



# THÈSE

présentée à:

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

par **Virginia Valbuena**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ: Physique

.....  
**DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE POUR LA DETERMINATION ET  
L'ANALYSE DE PARAFFINES SOUS PRESSION.**  
.....

Soutenue le : 6 Octobre 2014

Après l'avis de:

<b>M. RIZZO Aniello</b>	HDR, UNEXPO- Venezuela	<b>Rapporteur</b>
<b>M. PEREIRA Juan Carlos</b>	PR, Universidad de Carabobo- Venezuela	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme. MOKBEL Ilham</b>	HDR, Université Claude Bernard Lyon1	<b>Examineur</b>
<b>M. CARRIER Hervé</b>	PR, Université de Pau et des Pays de l'Adour	<b>Examineur</b>
<b>M. CASTILLO Jimmy</b>	PR, Université Centrale du Venezuela	<b>Directeur</b>
<b>M. PAULY Jérôme</b>	HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour	<b>Co-Directeur</b>

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
POSTGRADO EN QUÍMICA



**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA  
DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE PARAFINAS A ALTA PRESIÓN.**

TESIS DOCTORAL presentada  
ante la ilustre Universidad  
Central de Venezuela por la  
Licenciada Virginia Elizabeth  
Valbuena Silva para optar al  
título de Doctora en Ciencias,  
Mención Química.

Tutores: Dr. Jimmy Castillo (UCV)  
Dr. Jérôme Pauly (UPPA)

**Caracas, Junio de 2014**

*A mis padres:*

*Delia Elizabeth Silva Tovar*

*Y*

*Luis Ramón Valbuena Manzanilla*

## **AGRADECIMIENTOS.**

Quisiera comenzar agradeciendo a Dios por la oportunidad de vivir, por guiar cada uno de los pasos que me han traído a este lugar y momento de mi vida, y por cruzar en mi camino a las personas más maravillosas que he podido conocer.

A mis padres y mi hermana, que son la fuente de inspiración y de amor más grande que Dios me pudo ofrecer y a quienes debo todo lo que hago, lo que soy y lo que seré. Gracias por todo el amor y el apoyo incondicional, ustedes me han enseñado las cosas más bellas de la vida.

A mi esposo, porque su amor y cariño han sido unos de los motores que impulsan mi vida y mis ganas de ser una mejor persona y profesional. Porque me enseñas cada día a vivir la vida de la manera más grata y porque tu alegría, comprensión y apoyo incondicional fueron piezas fundamentales en el camino que me trajo hasta aquí. Por eso y más, gracias.

A todos los miembros de mi familia, porque son una bendición de Dios, y por hacerme sentir cada día más afortunada por tenerlos.

A mis amigas y hermanas, Karina y Gabriela, quiero ofrecerles un agradecimiento muy especial porque han vivido y compartido mis experiencias día a día, apoyándome, escuchándome, aconsejándome y enseñándome el significado de la amistad sincera e incondicional. Porque este camino no hubiese sido el mismo sin ustedes, y porque su amistad es uno de los regalos mas lindos que la vida me ha podido ofrecer.

A mis amigos Jenirée, Joel, Jessica, Romer, Zoyne, Joy, Mauro, Francia, Betty, Edgardo, Atiria, José Antonio, y Georgio, quienes me escucharon y apoyaron durante todo este camino, ofreciéndome siempre su mano amiga y cómplice.

A los profesores M<sup>a</sup> Antonieta Ranaudo, Lola De Lima, Jimmy Castillo y Sócrates Acevedo, porque sus enseñanzas han contribuido en mi formación como persona y profesional.

A los profesores Jérôme Pauly, Hervé Carrier, Brice Bouyssiére, David Bessieres y Jean Luc Daridon, por todo el apoyo que me brindaron durante todo este tiempo.

A todos los miembros de los laboratorios de Espectroscopía Láser, Físicoquímica de Hidrocarburos, Centro de Química Analítica y el Laboratorio de Fluidos Complejos y sus Reservorios.

También quisiera agradecer el apoyo financiero de Total Oil and Gas Venezuela B.V, y en especial el apoyo y la confianza de las Sras. Diana Vilera y Jessica Salgado.

A todos: GRACIAS.

## RESUMEN.

La cristalización de parafinas en los fluidos petroleros es un proceso que ocurre como consecuencia de los cambios en las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentran en el yacimiento, y que disminuyen progresivamente a lo largo de los procesos de producción, transporte y almacenamiento de los mismos. Su precipitación y deposición en las superficies internas de los oleoductos requieren de la implementación de técnicas curativas o de mejoramiento de las propiedades de los fluidos, a fin de disminuir las pérdidas que ocasiona su acumulación, que en algunos casos podría llegar a paralizar por completo la producción de una planta.

El estudio del proceso de precipitación de parafinas se basa en la determinación de las condiciones de presión y temperatura en las que ocurre, así como la caracterización de las fases que coexisten en equilibrio. Entre las principales limitaciones de este proceso, encontramos la disponibilidad y diseño de aparatos experimentales que permitan la detección de las temperaturas de aparición de cristales y la separación de fases a alta presión, así como el desarrollo de métodos cromatográficos para la identificación y cuantificación de parafinas de alto peso molecular.

El desarrollo de modelos termodinámicos que describan el proceso de precipitación de parafinas constituye una de las principales herramientas para la anticipación y prevención del proceso de cristalización de ceras. Su efectividad en la estimación de las condiciones a las que comenzarán a aparecer cristales y la cantidad de sólido total que podrían formarse, depende del diseño de técnicas experimentales que permitan reproducir las condiciones reales de operación, y recolectar información confiable del comportamiento de fases en mezclas de hidrocarburos.

En el presente trabajo de investigación se desarrolló una metodología completa de detección y filtración de cristales en un rango que se extiende de condiciones normales a 800 bar, así como un método cromatográfico de alta temperatura que permitieron llevar a cabo la evaluación del comportamiento de fases en función de la composición, presión y temperatura, así como la identificación y cuantificación de parafinas pesadas.

El comportamiento de fases de las mezclas de parafinas estudiadas indica que los cambios de presión y temperatura tienen una gran influencia en el proceso de cristalización de ceras: los procesos de compresión isotérmica y enfriamiento isobárico disminuyen la solubilidad de las ceras y se traducen no sólo en un aumento de la cantidad de sólidos precipitados sino en una variación de la naturaleza de los mismos. Adicionalmente, el incremento de la presión del sistema generó un aumento de las temperaturas de cambio

de fase de las mezclas estudiadas. Por su parte, las diferencias de composición de las mezclas estudiadas generaron diferencias significativas en sus temperaturas de cambio de fase mas no en la cantidad de sólidos cristalizados. En general, un enriquecimiento de las mezclas en parafinas pesadas produjo un incremento en sus respectivas WAT.

Los resultados obtenidos permitieron comprobar que el efecto predominante en el proceso de cristalización de parafinas corresponde a la disminución de la temperatura de los sistemas, que conlleva a la formación de grandes cantidades de residuos sólidos. Así mismo, estos son consistentes con el comportamiento de fases en mezclas de parafinas sintéticas, lo que permite concluir que la metodología experimental desarrollada, constituida por el acoplamiento de las técnicas de detección y separación de fases con la cromatografía de gases de alta temperatura, representa una herramienta precisa y confiable para el estudio del proceso de precipitación de parafinas en condiciones reales de operación, y que se sobrepuso a las limitaciones experimentales típicas de estos análisis.

## RESUMÉ.

La cristallisation de la cire dans les huiles pétrolières est un processus qui se produit à la suite de changements dans les conditions de pression et de température dans lesquelles ils sont sur le gisement, et qui diminuent progressivement le long de ses processus de production, transport et de stockage. Sa précipitation et son dépôt sur les surfaces intérieures des pipelines nécessitent la mise en œuvre des techniques de guérison ou d'amélioration des propriétés des fluides, afin de réduire les pertes causées par leur accumulation, qui dans certains cas pourrait complètement paralyser la production d'une plante.

L'étude du processus de précipitation des paraffines est basée sur la détermination des conditions de pression et de température dans lesquelles il se produit, et la caractérisation des phases coexistent en équilibre. Parmi les principales limites de ce processus, nous trouvons de la disponibilité et de la conception des l'appareils expérimentaux qui permettent la détection des températures de fusion finissantes et la séparation de phases sous pression, et le développement des méthodes chromatographiques pour l'identification et la quantification des paraffines lourdes.

Le développement de modèles thermodynamiques qui décrivent le processus de précipitation des paraffines sont l'un des principaux outils pour l'anticipation et la prévention des processus de cristallisation des cires. Son efficacité dans l'estimation des conditions dans lesquelles les cristaux commencent à apparaître, ainsi que la quantité totale de solides qui pourrait être formée, dépendent de la conception des techniques expérimentales qui reproduisent les conditions réelles d'opération, et de recueillir des informations fiables du comportement de phase dans des mélanges des hydrocarbures.

