de la destilación y el líquido que refluye, que se condensa y cae a la parte baja de la columna. El efecto de tal columna estriba en concentrar los constituyentes de bajo punto de ebullición en los vapores, y enriquecer el reflujo de los constituyentes de punto de ebullición más elevado. En la industria del petróleo estas técnicas de destilación se llaman refinamiento. En la **TABLA 1.6** se presentan las fracciones de destilación del petróleo.

TABLA 1.6 Fracciones de destilación de un petróleo típico¹⁵

Nombre	Composición (porcentaje)	Dimensiones moleculares	Límites de ebullición (°C)	Usos
Gases	2	$C_1 - C_5$	0	Combustibles
Éteres de petróleo	2	$C_5 - C_7$	30-110	Solventes
Gasolina	32	$C_6 - C_{12}$	30-200	Combustible para motores
Queroseno	18	$C_{12} - C_{15}$	175-275	Diesel y combustible de jet
Gasóleo (fuel oil)	20	$C_{15} -$	250-400	Combustible
Aceites lubricantes y residuos	26	$C_{19} -$	300-	Lubricantes, cera de parafina, petróleo y asfalto

Gases del petróleo: Los primeros productos que se separan durante la destilación del petróleo son los hidrocarburos gaseosos de uno a cinco átomos de carbono. Estos hidrocarburos son saturados unos, e insaturados otros, suelen separarse por métodos químicos. Los gases no saturados se utilizan para producir gasolina de aviación, caucho sintético y otros compuestos orgánicos. Los hidrocarburos saturados, especialmente el propano y el butano, se licuan y se venden como gas embotellado.

Éter de petróleo: La segunda fracción destilada del petróleo se llama éter de petróleo. Consta principalmente de pentanos, hexanos y heptanos, y se utiliza mucho como solventes de grasas, pintura, barnices y adelgazadores de esmalte (thinner), y para lavado en seco.

¹⁵ Química orgánica y bioquímica, Burton, et-al., 1986.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Gasolinas: En los primeros días de la industria del automóvil la destilación del petróleo daba una cantidad de gasolina mayor que la necesaria para la demanda. Este tipo de gasolina se llama gasolina directa y se compone esencialmente de alcanos con pequeñas cantidades de cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos. La composición de la gasolina variaba mucho y dependía de la fuente de petróleo de la cual se destilaba.

Queroseno: En los primeros tiempos de la industria del petróleo la fracción más importante del petróleo era el queroseno. Se utilizaba para alumbrado, para la cocina y para calentar. Al aparecer la luz eléctrica y el automóvil, la demanda de queroseno disminuyó y de la gasolina aumentó. El queroseno está formado por una mezcla de hidrocarburos saturados, no saturados y aromáticos de 12 a 15 átomos de carbono. Se obtiene por destilación del petróleo a temperatura de 175 a 275 °C.

Gasoil (gasóleo) y fuel oil (combustóleo): La siguiente fracción de ebullición más alta después del queroseno contiene una mezcla de hidrocarburos cuyos miembros menores tienen 15 átomos de carbono. Esta fracción contiene gasoil, fuel oil y aceite diesel. Se utilizan grandes cantidades de fuel oil en los hornos que queman aceite, mientras que el aceite diesel se emplea en los motores de este nombre. Esta fracción también puede someterse a cracking, el cracking consiste en romper o descomponer hidrocarburos de elevado peso molecular (combustibles como el gas oil y fuel oil), en compuestos de menor peso molecular (naftas). En el proceso siempre se forma hidrógeno y compuestos del carbono.

Aceites lubricantes: se obtiene de la fracción de petróleo que se destila a la temperatura más elevada, generalmente por encima de los 300 °C. Esta fracción incluye hidrocarburos con veinte o más átomos de carbono, y puede separarse en aceites de diferentes viscosidades por destilación fraccionada. La viscosidad o consistencia de los aceites lubricantes guarda proporción directa con la estructura de sus hidrocarburos constituyentes. Un aumento en la longitud de la cadena carbonada origina aumento de viscosidad, las fracciones de ebullición más alta tienen mayor viscosidad que las fracciones de ebullición baja. También

1.12 EL PETRÓLEO Y LA PARAFINA

Todos los petróleos contienen parafinas (alcanos normales, isómeros y cíclicos) dentro de su composición, sin embargo, por causas geoquímicas no todos contienen asfaltenos. Los petróleos con alto grado de madurez geoquímica generalmente profundos, no contienen sustancias asfálticas (por lo menos asfaltenos). Ejemplo de esto se muestra en la **FIGURA 1.10**, donde se muestran tuberías obstruidas por parafina.



FIGURA 1.10 Obstrucción de tuberías por parafinas¹⁷

La existencia de parafinas y asfaltenos por separado han sido objeto de estudio y análisis desde hace unos 80 años; es realmente poco lo que se ha estudiado y conoce sobre el efecto mutuo en un mismo crudo.

Existen sin embargo, sobradas evidencias que, en su mayoría, los depósitos de parafinas contienen asfaltenos y viceversa.

En 1935, J. Reistle describió como un problema frecuente en producción, a la formación de acumulaciones derivadas de crudos parafínicos o base mixta de depósitos compuestos mayormente por ceras o cristales de parafinas, gomas y resinas, material asfáltico, etc..

¹⁷“Depositación de parafinas en sistemas que transportan mezclas de hidrocarburos”, Martínez, et-al., 2010.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Las parafinas pueden ser macrocristalinas (predominan los n-alcanos) o microcristalinas (predominan los ciclo e isoalcanos) dependiendo del tipo de crudos.

Desde hace más de un siglo se extrae el petróleo de los yacimientos que lo contienen. Los primeros yacimientos donde se perforaron pozos para la explotación comercial de petróleo estaban en el norte de Estados Unidos, esa explotación se inició en 1859. Los yacimientos de Rusia y de Irán se descubrieron algunos años después todavía en el siglo pasado. A principios del siglo XX se descubrieron yacimientos en Texas y en México. En la tercera década del presente siglo se descubrieron los de Venezuela, de algunos países del Medio Oriente y los de otros lugares del mundo.

Los yacimientos de petróleo más grande del mundo, tanto por su magnitud como por su calidad, se encuentran en el medio oriente, donde se concentra la mitad del petróleo conocido. En particular es en la Península Arábiga donde se localizan los principales yacimientos gigantes y supergigantes.

El uso que se dio al petróleo durante los primeros noventa años de la industria petrolera fue la producción de combustibles, para satisfacer las necesidades de la energía en transporte, cocina, iluminación, calefacción, industria, agricultura y servicios diversos. Es decir, casi todas las actividades humanas requieren o se facilitan con combustibles del petróleo. El uso del petróleo como fuente de productos químicos es mucho más reciente aproximadamente unas cuatro décadas.

En la **FIGURA 1.11** se muestran las reservas probadas en el mundo.

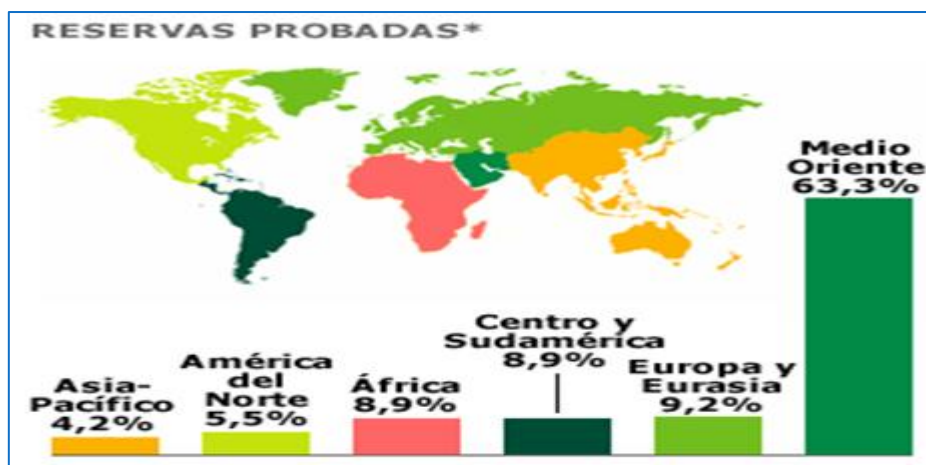


FIGURA 1.11 Reservas probadas en el mundo¹⁸

Lo que sale de la tierra cuando se perfora un pozo que tiene petróleo es una mezcla de líquidos con gases y partículas en suspensión. Todo eso a una presión elevada, que en ocasiones es complicado controlar. Lo primero que se hace en los campos y en las plataformas con los fluidos producidos (aceite y gas) es eliminar las partículas de tierra y agua que arrastra.

Luego se separan los gases de los líquidos en dos corrientes que reciben tratamientos separados. Los gases se tratan en instalaciones cercanas a los pozos y el crudo líquido se manda a refinerías, para obtener los combustibles y productos petroquímicos básicos, o insumos para la petroquímica.

La corriente de hidrocarburos gaseosos a la temperatura ambiente recibe un primer tratamiento en instalaciones cercanas a los pozos, para eliminar los gases no deseables como el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico. Así queda una mezcla de metano, etano, propano y butanos.

El metano, que es el componente principal de la corriente gaseosa, se separa de los otros gases y se envía a los consumidores o a los distribuidores por los gasoductos, ya sea para usarse como combustible limpio (poco contaminante) o bien para preparar gas de síntesis que se usa para fabricar productos petroquímicos como el amoníaco y el metanol.

¹⁸ Educarchile, 2008

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

Una vez recuperado el metano, se separan los otros tres hidrocarburos: etano, propano y butano. En ocasiones, se separa solamente el etano y se dejan el propano y los butanos que se venden juntos como gas licuado. Esto es usual en México, ya que el gas licuado es el combustible más usado en nuestro país para cocinar. Este gas se transporta y almacena en cilindros y en tanques estacionarios.

La producción mundial de productos petroquímicos es enorme. Actualmente más del 90% de todos los productos de la química orgánica son petroquímicos, es decir, se originan en los hidrocarburos del petróleo crudo y del gas natural. Sin embargo, de la producción total mundial de petróleo y gas del orden de 5,000 millones de toneladas anuales, solamente el 8%, o sea 400 millones de toneladas se utilizan en la petroquímica. Dicho de otra manera, el 92% de los hidrocarburos que se producen en el mundo se queman como combustibles. Lo que explica por qué el precio del crudo depende de la demanda de combustible y no depende de la demanda de productos petroquímicos.

Pero aquí conviene recordar que los combustibles del petróleo son únicamente una parte de los energéticos y que el mercado de los energéticos puede modificarse. Si suponemos que tiene éxito alguna de las tecnologías de los energéticos que se están investigando o desarrollando actualmente, como nuevos usos de la energía solar (en vehículos u hogares), o bien la energía nuclear de fusión para generar electricidad, o alguna otra, la demanda de combustible se reduciría en gran medida.

Debido a la importancia económica que en la actualidad tiene la explotación de yacimientos de hidrocarburos, en el mundo, se hace indispensable el conocer con el mayor detalle posible las características físico-químicas de estas mezclas. Por tal motivo diversos grupos de investigación, en las universidades y en las mismas empresas, han destinado importantes cantidades de recursos para lograr una mejor caracterización de los hidrocarburos, debido a que esta actividad

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

constituye la base para establecer estrategias de explotación más acordes a la naturaleza y características del petróleo y del yacimiento a explotar¹⁹.

Así podemos decir que los métodos para caracterizar los hidrocarburos se pueden dividir en dos grandes ramas, los métodos convencionales y los no convencionales; el objetivo de ambos métodos es conocer las propiedades de los hidrocarburos para manejarlos de manera correcta en cada etapa por las que este atraviesa.

Cabe mencionar que un problema muy frecuente en la producción de hidrocarburos es la formación de sólidos orgánicos lo cual reduce la eficiencia de la industria petrolera generando grandes costos en el mantenimiento del sistema integral de producción.

En esta tesis el objetivo es conocer todo lo relacionado con los métodos para caracterizar el fluido, para evitar los sólidos orgánicos en específico la parafina que es muy común que se presente en los crudos pesados. En la **FIGURA 1.12** se muestran dos fotos de parafinas tomadas con microscopio.

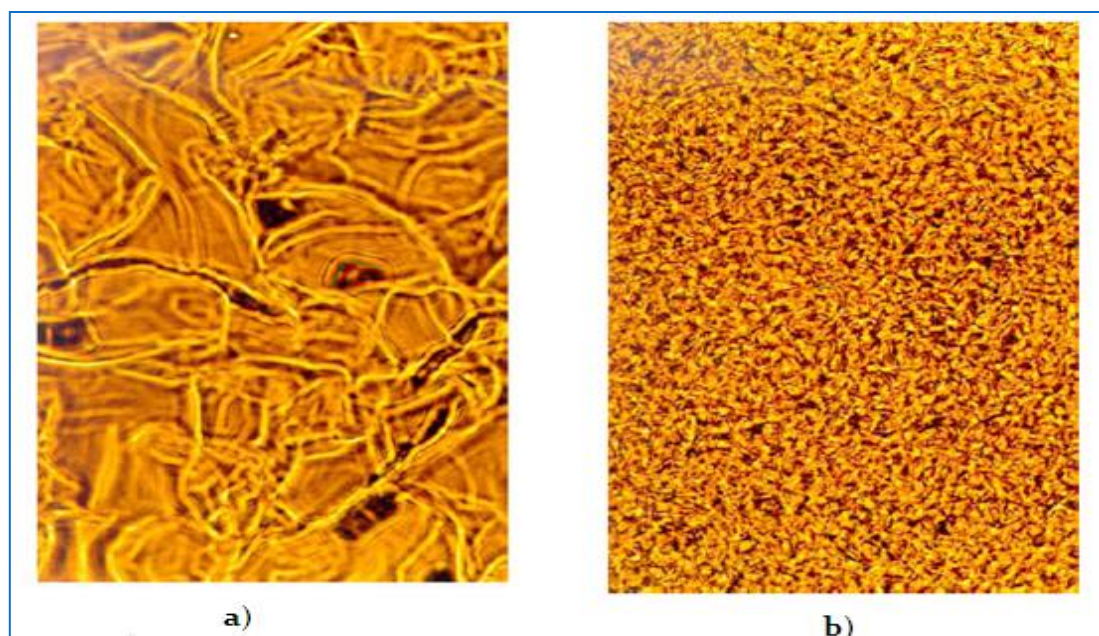


FIGURA 1.12 Imágenes de parafinas vistas en microscopio a) Parafina macrocristalina y b) Parafina microcristalina²⁰

¹⁹ La química en la sociedad, UNAM, 1994.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La depositación de parafinas en los hidrocarburos está influenciada por tres parámetros principalmente: el gasto, la temperatura y su naturaleza química.

1. El incremento en el gasto hace que haya un decremento en la intensidad de la depositación de parafinas.
2. La depositación aumenta con el incremento en la temperatura diferencial entre el punto nube y la temperatura de la tubería. El gasto de la depositación decrece gradualmente debido al aislamiento térmico.
3. La naturaleza química de la parafina disuelta en el hidrocarburo puede afectar el proceso de depositación y modificarse por las fuerzas de absorción, la estructura cristalina de la parafina depende de la composición química y el gasto de producción también es un punto a considerar.

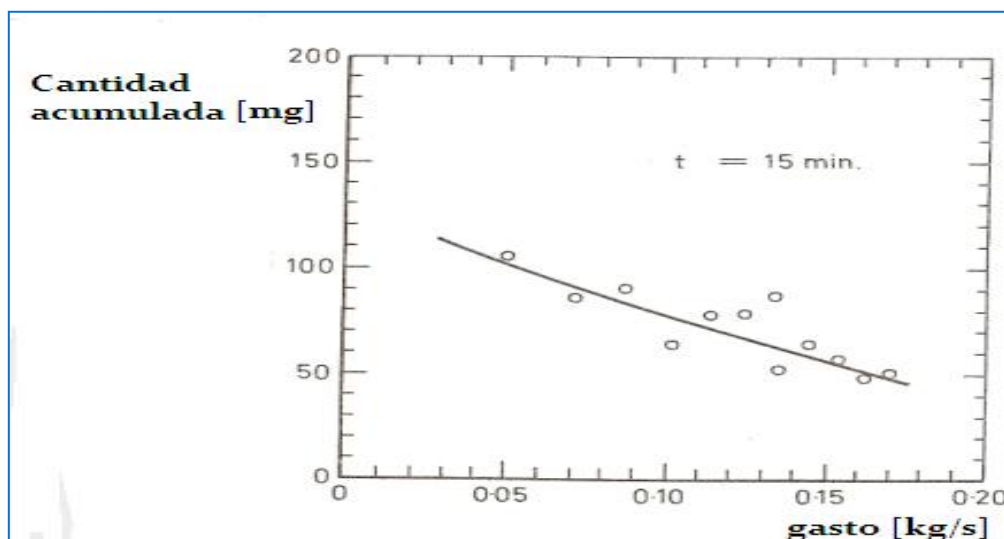


FIGURA 1.13 curva típica de acumulación de parafina contra gasto²¹

En las **FIGURAS 1.13 y 1.14** se muestran distintos resultados que se pueden obtener en una caracterización de hidrocarburos, es indispensable considerar que las gráficas variaran dependiendo del método que se utilice.

²⁰ "Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica", Sánchez, 2003.

²¹ Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al., 1987.

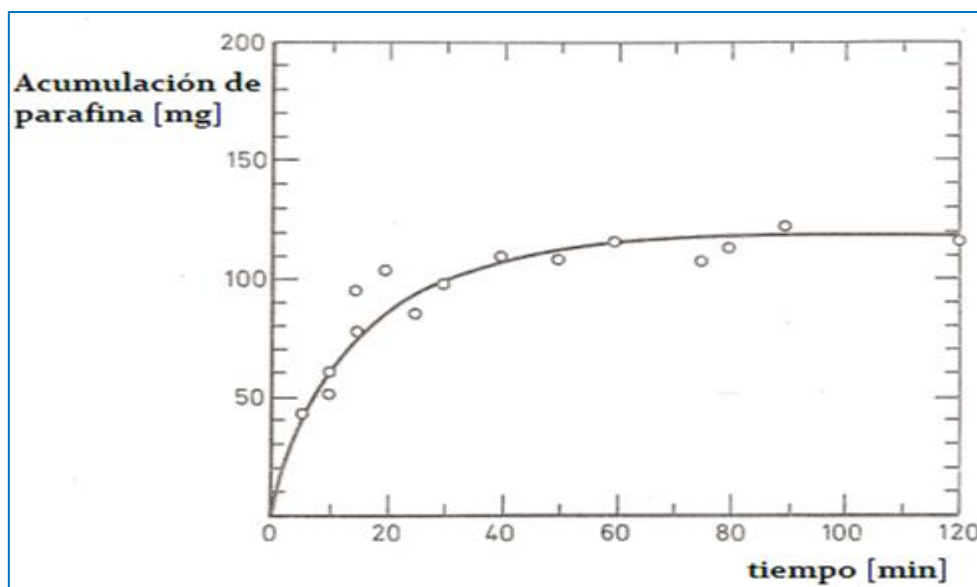


FIGURA 1.14 Curva típica de acumulación de parafina contra tiempo²²

Como podemos ver los resultados que arrojan los distintos métodos de caracterización de hidrocarburos serán tan variados como uno lo desee, pero debemos de considerar como en otras áreas de la industria petrolera que un sólo resultado o un sólo método no es suficiente para llegar a caracterizar un fluido en su totalidad, la correcta selección de uno de estos métodos nos dará buenos resultados pero sin dudarlo la combinación de diferentes métodos es la opción más adecuada para caracterizar un fluido, aunque realizar la combinación de los mismos incrementa significativamente los costos de la operación²³.

En el Capítulo 2 se dan los principales conceptos necesarios para comprender de qué manera opera la industria del petróleo, donde se abarcan temas como formación y almacenamiento del petróleo, hasta llegar a lo que es su producción, la cual se ve en gran medida afectada por los problemas de la precipitación de los sólidos orgánicos. En nuestro caso nos enfocaremos en parafinas, las cuales se presentan a lo largo de todo el sistema de producción.

En este segundo capítulo se abordan temas que son necesarios para entender el porqué de la formación de las parafinas en el hidrocarburo, las propiedades

²² Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al., 1987.

²³ Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al.,1987.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

generales que estas presentan, los tipos de parafinas existentes y los lugares más comunes en donde el problema de la precipitación de la parafina es frecuente.

En el Capítulo 3 se presenta la parte fundamental de la tesis, que son los distintos métodos que existen para caracterizar a los fluidos, dentro de estos debemos considerar que la caracterización de fluidos se hace a grandes rasgos de dos maneras distintas, convencional y no convencional, que es lo que últimamente se está desarrollando en la industria petrolera.

En esta tesis se propone hacer un análisis de los métodos no convencionales que se utilizan en la industria petrolera, el manejo de estos métodos es debido a que se están desarrollando campos maduros, los cuales produce aceite pesado y extrapesado, por lo que se llevó a cabo una selección de los métodos no convencionales más utilizados, dentro de estos se desarrollaron sus puntos más relevantes con el fin de que esta literatura pueda estar al alcance de los alumnos y contribuir a la formación de nuevos ingenieros.

En el Capítulo 4 se dan a conocer resultados que se han obtenido en la industria petrolera utilizando estos métodos de caracterización, cada método entrega resultados diferentes, es por esto que su representación grafica es de suma importancia.

Los gráficos se presentan de manera general, como se han obtenido de distintos campos petroleros del mundo, cabe señalar que cada método ocupa diferentes parámetros por lo que los gráficos presentaran formas diferentes dependiendo del tipo de fluido que sea analizado.

En el Capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones de esta tesis, de los métodos para hacer la caracterización, considerando los aspectos más relevantes en esta investigación, como los tipos de hidrocarburos, los tipos de parafinas, los métodos de caracterización y los resultados que se obtienen de estos métodos, para la correcta toma de decisiones en el área laboral.