Dans ce travail de recherche s'est développé une méthodologie complète pour la détection et filtration des cristaux dans une gamme s'étendant à partir des conditions normales jusqu'à 800 bars et une méthode chromatographique d'haute température qui ont permis d'effectuer une évaluation du comportement de phase en fonction de la composition, la pression et la température, ainsi que l'identification et la quantification des paraffines.

Le comportement de phase des mélanges de paraffines étudiés indiquent que les variations de pression et de température ont une grande influence sur la cristallisation des cires: les processus de compression isotherme refroidissement isobare diminuent la solubilité des cires et entraînent non seulement dans une augmentation de la quantité de solides précipités, mais dans une variante de sa nature. De plus, l'augmentation de la pression du système provoque une augmentation linéaire des températures de

changement de phase des mélanges étudiés. Pour sa part, les différences de composition des mélanges étudiés ont généré des différences significatives dans leur température de changement de phase, mais pas dans la quantité de matières solides cristallisées. En général, des mélanges enrichis en paraffines lourdes ont produit une augmentation de leur WAT.

Les résultats obtenus ont montré que l'effet prédominant sur le processus de cristallisation des cires correspond à la diminution de la température du système, ce qui conduit à la formation de quantités importantes de déchets solides. De plus, elles sont consistant avec le comportement de phase des mélanges de cires synthétiques, ce qui permet de conclure que la méthode expérimentale développée, constitué par le couplage de la technique de détection et de séparation de phase avec chromatographie en phase gazeuse à haute température, représente outil précis et fiable pour l'étude des processus de précipitation de la paraffine dans des conditions réelles d'opération, et qui a surmonté les limites expérimentales typiques de ces analyses.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS.

<b>RESUMEN</b> .....	<b>i</b>
<b>RESUMÉ</b> .....	<b>iii</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS</b> .....	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1. Los fluidos petroleros. ....	4
2.2. Clasificación SARA de los componentes del crudo. ....	4
2.3. Clasificación de las parafinas o “ceras”. ....	6
2.4. Temperatura de Aparición de Cristales (WAT) y Temperatura de Disolución de Cristales (WDT). ....	6
2.5. Punto de Congelación. ....	7
2.6. Crudos vivos y crudos muertos. ....	7
2.7. Dependencia de la WAT con la presión. ....	8
2.8. Técnicas para la determinación de las WAT y WDT de parafinas. ....	8
2.8.1. Detección directa por observación visual. ....	8
2.8.2. Detección mediante viscosimetría estándar. ....	9
2.8.3. Detección usando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). ....	10
2.8.4. Determinación usando Transmisión de Luz. ....	11
2.8.5. Detección por microscopía de polarización cruzada. ....	12
2.8.6. Detección mediante microscopía de alta presión. ....	14
2.9. Técnicas para la separación de parafinas de los fluidos petroleros. ....	17
2.9.1. Técnicas de separación selectiva de parafinas a presión atmosférica. ....	18
2.9.2. Técnicas de separación selectiva de parafinas a alta presión. ....	21
2.10. Técnicas para remediación e inhibición de la precipitación de parafinas. ....	24

2.10.1. Técnicas remediales o curativas para la precipitación de parafinas.....	24
2.10.2. Técnicas de inhibición de precipitación de parafinas. ....	25
2.11. Modelos termodinámicos de precipitación de parafinas.....	26
2.11.1. Modelo de Solución Sólida.....	27
2.11.2. Modelo de Solución Multisólida. ....	28
2.11.3. Fase sólida y propiedades termofísicas. ....	29
2.11.4. Modelo predictivo clásico de Energía Libre. ....	29
2.12. Modelo predictivo de formación de ceras UNIQUAC.....	30
2.12.1. Modelo a baja presión. ....	31
2.12.1.1. Coeficiente de actividad de la fase líquida.....	31
2.12.1.2. Coeficiente de actividad de la fase sólida. Modelo predictivo UNIQUAC..	31
2.12.2. Modelo a alta presión. ....	32
2.12.2.1 .Fugacidad de la fase líquida. ....	33
2.12.2.2. Fugacidad de la fase sólida.....	33
2.12.2.3. Coeficiente de actividad de la fase sólida. Modelo Predictivo de Wilson.	34
2.12.3. Caracterización de los fluidos. ....	35
2.12.3.1. Caracterización de n-alcános.....	35
2.12.3.2. Caracterización del solvente. ....	36
2.12.4. Propiedades termofísicas de los n-alcános.....	37
2.13. Cromatografía de Gases de Alta Temperatura como técnica caracterización de parafinas de alto peso molecular. ....	38
2.13.1. Sistemas de inyección de muestra en HTGC.....	40
2.13.2. Columnas cromatográficas para HTGC. ....	41
<b>3. OBJETIVOS. ....</b>	<b>44</b>
3.1. General.....	44
3.2. Específicos.....	44
<b>4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>45</b>

4.1. Solventes y estándares. ....	46
4.2. Descripción de las muestras y estándares analíticos empleados.....	46
4.3. Determinación de las WAT y WDT por observación visual a diferentes presiones. .	48
4.4. Separación de fases mediante filtración. ....	49
4.4.1. Separación de fases a presión atmosférica.....	49
4.4.2. Separación de fases a alta presión.....	51
4.5. Análisis de parafinas mediante Cromatografía de Gases de Alta Temperatura. ....	53
4.5.1. Condiciones cromatográficas para el análisis de parafinas. ....	54
4.5.2. Calibración de los tiempos de retención de las parafinas. ....	54
4.5.3. Calibración de las concentraciones de parafinas a través del método de Estándar Interno.....	55
4.5.4. Análisis cromatográfico de parafinas separadas mediante filtración.....	55
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIONES. ....</b>	<b>57</b>
5.1. Determinación de las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido en mezclas sintéticas de parafinas mediante microscopía de alta presión. ....	57
5.2. Separación de fases a presión atmosférica. ....	59
5.3. Separación de fases a alta presión. ....	61
5.4. Análisis cromatográfico de parafinas presentes en las fases separadas mediante filtración.....	63
5.4.1. Calibración de los tiempos de retención de las parafinas. ....	63
5.4.2. Calibración de las concentraciones de parafinas a través del método de Estándar Interno.....	64
5.4.3. Análisis cromatográficos de las mezclas de parafinas. ....	66
5.4.3.1. Demostración de balance de masa general en el proceso de filtración a presión atmosférica.....	68
5.4.3.2. Análisis composicional de fases separadas en equilibrio mediante filtración a presión atmosférica.....	72
5.4.3.3. Análisis composicional de fases separadas en equilibrio mediante filtración a alta presión. ....	81

<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>91</b>
<b>7. CONCLUSIONS.....</b>	<b>93</b>
<b>8. RECOMENDACIONES. ....</b>	<b>95</b>
<b>9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>96</b>
<b>10. ANEXOS. ....</b>	<b>101</b>
Anexo 1. Tiempos de retención de parafinas calculados a partir de la calibración con el estándar Polywax 500. ....	101
Anexo 2.- Cromatogramas típicos de los patrones del estándar 12-60N utilizados para la calibración de las concentraciones de las parafinas. ....	102
Anexo 3.- Curvas de calibración para cada parafina presente en el estándar 12-60N, obtenidas a partir del método de estándar interno. ....	104
Anexo 4.- Cromatogramas de fases separadas mediante filtración. ....	110

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Detección de WAT a través de observación visual.....	8
Figura 2. Identificación de la WAT de un crudo por viscosimetría convencional <sup>[9]</sup> .....	10
Figura 3. WAT de diferentes crudos, medidas por DSC. (a) Proceso exotérmico. (b) Proceso endotérmico <sup>[4]</sup> .....	11
Figura 4. WAT de un crudo vivo a 469 psi <sup>[9]</sup> .....	12
Figura 5. Montaje esquemático de un sistema de detección de cambios de fase de CPM <sup>[9]</sup> .....	13
Figura 6. Fotomicrografías de un crudo muerto obtenidas por CPM a diferentes temperaturas <sup>[9]</sup> .....	13
Figura 7. Vista desde arriba de la celda de zafiro <sup>[8]</sup> .....	15
Figura 8. Sistema de detección de cambios de fase sólido-líquido por microscopía de alta presión. (Modificado de Milhet <sup>[8]</sup> ).....	15
Figura 9. Cristales en proceso de fusión, capturados mediante microscopía de alta presión. (a) Muestra sintética, (b) Diesel <sup>[8]</sup> .....	16
Figura 10. WDT determinadas por microscopía de alta presión. (a) Muestras sintéticas, (b) Muestras reales <sup>[8]</sup> .....	16
Figura 11. Cromatografía de adsorción en columna para la el fraccionamiento SARA de los componentes de un crudo <sup>[13]</sup> .....	18
Figura 12. Representación esquemática para la estimación de la cantidad de residuo parafínico en función de la temperatura, a través de la centrifugación de cristales (Modificado de Han y col. <sup>[16]</sup> ). .....	19
Figura 13. Dispositivo de filtración a presión atmosférica. (1) Pistón, (2) Cilindro transparente, (3) Fuido térmico, (4) Sistema bifásico, (5) Jeringa de vidrio, (6) Filtro de celulosa, (7) Válvula, (8) Septum. (Modificado de Pauly y col. 2008 <sup>[19]</sup> ). .....	20
Figura 14. Dispositivo de filtración a alta presión. (1) Sistema de equilibrio cilíndrico, (2) Disco de filtración, (3) Válvula de separación, (4) Aceite de compresión, (5) Pistón, (6) Cilindro para filtrado. (Modificado de Daridon y col. 1999 <sup>[22]</sup> ). .....	22