GENERALIDADES

2.1 INTRODUCCIÓN

La importancia del petróleo pesado radica en la merma del suministro de petróleo, los altos precios de la energía y la necesidad de restituir las reservas, están incentivando a las compañías petroleras a invertir en yacimientos de petróleo pesado. Los petróleos pesados y viscosos presentan desafíos en el análisis de fluidos y obstáculos para la recuperación, que están siendo superados con la nueva tecnología y las modificaciones de los métodos desarrollados para los petróleos convencionales.

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos y erogaciones para la extracción de productos utilizables y la disposición final de los residuos.

Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado.

Si bien la densidad del petróleo es importante para evaluar el valor del recurso y estimar el rendimiento y los costos de refinación, la propiedad del fluido que más afecta la producibilidad y la recuperación es la viscosidad del petróleo.

Cuanto más viscoso es el petróleo, más difícil resulta producirlo. No existe ninguna relación estándar entre densidad y viscosidad, pero los términos “pesado” y “viscoso” tienden a utilizarse en forma indistinta para describir los petróleos pesados, porque los petróleos pesados tienden a ser más viscosos que los petróleos convencionales, en la **FIGURA 2.1** se ejemplifica la distribución de los distintos tipos de crudos en el mundo.

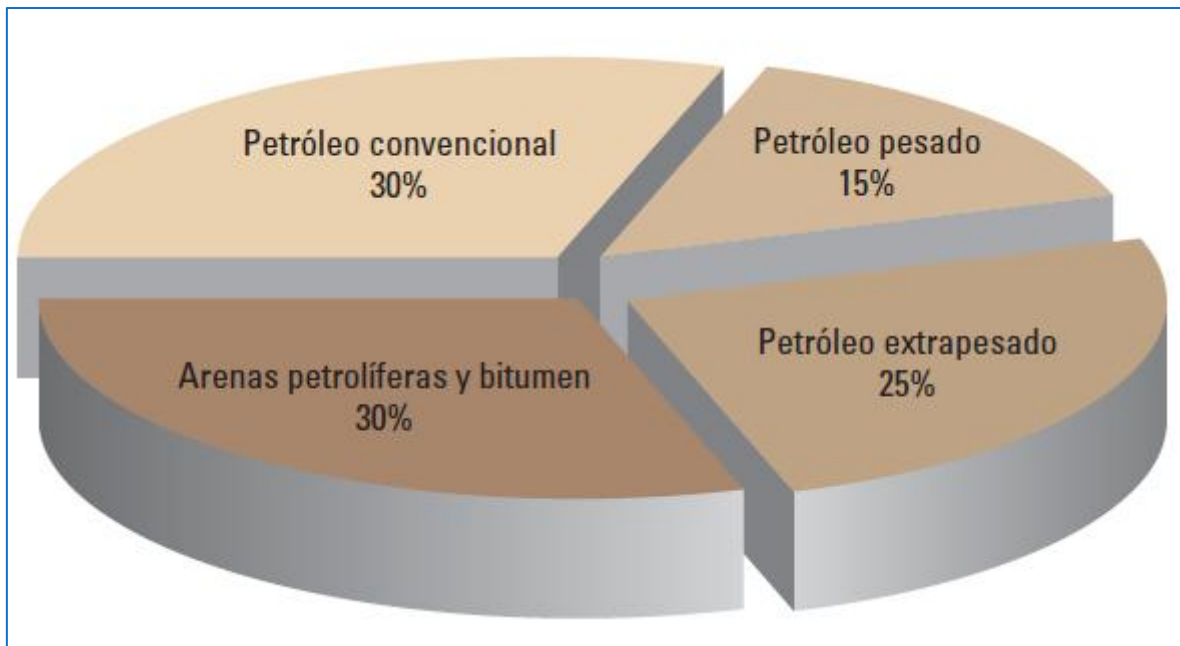


FIGURA 2.1 Total de reservas en el mundo²⁴

Un paso crítico en la determinación del mejor método de recuperación de petróleo pesado es la caracterización de las propiedades de los fluidos de yacimiento.

La para comenzar una caracterización se necesita una base científica. En 1945 Marcusson clasifico a los asfaltenos y resinas de la siguiente forma:

- Las resinas se definen como la fracción insoluble en álcalis y ácidos, pero son totalmente miscibles en aceites de petróleo, se incluyen fracciones ligeras.
- Los asfaltenos se definen como la fracción insoluble en gasolina y éter de petróleo ligero. En contraste con las resinas, los asfaltenos se precipitan en presencia de un éter.
- El ácido asphaltogenico se define como la fracción soluble en soluciones alcalinas y en solventes como el benceno.
- Según Nellensteyn (1924), la fracción de asfaltenos de un petróleo crudo, se define como la parte insoluble en hidrocarburos de bajo punto de ebullición, solamente soluble en tetracloruro de carbono y benceno.

²⁴ La importancia del petróleo pesado. Alboudwarej, 2006.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

- Según Pfeiffer (1950), los asfaltenos se definen como la fracción insoluble en n-heptano pero soluble en tolueno.
- Speight (1994) y Long (1981), proponen una definición de los asfaltenos, mediante modelos semejantes, para la separación del petróleo en diferentes fracciones, ver la **FIGURA 2.2**.

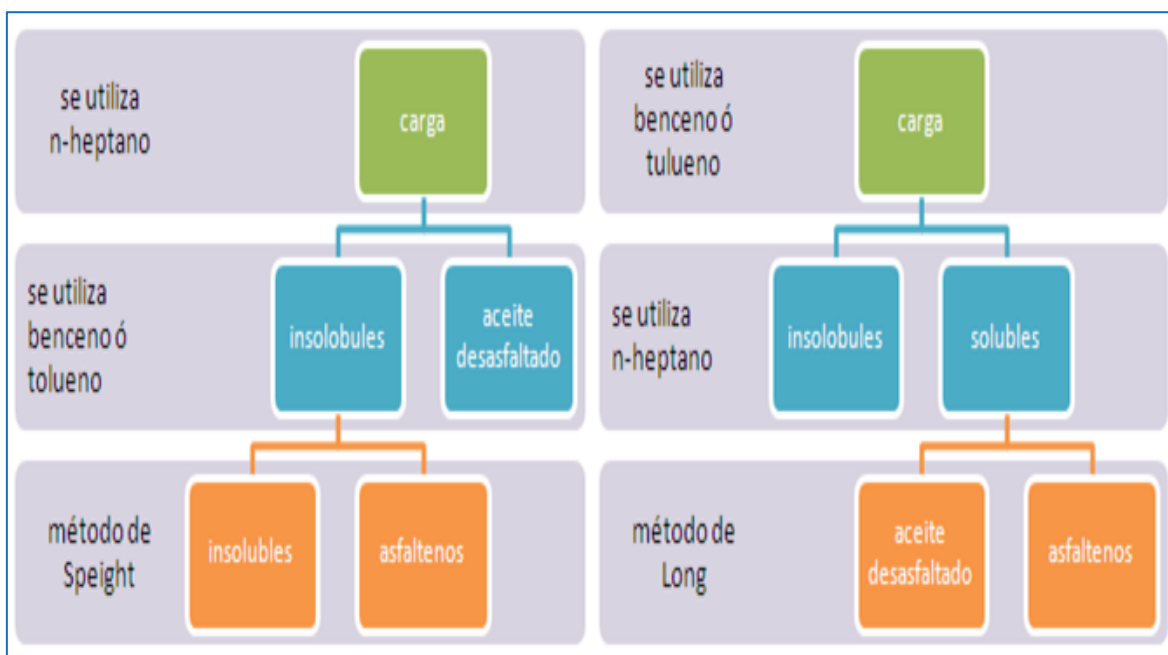


FIGURA 2.2 Representación simplificada de la separación de asfaltenos²⁵

Es por eso que se tiene la necesidad de hacer métodos estándar para la separación de las fracciones pesadas contenidas en los hidrocarburos, a continuación se presenta la **TABLA 2.1** con algunos métodos reportados en la literatura.

²⁵ Métodos aplicados en la prevención de la precipitación y uso de inhibidores en el tratamiento a los asfaltenos. Javier, 2009.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

TABLA 2.1 Se muestran los métodos estándar empleados para separar las fracciones contenidas en los hidrocarburos²⁶

Método	Agente precipitante	Calentamiento	Volumen precipitante	Metodología
ASTM D-893	n-pentano grado comercial	65 ± 5 °C	10	Centrifugar a 600-700 rpm durante 20 min. Decantar hasta que queden solo 3 ml de solución en el tubo de centrifugado. Volver a centrifugar en las mismas condiciones.
ASTM D-2006	n-pentano grado comercial	No requiere calentamiento	50	Secar a ± 105°C durante 30 min. Dejar en reposo durante 15 horas. Filtrar, enjuagar 3 veces con 10 ml cada una.
ASTM D-2207	n-pentano grado comercial	Requiere calentamiento para disolver	10	Adicionar n-pentano y agitar. Calentar hasta disolver, reposar 30 min. Enjuagar con 10 ó 20 ml de n-pentano.
ASTM D-3279	n-heptano con pureza mayor al 99%	Requiere reflujo	100	Adicionar n-heptano y refluja durante 15 ó 20 minutos. Enfriar durante una hora, filtrar a vacío
IP 143-77	n-heptano y tolueno	Requiere reflujo	100	Adicionar n-heptano y refluja durante 1 hora. Enfriar 1.5 a 2.5 horas en la oscuridad. Filtrar sobre papel Whatman # 42, enjuagar el papel filtro con n-heptano caliente durante 1 hora, refluja con 30 a 60 ml de tolueno hasta que los sólidos obtenidos sean disueltos completamente. Evaporar el tolueno en un baño de agua. Secar a 100-110°C durante 30 min.
Syncrude	n-pentano grado analítico y benceno grado comercial	Calentar para disolver si es necesario	1 ml benceno, 40 ml nC ₅	Disolver en benceno, calentar si es necesario. Adicionar n-pentano y agitar 5 min. Reposar por 2 horas. Enjuagar y secar a 105°C.

²⁶ Métodos aplicados en la prevención de la precipitación y uso de inhibidores en el tratamiento a los asfaltenos. Javier, 2009.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

El trabajo de laboratorio sobre la separación y cuantificación de las fracciones constituyentes de los crudos y el análisis de las fracciones de hidrocarburos saturados se ha seguido desarrollando hasta nuestro tiempo, en la figura se muestra el desarrollo e introducción de los métodos de caracterización, ver **FIGURA 2.3**.

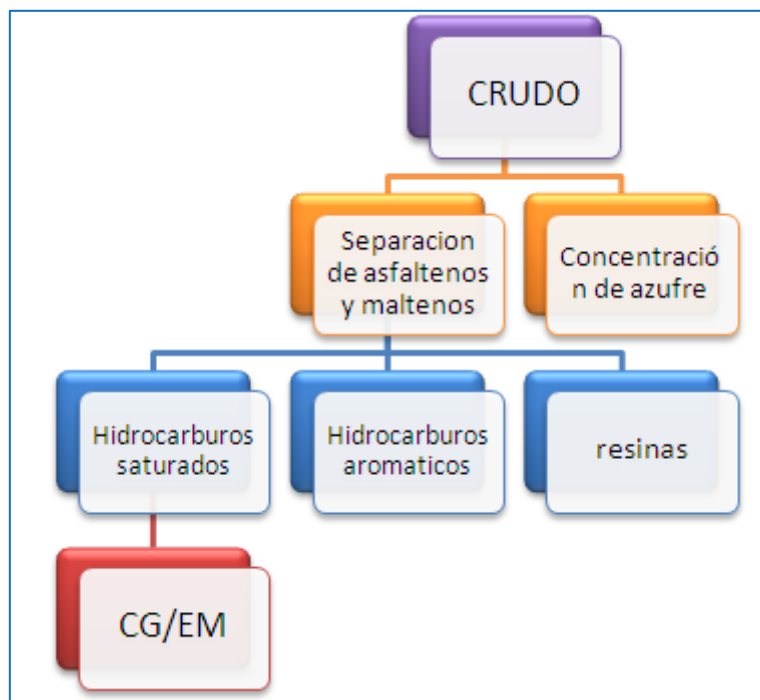


FIGURA 2.3 Diagrama para la clasificación de crudos²⁷

2.2 LAS PARAFINAS

Las parafinas son productos cerosos derivados de petróleo. El término parafina proviene del latín (parum affinis) que tiene poca afinidad, ya que es un material inerte y muy estable.

Su composición es principalmente de hidrocarburos de cadenas rectas, sin ramificaciones. Están caracterizadas por tener una estructura macrocristalina que se entiende por cristales grandes y quebradizos y longitudes de C_{18} hasta C_{40} . Su peso molecular oscila entre 320 y 560, su consistencia física a temperatura ambiente es sólida.

²⁷ Tissot y Welte, 1984.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

Su obtención se efectúa mediante procesos de extracción con solventes a partir de las fracciones de crudos parafínicos con rango de destilación de 350 y 650 °C.

Las parafinas son sometidas a procesos de refinación donde se elimina el aceite para dar como resultado una variedad de grados, clasificados por su punto de fusión. En la **FIGURA 2.4** se esquematiza la formación de parafinas en tuberías.

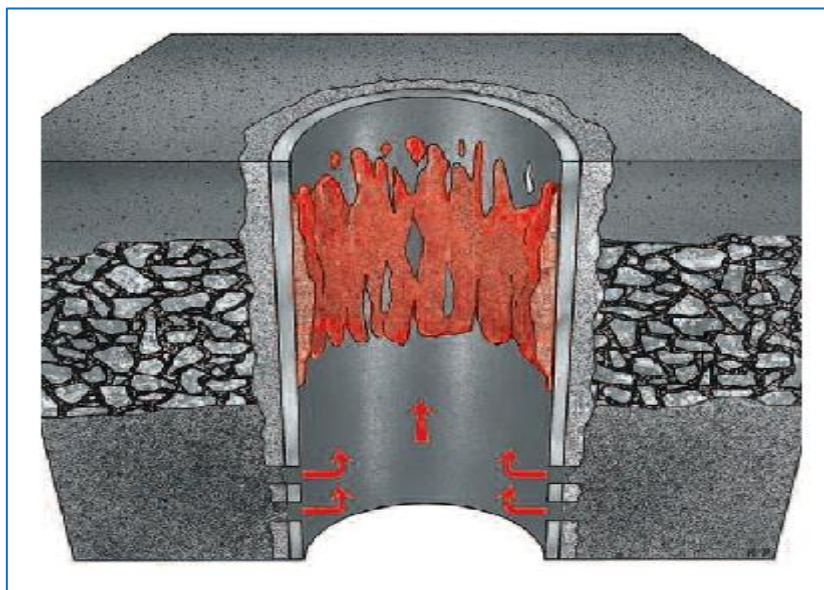


FIGURA 2.4 Formación de parafinas en tuberías²⁸

En abril de 1935, J.Reistle Jr. De la East Texas Eng. Assoc. Describió las consecuencias de la separación de las parafinas en oleoductos con una precisión que a 70 años aún resulta vigente.

A pesar del esfuerzo de la industria por conocer las causas de la deposición de parafinas y controlar sus efectos todavía esta cuestión no ha sido resuelta. En la **FIGURA 2.5** se muestra un ejemplo del problema generado por la depositación de parafinas.

²⁸ Estudio de la formación de depósitos orgánicos pesados (parafinas e hidratos), en pozos productores con el sistema artificial de BNC, del AIKZM, Palacios, 2010.

2.3 TIPOS DE PARAFINAS

Las parafinas también llamadas macrocristalinas, predominan sobre todo las cadenas moleculares lineales, que dan lugar a cristales grandes y bien formados, caracterizándose por su cristalinidad, por sus propiedades aislantes esto se da por la aglomeración de cristales que forma una barrera difícil de quebrantar tanto para los fluidos (agua, aceite), las grasas y los gases, su rigidez la cual es superior a la de ceras macrocristalinas.

En las macrocristalinas predominan las iso- y ciclo-parafinas, que son moléculas que dan lugar a cristales pequeños e irregulares, que a su vez provocan que estas ceras tengan un punto de fusión más alto que el de las macrocristalinas. Se caracteriza por tener una considerable proporción de resinas, lo que explica la cristalización en microcristales y la flexibilidad, la adhesividad a diversas superficies, incluso poco porosas; presentan una gama de colores que varía desde el blanco hasta el amarillo, con punto de fusión superior a 65°C.

Las semirefinadas, son parafinas con un contenido en aceite superior a 1.5% y menor rigidez.

La parafina residual o slack wax, es el residuo proveniente de la unidad de desaceitado. Es por tanto una parafina con alto contenido de aceite y penetrabilidad.

La ceresina y la ozoquerita son otros tipos de cera que se obtienen de mezclar parafinas con hidrocarburos saturados e insaturados de elevados pesos moleculares.



FIGURA 2.5 Formación de parafinas en tuberías de producción²⁹

2.4 PROPIEDADES GENERALES

La parafina es una materia sólida, untosa, inerte, impermeable, brillante, resbaladiza, ofrece una gran plasticidad. Son conocidas por su alta pureza, excelente brillo y olor reducido, son relativamente no reactivas y tienen una excelente estabilidad a la oxidación.

Su cualidad termoplástica hace que se deforme bajo presión sin aplicación de calor y permite que sea tratada manualmente a temperatura ambiente.

Sus principales características son:

- No inflamable.
- No oxidante.
- No corrosivo.
- No explosivo.
- No tóxico.
- No asfixiante.
- No irritante.
- No radioactivo.

²⁹ Estudio de la formación de depósitos orgánicos pesados (parafinas e hidratos), en pozos productores con el sistema artificial de BNC, del AIKZM, Palacios, 2010.

Apariencia y color.

- Masa: incolora o blanca.
- Translúcida.
- Estructura cristalina.
- Inolora.
- Insípida.
- Grasosa al tacto.

Propiedades.

- Es soluble en: cloroformo, éter, benceno y disulfuro de carbono.
- Punto de ebullición (760 mm Hg): > 370 °C.
- Punto de congelación: 48-58 °C.
- Punto de inflamación: 204 °C.
- Punto de auto ignición: 245 °C³⁰.

2.4.1 PUNTO DE ESCURRIMIENTO (pour point)

El punto de escurrimiento de un petróleo es la más baja temperatura a la cual el petróleo fluiría, bajo condiciones normales. La falla a fluir puede ser atribuida a la formación de parafina sólida en la masa de petróleo pero también puede ser debida al efecto de la viscosidad en crudos muy viscosos. El punto de escurrimiento puede ser influenciado por la historia térmica del petróleo.

La formación de parafina sólida se debe al carácter cristalizable de algunos grupos predominantes en la composición del crudo. La temperatura más alta de cristalización se observa para los hidrocarburos con estructuras moleculares simétricas (parafina normal), compuestos predominantes en la mayoría de los crudos. Otros compuestos como los cicloalcanos y los alcanos fuertemente ramificados y los homólogos del naftalenos no cristalizan, se hacen amorfos aunque obviamente solidifican pero a menor temperatura.

³⁰ La parafina y los asfáltenos, Estudios y Servicios Petroleros, 2010.

El carácter de la cristalización de las parafinas al enfriarse, depende de la velocidad de la formación de los centros de cristalización y del crecimiento de los cristales. Cuanto más baja sea la temperatura, tanto mayor será la velocidad de formación de los centros de cristalización pero menor la velocidad de crecimiento de los cristales. Esta es la razón por la cual a temperaturas relativamente altas se forma un pequeño número de cristales grandes y a baja temperatura gran cantidad de pequeños cristales.

2.4.2 PUNTO DE ENTURBIAMIENTO (cloud point)

El punto de enturbiamiento es la temperatura a la cual comienza la separación de parafinas, por solidificación de los n-alcanos superiores en la matriz del petróleo. La temperatura de insolubilización (pasaje de sólido a líquido) no es la misma que la temperatura de fusión (redisolución).

Estudios de crudos efectuados mediante barrido de calorimetría diferencial (DSC) permiten determinar con la temperatura en descenso la temperatura de aparición (WAT) y con la temperatura en ascenso la temperatura de disolución de la parafina (WDT) en la transición sólido-líquido y líquido-sólido respectivamente.

La diferencia de estos dos métodos radica en el tipo de crudo que se esté analizando, a fenómenos de sobre calentamiento y subenfriamiento en la masa de multicomponente de petróleo que sea analizada³¹.

2.5 FABRICACIÓN DE LAS PARAFINAS

Generalmente se obtiene a partir del petróleo, de los esquistos bituminosos o del carbón. El proceso comienza con una destilación a temperatura elevada, para obtener aceites pesados, de los que por enfriamiento a 0° C, cristaliza la parafina, la cual es separada mediante filtración o centrifugación. El producto se purifica mediante recrystalizaciones, lavados ácidos y alcalinos y decoloración. Las refinerías de petróleo normalmente producen parafina.

³¹ Transición de fases (S-L) en crudo y su significación practica en el caso de las parafinas, Estudios y servicios petroleros, 2011.

2.5.1 CERA

La cera de parafina se encuentra por lo general como un sólido ceroso, blanco, inodoro, carente de sabor, con un punto de fusión típico entre 47 °C a 64 °C. Es insoluble en agua, aunque si es soluble en éter, benceno, y algunos ésteres. La parafina no es afectada por los reactivos químicos más comunes, pero se quema fácilmente.

La cera pura de parafina es extremadamente buen aislante eléctrico, su resistividad eléctrica toma valores en el rango 10^{13} y 10^{17} [ohm metro]. Esto es mejor que la resistividad de la mayoría de los otros materiales excepto algunos plásticos (por ejemplo el teflón). Es un moderador de neutrones muy efectivo y fue utilizado por James Chadwick en los experimentos que realizó en 1932 para identificar al neutrón.

La cera de parafina ($C_{25}H_{52}$) es un material excelente para almacenar calor, que tiene una capacidad calorífica de 2.14–2.9 [J g⁻¹ K⁻¹] y un calor de fusión de 200–220 [J/g]. Esta característica es aprovechada en la modificación de placas de material de construcción, como las de cartón, yeso; la parafina es vaciada o inyectada en la placa, donde se derrite durante el día, absorbiendo calor, y se solidifica después, durante la noche, liberando calor.

La cera se expande considerablemente cuando se derrite, y ello se utiliza en la fabricación de termostatos para uso industrial o doméstico y especialmente en automóviles.

Para preparar los moldes para fundir piezas de metal y otros materiales, se usan "cubiertas de cera para fundición", en las cuales la parafina es combinada con otros materiales para obtener las propiedades deseadas. En general no se utiliza para hacer los moldes o modelos originales para fundición, pues es relativamente frágil a temperatura ambiente y no puede ser tallada en frío sin que se produzcan fracturas. Las ceras suaves, flexibles tales como la cera de abejas son preferidas para estos propósitos.

En aplicaciones industriales, es práctica común modificar las características cristalinas de la cera de parafina, lo cual se consigue agregando algunas cadenas laterales a la cadena de carbón de la parafina. La modificación se realiza generalmente con aditivos, tales como cera microcristalina, o formas de polietileno. Así resulta una parafina modificada, con una alta viscosidad, una menor estructura cristalina y propiedades funcionales diferentes.

La parafina tiene otras aplicaciones. Se utiliza para fabricar papel parafinado para empacar alimentos y otros productos; 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. En la **FIGURA 2.6** se muestra un ejemplo de parafina sólida.



FIGURA 2.6 Parafina sólida (cera)³²

2.5.2 PARAFINA LÍQUIDA

La parafina líquida es una mezcla de alcanos más pesados; tiene diversos nombres y presentaciones, incluyendo nuyol, aceite de adepsina, albolin, glimol, parafina medicinal, saxol, o aceite mineral de USP. Se utiliza a menudo en la espectroscopia infrarroja, pues tiene un espectro IR relativamente sencillo. Cuando la muestra que se prueba se coloca sobre mezcla (una solución muy gruesa), se agrega la parafina líquida de manera que pueda ser separada en los discos que se probarán.

³² La parafina y los asfáltenos, Estudios y Servicios Petroleros, 2010.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

La parafina líquida medicinal se utiliza para ayudar al movimiento de intestino en las personas que sufren el estreñimiento crónico; pasa a través del tubo digestivo sin ser asimilada por el cuerpo, pero limita la cantidad de agua excretada.

En la industria alimenticia, donde puede ser llamada "cera", es utilizada como lubricante en mezclas mecánicas, aplicado a los moldes de hornear para asegurarse de que los panes o tortas sean fácilmente extraíbles de los moldes una vez completada la cocción. También se aplica como una capa sobre la fruta u otros artículos que requieren un aspecto "brillante" para la venta. Ver la **FIGURA 2.7**.



FIGURA 2.7 Parafina en forma líquida³³

2.6 APLICACIONES DE LA PARAFINA

El uso principal de la parafina es la fabricación de velas y productos relacionados. En menor proporción se utilizan para la elaboración de cosméticos, crayones, chicles, recubrimiento de quesos y frutos, papel, textiles, tintas, velas, calzado, pisos, etc.

- **Cosméticos:** las ceras son productos utilizados en la manufactura de cosméticos como cremas, lápices labiales, productos para el cabello y maquillajes debido a sus propiedades de protección, brillo y consistencia.

³³ La parafina y los asfáltenos, Estudios y Servicios Petroleros, 2010.

- Crayones: la cera constituye una gran parte del total de la formulación de crayones, ya que debe ser un producto no tóxico, debido a que los principales usuarios son los niños a temprana edad. Las características que realiza o modifica la cera son: consistencia y plasticidad, adherencia al papel en su uso normal y capacidad de deslizamiento. De acuerdo a las características que se quiera dar al crayón, se selecciona la cera más adecuada.
- Chicles: la goma base, es un compuesto de elastómero, resina y cera, al que se le pueden agregar otros materiales para producir el chicle o goma de mascar. Las ceras empleadas para integrar la goma base generalmente son duras y de alto punto de fusión, proporcionándoles plasticidad, consistencia y apariencia.
- Recubrimientos de quesos: se considera que la cera es un producto ideal para recubrir y proteger los quesos, que están sujetos a descomponerse si no son debidamente protegidos por un producto que además deberá ser inocuo para la salud del hombre. La cera le da tres funciones principales a la elaboración de quesos: retienen la humedad del producto debido a su permeabilidad, evita el ataque de hongos ya que carece de nutrientes y mejora la presentación del queso logrando mantenerlo a bajas temperaturas. Además que el tiempo de vida se incrementa cuando es encerado para protegerlo.
- Elaboración de velas: la parafina es un elemento indispensable para la realización de velas. La parafina es un subproducto incoloro e inodoro de la industria petroquímica que se derrite fácilmente y es muy fácil de usar. La parafina en estado líquido podemos teñirla con diversos colorantes y además echarle otros aditivos componentes como son perfumes y esencias. Al mezclarla con otros aditivos se alteran las características técnicas de las parafinas. La presentación de las parafinas pueden ser en

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

perlas, polvo o en placas sólidas. En la TABLA 2.2 se muestran algunas aplicaciones de la parafina.

TABLA 2.2 Aplicación de las parafinas³⁴

Producto	Aplicación
Cera de petróleo	Se utiliza para la fabricación de cremas corporales, ajusta el punto de ablandamiento.
Cera microcristalina	Ayuda a dar consistencia a cremas.
Ceresina 136	Se utiliza para ajustar el punto de fusión.
Slack amarillo	Cera microcristalina que se usa para mejorar su untabilidad.
Cera microcristalina F5	Es una cera con características semiplásticas que dan una mayor dureza.
Cera FT pulverizada	Es utilizada como agente de brillo.

2.7 LAS PARAFINAS EN LA REFINACIÓN

Además de la serie de alcanos (C_nH_{2n+2}), en los hidrocarburos existen otras series:

- C_nH_{2n} : serie olefínica o etilénica, estos hidrocarburos no están presentes en el crudo, se producen por craqueo del mismo (existen en los productos del cracking térmico o catalítico). Son hidrocarburos lineales no saturados.
- C_nH_{2n} : serie nafténica, son compuestos de cadena cíclica (en anillos saturados), están presentes en los crudos.
- C_nH_{2n-6} : serie aromática o del benceno, abundantes en crudos, junto a los alcanos, esta serie constituye la mayor fracción de los crudos.
- C_nH_{2n-2} : serie diolefínica, forman polímeros, abundan en gasolinas de cracking, no existen en crudos.

En el pasado el petróleo ha sido considerado una solución de hidrocarburos parafínico pero esto no es exacto.

Los hidrocarburos parafínico predominan en las gasolinas y probablemente en kerosenos de base parafínica y mixta.

³⁴ Predicción de la estabilidad de los asfáltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros, Sepúlveda, 2010.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

Los hidrocarburos nafténicos predominan en casi todos los gas oil y en aceites lubricantes provenientes de todas las bases de crudos y los hidrocarburos nafténicos, aromáticos y no saturados constituyen el mayor volumen de los productos de más alto PEB o residuales.

Los únicos hidrocarburos parafinicos presentes en los productos de alto PEB parecen ser aquellos que se encuentran en la parafina y su cantidad, aún en petróleos de base parafinica es relativamente pequeña.

En 1935, el Bureau of Mines de E.E.U.U. clasificó los crudos en nueve bases según los pesos específicos de cada uno de los dos cortes de una destilación atmosférica.

- Corte # 1: 250-275 °C a presión atmosférica.
- Corte #2: 390-415 °C a presión atmosférica o 275-300 °C a 40 mm.

En la clasificación se incluyeron 3 bases:

- Parafinica
- Intermedia
- nafténica

y 6 sub-bases mixtas (mezclas entre bases).

La presencia de parafinas es revelada en la fracción 2 por medio de su punto de enturbamiento, si este es inferior a -15 °C se indica que la base tiene escasa (exenta) de parafina.

Después del fraccionamiento, los cortes del petróleo son transportados desde la refinería a su punto de empleo.

Las parafinas (alcanos de C_{18} a C_{60}) acompañan a los cortes más pesados que las naftas tales como gas oil y fuel oil donde los problemas de su presencia también se presentan.

En algunos cortes, las parafinas representan más del 20 % de los mismos y precipitan por enfriamiento.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

En los destilados medios (gas oil) menos del 1 % de parafinas pueden ser suficientes para causar solidificación del combustible mientras que del 0.2 % pueden causar problemas de filtración a baja temperatura.

2.8 GEOQUÍMICA DE LAS PARAFINAS

Existe una fuerte relación entre la composición química del petróleo y la materia orgánica original o kerogeno (materia orgánica sedimentaria).

Dependiendo del tipo de kerogeno, el crudo puede abundar en fracciones nafténicas - parafínicas (kerogeno rico en proteínas, carbohidratos y lípidos de origen lacustre o marino) o bien en productos gaseosos o crudos altamente parafínico (kerogeno de lignina o plantas superiores).

La degradación de la celulosa por bacterias, seguida por la descomposición de lignina en condiciones aeróbicas, inducen al enriquecimiento de bacterias menos degradables tales como ceras formados por n-alcenos y ésteres difíciles de degradar (inercia químicos).

Cuando la mezcla provisoria de petróleo se ha generado, migrado y entrampado dentro de la roca (yacimiento), sucede un proceso secundario de transformación básicamente por lavado con agua y biodegradación.

Esta última es la alteración microbiana en presencia de agua mientras que el primero es la remoción de extremos solubles del petróleo por parte del agua (lavado).

El agua disuelve compuestos aromáticos, ácidos nafténicos (serie cíclica) y alcanos livianos (C_5 - C_6) mientras que los alcanos (C_{15+}) permanecen insolubles en el petróleo (parafinas).

La biodegradación induce una disminución en la relación gas aceite, del contenido de livianos y del API mientras que aumenta la viscosidad y el contenido de heteroátomos (azufre en especial)³⁵.

2.9 EFECTO DE LAS PARAFINAS EN EL SISTEMA DE PRODUCCIÓN

Uno de los problemas a menudo encontrados con crudos de base parafínica y mixta que contienen alto % de ceras es la acumulación de estos hidrocarburos, genéricamente parafinas en las instalaciones y oleoductos. Las causas principales por lo que se presenta este fenómeno son:

- La temperatura.
- La evaporación del crudo (perdida de volátiles).

Las parafinas son hidrocarburos con fórmulas $C_{18}H_{38}$ a $C_{71}H_{144}$, usualmente de cadena recta normales aunque también de cadena ramificada separables de la matriz del crudo por enfriamiento. Sus depósitos están usualmente asociados a asfáltenos, arena, óxidos, sulfuros e incrustaciones.

La localización de los depósitos depende del punto de enturbiamiento del crudo, la superficie de adherencia y la magnitud de la pérdida de extremos livianos por caída de presión.

Cuando el petróleo del yacimiento fluye hacia el fondo del pozo, su presión cae y si el petróleo está saturado, esta caída de presión causa liberación del gas. Debido a que el gas en solución actúa como solventes de las ceras (parafinas), la pérdida de aquel hace la precipitación de las parafinas más factible.

Aunque impreciso, el término “petróleo parafinoso” ha sido empleado históricamente para designar a un crudo cuya composición abunda en parafinas al punto que su presencia lo distingue de otros crudos por su comportamiento.

La viscosidad de un crudo resulta modificada sustancialmente por la presencia de parafinas ya por debajo del punto o temperatura de enturbiamiento y ese

³⁵ Transición de fases en crudo y su significación práctica en el caso de las parafinas, Estudios y Servicios Petroleros, 2011.

aumento se hace más significativo en el entorno de la temperatura de escurrimiento o “pour point”. En esa región, la pendiente de la viscosidad – temperatura, usualmente presenta, en un crudo parafinoso uno o dos quiebres. Reológicamente el comportamiento pasa de newtoniano a no newtoniano usualmente pseudoplástico.

La viscosidad de un crudo parafinoso depende de la viscosidad de la fase petróleo (parafinas inferiores a C_{12} y otras series) y del estado de agregación de los cristales de parafinas disueltos en el petróleo. El estado de agregación de los cristales de parafinas dependen del gas presente, la historia térmica del crudo, y, el flujo del efecto mecánico al que son expuestos.

La velocidad con que se enfría un crudo parafinoso entre el crudo pesado y el petróleo parafinoso afecta el tamaño y orientación de los agregados de parafinas insolubles cuya constitución es lo que altera la viscosidad, los gases disueltos disminuyen la viscosidad del petróleo en particular el parafinoso³⁶.

Los compuestos gaseosos altamente solubles como el butano bajan la viscosidad por dilución y los gases pocos solubles como el metano lo hacen previniendo la aglomeración de los cristales de parafina. En la **FIGURA 2.8** se presenta un esquema del sistema integral de producción.

³⁶ Efectos de los orgánicos pesados (asfaltenos parafinas) en la producción de hidrocarburos, Betancourt, 1998.

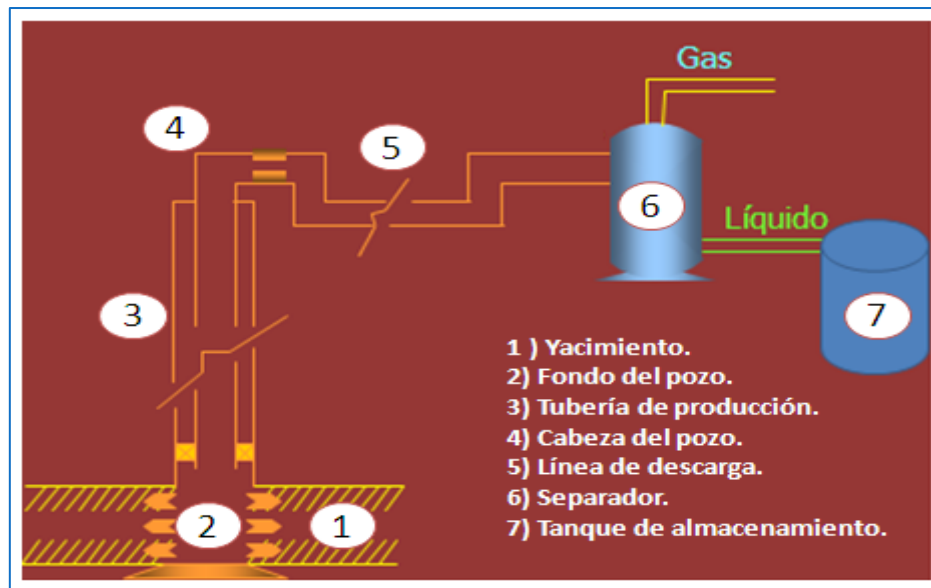


FIGURA 2.8 Sistema integral de producción³⁷

DONDE SE DEPOSITAN LAS PARAFINAS

La depositación de parafinas o ceras se presenta con frecuencia en la tubería de producción, en líneas de descarga y en instalaciones superficiales (líneas, baterías de separación, tanques de almacenamiento, etc.). El análisis con la depositación de parafinas dentro del yacimiento no ha sido tan estudiado aunque se puede presentar.

La cristalización de las ceras puede resultar del enfriamiento que ocurre durante el movimiento del aceite del yacimiento al del pozo, esto se da al momento de pasar por los disparos, al liberarse el gas, al ir subiendo los hidrocarburos por la tubería de producción, al fluir por las líneas de descarga influyendo directamente la longitud de la misma, en la etapa de separación y almacenamiento también se da la depositación de parafinas.

Además cualquier enfriamiento del yacimiento como por ejemplo al hacer un fracturamiento hidráulico, inyección de agua o tratamientos a la formación, en la cual la temperatura del yacimiento no se restituya en forma más o menos inmediata puede hacer que el fluido del yacimiento alcance la WAT y precipiten las parafinas.

³⁷ Villegas, 2009.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

En el mejor de los casos un análisis con el que basemos la predicción puede ser hecho con una muestra PVT obtenida frente a los disparos, si el fluido pierde ceras después de la cabeza la predicción que se puede hacer no están representativa como la que se hace en el fondo del pozo.

Recientemente Guehenneux (2002) demostró mediante estudios que en ciertos yacimientos existen riesgos de precipitación de parafinas dentro del mismo. Por simulación Leontaritis (2003) también ha demostrado que este fenómeno es posible aun en pozos de gas y condensado.

2.10 EL MODELADO BÁSICO DE SEPARACIÓN DE PARAFINAS

Básicamente, el fenómeno de separación de parafinas puede entenderse si se aplica la teoría de las soluciones ideales. Según esta ley, la temperatura de cristalización es función del número de moles de soluto de parafina en solución, el de solvente que es el petróleo en que esta disuelto y del punto de fusión y calor latente de fusión del soluto. La naturaleza del solvente es irrelevante. Esto se expresa de la manera siguiente:

$$\ln C : \ln w - \ln n = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Dónde:

C: es la fracción molar de parafina.

w: es el número de moles de parafina en solución por mol de fluido del yacimiento.

T: es la temperatura absoluta en (°K).

λ : es el calor latente de fusión de la parafina (cal/mol).

n: es la fracción de moles originales de fluido remanente del yacimiento como líquido (solvente) después de la liberación diferencial de gas a una presión dada.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

Obsérvese que cuando la temperatura cae a un punto donde C (la fracción molar de parafina que el petróleo puede tener disuelta), cae por debajo de la cantidad de parafina previa en la solución, por lo que la parafina precipita.

La liberación de gas contribuirá a la precipitación esencialmente concentrando la parafina en solución: una cantidad de parafina dada se disolverá en menos moles de solvente total cuando el gas quede libre. El modelo tiene tres limitaciones principales:

1. Ignora que el petróleo es un sistema multicomponente y el hidrocarburo tiene un poder solvente diferente.
2. La parafina también es una mezcla de hidrocarburos.
3. Ignora aspectos cinéticos como la nucleación y la floculación.

MODELADO DE EQUILIBRIO PARA LAS PARAFINAS O CERAS

Las ceras son más difíciles de modelar que los compuestos puros por ser mezclas complejas de hidrocarburos que se separan a baja temperatura (WAT).

Están compuestos por n-parafinas que son las más abundantes, isoparafinas y naftenos o cicloparafinas, algunas también contienen compuestos aromáticos.

Won (1986) considera una cera como una solución en donde todos los componentes del crudo pueden entrar a la fase cera. Esta es caracterizada por las propiedades termodinámicas: punto de fusión normal, entalpía de fusión, etc. de cada componente.

Asumió que la solución de cera sólida en petróleo puede ser representada por la teoría de las soluciones regulares. Algunos autores consideran que el modelo de Won tiende a dar altas WAT y a sobre predecir la formación de parafinas.

Pedersen (1994) revisó el modelo de Won para mejorar su exactitud. Propuso un modelo en el cual se asume que solamente una cierta proporción del crudo puede formar ceras.

CAPÍTULO 2 GENERALIDADES

En 1995, Firoozabadi propuesto un nuevo concepto de modelado (multisólido en cadena) en el cual cada componente se separa a cada temperatura. Introdujo el análisis PAN (parafinas, nafténicos y aromáticos) por átomo de carbono porque los puntos de congelación difieren entre estructuras del mismo número de átomos de carbono. En el WAT un componente se separa también a una temperatura específica.

En general todos los modelos están basados en correlaciones empíricas que fueron desarrolladas con métodos particulares de caracterización del crudo. Si el método cambia, cambian las predicciones considerablemente³⁸.

³⁸ La parafina y los asfaltenos, Estudios y Servicios Petroleros, 2010.

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes. Por ello, se presenta una gran variación de las propiedades de cada uno de ellos lo que permite encontrar desde crudos extra-livianos hasta crudos extra-pesados. El contenido normal de carbono está dentro del rango de 83-87%, y el contenido de hidrógeno varía entre 10 y 14%; además pueden existir componentes inorgánicos como Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y metales (Níquel y Vanadio), en pequeñas cantidades. Debido a la compleja composición de los crudos, no es posible caracterizarlos por tipo de moléculas individuales, y los análisis elementales no son los mejores porque proporcionan información limitada de la composición del petróleo³⁹.

3.2 MÉTODOS CONVENCIONALES

3.2.1 ANÁLISIS SARA

El análisis SARA, es una herramienta importante en cuanto a la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; se basa en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular de los constituyentes presentes en el petróleo y de esta manera nos suministra el contenido de las fracciones Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos de una muestra.

El análisis SARA y la relación entre sus fracciones fueron utilizados para establecer una analogía que predice con un grado de exactitud muy alto la estabilidad de los asfaltenos en el crudo. La predicción temprana de la estabilidad de asfaltenos en el crudo mediante la utilización del análisis SARA no requiere otras pruebas de laboratorio y a partir de ella se pueden tomar decisiones concretas en cuanto a la implementación de métodos de prevención y manejo

³⁹ Situación actual y futura de la tecnología y la industria de hidrocarburos, Dr. Cinco Ley Heber., 2008.

apropiados que inhiban la precipitación de estas partículas y reduzcan las múltiples dificultades que se presentan en los diferentes procesos.

El análisis SARA fracciona el petróleo en condiciones de tanque. Si bien el análisis SARA resuelve sólo cuatro componentes y parece de baja resolución si se compara con los miles de componentes que pueden resolverse con otras técnicas, la fortaleza del método radica en que analiza la muestra entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y de este modo permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente. Por ejemplo, el análisis SARA confirma el aumento esperado del contenido de resinas y asfaltenos con la disminución de la densidad API. Además, para los petróleos convencionales, el análisis SARA provee una indicación de la estabilidad del fluido con respecto a la precipitación de asfaltenos, con sideración importante a la hora de diseñar esquemas e instalaciones de producción. En el caso de los petróleos pesados, el análisis SARA es menos útil como indicador de la precipitación de asfaltenos, que se produce habitualmente cuando el petróleo pesado se diluye con ciertos gases o solventes. Además, las prácticas del análisis SARA pueden variar, dificultando la comparación de las mediciones obtenidas en diferentes laboratorios.

El petrolero es un delicado balance entre especies de alto y bajo punto de ebullición. Algunos crudos tienen altas proporciones de componentes de bajo punto de ebullición (crudos livianos), otros mediana y los crudos: pesados y extrapesados, residuos de destilación, asfaltos y fuel oils son muy abundantes en los compuestos de alto punto de ebullición.

A los compuestos de alto punto de ebullición de los crudos se les suele denominar genéricamente “componentes asfálticos”.

Como parte macromolecular del petróleo se puede definir a las fracciones del mismo que destila por encima de los 350 °C, lo que corresponde a un peso molecular de alrededor de 300 o más.