Figura 15. Representación esquemática del aparato experimental de filtración. (1) Baño termostático, (2) Bomba de compresión, (3) Bomba de descarga, (4) Celda de separación sólido-líquido, (5) Termostato. (Modificado de Daridon y col. 1999 <sup>[22]</sup> ).....	22
Figura 16. Porcentaje individual de parafinas cristalizadas en función de la presión <sup>[22]</sup> . ....	23
Figura 17. Modelo de Solución Sólida <sup>[27]</sup> .....	28
Figura 18. Modelo de Solución Multisólida <sup>[16]</sup> .....	28
Figura 19. Distribución de n-alcanos de las parafinas de un crudo, obtenida a partir de GC convencional <sup>[3]</sup> .....	39
Figura 20. Inyector de temperatura programable. ....	40
Figura 21. Inyector On-Column para HTGC. ....	41
Figura 22. Molécula de polidimetilsiloxano utilizada como fase estacionaria en HTGC.....	42
Figura 23. Columnas cromatográficas para HTGC. Izquierda: Columna de sílica fundida recubierta con poliimida. Centro: columna de acero inoxidable. Derecha: Columna de sílica fundida recubierta con aluminio. ....	42
Figura 24. Molécula de Eucalano.....	47
Figura 25. Representación gráfica del equipo de microscopía de alta presión utilizado para determinar las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido.....	48
Figura 26. Sistema de filtración isotérmica a presión atmosférica. ....	50
Figura 27. Construcción de filtro de celulosa para filtraciones a presión atmosférica. (a) Aro de polipropileno y membranas de celulosa por separado. (b) Membranas de celulosa soportadas al aro de polipropileno. ....	50
Figura 28. Representación esquemática del dispositivo de filtración acoplado al equipo de microscopía de alta presión. ....	52
Figura 29. WAT en función de la Presión. (a) Solución (24,691 ± 0,002) % de la mezcla 1 en nC <sub>10</sub> , (b) Solución (24,900 ± 0,003) % de la mezcla 2 en nC <sub>10</sub> , (c) Solución (20,061 ± 0,002) % de la mezcla 3 en nC <sub>10</sub> .....	58
Figura 30. Diagramas de fase del agua (izquierda) y del dióxido de carbono (derecha). ....	58

Figura 31. Residuo sólido recuperado de la solución de la mezcla 1 a 23 °C y presión atmosférica..... 59

Figura 32. Representación gráfica del porcentaje de residuo sólido en función de la temperatura del sistema. (a) Solución (24,691 ± 0,002) % de la mezcla 1 en nC<sub>10</sub>, (b) Solución (24,900 ± 0,003) % de la mezcla 2 en nC<sub>10</sub>, (c) Solución (20,061 ± 0,002) % de la mezcla 3 en nC<sub>10</sub>. ..... 60

Figura 33. Isotermas de porcentaje de residuo sólido en función de la presión. (a) Disolución (24,691 ± 0,002) % de la mezcla 1 en nC<sub>10</sub>, (b) Disolución (24,900 ± 0,003) % de la mezcla 2 en nC<sub>10</sub>. ..... 62

Figura 34. Cromatograma típico de la mezcla de nC<sub>12</sub>, nC<sub>14</sub>, Escualano y el estándar Polywax 500..... 63

Figura 35. Calibración de los tiempos de retención de todas las parafinas pares desde nC<sub>12</sub> hasta nC<sub>72</sub>. ..... 64

Figura 36. Cromatogramas típicos de los patrones preparados para la calibración de la concentración de parafinas. Arriba: Cromatograma de patrón N° 5. Abajo: Superposición de las últimas tres señales de todos los cromatogramas..... 65

Figura 37. Cromatogramas típicos para las mezclas de parafinas puras. Arriba: Mezcla 1; Abajo: Mezcla 2. .... 66

Figura 38. Distribución de parafinas en soluciones alimentación para llevar a cabo las filtraciones. .... 68

Figura 39. Cromatogramas típicos de las fases separadas por filtración a 32°C de la disolución de la mezcla 1. Arriba: Filtrado Abajo: Residuo sólido. .... 69

Figura 40. Balance de masa del residuo sólido recuperado en la filtración a 32 °C y presión atmosférica de la solución de la mezcla 2..... 71

Figura 41. Distribución de parafinas en fases separadas a 32 °C y presión atmosférica de la solución de la mezcla 2..... 71

Figura 42. Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 1 en función de la temperatura, a presión atmosférica..... 75

Figura 43. Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 2 en función de la temperatura, a presión atmosférica..... 76

Figura 44. Composición de la fase sólida separada de la mezcla 1 en función de la temperatura, a presión atmosférica. ....	77
Figura 45. Composición de la fase sólida separada de la mezcla 2 en función de la temperatura, a presión atmosférica. ....	77
Figura 46. Porcentaje individual de parafina cristalizada en función de la temperatura en la mezcla 1. ....	78
Figura 47. Porcentaje individual de parafina cristalizada en función de la temperatura en la mezcla 2. ....	78
Figura 48. Composición de fases sólidas separadas en función de la temperatura. Arriba: Pauly y col. (1998) <sup>[19]</sup> . Abajo: Nasrifar y col. (2011) <sup>[50]</sup> . ....	79
Figura 49. Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 1 en función de la presión. ....	84
Figura 50. Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 2 en función de la presión. ....	85
Figura 51. Composición de las fases sólidas separadas de la mezcla 1, en función de la presión. ....	86
Figura 52. Composición de las fases sólidas separadas de la mezcla 2, en función de la presión. ....	87
Figura 53. Porcentaje individual de parafina cristalizada en la mezcla 1 en función de la presión. ....	88
Figura 54. Porcentaje individual de parafina cristalizada en la mezcla 1 en función de la presión. ....	88

**ÍNDICE DE TABLAS.**

Tabla 1. Descripción de las mezclas de parafinas estudiadas. ....	47
Tabla 2. Composición del estándar analítico 12-60N.....	47
Tabla 3. Datos de concentración de cada parafina en los patrones preparados para la calibración. ....	55
Tabla 4. Valores de WAT de mezclas de parafinas estudiadas en función de la presión.....	57
Tabla 5. Datos de balance de masa de filtraciones de las soluciones de las mezclas 1, 2 y 3 a presión atmosférica. ....	59
Tabla 6. Valores de WAT calculados y experimentales de cada muestra estudiada. ....	61
Tabla 7. Balance de masa de filtraciones a alta presión de las soluciones ( $24,691 \pm 0,002$ ) y ( $24,900 \pm 0,003$ ) % de las mezclas 1 y 2, respectivamente. ....	61
Tabla 8. Figuras de mérito del método cromatográfico desarrollado para la cuantificación de parafinas. ....	65
Tabla 9. Composición porcentual de soluciones de las mezclas 1 y 2. ....	67
Tabla 10. Balance de masa general de la filtración a 32 °C de la solución de la mezcla 2. .	70
Tabla 11. Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración a presión atmosférica de la solución de la mezcla 1. ....	73
Tabla 12. Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración a presión atmosférica de la solución de la mezcla 2. ....	74
Tabla 13. Valores de porcentaje de residuo sólido y fase sólida cristalizados en función de la temperatura.....	80
Tabla 14. Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración de la solución de la mezcla 1 a 30 °C, en función de la presión.....	82
Tabla 15. Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración de la solución de la mezcla 2 a 38 °C, en función de la presión.....	83
Tabla 16. Valores de porcentaje de residuo sólido y fase sólida cristalizados en función de la presión. ....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$C_p$ : capacidad calorífica.

$f$ : fugacidad.

$F_j$ : fracción másica de la fase  $j$  en todo el sistema.

$H$ : entalpía.

$K$ : relación de equilibrio.

$m$ : masa.

$P$ : presión.

$R$ : constante de gases ideales.