Todos los petróleos pueden ser divididos en dos fracciones (según su solubilidad en parafinas de baja peso molecular como pentano y hexano).

- a) Fase líquida (solvente) no coloidal compuesta por tres tipos de hidrocarburos:

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

- Hidrocarburos saturados de alto y bajo punto de ebullición.
 - Hidrocarburos aromáticos de alto y medio punto d ebullición pero de baja polaridad.
 - Resinas de petróleo.
- b) Fase solida insoluble en parafinas de bajo peso molecular originalmente dispersas en el petróleo, insoluble en el petróleo se encuentra disperso en forma coloidal. Soluble solo en hidrocarburos aromáticos, compuesta por:
- Asfáltenos del petróleo.

El análisis de estas cuatro fracciones es el análisis SARA y expresa en una primera aproximación la abundancia de macromoléculas en el crudo. En la **TABLA 3.1** se muestra el resultado de un análisis SARA aplicado a una muestra de petróleo.

TABLA 3.1 Análisis SARA y otras propiedades de los hidrocarburos⁴⁰

Hidrocarburos	Densidad (gr/cm ³)	Viscosidad (cPoise)	S (%P)	A (%P)	R (%P)	A (%P)
Condensado	0,6601 - 0,6090	0,6 @ 20 °C	96,3	3,7	0,0	0,0
Kerosen	0,7903 - 0,8105	1,7 @ 20 °C	84,6	15,4	0,0	0,0
Gas Oil	0,8312	3,4 @ 40 °C	72,8	26,8	0,4	0,0
Pet. Liviano	0,7980	8,5 @ 40 °C	37,4	52,1	10,0	0,5
Pet. Pesado	0,9312	1.500 @ 80 °C	23,1	40,3	30,8	5,8

Puede verse en la tabla que el aumento en el contenido de resinas y asfaltenos corresponde con el aumento de las densidades y las viscosidades de los hidrocarburos.

3.2.2 ANÁLISIS WAT

La WAT (wax appearance temperature) no es más que el histórico Cluod Point o punto de enturbiamiento, este punto indica la temperatura de comienzo de la separación de las parafinas del líquido madre, ya sea este gas oil, gasolina natural o petróleo crudo. La separación de parafina es secuencial en orden aproximado a sus puntos de fusión.

⁴⁰ Los petróleos pesados en Argentina, Lijo Alberto , 2010.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La WAT es el comienzo del pico exotérmico en la transición líquido-sólido.

La determinación de la WAT es muy útil para predecir deposición de sólidos orgánicos en una determinada condición. Diferentes métodos se pueden utilizar para determinar la WAT de petróleo crudo, tales como la polarización cruzada microscopía, viscosimetría, termomicroscopia, punto de fluidez, y la calorimetría diferencial de barrido. Estos procesos en general, el uso específico y/o equipos caros que hace difícil la estimación de WAT en trabajos de campo.

El método más utilizado para la determinación de la WAT es el D-2500-98 desarrollado por la ASTM, de acuerdo con esta prueba, 40 ml de combustible se colocan en un recipiente que se enfría en un baño isotérmico. La temperatura de la aparición de parafina se determina mediante la visualización directa de cristales formados en la fase líquida. La temperatura a la que la cera se forma se ve reflejada en una mayor concentración de puntos en un gráfico. En la **FIGURA 3.1** se muestra la gráfica de la determinación de la WAT.

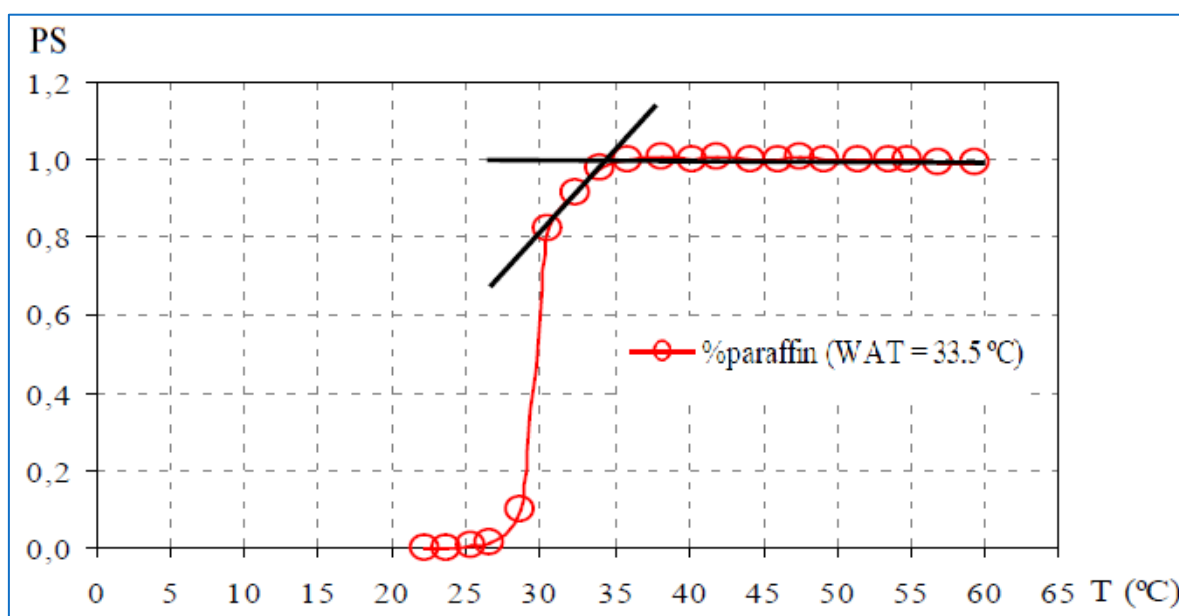


FIGURA 3.1 Determinación de la WAT, señal fotoeléctrica vs temperatura⁴¹

⁴¹ Determination of wax appearance temperature in paraffin, Dantas Neto, 2009.

Cuando el valor de WAT es alcanzado, el sistema se convierte en dos fases sólido-líquido, mostrando un aspecto transparente o uniforme.

3.2.3 ANÁLISIS WDT

La WDT (wax dissolution temperature) es la temperatura de disolución de las parafinas, la disolución es secuencial en orden aproximado a sus puntos de fusión.

Además de la detección de la aparición y la tasa de crecimiento de la cristalización de la cera la técnica de microscopía polarización cruzada también puede ser utilizado para detectar el tipo y la disolución final de la cera precipitada en suspensión en el aceite. Esto es diferente de la temperatura de fusión de cera, que se determinan en cera sólida. La temperatura de disolución es la temperatura necesaria para disolver la cera en suspensión en el aceite.

El punto de definir cuando la parafina se separa en fase sólida de la fase de aceite líquido es un parámetro termodinámico muy importante en los estudios de la deposición de parafina. Se ha informado que reológicamente, el petróleo crudo es un líquido de baja viscosidad newtoniana, sino que exhibe comportamiento no newtoniano a bajas temperaturas, un fenómeno atribuido a la cera de parafina sólida.

A la determinación de la WAT, la muestra se vuelve a calentar para determinar la temperatura a la que el último cristal se disuelve nuevamente (WDT). Se aumenta la temperatura en intervalos de 5 °C de la temperatura por debajo de última WAT que se determinó durante la prueba. Si la cera no se disuelve se aumenta la temperatura en 1 °C. Dejar 15 minutos en cada una de las temperaturas de los intervalos. La temperatura del último conjunto en el que el cristal desaparece se registra como la temperatura de disolución de cera (WDT).

Las WDT son en general superiores a las WAT entre 5 y 28 carbonos. Esa diferencia no es fácil de explicar desde el punto de la termoquímica sin embargo tiene mucha significación práctica y demuestra porque una vez separada la

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

parafina su redisolución requiere más temperatura que no siempre es posible generar.

La temperatura de la disolución de cristales de cera precipitada es importante en el diseño de medidas de control para los problemas de aceite ceroso. Técnica de control de la temperatura requiere que la cera depositada sea calentada a una temperatura suficientemente alta para disolver los depósitos. La temperatura de la cera disuelta se ha determinado por microscopía de polarización cruzada, observando y tomando nota de la temperatura a la que el último cristal de cera se funde o se disuelve. En la **FIGURA 3.2** se muestra el equipo necesario para conocer la WDT.

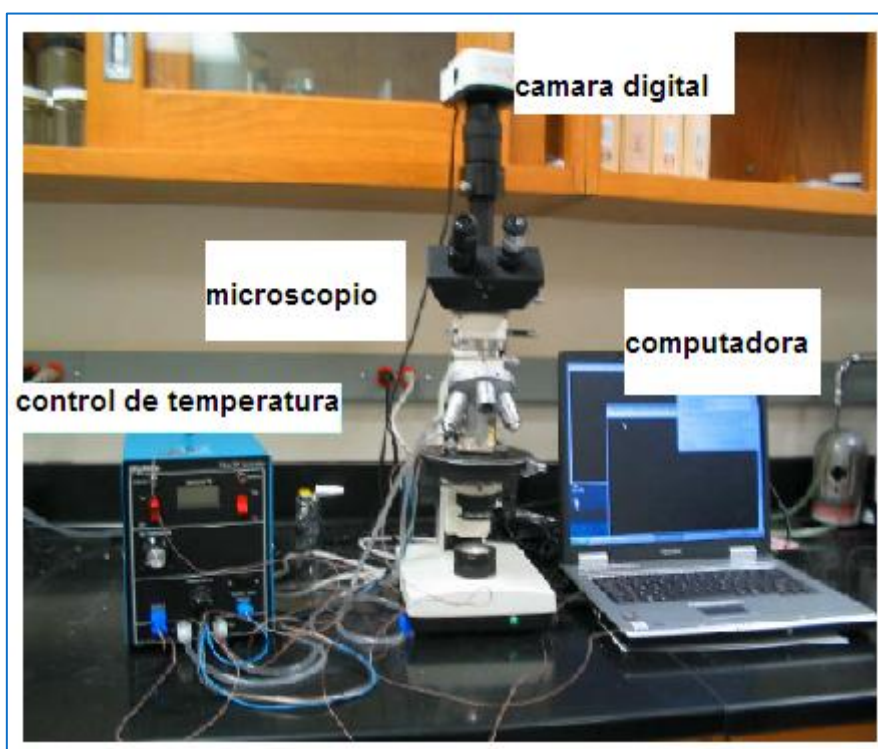


FIGURA 3.2 Equipo para la determinación de la WDT⁴²

⁴² Evaluation of wax deposition and its control during production, Tao Zhu, 2008.

3.2.4 ANÁLISIS CG

Cromatografía de gases (GC), es un tipo común de cromatografía utilizada en química analítica para separar y analizar los compuestos que pueden ser vaporizados sin descomposición. Los usos típicos incluyen la prueba de GC la pureza de una sustancia en particular, o la separación de los diferentes componentes de una mezcla y las cantidades relativas de dichos componentes también se puede determinar.

En cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas - sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía gas - líquido tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC).

La cromatografía gas - líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. El concepto de cromatografía gas - líquido fue enunciado por primera vez, en 1941, por Martin y Synge, quienes fueron también los responsables del desarrollo de la cromatografía de distribución líquido - líquido. Más de una década tuvo que pasar, sin embargo, antes de que la importancia de la cromatografía gas - líquido se demostrara experimentalmente. Tres años más tarde, en 1955, apareció en el mercado el primer aparato comercial para cromatografía gas - líquido. Desde entonces, las aplicaciones de esta técnica han crecido de una forma espectacular. Se ha estimado que unos 200000 cromatógrafos de gases están actualmente en uso por todo el mundo.

Para evaluar la importancia de la GLC, es necesario distinguir entre los dos papeles que desempeña la técnica. El primero como herramienta para realizar separaciones; en este sentido, resulta inmejorable cuando se aplica a muestras

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

orgánicas complejas, a organometálicos y a sistemas bioquímicos. El segundo, una función claramente distinta, es el de proporcionar un medio para llevar a cabo un análisis. En este caso se emplean los tiempos o volúmenes de retención para la identificación cualitativa, mientras que las alturas de los picos o sus áreas dan información cuantitativa. Con fines cualitativos, la GLC es una técnica mucho más limitada que otros métodos.

La principal ventaja de este tipo de método es que provee información acerca del tipo de petróleo en la muestra, además de su cuantificación, la desventaja es que la identificación del tipo de producto no es siempre sencilla⁴³. En la industria del petróleo juega un papel primordial, por medio de la cromatografía de gases se pueden analizar los constituyentes de las gasolinas, las mezclas de gases de refinería y gases de combustión. En la **FIGURA 3.3** se presenta el esquema de un equipo cromatográfico de gas.

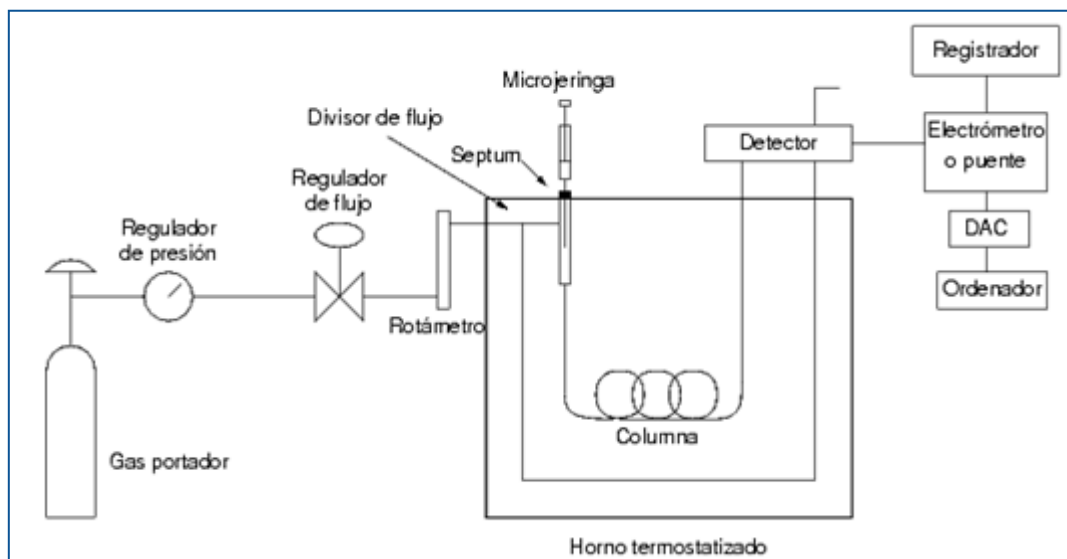


FIGURA 3.3 Esquema de un equipo cromatográfico de gas⁴⁴

⁴³ Laboratorio de aseguramiento de flujo, Lira-Galeana, 2009.

⁴⁴ Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al.,1987.

3.3 MÉTODOS NO CONVENCIONALES

3.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

3.3.1.1 FUNDAMENTOS DEL RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares, aunque también se puede emplear con fines cuantitativos.

Algunos núcleos atómicos sometidos a un campo magnético externo absorben radiación electromagnética en la región de las frecuencias de radio o radiofrecuencias. Como la frecuencia exacta de esta absorción depende del entorno de estos núcleos, se puede emplear para determinar la estructura de la molécula en donde se encuentran éstos.

La RMN en disolución es complementaria de la cristalografía de rayos X ya que la primera permite estudiar la estructura tridimensional de las moléculas en fase líquida o disuelta en un cristal líquido, mientras que la cristalografía de rayos-X, como su nombre indica, estudia las moléculas en fase sólida.

La RMN puede utilizarse también para el estudio de muestras en estado sólido. Si bien en su estado actual queda lejos de poder proporcionar con buen detalle la estructura tridimensional de una biomolécula.

En el estado sólido las moléculas están estáticas y no existe, como ocurre con las moléculas en disolución, un promediado de la señal de RMN por el efecto de la rotación térmica de la molécula respecto a la dirección del campo magnético. Las moléculas de un sólido están prácticamente inmóviles, y cada una de ellas experimenta un entorno electrónico ligeramente diferente, dando lugar a una señal diferente. Esta variación del entorno electrónico disminuye la resolución de las señales y dificulta su interpretación. Raymond Andrew fue uno de los pioneros en el desarrollo de métodos de alta resolución para resonancia magnética nuclear en estado sólido.

Debido a que la intensidad de la señal de RMN, y por tanto, también la sensibilidad de la técnica depende de la fortaleza del campo magnético, desde los inicios de la RMN ha existido gran interés por el desarrollo de imanes más potentes.

La sensibilidad de las señales también depende de la presencia de núcleos magnéticamente-susceptibles a la RMN y, por tanto, de la abundancia natural de tales núcleos. Para el caso de biomoléculas los núcleos más abundantes y magnéticamente susceptibles son los isótopos de hidrógeno ^1H y fósforo ^{31}P . Por el contrario, núcleos como carbono y nitrógeno tienen isótopos útiles a la RMN, ^{13}C y ^{15}N , respectivamente, pero se presentan en baja abundancia natural. Para hacer frente a esta dificultad existe la posibilidad de enriquecer las moléculas de la muestra con estos isótopos (ej. sustitución de ^{12}C por ^{13}C y/o de ^{14}N por ^{15}N) para poder estudiarlos por RMN con la suficiente sensibilidad.

Se trata de isótopos perfectamente estables que no producen más que una pequeña variación en la masa molecular de la molécula, sin afectar para nada a otras propiedades estructurales o químicas de la muestra⁴⁵.

3.3.1.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO RMN

Un espectrómetro de RMN consta de las siguientes partes fundamentales: imán, sonda, consola y un ordenador.

- Un **imán** que genere un campo magnético estable, el cual puede ser de una intensidad variable, definiendo la frecuencia de resonancia de cada núcleo. Generalmente se identifica cada espectrómetro por la frecuencia de resonancia del protón, así en un imán de 7.046 Tesla, los núcleos de H resuenan a 300 MHz, y por tanto sería un espectrómetro de 300 MHz. Por el momento el imán de mayor campo magnético del mundo lo ha

⁴⁵ La utilización de la resonancia magnética en la detección de petróleo, Bonzani, et-al., 2002.

instalado Bruker en la Universidad de ciencia y tecnología Rey Abdullah en Arabia Saudita, de 950 MHz (22.3 Tesla).

- Una **sonda**, que se sitúa dentro del imán, en la que se introduce la muestra y que consta de las bobinas responsables de emitir y recibir las radiofrecuencias. El número de bobinas y su disposición determinan el tipo y las aplicaciones de cada sonda.
- Una **consola** en la que se generan los pulsos de radio frecuencias y se controla el resto de la parte electrónica del espectrómetro.
- Un ordenador que sirve de **interfaz** con el espectrómetro y con el que se analiza toda la información obtenida.

En la **FIGURA 3.4** se presenta un equipo de RMN.



FIGURA 3.4 Espectrómetro de RMN de alto campo magnético⁴⁶

3.3.1.3 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE CON EL RMN

La aplicación fundamental de la espectroscopia de RMN es la determinación estructural, ya sea de moléculas orgánicas, organometálicas o biológicas. Para ello es necesaria la realización de diferentes tipos de experimentos de los cuales se obtiene una determinada información.

⁴⁶ La utilización de la resonancia magnética en la detección de petróleo, Bonzani, et-al., 2002.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Para la elucidación estructural de moléculas orgánicas y organometálicas los experimentos más utilizados son los siguientes:

- Espectro monodimensional de H.
- Espectro monodimensional de C.
- Espectros bidimensionales homonucleares.
- Espectros bidimensionales heteronucleares.
- Experimentos con otros núcleos⁴⁷.

En su conjunto, la RMN presenta ventajas importantes sobre otras técnicas de imagen. No utiliza radiaciones ionizantes, permite la obtención de imágenes en todos los planos del espacio y alcanza un gran contraste, mayor que el obtenido con cualquier otra técnica de imagen. Esta última característica permite diferenciar componentes y determinar con precisión su extensión, en la industria petrolera permite estimar la viscosidad del aceite.

Las desventajas de esta técnica derivan fundamentalmente en su elevado costo y de los tiempos de estudio, que son largos. En este sentido, gran parte de los avances más recientes se están produciendo en la obtención de secuencias cada vez más rápidas.

⁴⁷ La utilización de la resonancia magnética en la detección de petróleo en la cuenca del golfo de san Jorge, Bonzani, et-al., 2002.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

3.3.2.1 FUNDAMENTOS DEL NIR

Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR), en esencia, la tecnología NIR involucra luz interactuando con un material, donde una radiación electromagnética ocurre en forma de ondas. La longitud de onda es la distancia entre los dos picos o puntos altos, y se indica con el símbolo λ . La longitud de onda en el espectro NIR se mide normalmente en nanómetros (nm) donde $1\text{ nm} = 10^{-9} [\text{m}]$ ó $1000 [\text{nm}] = .001 [\text{mm}]$.

Esa parte del espectro visible al ojo humano se extiende de alrededor de 400 [nm] a 800 [nm], mientras que el espectro infrarrojo se extiende de aproximadamente 2,500 [nm] a 25,000 [nm]. El infrarrojo cercano es considerado esa parte del espectro situada entre la región visible y la región infrarroja. El rango de longitudes de onda que el NIR cubre, está entre 750 [nm] a 2,600 [nm].

Las moléculas son grupos de átomos, los cuales se han combinado para formar compuestos químicos. Las uniones específicas entre los átomos vibran a una cierta frecuencia, y cada tipo de estas uniones químicas dentro de una muestra absorberán rayos NIR de una longitud de onda específica, mientras todas las demás longitudes de onda son reflejadas.

En la práctica, la muestra a ser analizada es bombardeada con rayos NIR de diferentes longitudes de onda. Por cada longitud de onda, algunos de los rayos serán entonces absorbidos por uniones químicas específicas. Al mismo tiempo, otros rayos serán diseminados y reflejados por otras uniones químicas. Este proceso es comúnmente descrito como reflectancia NIR. En contraste, algunos de los rayos pasarán a través de la muestra, lo cual es denominado transmisión NIR.

Los rayos esparcidos, reflejados y/o transmitidos de cada longitud de onda son concentrados dentro de una célula de medición. Un número de reflejos a diferentes longitudes de onda son medidos, y luego convertidos en resultados analíticos por un microprocesador.

Existe a menudo una mala interpretación del término reflectancia NIR. Los rayos no son simplemente reflejados de la superficie externa, sino que realmente penetran la muestra. Cada vez que se halla que una unión química no absorbe una particular longitud de onda, los rayos son diseminados y reflejados en todas direcciones. Estos haces dispersos pueden entonces ser absorbidos o reflejados por otras uniones químicas, hasta que una porción de los rayos eventualmente salga de la muestra en todas direcciones. La profundidad de penetración del haz dentro de la muestra no está determinada por la posición del detector, sino más bien por la potencia de la fuente de luz.

En la práctica, cuando se realiza un análisis en un instrumento NIR, el operador sólo tiene que colocar la muestra en el recipiente para la misma, y presionar un botón para comenzar el análisis. El análisis completo se imprime normalmente en menos de un minuto⁴⁸.

3.3.2.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO NIR

Este equipo permite realizar análisis NIR rápidos y precisos de líquidos. El sistema ha sido diseñado para optimizar la calidad de la producción, así como para el análisis de rutina en el laboratorio. Permite analizar con rapidez y precisión muchos de los constituyentes de los fluidos.

Características principales de un equipo NIR.

- Análisis por infrarrojo cercano, monocromador de escaneo.
- Rango de longitud de onda de 400 a 500 nm o de 1100 a 2500 nm.
- Medición por transmisión.
- Capacidad para analizar muestras frescas.
- Calibraciones transferibles.
- Detección de valores extremos.
- Funcionamiento rápido y sencillo.

⁴⁸ Metodología analítica basada en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable, Macho, 2002.

- Análisis seguro, resultados fiables.
- Software de uso sencillo.

En la **FIGURA 3.5** se muestra un analizador NIR fiable, rápido y muy preciso.



FIGURA 3.5 Equipo para realizar análisis NIR⁴⁹

3.3.2.3 CALIBRACIÓN DEL NIR

El instrumento NIR no se “calibra” como un balance donde las lecturas son ajustadas meramente hacia arriba o abajo a un valor estándar.

El instrumento debe ser capacitado para reconocer diferentes productos y elementos. Este proceso de “formación” se llama procedimiento de calibración, y en este punto yace el secreto del éxito de esta revolucionaria tecnología.

Para la capacitación, un número de muestras son analizadas por métodos químico-analíticos tradicionales para determinar la composición real de las muestras. Cada una de éstas es colocada luego en el instrumento NIR, y se obtienen los valores de reflectancia de las diferentes longitudes de onda. Con la ayuda de un microcomputador y un poderoso software químico-métrico, la combinación de los resultados analíticos y los valores de reflectancia son transformados a las constantes de calibración. Este software es tan poderoso que

⁴⁹ Metodología analítica basada en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable, Macho, 2002.

debe tenerse gran cuidado ya que no presenta simplemente una solución estadística, sino que realmente suministra una solución científica que puede ser verificada.

Más aún, las calibraciones secundarias a menudo provistas con la compra de los instrumentos NIR, raramente representarían un verdadero reflejo de las muestras de áreas locales, y usualmente necesitan bastante ajuste. Esto puede hacerse agregando un número de muestras cuidadosamente seleccionadas de un producto específico local, a los datos existentes de calibración.

La veracidad de los resultados NIR está determinada normalmente por la comparación de resultados de los análisis químicos tradicionales. Sin embargo, la mayoría de los factores que afectan la exactitud de los resultados NIR afectan también los resultados de los análisis químicos tradicionales. Por lo tanto, un estudio cuidadoso de todos los factores que afectan los resultados analíticos certeros y confiables de las muestras, es esencial para asegurar que se usan valores realistas para calibrar y comparar resultados, y para garantizar que el usuario comprende el valor genuino de los resultados que recibe.

Un problema de magnitud en la preparación de buenas calibraciones y la verificación de la eficacia de las aplicaciones NIR es obtener análisis químicos confiables. Uno de los conceptos erróneos es que los resultados químicos de laboratorios son absolutos y siempre exactos. Los laboratorios a menudo suministran resultados expresados a dos puntos decimales, donde la variación que se da dentro de la muestra y durante la preparación de la misma y los procedimientos analíticos puede ser mucho mayor.

3.3.2.4 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE CON EL NIR

En contraste con los otros tipos de espectroscopia, la técnica NIR es menos útil para la identificación, y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos. Estos compuestos se pueden determinar a menudo con

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

exactitudes y precisiones más semejantes a las de espectroscopia UV/visible que a las de espectroscopia de IR medio.

Algunas aplicaciones incluyen la determinación de agua en una variedad de muestras como glicerol, hidrazina, películas orgánicas, y ácido nítrico fumante. La determinación cuantitativa de fenoles, alcoholes, ácidos orgánicos e hidroperóxidos se basa en el primer sobretono de la vibración de la tensión O-H que absorbe alrededor de 7100 [cm⁻¹] (1.4 [μm]); la determinación de ésteres, cetonas y ácidos carboxílicos se basa en su absorción en la región de 3300 a 3600 [cm⁻¹] (2.8 a 3.0 [μm]). En este caso la absorción corresponde al primer sobretono de la vibración de tensión del carbonilo. En la **FIGURA 3.6** se muestra en esquema de un espectro NIR.

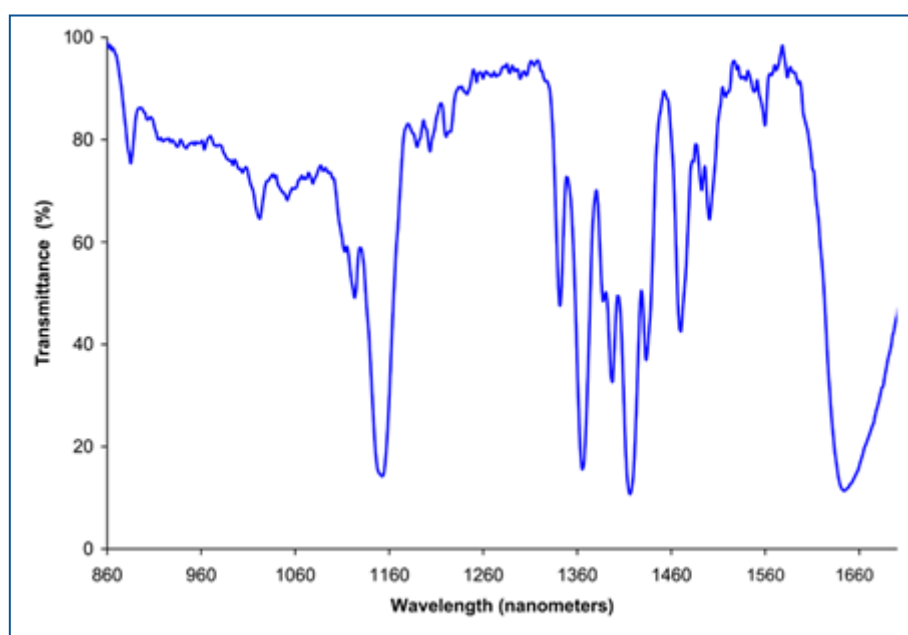


FIGURA 3.6 Esquema espectro infrarrojo cercano (NIR)⁵⁰

Como ventaja se tiene que para garantizar los mejores resultados obtenidos mediante análisis NIR, se han desarrollado una completa gama de características específicas, que incluyen: identificación automática de muestras, ausencia de productos químicos, calibraciones listas para su uso, interfaz de fácil manejo y

⁵⁰ Metodología analítica basada en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable, Macho Aparicio, 2002.

gran capacidad para elaborar informes e integrar resultados NIR en sistemas de procesamiento, estructura a prueba de polvo y humedad para entornos de producción.

Por otra parte las desventajas son: si la muestra contiene agua y debido al calentamiento producido por el rayo de luz infrarrojo, ésta se puede evaporar dando lugar a vapor de agua que causa fuertes interferencias en el espectro.

El llenado de la celda es poco reproducible sobre todo cuando se quiere trabajar en análisis cuantitativo.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

3.3.3.1 FUNDAMENTOS DEL IR

Espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400\text{-}10\text{ [cm}^{-1}\text{]})$ se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000\text{-}400\text{ [cm}^{-1}\text{]})$ puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura de vibración rotacional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000\text{-}4000\text{ [cm}^{-1}\text{]})$ puede ser usado para estudiar las vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado, sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace⁵¹.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede

⁵¹ Infrared and ultra violet spectrophotometric analysis of chromatographic fractions of crude oils and petroleum products, Odebunmi, et-al., 2007.

lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmisión o absorción, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

3.3.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO IR

El equipo consta de 5 partes fundamentales:

- **Área de las fuentes**, las fuentes de radiación utilizadas en el IR son sólidos calentados a incandescencia. El parámetro principal de las fuentes es su temperatura de trabajo: en efecto, ésta define la energía radiante total. Existen varios tipos de emisores de uso común: filamento de Nernst, varilla Global, cintas o espirales de níquel-cromo.

En el área de las fuentes, mediante un sistema de espejos y lentes, se divide la radiación policromática en dos haces de igual intensidad que pasan al área de las muestras.

- **Área de las muestras**, los haces de referencia y de la muestra provenientes de la fuente atraviesan las celdas que contienen al blanco y la muestra. El área de las muestras permite acomodar celdas de diferentes características de acuerdo a la naturaleza del material a examinar.
- **Fotómetro**, el fotómetro no hace más que combinar los dos haces provenientes del área de las muestras en un solo haz, de segmentos procedentes alternativamente del blanco (referencia) y de la muestra.
- **Monocromador**, es un dispositivo óptico que permite, por medio de un mecanismo, seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda ya sean electromagnéticas o no a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda.

Un monocromador puede utilizar cualquiera de los fenómenos de refracción, por ejemplo utilizando un prisma, utilizando una red de difracción; para separar espacialmente los diferentes colores de la luz.

- **Detector**, el detector recibe alternativamente los haces monocromáticos de referencia y de la muestra de frecuencia dada por la posición del elemento dispersivo en el monocromador. Cualquier cambio en la intensidad de la radiación entre los componentes alternos del haz debido a la absorción de la muestra, se detecta como una señal.

Hay dos tipos básicos de detectores IR: los detectores térmicos y los detectores selectivos cuya respuesta depende de la frecuencia de la radiación.

En la **FIGURA 3.7** se presenta un equipo para realizar análisis de espectroscopia infrarroja.



FIGURA 3.7 Equipo para realizar análisis de IR⁵²

3.3.3.3 INFORMACIÓN QUE SE OBTIENE DEL IR

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación y en la industria como una simple y confiable práctica para realizar mediciones, control de calidad y mediciones dinámicas. Los instrumentos son en la actualidad pequeños y pueden transportarse fácilmente, incluso en su uso para ensayos en terreno. Con una tecnología de filtración y manipulación de resultados en agua,

⁵² Standard practice for extraction of solid waste samples for chemical analysis using soxhlet extraction, ASTM, 2004.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

las muestras en solución pueden ser medidas con precisión, el agua produce una absorbancia amplia a lo largo del rango de interés, volviendo al espectro ilegible sin este tratamiento computacional. Algunas máquinas indican automáticamente cuál es la sustancia que está siendo medida a partir de miles de espectros de referencia almacenados.

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Esto es especialmente útil para medir el grado de polimerización en la manufactura de polímeros. Las máquinas modernas de investigación pueden tomar mediciones infrarrojas a lo largo de todo el rango de interés con una frecuencia de hasta 32 veces por segundo. Esto puede realizarse mientras se realizan mediciones simultáneas usando otras técnicas. Esto hace que la observación de reacciones químicas y procesos sea más rápida y precisa.

En la **FIGURA 3.8** se presenta un esquema de un espectro de infrarrojo para una muestra de petróleo

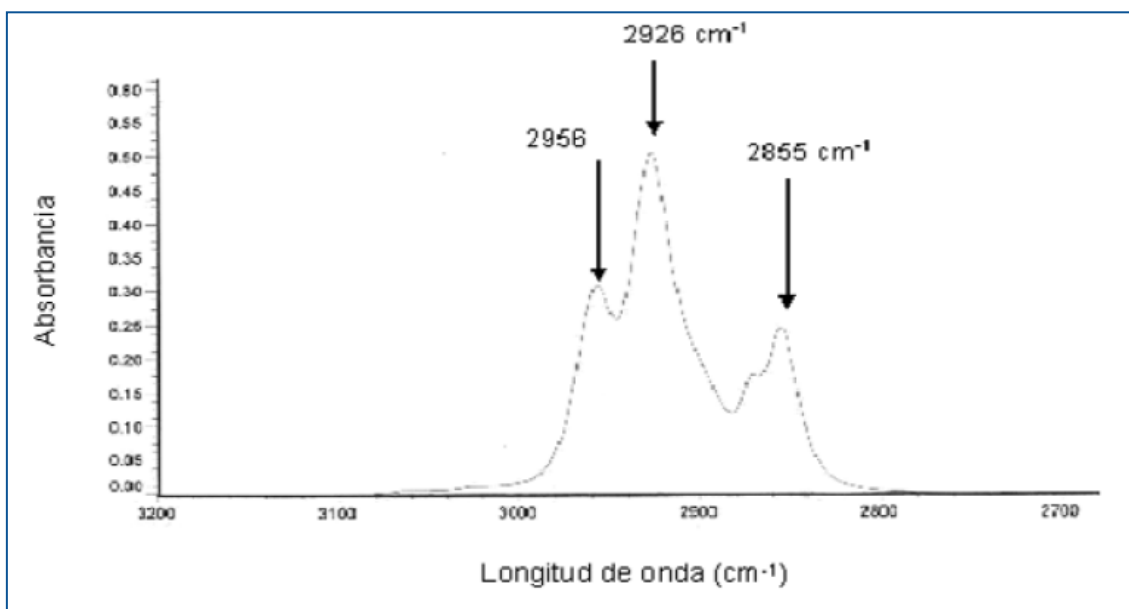


FIGURA 3.8 Típico espectro infrarrojo⁵³

⁵³ Infrared and ultra violet spectrophotometric analysis of chromatographic fractions of crude oils and petroleum products, Odebunmi, et-al., 2007.

El análisis cuantitativo de los hidrocarburos totales del petróleo por espectroscopia de infrarrojo es un método relativamente rápido para determinar la cantidad aproximada presente en el suelo. La principal ventaja de la espectroscopia IR para medir cuantitativamente hidrocarburos totales del petróleo es que es un método simple, rápido y barato. Este método presenta en ciertas ocasiones limitada exactitud y precisión, especialmente para muestras heterogéneas, ya que no da información referente a qué tipo de hidrocarburos hay en la muestra, ni a la presencia o ausencia de moléculas tóxicas.

3.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

3.3.4.1 FUNDAMENTOS DEL DSC

La Calorimetría diferencial de barrido del inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC es una técnica termoanalítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debería tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico.

Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones⁵⁴.

3.3.4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DSC

El equipo DSC combina las ventajas de la tecnología moderna, una alta sensibilidad, y un equipo resistente y fácil de utilizar. Mediante el empleo de nitrógeno líquido, la gama de temperatura se extiende desde -170°C a 600°C. Las funciones principales son el sensor DSC de reciente desarrollo y un nuevo horno de plata con un elemento de calentamiento de larga duración.

El sensor de flujo caliente combina una alta estabilidad, resolución mejorada y un tiempo de respuesta rápido. Los procesos de soldadura guiados por láser para el

⁵⁴ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

disco del sensor y los cables del termopar producen una alta sensibilidad y resistencia, ha sido diseñado para la determinación exacta del calor específico de materiales de altas prestaciones a altas temperaturas.

Se puede configurar con cinco tipos distintos de hornos, que son fácilmente intercambiables por el usuario, para trabajar en un amplio rango de temperaturas, desde -150°C a 2400°C .

Se puede acoplar sin problemas a un espectrómetro de masas. En la **FIGURA 3.9** se presenta un equipo para realizar análisis de DSC.



FIGURA 3.9 Equipo para realizar análisis DSC⁵⁵

3.3.4.3 INFORMACIÓN OBTENIDA DEL DSC

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico contra temperatura o contra tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones.

⁵⁵ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La calorimetría de barrido diferencial puede ser utilizada para medir varias propiedades características de una muestra. Usando esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización así como temperaturas de transiciones vítreas (T_g). La DSC puede también ser utilizada para el estudio de cristales líquidos. En tanto pueden ser definidos como transiciones entre sólidos y líquidos, también pueden ser considerados como un tercer estado, que exhibe propiedades de ambas fases. Éste líquido anisótropo es conocido como un líquido cristalino o un estado mesomorfo. Utilizando la DSC, es posible caracterizar los pequeños cambios energéticos que acompañan a las transiciones desde un sólido a un cristal líquido y desde un cristal líquido a un líquido isotrópico. En la **FIGURA 3.10** se presenta un esquema de DSC.

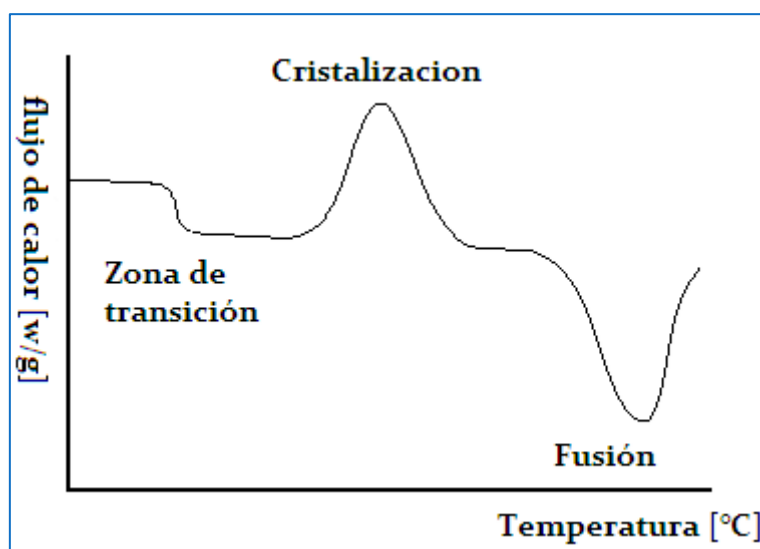


FIGURA 3.10 Esquema de curva DSC⁵⁶

Es importante destacar que a temperaturas $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ las muestras se suelen contener en porta muestras de hoja de aluminio, en ellas se puede encerrar y sellar muestras líquidas y volátiles. Por el contrario a partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ se utiliza porta muestras de oro lo cual hace que el costo para realizar este análisis se incremente, una gran desventaja de este método es que las condiciones de la muestra que se va analizar debe ser controladas a todo momento.

⁵⁶ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

3.3.5 DISPERSIÓN DE RAYOS X

3.3.5.1 FUNDAMENTOS DEL XRD

Las técnicas de dispersión de rayos X, son una familia de técnicas analíticas no destructivas que revelan información sobre la estructura cristalográfica, composición química, propiedades físicas de materiales y láminas delgadas. Estas técnicas se basan en la observación de la intensidad de la dispersión de un haz de rayos X al golpear una muestra en función del ángulo incidente, la polarización, y longitud de onda o energía.

Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación, siendo este el caso que ocurre cuando una radiación de rayos x (usualmente radiación $\text{Cu}\alpha$) incide en una muestra cristalina. Puesto que existe un ordenamiento y una distribución atómica, el haz difractara en direcciones precisas que son función de la composición de la muestra que se estudia.

Su aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina, aunque adicionalmente es posible determinar parámetros tales como el tamaño de grano, estructura cristalina y parámetro reticular, entre otros parámetros. En la **FIGURA 3.11** se muestra una foto de un equipo de XRD.

3.3.5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO XRD

Este equipo permite el estudio de diferentes muestras, así como de agregados orientados para el estudio de arcillas. Se dispone de distintos tipos de portamuestras.

Este equipo permite el análisis de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras de forma cualitativa y cuantitativa, así como la realización de estudios estructurales.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Dotado con cámaras de tratamientos, permite realizar medidas de difracción de numerosos sistemas policristalinos bajo condiciones experimentales controladas. Las variables que pueden controlarse durante la obtención de las medidas son la temperatura, entre -190 °C y 900 °C, la presión, desde 10⁻⁵ hasta 10 bares, y la composición química de la atmósfera, pudiéndose emplear un elevado número de componentes inertes o reactivos.

El Equipo consta de un goniómetro vertical, con fuente de radiación X de cobre, el cual puede adoptar diferentes configuraciones mediante la instalación de los componentes fundamentales, los cuales son: detector de centelleo puntual, detector sensible a la posición VANTEC, cámara de tratamiento HTK 450 de Anton Para, cámara de tratamiento XRK 900 de Anton Para, sistema de vacío compuesto por una bomba Turbomolecular, sistema de alimentación de gases a las cámaras de tratamiento.

El conjunto de dispositivos disponibles permite el seguimiento en tiempo real de numerosas reacciones.



FIGURA 3.11 Sistema XRD⁵⁷

3.3.5.3 TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la difracción de rayos X se obtiene la estructura atómica de los materiales y se basa en la dispersión elástica de los rayos X, de las nubes de electrones de los

⁵⁷ Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados en la industria petrolera, Carrillo, et-al, 2010.

átomos individuales en el sistema. La descripción más completa de la dispersión de los cristales está dada por la teoría dinámica de la difracción.

- Difracción de rayos X de monocristales es una técnica utilizada para resolver la estructura completa de los materiales cristalinos, que van desde los sólidos inorgánicos con macromoléculas complejas, como las proteínas.
- Difracción de polvo (DRX) es una técnica utilizada para caracterizar la estructura cristalográfica, tamaño de cristal (tamaño de grano), y la orientación preferente en las muestras de sólidos policristalinos o en polvo. Difracción de polvo se utiliza comúnmente para identificar sustancias desconocidas, mediante la comparación de datos de difracción de una base de datos gestionada por el Centro Internacional de difracción de datos. También puede ser utilizado para caracterizar las mezclas heterogéneas para determinar la abundancia relativa de compuestos cristalinos y, cuando se combina con técnicas de refinamiento red, tales como el refinamiento Rietveld, puede proporcionar información estructural de materiales desconocidos. Difracción de polvo es también un método común para determinar las tensiones en los materiales cristalinos.
- Difracción de película delgada se puede utilizar para caracterizar la estructura cristalográfica y la orientación preferente del sustrato anclado en películas delgadas.
- Difracción de alta resolución de rayos X se utiliza para caracterizar espesor, la estructura cristalográfica, y la tensión en películas delgadas epitaxiales. Se emplea la óptica de haz paralelo.
- Polo de rayos X permite un análisis de la figura para analizar y determinar la distribución y orientaciones cristalinas dentro de una muestra cristalina de una película fina.