$T$ : temperatura

$V$ : volumen

$x_i$ : fracción molar del componente  $i$ .

$X_j$ : fracción másica del componente  $i$  en la fase  $j$ .

$Y_j$ : fracción másica de la fase  $j$  en el residuo sólido de filtración.

### Letras griegas

$\alpha$ : coeficiente de distribución.

$\gamma$ : coeficiente de actividad.

### Superíndices

L: líquido.

LA: líquido atrapado.

S: sólido.

RS: residuo sólido.

S: fase sólida.

RS: residuo sólido.

Subíndices:

l: componente.

n: número de carbono.

o: componente puro a la presión de referencia.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria petrolera a nivel mundial realiza numerosos esfuerzos para solventar los problemas de precipitación y deposición de materiales sólidos que aparecen en las diferentes etapas de tratamiento del crudo, cuando las condiciones de operación caen por debajo de aquellas que los mantienen en solución. Entre los materiales sólidos que precipitan en dicho proceso se encuentran principalmente: asfaltenos, resinas, parafinas o “ceras”, compuestos organometálicos, entre otros <sup>[1]</sup>.

Los materiales compuestos por n-alcános han tenido una gran variedad de aplicaciones en la fabricación de productos de uso farmacéutico, cosméticos, velas y recubrimientos impermeabilizantes, cuya materia prima se obtiene a partir de la refinación del crudo. Sin embargo, para la industria petrolera, los beneficios que representan la comercialización de dichos compuestos, se han visto opacados por los daños y pérdidas que acarrea su precipitación de los fluidos petroleros.

Dichos compuestos saturados conocidos comúnmente como parafinas o “ceras” son considerados hidrocarburos pesados desde  $C_{20}$  hasta  $C_{60}$  constituidos principalmente por alcanos lineales, que representan los componentes con mayor tendencia a separarse del crudo en fase sólida debido a la reducción de su solubilidad por la disminución de la temperatura.

En las últimas décadas la industria petrolera se ha avocado a caracterizar dichas fracciones, en aras de hallar soluciones eficientes y oportunas a los problemas que ocasionan. Uno de los grandes inconvenientes que se presentan con la precipitación y posterior deposición de parafinas, es la acumulación de grandes capas de sólido alrededor de las superficies internas de los oleoductos que disminuyen sus diámetros internos en algunos casos llegando a taponarlos por completo.

Las principales variables en el estudio del proceso de precipitación de parafinas son: la temperatura de aparición de cristales o WAT (del inglés <Wax Appearance Temperature>), y la curva de precipitación de parafinas o WPT (del inglés <Wax Precipitation Curve>). Ellas permiten estimar, respectivamente, la temperatura a la cual comienza la aparición de los primeros cristales en una mezcla de parafinas, así como la cantidad de depósitos que se presentarán a determinadas condiciones de presión y temperatura.

En general, el estudio del proceso de precipitación de parafinas, como una medida para la anticipación del problema, consta de dos grandes etapas: la caracterización y cuantificación de los residuos parafínicos, y el desarrollo de modelos termodinámicos de los equilibrios sólido-líquido de mezclas de parafinas, que describan el comportamiento de

fases de las mismas en función de factores fisicoquímicos como la composición, la presión y la temperatura. El desarrollo de dichos modelos termodinámicos depende de la existencia de datos experimentales confiables que permitan evaluar su capacidad predictiva, y en algunos casos, hacer los ajustes pertinentes.

Una gran cantidad de metodologías experimentales han sido desarrolladas para la detección y análisis de la precipitación de parafinas como contribuciones individuales al gran reto de anticipar y prevenir la deposición de residuos en las diferentes etapas de tratamiento del crudo, cuando las condiciones de presión y temperatura durante su producción y transporte dificultan la implementación de técnicas curativas y de remediación de la acumulación de depósitos. Una de las principales limitaciones que se presentan en estos análisis está asociada al estudio de dichos sistemas en condiciones de alta presión, ya que debido a las exigencias experimentales, la mayoría de ellos se llevan a cabo en condiciones normales que no reproducen las condiciones reales de operación de la industria petrolera, y que conllevan a errores en la estimación de las temperaturas de cambio de fase y cantidad de sólidos precipitados.

Otra de las limitaciones del estudio del proceso de precipitación de parafinas de los fluidos petroleros ha sido la cuantificación de alcanos que contienen más de 40 átomos de carbono a través de la Cromatografía de Gases convencional, debido a su pérdida por condensación a lo largo de los análisis. La implementación de la Cromatografía de Gases de Alta temperatura (HTGC, del inglés *<High Temperature Gas Chromatography>*) ha mejorado en gran medida los estudios de caracterización y cuantificación de los componentes de los depósitos de parafinas en muestras sintéticas y reales, extendiendo el rango de estudio hasta  $C_{100}$  y contribuyendo con la construcción de modelos termodinámicos de precipitación. Esto representa un gran avance ya que a pesar de que normalmente las parafinas de alto peso molecular se encuentran en proporciones minoritarias, su caracterización desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo es de gran importancia debido a que por poseer los mayores puntos de fusión de las mezclas, se presume que ellas podrían estar funcionando como los centros de nucleación que dan inicio al proceso de formación de agregados parafínicos.

Las generalizaciones anteriores ponen en evidencia la importancia y la necesidad de desarrollar una metodología experimental que comprenda el estudio del proceso de precipitación de parafinas en condiciones de alta presión, que permitan la recolección de datos experimentales confiables para la descripción del comportamiento de fases en condiciones reales de operación, y que a su vez pueda utilizarse para estimar la capacidad predictiva de los modelos de precipitación de ceras en crudos vivos.

En el presente trabajo de investigación se desarrolló una metodología experimental que contempla el estudio del proceso de precipitación en mezclas de parafinas sintéticas que abarca la detección de cambios de fases en un rango de presiones que se extiende a 800 bar, así como la separación de las fases coexistentes en equilibrio acoplada la HTGC como herramienta principal para la caracterización de las mismas.

Los resultados obtenidos permitieron evaluar sistemáticamente los efectos de composición, presión y temperatura sobre el proceso de formación de ceras, y el comportamiento de fases desde el punto de vista fisicoquímico.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Los fluidos petroleros.

Los fluidos petroleros son mezclas complejas de hidrocarburos que van desde el gas natural seco hasta crudos extremadamente viscosos y bitumen dependiendo de su composición y las condiciones de presión y temperatura a la que se encuentren sometidos. Dichas condiciones pueden alcanzar valores de 1380 bar y 320 °C, lo cual tiene una influencia directa en las propiedades físicas y químicas de los mismos.

En general, los fluidos petroleros están constituidos por dos grandes grupos de hidrocarburos: la bien definida y volátil fracción de hidrocarburos que contienen hasta seis átomos de carbono ( $C_6^-$ ) y la fracción de hidrocarburos más pesados y complejos con más de seis átomos de carbono ( $C_6^+$ ). La primera está constituida principalmente por hidrocarburos sencillos como n-alcenos y sus respectivos isómeros, cuyas propiedades físicas están bien definidas en la literatura. La segunda representa una fracción mucho más compleja ya que debido al incremento de las longitudes de las cadenas alquílicas, para cada hidrocarburo de cadena lineal, es posible encontrar múltiples combinaciones de isómeros estructurales. Este grupo de hidrocarburos, conocido también como la fracción líquida o crudo del petróleo, se puede clasificar en cuatro grandes fracciones conocidas como: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, y comúnmente se encuentran en la literatura como la clasificación SARA de los componentes del crudo por las iniciales de los grupos que la constituyen.

### 2.2. Clasificación SARA de los componentes del crudo.

La clasificación SARA de los componentes del crudo, responde a las diferencias estructurales y de polaridad de los grupos de compuestos que lo constituyen. A continuación se presenta una breve descripción de los mismos.

Saturados:

Consiste en alcanos normales (n-parafinas), ramificados (iso-parafinas) y cíclicos (naftenos). Los alcanos normales y los ramificados son moléculas flexibles, por lo cual tienden a agruparse entre sí y precipitar del crudo como “ceras” sólidas.

Aromáticos:

Consisten en hidrocarburos con al menos una estructura tipo anillo similar a la del benceno. Tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes a los saturados, y corresponden a estructuras hidrocarbonadas conectadas a través de dobles enlaces C-C

alternados. Funcionan como buenos solventes de las parafinas dentro de la matriz del crudo.

Resinas:

Se piensa que son las precursoras moleculares de los asfaltenos ya que podrían convertirse en los mismos por oxidación. Se ha encontrado que las resinas son aquella fracción del crudo insoluble en álcalis y ácidos pero completamente soluble en el crudo, incluyendo fracciones livianas <sup>[2]</sup> y muchos estudios evidencian que existen fuertes interacciones entre las mismas y los asfaltenos. Tomando en cuenta dichas observaciones, se piensa que las resinas podrían actuar como estabilizantes de las partículas de asfaltenos, rodeándolos con sus cabezas polares, manteniéndolos dispersos en el crudo.

Asfaltenos:

En términos de solubilidad, los asfaltenos están definidos como la fracción polar del crudo insoluble en parafinas de bajo peso molecular como n-heptano, y soluble en solventes de cierta polaridad como tolueno, xileno, tetrahidrofurano (THF), diclorometano, entre otros. A través de los estudios de caracterización molecular de los asfaltenos, se han encontrado evidencias de que los mismos existen formando policiclos aromáticos que pueden estar sustituidos con grupos alquílicos, y contienen heteroátomos como Azufre, Nitrógeno y Oxígeno y trazas de metales como Hierro, Níquel y Vanadio en forma de porfirinas. La cantidad de anillos condensados en los asfaltenos es mucho mayor que en las resinas, por lo que en general los asfaltenos son de mayor peso molecular que éstas.

En este orden de ideas, atendiendo a la mayor proporción del tipo de hidrocarburos que conforman los crudos, estos se clasifican según su base: parafínica, nafténica, asfáltica y mixta.

Debido a que experimentalmente se ha encontrado que una gran cantidad de alcanos lineales y ramificados se separan de la matriz de los crudos en forma de cristales cuando las condiciones de presión y temperatura disminuyen en las diferentes etapas de su tratamiento, el estudio de dichas fracciones es de gran importancia en la búsqueda de soluciones efectivas a los diferentes problemas que ocasionan. En las siguientes secciones se encontrará una descripción detallada de los procesos que comprenden el estudio de dichos alcanos o ceras en muestras reales y sintéticas, para una mejor comprensión de todo lo referente al tema.

### 2.3. Clasificación de las parafinas o “ceras”.

De acuerdo con sus propiedades físicas, estructura y composición, las ceras pueden ser clasificadas en:

- Ceras macrocristalinas: compuestas principalmente por n-alcenos con cadenas carbonadas en el rango de  $C_{20}$ - $C_{60+}$  y representan el mayor riesgo de producir sedimentos parafínicos en las etapas de transporte y producción, a pesar de que el contenido de cadenas alquílicas largas comúnmente están en el orden de 2 % en masa.<sup>[3]</sup>
- Ceras microcristalinas o amorfas: compuestas por un gran contenido de isoparafinas y naftenos dentro del rango  $C_{30}$ - $C_{60}$ <sup>[3]</sup>, que representan la mayor contribución de sedimentos en los tanques de almacenamiento.

Tomando en cuenta que el comportamiento de las ceras dentro de la matriz del crudo depende de la naturaleza y proporción de las fracciones que lo componen, y considerando que el crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos, se espera que sus propiedades resistivas a la precipitación sean diferentes en cada caso. Dichas propiedades resistivas están definidas por los siguientes parámetros: Temperatura de Aparición de Cristales o WAT, y el Punto de Congelación designado como PP (del inglés <Pour Point>).<sup>[4]</sup>

### 2.4. Temperatura de Aparición de Cristales (WAT) y Temperatura de Disolución de Cristales (WDT).

La WAT es la temperatura a la cual comienza la cristalización de las parafinas en el seno del líquido. Depende de la concentración y peso molecular de las parafinas que componen el crudo, de la presión del sistema y de la naturaleza de la fracción no parafínica presente en el mismo.<sup>[4]</sup>

El proceso de formación de cristales se debe a que al disminuir la temperatura, la energía cinética de las moléculas disminuye también, ocasionando el acercamiento de moléculas para formar agregados cada vez más grandes que eventualmente se separan de la solución en fase sólida. En general, el proceso de precipitación de parafinas consta de tres etapas: la etapa inicial de nucleación donde ocurre la agregación de moléculas de parafinas, el posterior crecimiento de los agregados, y finalmente la separación de los agregados del seno del líquido.

Así como es posible determinar la temperatura a la que comienza la cristalización, también es posible determinar, en el caso contrario, la temperatura a la que se disuelve el último cristal en el seno del líquido. Dicha temperatura es conocida como Temperatura de

Disolución de Cristales o WDT (del inglés <Wax Dissolution Temperature>) y en la mayoría de los casos presentan valores numéricos superiores que las respectivas WAT.

Estas diferencias de temperaturas se atribuyen a los fenómenos de subenfriamiento y sobrecalentamiento a los que pueden estar sometidas las muestras cuando las velocidades de enfriamiento y calentamiento respectivamente, son lo suficientemente altas como para impedir que se alcance un equilibrio térmico en el sistema, conllevando a medidas erróneas de temperaturas de cristalización y disolución de las parafinas. A pesar de que experimentalmente se ha encontrado que el fenómeno de sobrecalentamiento en la disolución es menos pronunciado que el de subenfriamiento en la cristalización, debido a que las partículas de parafinas se encuentran rodeadas por una cantidad infinita de moléculas de solvente, si las velocidades de calentamiento y enfriamiento son suficientemente bajas, las WAT y las WDT deben tener valores muy cercanos entre sí.

## 2.5. Punto de Congelación.

Una vez que la temperatura cae por debajo de la WAT, el crudo experimenta una gelificación producto de la cristalización progresiva de las parafinas de mayor peso molecular. La temperatura a la que ocurre dicha gelificación es conocida como el Punto de Congelación.<sup>[4]</sup>

Una definición operacional del PP de un crudo, es la más baja temperatura a la cual el crudo fluiría, debido a la formación de parafinas sólidas en la matriz del mismo. Los PP de los crudos pueden ser influenciados por la historia térmica de muestra, debido a los cambios composicionales que las variaciones de temperatura acarrearán.

El PP de un crudo parafínico se determina con bastante exactitud siguiendo la metodología experimental descrita por la norma ASTM («American Society for Testing and Materials») D97-66. Dicho método consiste en enfriar la muestra desde 80 °C a una velocidad de 12 °C/hora, haciendo un seguimiento del sistema completo cada 2 °C<sup>[5]</sup>.

## 2.6. Crudos vivos y crudos muertos.

La clasificación de los crudos en crudos vivos y muertos, responde al hecho de que los primeros mantienen gases disueltos a la temperatura y presión en que se encontraban originalmente en el yacimiento, y los segundos no. A pesar de que los estudios con crudos vivos son mucho más costosos, éstos se han ido incrementando con el tiempo debido a la necesidad de reproducir las condiciones reales de operación.

## 2.7. Dependencia de la WAT con la presión.

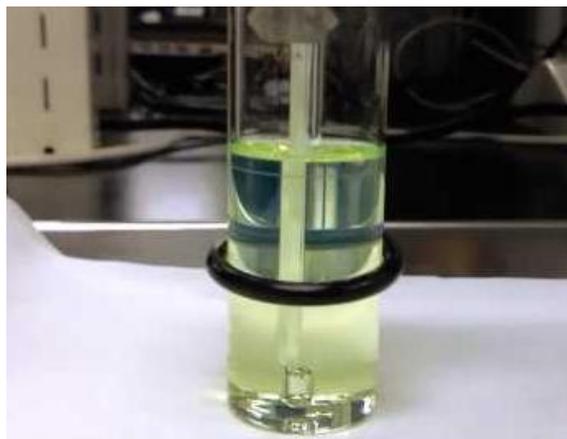
Si bien la mayoría de las técnicas de determinación de las WAT se han desarrollado a presión atmosférica, el efecto de presión que ejercen los gases en crudos vivos tiene una gran influencia en los valores de las mismas. Se ha reportado una diferencia hasta de 15 K por debajo de los valores de WAT a presión atmosférica hasta las condiciones de saturación, con un incremento de 2 K por cada 10 MPa de presión <sup>[6]</sup>. Por esta razón, para la determinación de las WAT de crudos vivos, es necesario el desarrollo de técnicas que permitan la detección de los cambios de fase sólido-líquido que cuenten con los dispositivos necesarios para alcanzar condiciones de alta presión. A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas más utilizadas para la detección de las WAT y las WDT de parafinas.

## 2.8. Técnicas para la determinación de las WAT y WDT de parafinas.

En la actualidad, existen numerosas técnicas para la medición de la WAT de un fluido petrolero. Dichas medidas son susceptibles a la historia térmica de las muestras y de la técnica experimental utilizada en los laboratorios. En esta sección se encontrarán las definiciones y fundamentos de las principales técnicas que se utilizan para este fin, así como las principales ventajas y desventajas que presentan.

### 2.8.1. Detección directa por observación visual.

Las normas ASTM D2500 y D3117 describen dos metodologías para determinar la WAT de crudos muertos <sup>[7]</sup>. En la siguiente figura se encuentra la imagen de un ensayo típico de dichos análisis.