- Análisis de la curva de rayos X se utiliza para cuantificar el tamaño de grano y la proliferación de mosaico en materiales cristalinos⁵⁸.

3.3.5.4 INFORMACIÓN OBTENIDA DEL XRD

Además de las aplicaciones de los rayos X para la investigación en física, química, mineralogía, metalurgia y biología, los rayos X también se emplean en la industria como herramienta de investigación y para realizar numerosos procesos de prueba.

Son muy útiles para examinar objetos, por ejemplo piezas metálicas, sin destruirlos. Las imágenes de rayos X en placas fotográficas muestran la existencia de fallos, pero la desventaja de este sistema es que el equipo de rayos X de alta potencia que se necesita es voluminoso y caro. Por ello, en algunos casos se emplean radioisótopos que emiten rayos gamma de alta penetración en vez de equipos de rayos X. Estas fuentes de isótopos pueden albergarse en contenedores relativamente ligeros, compactos y blindados.

Muchos productos industriales se inspeccionan de forma rutinaria mediante rayos X, para que las unidades defectuosas puedan eliminarse en el lugar de producción.

Así como los rayos X nos ayudan a facilitar sobre algo también nos puede afectar. Estos tres tipos de rayos (X, infrarrojos y láser), son muy utilizados en la actualidad, ya que nos permiten realizar muchos trabajos y muchas investigaciones.

El método de difracción por rayos X, permite encontrar un conjunto de todos los máximos de difracción que constituye una huella de identificación de cada material, logrando una identificación completa de los distintos materiales analizados.

⁵⁸ Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados en la industria petrolera, Carrillo, et-al, 2010.

3.3.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

3.3.6.1 FUNDAMENTOS DE LA EM

La espectrometría de masas es una técnica experimental que permite la medición de iones derivados de moléculas. El espectrómetro de masas es un instrumento que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto.

El espectrómetro de masas mide razones carga/masa de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto.

En términos generales, moléculas diversas tienen masas diversas, hecho utilizado por un espectrómetro de masas para determinar qué moléculas están presentes en una muestra. Por ejemplo, se vaporiza sal de mesa (NaCl) y se analizan los iones en la primera parte del espectrómetro de masa. Esto produce iones del sodio e iones del cloro que tienen pesos moleculares específicos. Estos iones también tienen una carga, que significa que debido a ella tendrán movimiento bajo influencia de un determinado campo eléctrico.

Estos iones se envían a un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se aplica un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo carga idéntica) y se los desvía sobre un detector. Naturalmente, los iones más ligeros se desviarán más que los iones pesados porque la fuerza aplicada a cada ion es igual pero los iones ligeros tienen menos masa. El detector mide exactamente cuán lejos se ha desviado cada ion y, a partir de ese dato se calcula el "cociente masa por unidad de carga". Con esta información es posible

determinar con un alto nivel de certeza cuál es la composición química de la muestra original.

Hay muchos tipos de espectrómetros de masas que no solamente analizan los iones, sino que también producen diversos tipos de iones. Sin embargo, todos utilizan campos eléctricos y magnéticos para cambiar la trayectoria iónica de determinada manera⁵⁹.

3.3.6.2 COMPONENTES DEL ESPECTRÓMETRO DE MASA

Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales: la fuente de ionización, el analizador de masa y el detector.

- **Fuente de ionización**, la fuente de iones es el elemento del espectrómetro que ioniza el material a ser analizado. Luego los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total.

Las técnicas para la ionización han sido dominantes para determinar qué tipos de muestras se pueden analizar por espectrometría de masa. La ionización del electrón y la ionización molecular se utilizan para los gases y los vapores.

Dos técnicas, usadas a menudo con líquidos y muestras biológicas sólidas, incluyen la ionización por electrospray y el láser Matriz-Asistido Desorción/Ionización (MALDI).

- **Analizador de masa**, el analizador de masa es la pieza más flexible del espectrómetro de masa. Utiliza un campo eléctrico o magnético para afectar la trayectoria o la velocidad de las partículas cargadas de una cierta manera.

⁵⁹ Espectrometría de masas, Duarte, 2011.

- **Detector**, el elemento final del espectrómetro total es el detector. El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. En un instrumento de exploración la señal es producida en el detector durante la trayectoria de la misma y producirá un espectro de masa. En la **FIGURA 3.12** se muestra un equipo de espectrometría de masas.



FIGURA 3.12 Equipo de espectrometría de masas⁶⁰

3.3.6.3 INFORMACIÓN OBTENIDA DE LA EM

La intensidad relativa de los distintos picos, permite deducir la proporción en que cada componente se encuentra en la muestra.

El pico del espectrograma que aparece con valor más elevado de m/e corresponde a la molécula ionizada sin fragmentar y recibe el nombre de masa patrón. Esta masa patrón nos permite determinar con rapidez y precisión la masa molecular, siempre que se opere con una tensión de ionización no excesivamente elevada, la cual produciría la fragmentación total de la molécula.

⁶⁰ Espectrometría de masas, Duarte, 2011.

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

El pico mayor del espectrograma de masa se llama pico base. Normalmente la altura de este pico se toma como valor cien. Las intensidades de los demás picos se expresan en porcentajes de la intensidad del pico base.

Las aplicaciones son tan numerosas y abarcan tantos campos que resulta complicado citarlas todas, a continuación veremos las más características:

- Determinación del peso molecular de todas las sustancias que pueden volatilizarse.
- Determinación de la fórmula molecular. Si el instrumento es de gran resolución bastará la determinación precisa de su masa molecular para poder atribuirle una fórmula empírica.
- Identificación de compuestos por su fragmentación patrón: la fragmentación de la mayor parte de las moléculas produce un gran número de picos que permiten la identificación de numerosos compuestos y el reconocimiento de ciertos grupos funcionales de ellos.
- Caracterización y análisis de polímeros: el polímero se piroliza en condiciones controladas y los productos volátiles se hacen pasar a un espectrómetro para su análisis.
- Determinación cuantitativa de especies moleculares o tipos de especies moleculares en muestras orgánicas, biológicas y ocasionalmente inorgánicas.
- Determinación de la concentración de elementos en muestras inorgánicas y, en menor medida, de muestras orgánicas y biológicas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan algunos resultados, experimentales obtenidos al aplicar diversas técnicas no convencionales a muestras de aceite. Estos resultados son tomados de estudios reportados en la literatura.

La incorporación de los crudos pesados al mercado exige otro gran paso tecnológico: su mejoramiento o conversión en crudo más liviano. La refinación directa de crudos pesados presenta muchas dificultades operativas, que en conjunto hacen imposible enviarlos directamente a las refinerías convencionales. En el mercado internacional los crudos ligeros son los más cotizados porque de éstos se obtienen productos de alto valor como son los combustibles (gasolina y diesel). Bajo este paradigma los crudos pesados y extra-pesados tienden a ser de menor precio.

Por su viscosidad alta, contenidos elevados de azufre, metales y asfaltenos, y bajo rendimiento de destilados, los crudos pesados son difíciles de refinar. Este tipo de hidrocarburos es el de mayor abundancia en México.

El conocimiento de las propiedades de los fluidos pesados es fundamental para decidir los métodos de extracción, producción y procesamiento de un campo. Las pruebas de laboratorio brindan información acerca de los atributos termodinámicos y físicos de las reservas de crudo pesado. Sin embargo, el equipo de laboratorio debe ser capaz de recrear condiciones de presión, volumen y temperatura representativas del subsuelo durante la recuperación.

El crudo mejorado, no cabe duda que es un producto refinado, desde que se inició la producción de crudo mejorado se le clasifico como producción de crudo sintético el cual, por definición, es el que se produce con base en bitumen natural⁶¹.

El mejoramiento en la calidad de los crudos que se obtiene mediante la aplicación de estas tecnologías es significativo, ya que además del mayor rendimiento de destilados, los crudos mejorados presentan bajos contenidos de azufre, metales,

⁶¹ La valorización del crudo extrapesado, Mommer, 2004.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

asfalteno, baja corrosividad y baja tendencia a la formación de depósitos de sólidos orgánicos. Estas características facilitan el manejo, refinación y rendimiento de estos crudos y se reflejan en un mayor valor en el mercado. En la **TABLA 4.1** se presentan algunos resultados de crudos mejorados.

TABLA 4.1 Propiedades de crudos mejorados⁶²

Propiedad	Crudo de 10°API	Crudo mejorado	Crudo de 16°API	Crudo mejorado
Gravedad API	9.89	22.6	15.93	25.2
Azufre, %peso	5.72	1.10	4.60	1.10
Metales (Ni+V), ppm	588	99	430	97
Asfaltenos, %peso	20.9	8.3	15.7	4.7
Viscosidad a 25°C, cst	165,860	89	3,173	50

Es por esto que el estudio del petróleo cada vez es más especializado debido a la mayor abundancia de crudos pesados, de manera convencional se utilizan métodos de caracterización como los siguientes: análisis SARA, WAT, WDT, CG; al evolucionar la industria petrolera los métodos de caracterización han cambiado, ello el surgimiento de los métodos de caracterización no convencionales, entre ellos los siguientes: NMR, NIR, IR, DSC, XRD, EM.

Los métodos pueden dar cualitativamente datos para un mismo parámetro (viscosidad, densidad, etc.) pero estos difieren en la resolución con la que están calibrados para trabajar, dando así un mayor rango, para poder tomar medidas preventivas en el mayor problema que se genera en los crudos pesados (la depositación de sólidos orgánicos)⁶³.

A continuación se presentan un análisis por medio de cromatografía de gases, en donde se muestra la depositación de parafina en diferentes ambientes de depósito, lo cual es un parámetro a considerar principalmente por el efecto de la temperatura. En la **FIGURA 4.1** se muestra la depositación de parafinas en un ambiente lacustre, en la imagen se hace un acercamiento a la fracción más pesada de la muestra que fue analizada.

⁶² SENER, 2010.

⁶³ Nueva tecnología para la refinación de crudos pesados y extra pesados, SENER, 2010.

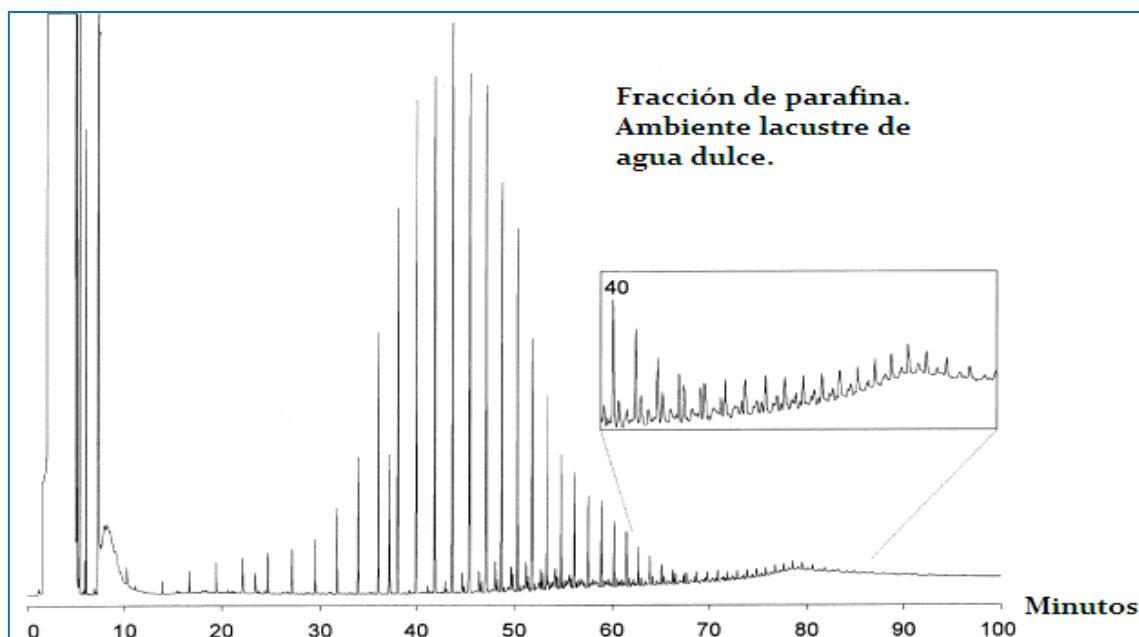


FIGURA 4.1 Depositación de parafinas en un ambiente lacustre de agua dulce⁶⁴

En la **FIGURA 4.1.1** se presenta el resultado obtenido, utilizando la técnica de cromatografía de gases, aplicado a una muestra de aceite obtenida de un ambiente de depósito marino.

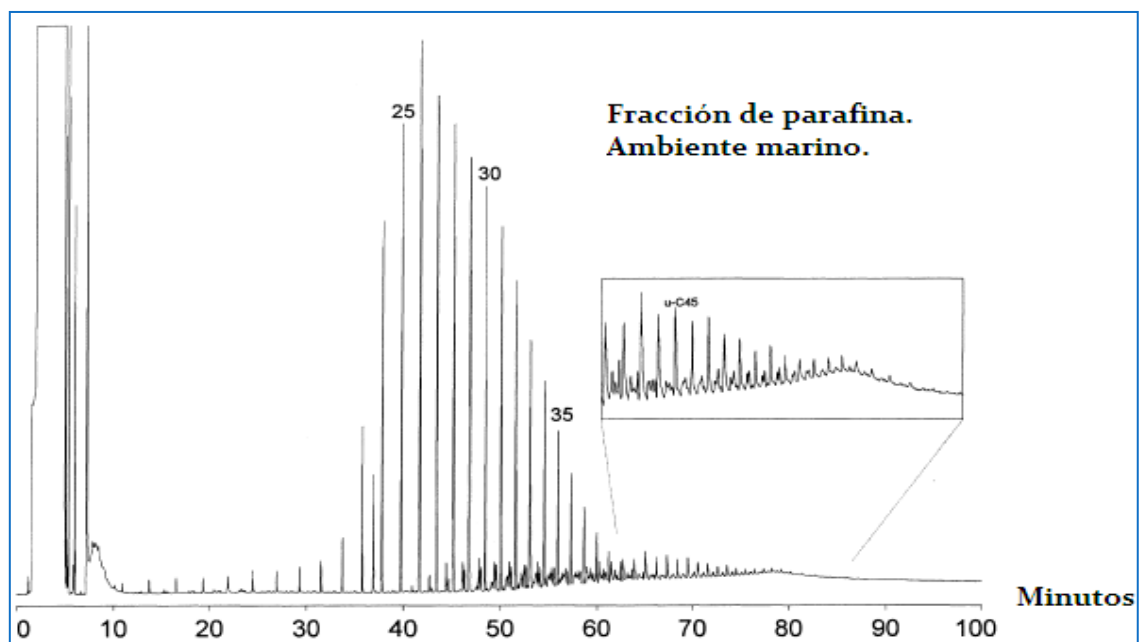


FIGURA 4.1.1 Depositación de parafinas en un ambiente marino⁶⁵

⁶⁴ Waxes and asphaltenes in crude oils, Thanh, et-al., 1998.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se ha mencionado los análisis para detectar las parafinas se pueden hacer para distintas muestras de hidrocarburos, los cuales tienen diferentes propiedades físico-químicas por lo que en una gráfica de acumulación contra tiempo nos facilita observar e interpretar los resultados de manera práctica y sencilla⁶⁶. En la **FIGURA 4.1.2** se esquematiza la acumulación de parafinas gráficamente, en la cual se analizan 3 muestras de hidrocarburo diferentes en el mismo rango de tiempo.

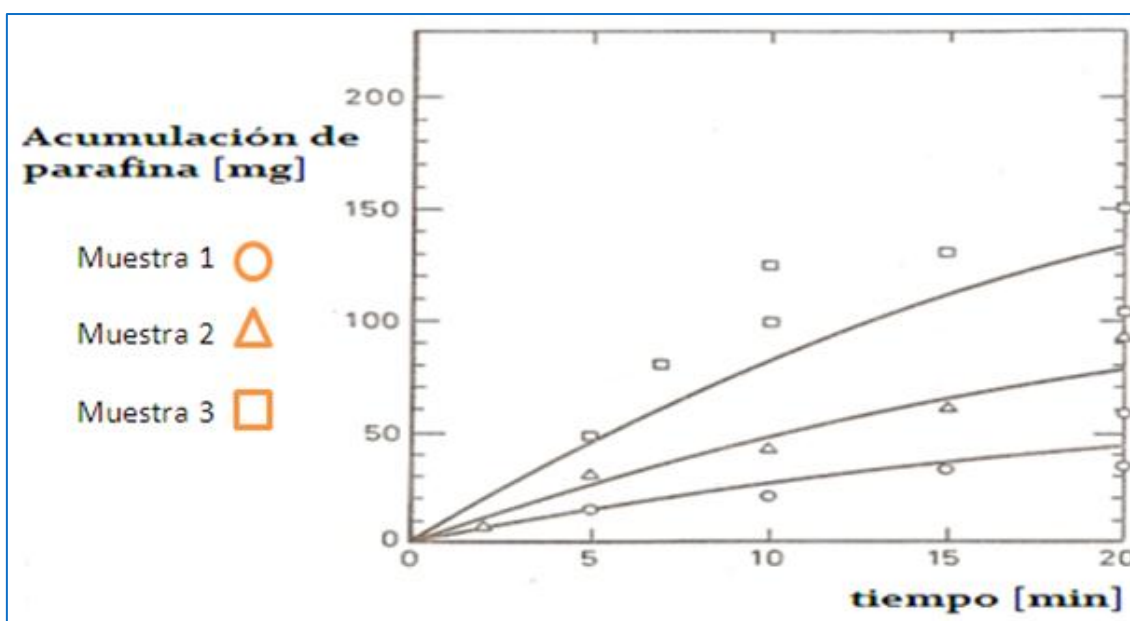


FIGURA 4.1.2 Acumulación de parafina contra tiempo⁶⁷

4.2 RESULTADOS DE LOS MÉTODOS CONVENCIONALES

Los resultados obtenidos por este tipo de métodos tienen por objetivo dar una caracterización del tipo de hidrocarburo que se esté analizando, es decir la composición que tiene el crudo considerando los cambios de fases que sufre el hidrocarburo a lo largo de su tratamiento.

Esto es ampliamente estudiado y se representa en su mayoría con lo que son los diagramas de fases basados en análisis PVT y otros métodos convencionales como se vio al principio del tema 3.

⁶⁵ Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al., 1987.

⁶⁶ Waxes and asphaltenes in crude oils, Thanh, et-al., 1998.

⁶⁷ Deposition of paraffin wax from flowing systems, Bott, et-al., 1987.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En general los métodos convencionales se basan en los siguientes aspectos, los cuales se mencionaran en la TABLA 4.2:

TABLA 4.2 Métodos no convencionales⁶⁸

MÉTODOS CONVENCIONALES	PARÁMETRO PRINCIPAL
CG	Separar y analizar compuestos vaporizados
SARA	Diferencia de solubilidad y polaridad
WAT	Temperatura
WAD	Temperatura

Es importante no olvidar que cada método tiene un fin en común el cual es caracterizar al fluido pero esto se logra, considerando varios parámetros; por ejemplo un análisis SARA es excelente para la detección de asfaltenos obteniendo muy buenos resultados, más sin embargo lo que se usa es WAT o WAD la caracterización será por la parafina que presente el hidrocarburo.

Es importante el estudio y conocimiento de los métodos convencionales, esto nos ayuda en la industria pues podemos considerarlo como un método preventivo en la deposición de sólidos orgánicos, evitando así llegar al uso de métodos correctivos los cuales generan un problema grande en la industria conocido actualmente como producción diferida.

Es importante resaltar que este tipo de métodos arrojan excelentes resultados con el problema de los sólidos orgánicos, pero no hay que olvidar que cada fluido presenta características diferentes inclusive si los fluidos son obtenidos de la misma zona (“yacimientos vecinos”), es por eso que estos métodos tienen una mayor utilización.

4.3 MÉTODOS NO CONVENCIONALES APLICADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Los métodos no convencionales conforme la industria se vea necesitada serán mucho más aceptados ya que permiten caracterizar al hidrocarburo de manera

⁶⁸ Parafinas en plantas de tratamiento de gas, Lijo, et-al., 2008.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

estructural en base a la cuestión molecular, logrando así prevenir la depositación de sólidos orgánicos y en su defecto poder corregir este problema, con el uso o desarrollo de diferentes inhibidores y reductores de viscosidad entre otras propiedades.

Debido al cambio en las características de los hidrocarburos (crudos pesados y extrapesados) hace que la caracterización de los fluidos sea mucho más importante, por ello la necesidad de desarrollar estos métodos no convencionales para poder hacer una caracterización más adecuada.

La FIGURA 4.2 presenta el resultado de la aplicación del espectro de fluorescencia a distintas muestras de hidrocarburos, las cuales presentan distinta gravedad API, el espectro de fluorescencia es un buen complemento para los métodos no convencionales.