**Figura 1.** Detección de WAT a través de observación visual.

Ambos consisten en la utilización de una celda transparente, de espacio variable según la norma, dentro de la cual se coloca el fluido a estudiar y en donde es posible controlar la temperatura para inducir la cristalización o disolución de las ceras del fluido. Las transiciones líquido-sólido o sólido-líquido son detectadas directamente a través de la celda por observación visual. Las principales desventajas de esta técnica consisten en que las medidas están sujetas a la subjetividad del operador y que en algunos casos la opacidad de los fluidos imposibilita la observación de los cambios de fase.

### 2.8.2. Detección mediante viscosimetría estándar.

También es posible determinar una transición sólido-líquido de un crudo muerto mediante medidas de viscosidad. La mayoría de los fluidos parafínicos presentan un carácter Newtoniano siempre que su temperatura esté por encima de la WAT, con excepción de los fluidos que son ricos en asfaltenos, y su viscosidad dinámica se puede escribir exponencialmente mediante la ecuación de Andrade <sup>[8]</sup>:

$$\mu = C \exp[Ea/RT] \quad (1)$$

Donde:

$\mu$  = Viscosidad en Pa. S.

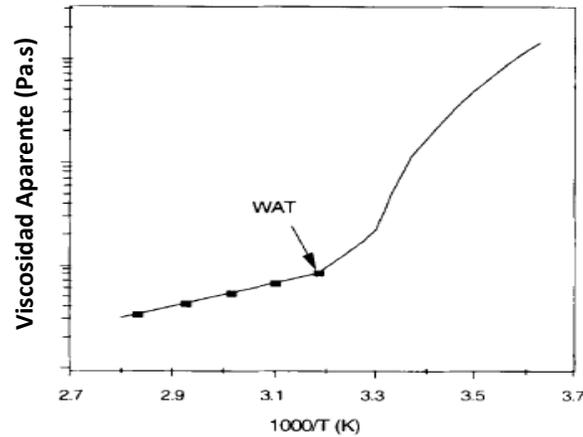
C = Constante dependiente de la entropía.

Ea = Energía de activación del fluido viscoso J/mol.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura.

Cuando un fluido presenta comportamiento Newtoniano, una gráfica de  $\ln(\mu)$  en función de  $1/T$  debe presentar un comportamiento lineal en el rango Newtoniano. Cuando la temperatura cae por debajo de la WAT y comienzan a aparecer los primeros cristales en el líquido, el fluido comienza a tener un comportamiento no Newtoniano que puede identificarse en un rompimiento de la linealidad en la curva de  $\ln(\mu)$  en función de  $1/T$  del mismo. En la siguiente figura se muestra una curva representativa de un experimento típico viscosimetría para la determinación de la WAT.



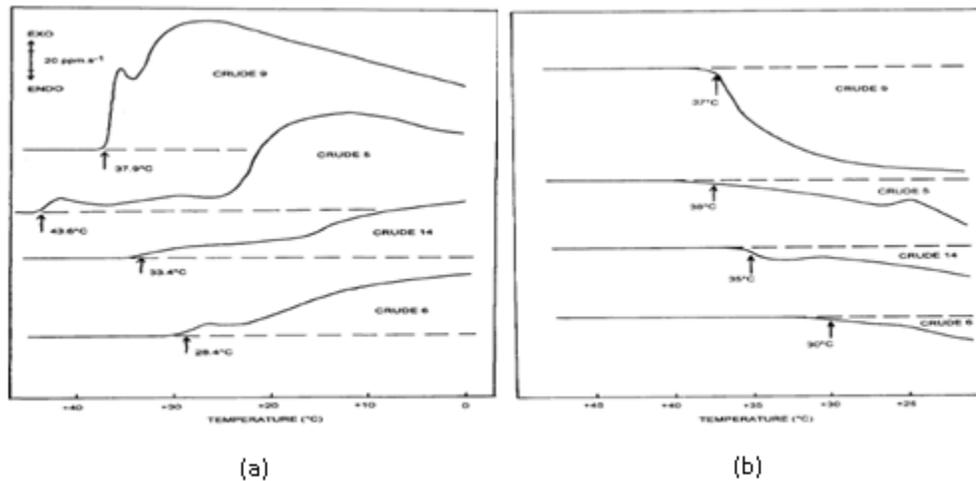
**Figura 2.** Identificación de la WAT de un crudo por viscosimetría convencional <sup>[9]</sup>.

A pesar de que esta técnica se ha usado ampliamente en la determinación de transiciones sólido-líquido en fluidos petroleros, ésta presenta un gran problema de sensibilidad: antes de que el cambio de viscosidad pueda detectarse, una cierta cantidad de parafinas habrán precipitado, lo cual conduce a una medida errónea de las temperaturas de cambio de fase.

### **2.8.3. Detección usando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

El principio de las medidas por DSC está basado en la medición de las diferencias en el flujo de calor entre una muestra problema y un material de referencia. Dichos flujos de calor son directamente proporcionales a las diferencias de temperatura entre el horno y la muestra, pero inversamente proporcional a la resistencia térmica del sistema.

La DSC ha sido ampliamente utilizada para determinar la WAT y la WDT de mezclas de parafinas ya que presenta la ventaja de ser aplicable a crudos vivos en celdas de alta presión. El método está basado en la detección del calor latente o de fusión liberado durante la cristalización o absorbido durante la fusión, dando lugar a un pico exotérmico en el primer caso y un pico endotérmico en el segundo. En la figura 3 se puede observar las medidas típicas por DSC de las WAT y WDT que dan lugar a picos exotérmicos y endotérmicos respectivamente, para cuatro tipos de crudo.



**Figura 3.** WAT de diferentes crudos, medidas por DSC. (a) Proceso exotérmico. (b) Proceso endotérmico <sup>[4]</sup>.

A pesar de que usualmente no está establecido el equilibrio termodinámico de los sistemas, la DSC provee información muy valiosa referente a las transiciones de fase de las muestras y permite realizar la cuantificación de las energías asociadas y las propiedades fisicoquímicas como las capacidades caloríficas y los calores de fusión. Sin embargo, la identificación de la línea base en las zonas de alta temperatura, podría acarrear un error de subjetividad en la determinación del comienzo de la cristalización o disolución de los cristales.

#### 2.8.4. Determinación usando Transmisión de Luz.

Esta técnica consiste en medir el cambio en la transmisión de luz que ocurre en un líquido cuando comienzan cambios de fase en su interior. La muestra es introducida dentro de una celda de vidrio en la cual es posible controlar la presión del sistema mediante la variación del volumen que genera el movimiento de un pistón interno, y la temperatura a través de un fluido térmico. A diferentes presiones, las temperaturas de cambio de fase son determinadas en una gráfica de Temperatura en función de la Luz Transmitida, ubicando la temperatura en que ocurre un cambio brusco en la transmisión de la luz que pasa a través del líquido (ver figura 4).

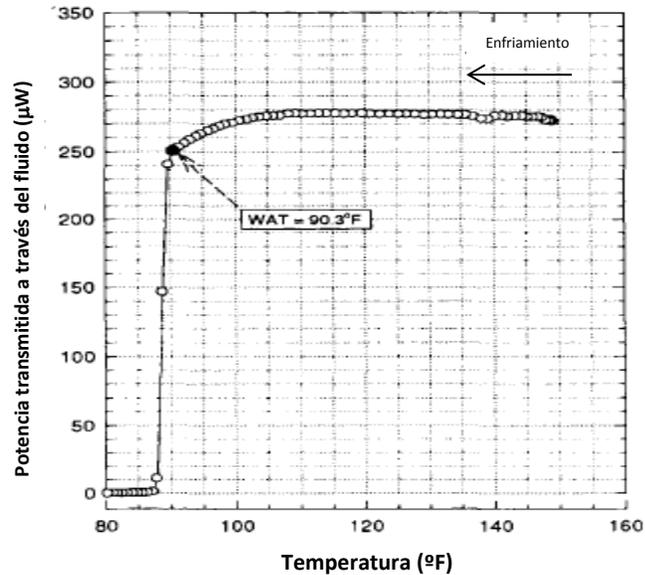
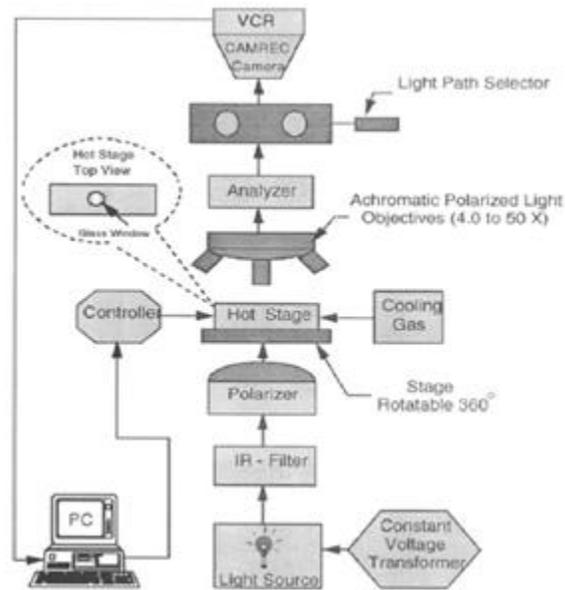


Figura 4. WAT de un crudo vivo a 469 psi <sup>[9]</sup>.