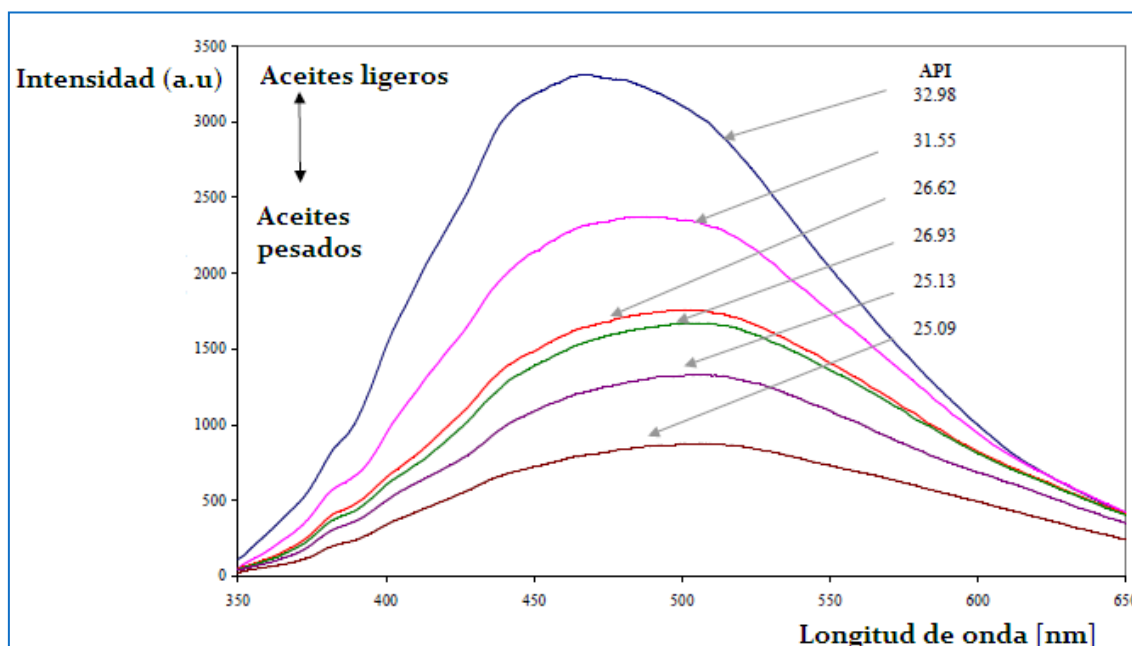


FIGURA 4.2 Espectros de emisión de fluorescencia de las muestras de petróleo crudo con diferentes valores de la API⁶⁹

⁶⁹ Application of fluorescence spectroscopy for spectral discrimination of crude oil samples, Araujo, et-al, 2008.

4.3.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La detección de hidrocarburos a través de perfiles convencionales, ha presentado históricamente, ciertas dificultades, dada la gran variabilidad en las propiedades de los fluidos y litologías presentes a lo largo de la columna de interés.

En sus principios, la incorporación de la resonancia magnética nuclear se destacó principalmente en la medición de parámetros petrofísicos del yacimiento para predecir la capacidad de producción entre ellos se encuentran: porosidad, permeabilidad, fluidos móviles e irreductibles.

La tecnología RMN es sensible principalmente a los fluidos contenidos en el espacio poroso, pero no a los materiales de la matriz ni a la arcilla seca, lo que significa que se independiza, parcialmente, de la mineralogía.

El petróleo presenta características RMN variables y muy dependientes de su viscosidad y su temperatura. Los petróleos livianos son altamente difusivos y tienen tiempos de relajación longitudinal y tiempos de relajación transversal, ambos tiempos son largos.

Los tiempos de relajación longitudinal son los que mide el tiempo que tarda en crecer la polarización de los spines.

Los tiempos de relajación transversal o decaimiento es el que mide la velocidad de decrecimiento de la magnetización transversal.

A medida que la viscosidad aumenta y la mezcla de hidrocarburos se vuelve más compleja la difusión disminuye, al igual los tiempos de relajación longitudinal y tiempos de relajación transversal disminuyen.

Las moléculas que componen los aceites livianos o pesados son mayores que las del agua, y tienen típicamente un orden de magnitud de diferencia en el coeficiente de difusión molecular comparado con el del agua.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la **FIGURA 4.3**, si el aceite es muy liviano y de baja viscosidad el contraste en el coeficiente de difusión molecular entre el agua y el aceite se va haciendo menor, lo que limita la aplicación del método típicamente a aceites por encima de 1 cp.

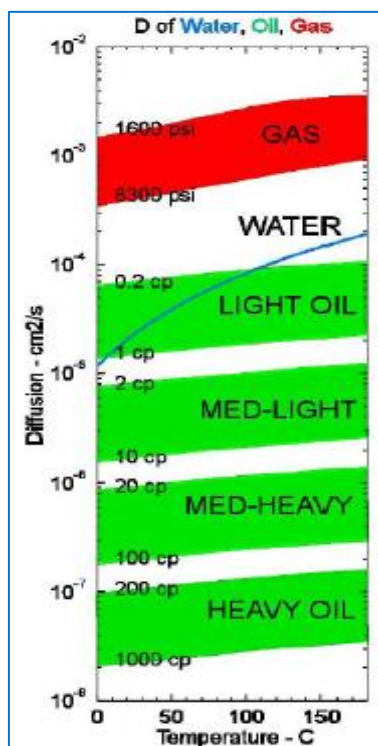


FIGURA 4.3 Resultado del análisis RMN⁷⁰

⁷⁰ Caracterización avanzada de fluidos con RMN, Salmoran, 2005.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO

Desde el punto de vista de la industria existe gran interés en el desarrollo de metodologías analíticas que proporcionen gran cantidad de información, que sea de calidad y que esté disponible en el menor tiempo posible. Esta idea en la industria petrolera es de suma importancia debido a que el monitoreo es habitual y el control de los procesos se hace en base a la información con la que se cuenta.

En general se tienen métodos de análisis ya establecidos con ciertas características las cuales pueden ser poco eficaces, como lo es un elevado tiempo de análisis, la preparación previa a la obtención de datos y posteriormente la manipulación de los datos para obtener un resultado. En la **FIGURA 4.4** se muestra la técnica de infrarrojo, se observa una serie de vibraciones las cuales hacen referencia al componente que se encuentra dentro de una mezcla (hidrocarburos) en este caso se trata de nafta.

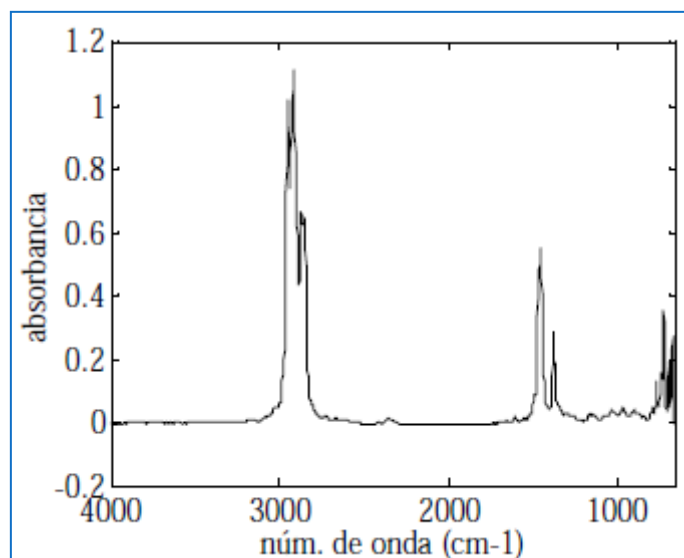


FIGURA 4.4 Espectro infrarrojo para una muestra de nafta⁷¹

La espectroscopia de infrarrojo, tanto en la zona de infrarrojo cercana como la zona de infrarrojo medio, resulta ser una técnica atractiva en la industria porque proporciona información química muy versátil, acerca de los compuestos

⁷¹ Application of fluorescence spectroscopy for spectral discrimination of crude oil samples, Araujo, et-al, 2008.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

químicos, lo cual permite la determinación simultánea de distintas propiedades al registrar la muestra, la rapidez con la que se obtiene el espectro facilita la toma de decisiones.

Con esta técnica se puede determinar el contenido total de parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos, así como del contenido desglosado por número de átomos de carbonos de cada una de estas familias de hidrocarburos. En la **FIGURA 4.5** se representa un análisis NIR, en general las vibraciones se derivan del contenido de carbonos e hidrógenos, el petróleo suele reflejarse en el espectro infrarrojo en el rango de 4000 a 640 cm^{-1} (numero de onda).

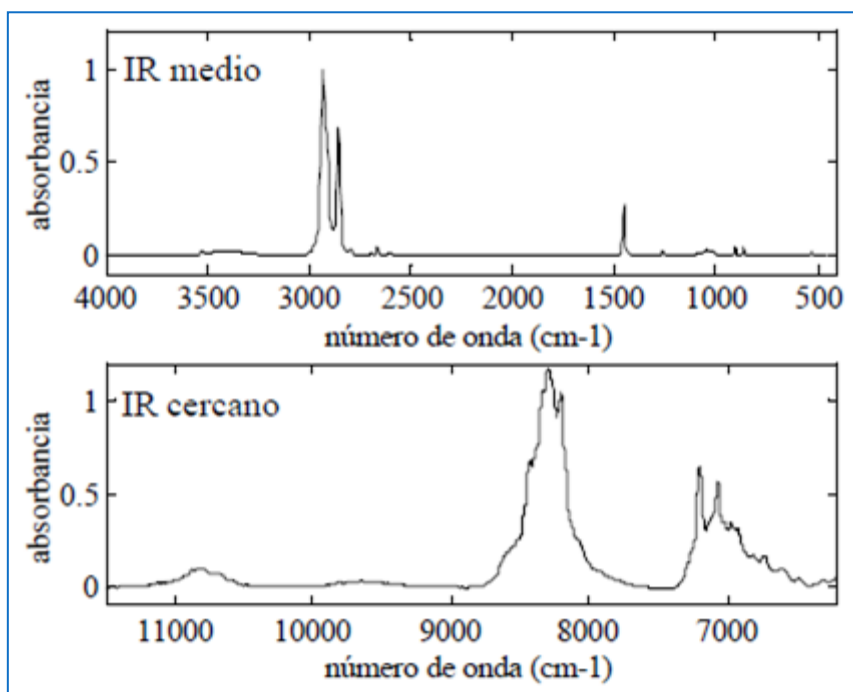


FIGURA 4.5 Representación de un análisis NIR⁷²

⁷² Relationship between the hardness of an oil-wax gel the surface structure of the wax crystals, Imai, et-al., 2001.

4.3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El análisis cuantitativo de los hidrocarburos de petróleo por espectroscopia de infrarrojo es un método relativamente rápido para la determinación de la cantidad presente en el suelo, la principal ventaja del IR para medir cuantitativamente la cantidad de hidrocarburos es que es un método simple, rápido y económico.

Las desventajas es que este método presenta en ciertas ocasiones limitaciones en exactitud y precisión, especialmente para muestras heterogéneas, ya que no da información referente a qué tipo de hidrocarburos hay en la muestra, ni a la presencia o ausencia de moléculas tóxicas.

El método presenta interferencias en los enlaces C-H provenientes de fuentes que no sean petróleo, entre ellos se encuentran lípidos y ácidos grasos de la materia orgánica del suelo, los cuales pueden afectar y dar valores mayores a los reales del contenido de hidrocarburos. En la **FIGURA 4.6** se presenta un análisis de infrarrojo.

Para la cuantificación hecha en las mediciones de absorbancia; la cuantificación de hidrocarburos debe hacerse alrededor de la longitud de onda de $2950\text{ [cm}^{-1}\text{]}$. La huella característica de los hidrocarburos en infrarrojo es una huella digital de 3 picos en 2956, 2926 y $2855\text{ [cm}^{-1}\text{]}$, estos picos se presentan cuando la muestra de hidrocarburos absorbe energía.

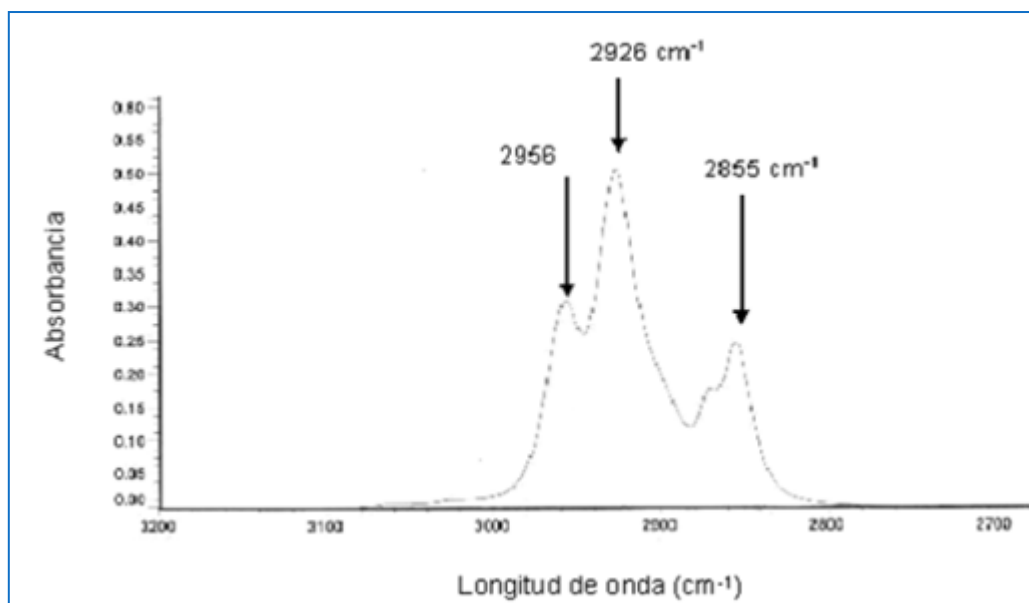


FIGURA 4.6 Espectro de infrarrojo para una muestra de petróleo⁷³

⁷³ Standard practice for extraction of solid waste samples for chemical analysis, ASTM, 2004.

4.3.4 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El petróleo continúa siendo hoy en día una de las principales fuentes de energía, con aproximadamente un 40% de la demanda energética mundial y adicionalmente se utiliza como materia prima para la síntesis de productos químicos, bien sean orgánicos o inorgánicos.

El Craqueo o Cracking, es un proceso químico por medio del cual un compuesto químico, normalmente orgánico, se descompone o fracciona en compuestos más simples. Este proceso es usado en la industria petrolera para reducir el peso molecular de hidrocarburos, mediante la ruptura de enlaces moleculares. En la **FIGURA 4.7** se muestra un análisis DSC, el cual muestra claramente como es el comportamiento de la formación de la parafina, empezando por una zona de transición donde se encuentra el hidrocarburo al cambiar la temperatura se presenta la cristalización de la parafina y mostrando que con un cambio de temperatura se puede derretir la parafina antes formada.

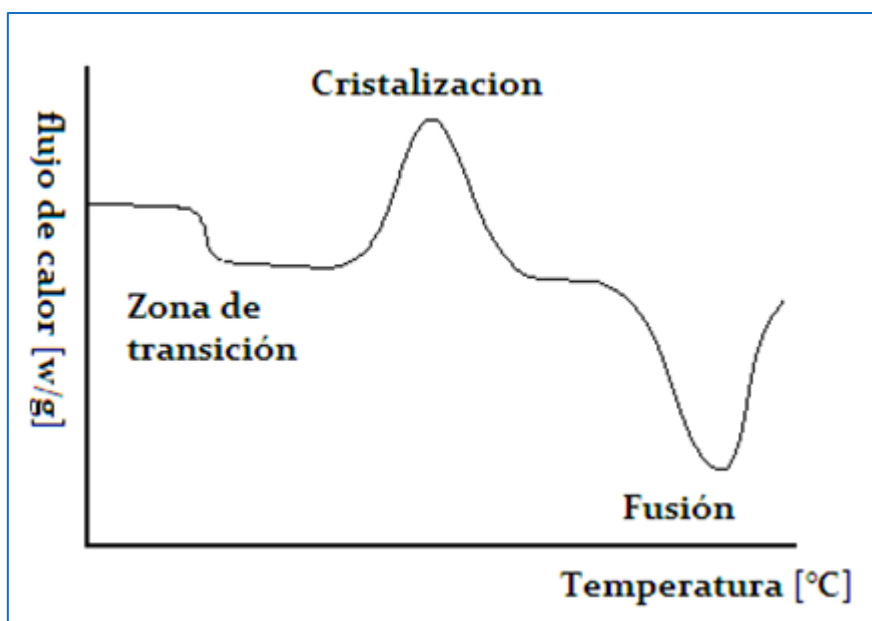


FIGURA 4.7 Espectro de un análisis DSC⁷⁴

⁷⁴ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

El catalizador del proceso de craqueo catalítico del petróleo, es un desecho industrial compuesto principalmente de sílice y alúmina, que puede ser usado en la manufactura de materiales resistentes al fuego, o puede ser adicionado a las arcillas para producir tejas cerámicas, ladrillos refractarios y ladrillos aislantes.

Producir cemento Pórtland es un proceso costoso, porque involucra un gran requerimiento energético y presenta altos aspectos de riesgo medioambiental, debido a la producción de gases. Al poder sustituir cemento por materiales residuales en las mezclas de concreto, se estaría ayudando a la preservación de los recursos naturales y se disminuiría el impacto ambiental. Teniendo en cuenta lo anterior, se ha hecho indispensable reemplazar en una alta proporción el uso del cemento por otros materiales cementantes tales como el humo de sílice, las cenizas volantes y las escorias granuladas de alto horno.

Las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la técnica de Termogravimetría (TG), se aplican con el fin de estudiar el consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por parte del craqueo catalítico del petróleo. En la FIGURA 4.7.1 se presenta un ejemplo de DSC en la cual se compara el flujo de calor contra la temperatura al ocurrir un cambio de temperatura se presenta la cristalización.

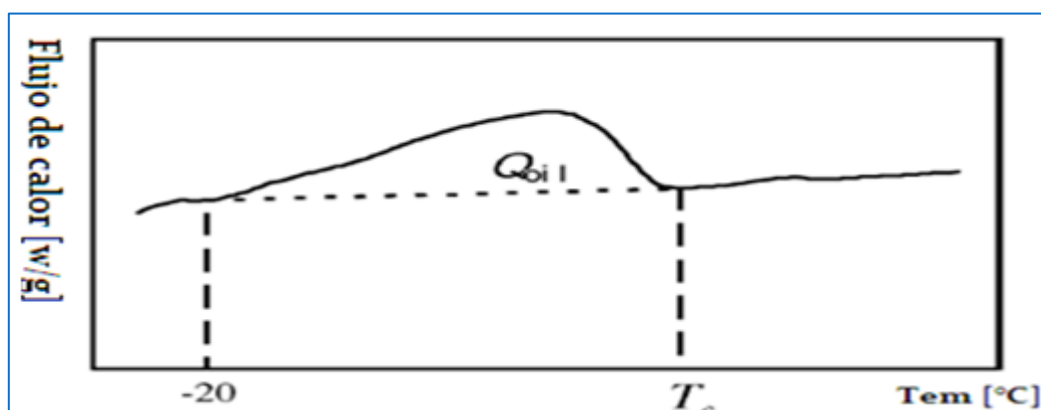


FIGURA 4.7.1 Curva DSC para una muestra de petróleo crudo⁷⁵

⁷⁵ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Dentro de un solo método existen diferentes parámetros que se pueden observar con el objetivo de hacer la caracterización mucho más precisa, para esto en la **FIGURA 4.7.2** se observa cómo se puede obtener el porcentaje de parafina a partir del efecto térmico del hidrocarburo.

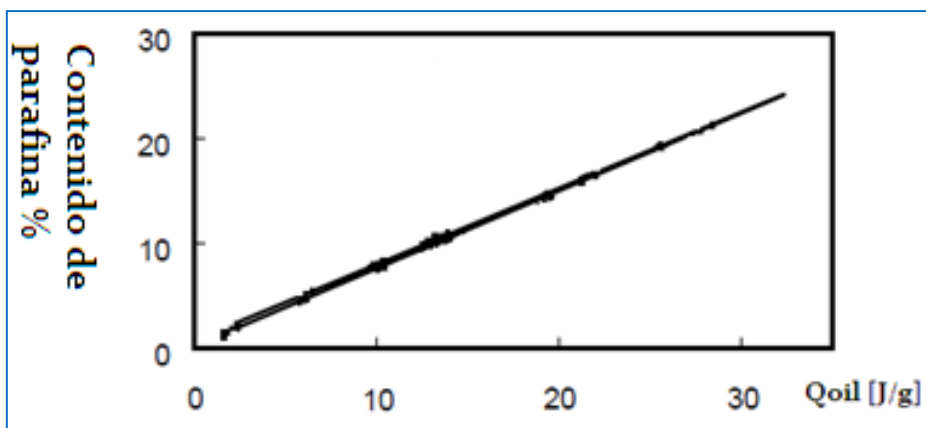


FIGURA 4.7.2 Relación entre el contenido de parafina y el Qoil⁷⁶

⁷⁶ Determining the wax content of crude oils by using DSC, Chen, et-al., 2003.

4.3.5 DISPERSIÓN DE RAYOS X

La industria petrolera desecha una gran cantidad de catalizadores derivados de los procesos de hidro-desulfuración, estos materiales son pequeños granos gastados cuya eficiencia catalítica se ha agotado y que son altamente tóxicos. Se han planteado soluciones alternativas a los problemas causados por estos catalizadores, una de estas soluciones es la eliminación de carbono con aire o una mezcla de nitrógeno-aire a condiciones controladas. Sin embargo, las impurezas metálicas permanecen sobre el catalizador como una barrera de difusión. Por lo que los metales solamente pueden eliminarse mediante tratamientos que se usan en los procesos extractivos, tales como la hidro-metalurgia y la piro-metalurgia. En la **FIGURA 4.8** se muestra un ejemplo de XRD, los picos representan la cristalización de la parafina, una respuesta de mayor intensidad indica una mayor depositación de parafina.