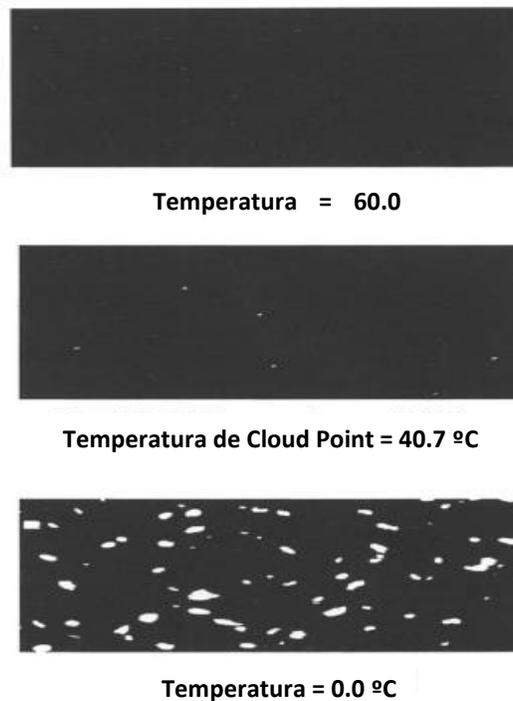
Esta técnica es apropiada para detectar la aparición de las ceras, siempre y cuando la precipitación de las parafinas no coincida con la precipitación de los asfaltenos o con la temperatura de equilibrio líquido-vapor del sistema.

#### 2.8.5. Detección por microscopía de polarización cruzada.

La técnica de microscopía de polarización cruzada o CPM (del inglés <Cross Polarized Microscopy>), habitualmente utilizada a presión atmosférica, ha sido utilizada ampliamente para la determinación de las transiciones líquido-sólido <sup>[10, 11, 12]</sup> y representa una mejora de las técnicas visuales descritas hasta ahora. La observación de los cristales es facilitada por la utilización de un microscopio óptico dotado de un juego polarizador-analizador. La muestra es introducida en una celda transparente (que permite el paso de la luz a través de ella), en donde los cambios de fase son inducidos enfriando el sistema a través una corriente de nitrógeno líquido, desde una temperatura superior a la WDT hasta la WAT. En las figuras 5 y 6 se muestran un montaje experimental esquemático de CPM, y algunas fotomicrografías obtenidas a través de esta técnica, respectivamente.



**Figura 5.** Montaje esquemático de un sistema de detección de cambios de fase de CPM <sup>[9]</sup>.



**Figura 6.** Fotomicrografías de un crudo muerto obtenidas por CPM a diferentes temperaturas <sup>[9]</sup>.

Al principio del experimento, por el cruce de dos prismas en lados opuestos de la muestra, toda la luz es bloqueada arrojando una imagen como un fondo oscuro. Al enfriar la muestra, la cristalización de las parafinas aparece como puntos brillantes contra el fondo de dicha imagen (ver figura 6). Esta técnica usualmente provee los valores más

conservativos (o más altos) de la WAT de crudos en comparación con otras técnicas. Entre las ventajas que presenta esta técnica están el hecho de que provee información acerca de la morfología de los cristales y que además permite detectar partículas con tamaños en el orden de micrómetros. Así, es posible observar los cristales cerca de su estado de nucleación, mientras que las otras técnicas sólo son capaces de detectar un estado avanzado del crecimiento de los cristales, generalmente a temperaturas más bajas.

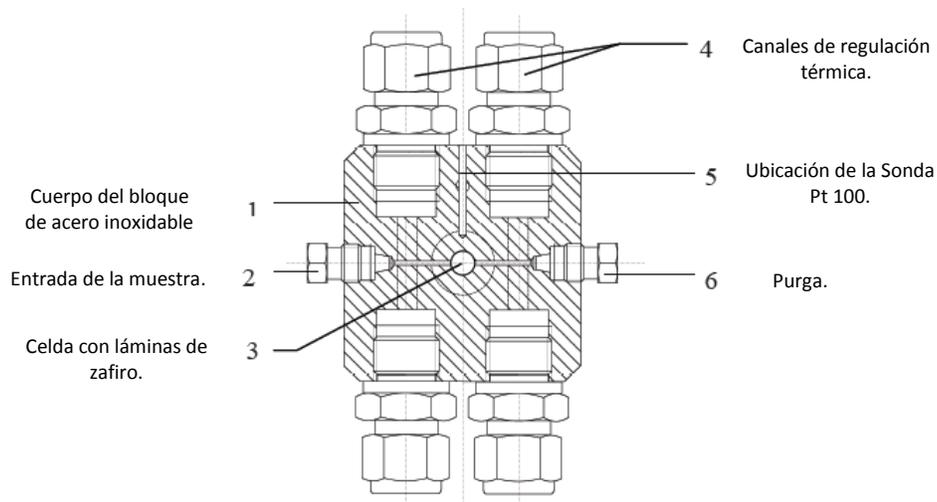
El efecto que podría ocasionar la opacidad de las muestras en la observación de la aparición de los primeros cristales, puede disminuirse con la utilización de celdas lo suficientemente delgadas como para que la luz sea capaz de atravesar una fina película de la muestra.

La reproducibilidad de las medidas tomadas con esta técnica se ve afectada por la subjetividad del observador y está en el orden de 2 K<sup>[10]</sup>.

#### **2.8.6. Detección mediante microscopía de alta presión.**

De la misma manera en que se han desarrollado técnicas de estudio de mezclas de parafinas en condiciones atmosféricas, es necesario el desarrollo de técnicas sensibles y de fácil utilización que permitan alcanzar altas condiciones de presión y temperatura, que simulen las condiciones reales de trabajo en la industria petrolera. En este sentido, y a propósito de las ventajas que ofrecen las técnicas de microscopía para la determinación de la WAT de crudos parafínicos a presión atmosférica, Milhet<sup>[8]</sup> en el año 2006, diseñó un sistema análogo de microscopía de alta presión con el fin de determinar su efecto sobre las curvas de cambio de fase.

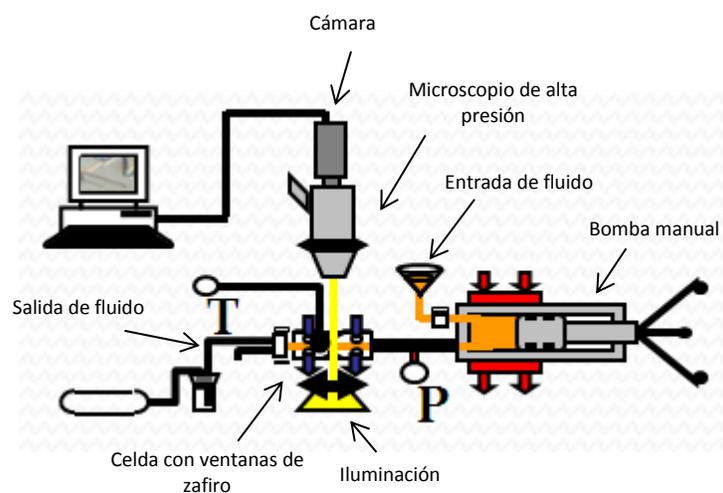
En este caso se utilizó un bloque de acero inoxidable Z6CND160401 según la norma AFNOR (16 % de cromo, 4 % de níquel y 1 % de molibdeno) con excelentes propiedades resistivas a la temperatura, en cuyo interior se encuentra una celda provista de dos láminas de zafiro de 8 mm capaces de soportar las condiciones de alta presión requeridas. En la siguiente figura se muestra el esquema de dicha celda, vista desde arriba.



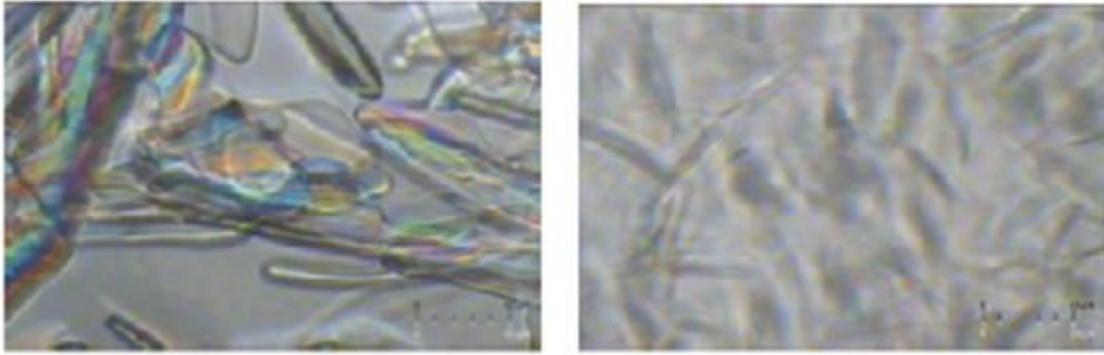
**Figura 7.** Vista desde arriba de la celda de zafiro <sup>[8]</sup>.