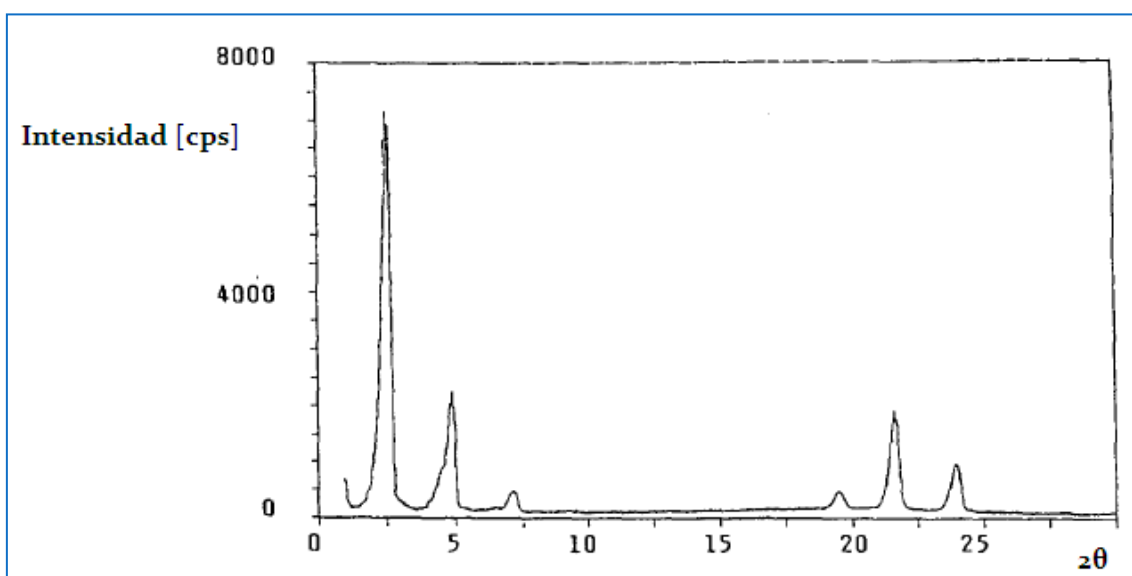


FIGURA 4.8 Muestra de una parafina estándar con análisis XRD⁷⁷

En la industria petrolera, durante los procesos de hidro-desulfuración y craqueo catalítico, se utilizan catalizadores que se degradan debido a la depositación de azufre e hidrocarburos además de la adhesión de metales como hierro, níquel, cobre y vanadio, contenidos en los crudos. Estos materiales se adhieren a la

⁷⁷ Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados en la industria petrolera, Carrillo, et-al, 2010.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

superficie del catalizador inhibiendo su función y por lo tanto haciendo que estos pierdan su eficiencia. Estos residuos son desechados sin ningún tratamiento posterior, convirtiéndose en desechos sólidos los cuales de acuerdo a la norma mexicana NOM-053-ECOL-1993 son clasificados como residuos peligrosos. En la **FIGURA 4.8.1** se muestra un ejemplo de fluorescencia de rayos X, con el cual se pueden analizar diferentes materiales, en este caso arroja como resultado los componentes que se encuentran dentro del material o muestra principal.

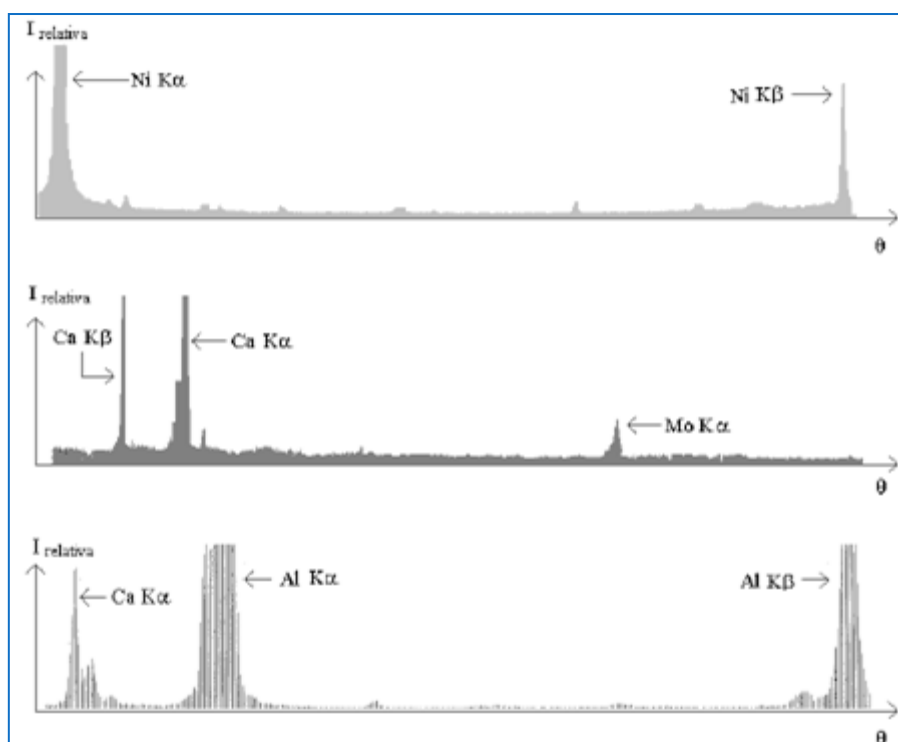


FIGURA 4.8.1 Fluorescencia de rayos X⁷⁸

⁷⁸ Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados en la industria petrolera, Carrillo, et-al, 2010.

4.3.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La Espectrometría de Masas de alta resolución permitió desarrollar otra aplicación dirigida al análisis de crudo, visualizando sus componentes en un solo equipo.

Con esta innovación, en tres horas se pueden predecir todas las propiedades físico-químicas de las fracciones destilables de un crudo, sin necesidad de fraccionarlo, a diferencia de las tres semanas que anteriormente se requerían para destilarlo y analizar cada fracción por separado en el laboratorio.

Para ello se usa el espectrómetro de masas en alta resolución, con el fin de analizar la calidad de cada corte de crudo.

Con un micro-litro de sustancia se puede obtener información desde nafta hasta gasóleos de vacío.

La ventaja de usar la espectroscopia de masa es que permite hacer análisis cuantitativos y cualitativos, da información estructural, energía de enlaces y propiedades fisicoquímicas, una parte importante en la industria es la localización de yacimientos de petroleros midiendo la percusión del petróleo en la roca.

En la **FIGURA 4.9** se muestra el resultado de un análisis de EM, en el cual el detector registra la carga cuando golpea una superficie, generando gráficos como el que a continuación se presenta.

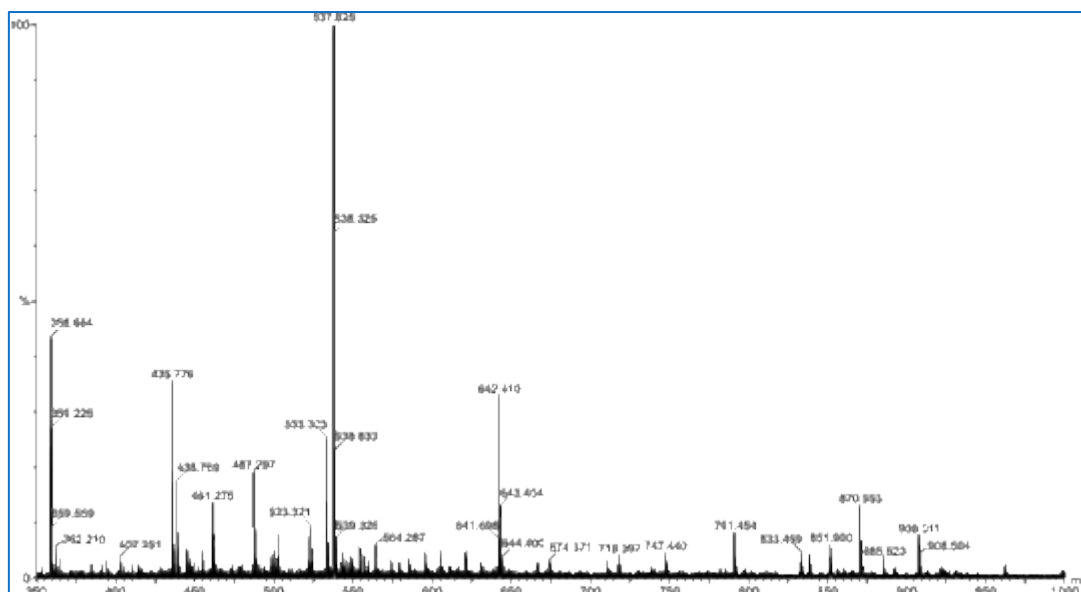


FIGURA 4.9 Representación de un análisis EM⁷⁹

⁷⁹ Espectrometría de masas, Duarte, 2011.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En el mercado internacional los crudos ligeros son los más cotizados porque de éstos se obtienen productos de alto valor como son los combustibles (gasolina y diesel). Bajo este paradigma los crudos pesados y extra-pesados tienden a ser de menor precio.

Por su alta viscosidad, contenidos elevados de azufre, metales y asfaltenos, y bajo rendimiento de destilados. Este tipo de hidrocarburos es el de mayor abundancia en México.

La incorporación de los crudos pesados al mercado exige otro gran paso tecnológico: su mejoramiento o conversión en crudo más liviano. La refinación directa de crudos pesados presenta muchas dificultades operativas, que en conjunto hacen imposible enviarlos directamente a las refinerías convencionales. Algunas de esas dificultades están relacionadas con la desproporción entre destilados y fracciones residuales.

En el área de transporte también requiere atención especial el aprovechamiento de la infraestructura existente, lo cual es fundamental para el ahorro en costos de capital y pudiera ser un factor decisivo a la hora de viabilizar este tipo de proyectos.

Experiencia en la producción de crudos pesados ha demostrado que la mayoría de los sistemas convencionales de producción y tratamiento son inefficientes. La producción, tratamiento, almacenaje y transferencia a través de oleoductos de crudos de alta viscosidad están asociados a problemas técnicos de alta severidad. Estos serios problemas se traducen en incrementos anuales de los costos de operaciones y consecuentemente en una reducción significativa en las ganancias de las empresas productoras.

El mejoramiento en la calidad de los crudos que se obtiene mediante la aplicación de esta tecnología es significativo, ya que además del mayor rendimiento de destilados, los crudos mejorados presentan bajos contenidos de azufre, metales, asfaltenos y de precursores de la formación de carbón; baja corrosividad y baja tendencia a la formación de depósitos. Estas características facilitan el manejo,

CONCLUSIONES

refinación y rendimiento de estos crudos y se reflejan en un mayor valor en el mercado.

El conocimiento de las propiedades de los fluidos pesados es fundamental para decidir los mejores métodos de extracción, producción y procesamiento de un campo. Las pruebas de laboratorio de las muestras de fluido brindan valiosa información acerca de las propiedades termodinámicas y físicas de las reservas de crudo pesado de una compañía. Sin embargo, el equipo de laboratorio debe ser capaz de recrear condiciones de presión, volumen y temperatura representativas del ambiente del subsuelo durante la recuperación.

Los elementos clave para una operación exitosa con crudo pesado son varios. Se debe considerar la cadena de valor completa desde el campo productor hasta el transporte, la comercialización, el mejoramiento y la refinación de este petróleo. Para lograr una recuperación óptima y éxito económico, el operador debe tener la experiencia organizacional y la capacidad para implementar y dirigir la operación eficientemente, además de mejorar y optimizar las operaciones de manera constante. Todas estas tareas deben ser dirigidas en una forma tal que cumplan con los estándares y expectativas ambientales.

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes de esta tesis.

- El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, también suelen contener azufre, nitrógeno, oxígeno y metales.
- La composición química del petróleo es muy variable, hasta el punto de que los cuatro tipos fundamentales de hidrocarburos: parafinas (hidrocarburos saturados), olefinas (hidrocarburos insaturados), naftenos (hidrocarburos cíclicos saturados o cicloalcanos), e hidrocarburos aromáticos, son diferentes de un yacimiento a otro.
- Un análisis en el laboratorio proporciona en primera instancia indicaciones sobre la cantidad y calidad de los productos refinados que se pueden extraer del petróleo crudo:

CONCLUSIONES

- Alta densidad y viscosidad, indican una reducida proporción de gasolina o un contenido importante de parafina.
 - Alta tensión de vapor, revela la presencia de gas.
- El aumento en la cantidad de sólidos orgánicos precipitados al disminuir la temperatura, para diferentes tipos de aceites puede ser reproducido por el procedimiento experimental.
 - La caracterización de las parafinas de petróleo es indispensable para conocer sus propiedades y predecir su comportamiento, para lograr evitar problemas de taponamiento y obstrucción de las tuberías.
 - Algunos métodos convencionales permite la determinación de la curva de precipitación de las parafinas y la estimación de la WAT de los distintos tipos de aceites con composiciones químicas muy diferentes con el objetivo de evitar el efecto de la depositación en el sistema integral de producción.
 - Las pruebas de laboratorio hechas para reproducir el fenómeno de la depositación de parafinas muestran una buena concordancia entre resultados obtenidos en diferentes experimentos y los datos reales que se han presentaron en algunos estudios de campo.
 - El método de precipitación fraccionada puede ser aplicado con éxito a los aceites con diferentes distribuciones de parafinas y obtener resultados consistentes.
 - La espectroscopia de fluorescencia es capaz de proporcionar información importante a partir de mezclas complejas entre las cuales sin dudarlo se encuentran los hidrocarburos.

CONCLUSIONES

- Los estudios, con técnicas de fluorescencia combinados con calibración multivariada se debe realizar para confirmar el potencial de la fluorescencia como una herramienta espectroscópica para el desarrollo de predicción de los modelos aplicables en la industria.
- Es muy importante para obtener información fiable sobre la naturaleza de las parafinas, hacer una combinación de varias técnicas analíticas, debido a que no hay ningún método que ofrezca una imagen completa de la naturaleza química y física de las parafinas.
- Los resultados que se obtiene de RMN y GC son análisis elementales e indican, que los crudos presentan parafinas macrocristalinas, compuesto esencialmente de cadena lineal saturada de hidrocarburos parafínicos como n-alcános.
- La coherencia entre los resultados obtenidos a partir de diferentes técnicas de análisis ayuda a identificar de manera más adecuada los tipos de parafinas o en su defecto la cantidad de parafina acumulada para proporcionar la información necesaria con el menor costo y esfuerzo.
- Con el análisis de la aplicabilidad de la tecnología RMN se ha llegado a adoptar una nueva herramienta MRILR: TW 4000 ms, TE 1,2-6,0 ms. Con esto se logró acentuar al máximo el proceso de difusión para detectar petróleos en el rango de viscosidad de 1 a 50 cp.
- Con los distintos métodos se ha logrado un incremento en el nivel de acierto en la caracterización. Específicamente en la predicción de petróleo se mejora el acierto de un 61,4% a un 82,8 %.
- Los métodos mencionados en esta tesis son muy importantes porque ayudan a la determinación del contenido de parafinas y asfaltenos

CONCLUSIONES

contenidos en aceites crudos, estos juegan un papel muy importante en la eliminación, o al menos aliviar, los problemas de producción asociados con la depositación de sólidos orgánicos.

- Los métodos no convencionales permiten una evaluación más precisa de la precipitación de parafinas en el sistema integral de producción y también ofrecen la información necesaria para prevenir este problema.
- En el pasado la caracterización incorrecta, sobre todo de la fracción pesada a dado lugar a errores potencialmente graves, generando problemas en el área de producción de hidrocarburos.
- La aplicación de estos métodos nuevos a otros problemas o mezclas de componentes, puede conducir a una mejor comprensión de la forma en que estos materiales se forman y son tratados.
- La capacidad de aislar fracciones puras también mejorará nuestra capacidad de utilizar los métodos y hacer una mejor caracterización del petróleo crudo.
- La caracterización fisicoquímica de los hidrocarburos detectar las propiedades de los mismos, gracias a lo cual es posible proponer esquemas de trabajo adecuados para su tratamiento.

RECOMENDACIONES

La principal recomendación sería que los estudiantes de ingeniería petrolera tengamos el acceso y la oportunidad de llevar a cabo la experimentación de estos métodos no convencionales dentro de un laboratorio.

Una vez que se puedan llevar a cabo las pruebas en el laboratorio, poder contar con suficientes muestras de hidrocarburos, para crear una base de datos, con ello poder comparar resultados y realizar mejores conclusiones.

Dar a conocer estas tecnologías desde un principio de la carrera, pues se enfocan en aceites pesados y este tipo de crudo es con el que nos vamos a enfrentar en el ámbito laboral.

Una recomendación complicada pero importante, es que de alguna manera las compañías que llevan a cabo estas metodologías, ayudaran a los alumnos de ingeniería petrolera con la obtención de información para desarrollar este tipo de trabajos.

La última recomendación sería el seguir desarrollando este tipo de temas tan importantes que en un futuro serán la base de la industria petrolera.

Por último me gustaría comentar que incluir esto dentro del plan de estudios de ingeniería petrolera podría ser importante, pero complicado en el sentido de que requiere equipo para la experimentación; es por esto que el alumno debe poner de su tiempo para informarse de las innovaciones que se tienen día con día dentro de la industria petrolera.

NOMENCLATURA

API= American Petroleum Institute.

C= es la fracción molar de parafina.

CG= cromatografía de gases.

DSC= calorimetría de barrido diferencial.

GE= gravedad específica.

IUPAC= Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

IR= espectroscopía infrarroja.

n= es la fracción de moles originales de fluido remanente del yacimiento como líquido (solvente) después de la liberación diferencial de gas a una presión dada.

NIR= espectroscopía de infrarrojo cercano.

NMR= resonancia magnética nuclear.

pVT= análisis pVT (presión, volumen, temperatura).

SARA= Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

T= es la temperatura absoluta en (°K).

W= es el número de moles de parafina en solución por mol de fluido del yacimiento.

WAT= temperatura de aparición de la parafina.

WDT= temperatura de disolución de la parafina.

XRD= difracción de rayos X

λ = es el calor latente de fusión de la parafina (cal/mol).

1. Acevedo A. V. “Predicción de envoltentes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales”. Tesis de licenciatura UNAM, 2010.
2. Alboudwarej H. “La importancia del petróleo pesado”. Oilfield Review, 2006.
3. Alghanduri L., Coutinho J., Daridon J. y Elgarni M. “Characterization of libyan waxy crude oils”. Energy & fuels, 2010.
4. Araujo P., Falla F., López J. “Application of fluorescence spectroscopy for spectral discrimination of crude oil samples”. Escola Politecnica da Universidade de Sao Paulo, 2008.
5. ASTM D5369-93. “Standard practice for extraction of solid waste samples for chemical analysis using soxhlet extraction”. Environmental assessment, 2004.
6. Balazs J., Berkesi O. y Puskas S. “The significance of colloidal hydrocarbons in crude oil production part 1 new aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil emulsions”. Colloids and surfaces, 1996.
7. Betancourt A. “Efectos de los orgánicos pesados (asfaltenos parafinas) en la producción de hidrocarburos”. Tesis de licenciatura UNAM, 1998.
8. Bonzani H. y López E. “La utilización de la resonancia magnética en la detección de petróleo en la cuenca del golfo de san Jorge”. Halliburton Argentina S.A., 2002.
9. Carrillo F., Martínez G., Morales A., Ramírez A. y Vite P. “Caracterización de productos metálicos de catalizadores gastados utilizados en la industria petrolera”. Avances en ciencias e ingeniería, 2010.
10. Chen J., Li H. y Zhang J. “Determining the wax content of crude oils by using differential scanning calorimetry”. University petroleum Beijing, 2003.

11. Cinco H. “Situación actual y futura de la tecnología y la industria de hidrocarburos”. Academia de ingeniería, 2008.
12. Coto B., Espada J., Peña J., Martos C. y Robustillo M. “A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oils by fractional precipitation”. Department of chemical and environmental technology, ESCET, 2008.
13. Dantas N. y Barros N. “Determination of wax appearance temperature in paraffin”. Brazilian journal of petroleum and gas, 2009.
14. D.B. y J.L “Química orgánica y bioquímica”. México Distrito Federal, 1986.
15. Duarte G. “Espectrometría de masas”. Facultad de Química UNAM, 2011.
16. Facultad de Química. “La química en la sociedad”. Universidad Nacional Autónoma De México, 1994.
17. Imai T., Nakamura K. y Shibata M. “Relationship between the hardness of an oil-wax gel and the surface structure of the wax crystals”. Tokyo Research Laboratory, 2001.
18. Javier P. “Métodos aplicados en la prevención de la precipitación y uso de inhibidores en el tratamiento a los asfaltenos”. Tesis de licenciatura UNAM, 2009.
19. Lijó A. y Sotomayor J. “Parafinas en plantas de tratamientos de gas”. Estudios y servicios petroleros S.R.L., 2008.
20. Lijo A. y Sotomayor J. “Los petróleos pesados en Argentina”. Estudios y Servicios Petroleros, 2010.
21. Lira-Galeana. “Laboratorio de aseguramiento de flujo”. Instituto Mexicano del Petróleo, 2009.
22. Macosko C. “Rheology: principles and measurements”. Publishers Inc., 1994.
23. Macho S. “Metodología analítica basada en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable”. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis Doctoral Universitat Rovira i Virgili, 2002.

24. Martínez Z. y Ramírez A. "Deposición de parafinas en sistemas que transportan mezclas de hidrocarburos". Tesis de licenciatura UNAM, 2010.
25. Mommer B. "La valorización del crudo extrapesado". Revista Venezolana económica, 2004.
26. Nota técnica número 38. "La parafina y los asfáltenos". Estudios y Servicios Petroleros, 2010.
27. Nota técnica número 69. "Transición de fases (S-L) en crudo y su significación practica en el caso de las parafinas". Estudios y servicios petroleros, 2011.
28. Odebunmi O. y Adeniyi S. "Infrared and ultra violet spectrophotometric analysis of chromatographic fractions of crude oils and petroleum products". Chemical society of Ethiopia, 2007.
29. Palacios A. "Estudio de la formación de depósitos orgánicos pesados (parafinas e hidratos), en pozos productores con el sistema artificial de BNC, del AIKZM". Tesis de maestría UNAM, 2010.
30. Salmoran A. "Caracterización avanzada de fluidos con RMN". CIPM, 2005.
31. Sánchez J. "Purificación de parafinas de petróleo por hidrogenación catalítica". Universidad complutense de Madrid, 2003.
32. Sepúlveda J. "Predicción de la estabilidad de los asfaltenos mediante la utilización del análisis SARA para petróleos puros". Universidad Surcolombia, 2010.
33. Tao Z. "Evaluation of wax deposition and its control during production". Institute of Northem Engineering, 2008.
34. Thanh N. "Waxes and asphaltenes in crude oils". Organic geochemistry, 1998.
35. T.B. y S.Gudmundsson. "Deposition of paraffin wax from flowing systems". Institute of petroleum, 1987.