En esta técnica, la presurización de la muestra se lleva a cabo a través de una bomba manual de acero inoxidable, provista de un pistón que permite variar el volumen de la muestra. La temperatura es controlada a través de un fluido térmico y la determinación de los cambios de fase son observados mediante de un microscopio óptico NACHED, ubicado justo arriba de la celda de zafiro y que además tiene una cámara incorporada para la captura de imágenes.

En la figura 8 se puede observar la representación gráfica del sistema de microscopía de alta presión desarrollado por Milhet <sup>[8]</sup>, y en las figuras 9 y 10 algunos de los resultados que obtuvo en la determinación de las transiciones sólido-líquido y viceversa de mezclas de parafinas sintéticas y reales.



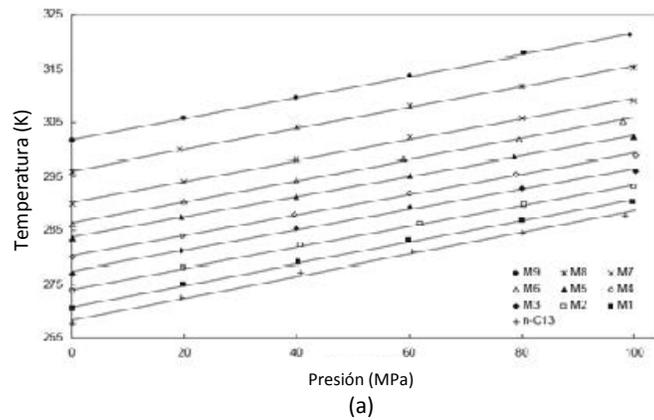
**Figura 8.** Sistema de detección de cambios de fase sólido-líquido por microscopía de alta presión. (Modificado de Milhet <sup>[8]</sup>).



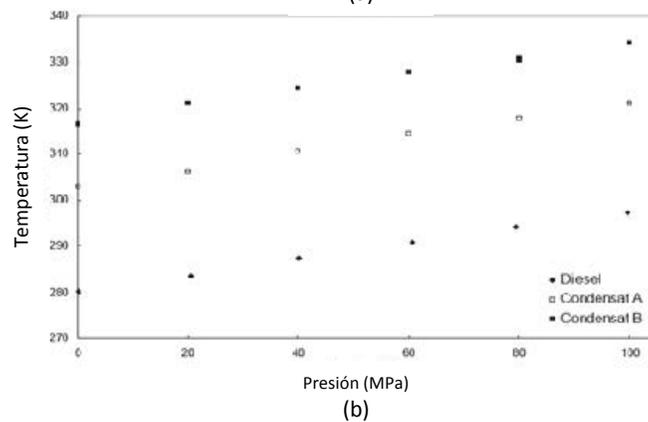
(a)

(b)

**Figura 9.** Cristales en proceso de fusión, capturados mediante microscopía de alta presión. (a) Muestra sintética, (b) Diesel <sup>[8]</sup>.



(a)



(b)

**Figura 10.** WDT determinadas por microscopía de alta presión. (a) Muestras sintéticas, (b) Muestras reales <sup>[8]</sup>.

Como se puede observar en las figuras precedentes, el sistema de microscopía desarrollado por Milhet <sup>[8]</sup>, es aplicable para el estudio de muestras sintéticas y reales, en un amplio rango de presiones (hasta 100 MPa) y temperaturas (hasta 340 K), lo cual permite una descripción más completa de los equilibrios sólido- líquido. El alcance óptico del microscopio utilizado permite percibir la formación y disolución de ceras en el orden de microcristales a condiciones de pozo, lo cual resulta interesante debido que éstas últimas, son las principales responsables de los problemas de precipitación que se presentan en la industria petrolera.

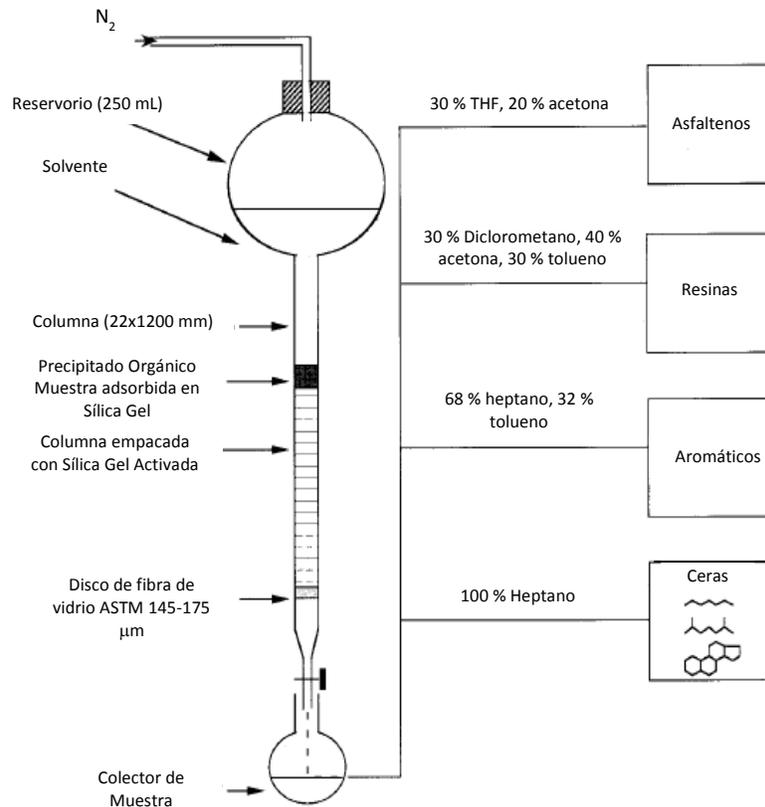
### **2.9. Técnicas para la separación de parafinas de los fluidos petroleros.**

Como se mencionó anteriormente, uno de los objetivos principales del estudio del proceso de precipitación de parafinas en fluidos petroleros, es la caracterización de los residuos, en términos de cantidad y composición.

En la literatura se encuentran reportadas una gran variedad de técnicas para la separación de parafinas de los fluidos petroleros, que se basan en sus diferencias de polaridad, tamaño, solubilidad y puntos de fusión con el resto de las fracciones que los componen.

Por ejemplo, una de las técnicas más utilizadas para la separación de parafinas directamente del crudo, se basa en clasificación SARA de sus componentes <sup>[13]</sup>. En ella se separan la fracción Saturados de las del resto del crudo a través de una cromatografía de adsorción en columna, en donde los compuestos más polares quedan retenidos en la fase estacionaria polar, constituida normalmente por gel de sílice o alúmina. En la figura 11 se puede observar un ejemplo de la aplicación de esta técnica.

También se encuentra ampliamente reportado el uso de los métodos de precipitación modificados de Burger <sup>[13, 14]</sup> y Than <sup>[15, 1]</sup>, que permiten estimar la cantidad total de parafinas presentes en los crudos. Estas se basan en la inducción de la precipitación de las ceras por un cambio en la composición de la mezcla, que varía drásticamente la solubilidad de las parafinas, conllevando a su separación en fase sólida del mismo.

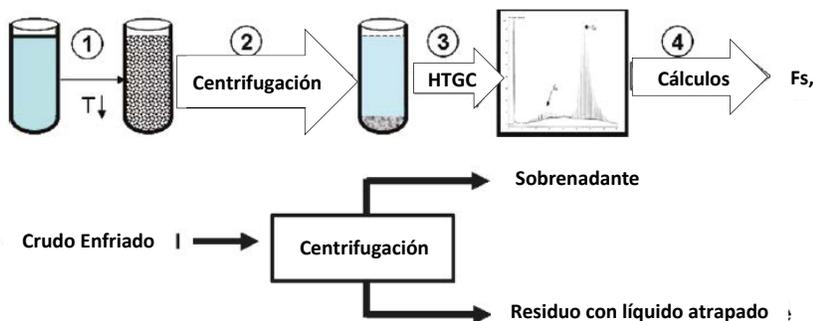


**Figura 11.** Cromatografía de adsorción en columna para el fraccionamiento SARA de los componentes de un crudo <sup>[13]</sup>.

Por otra parte, existen técnicas que permiten la separación selectiva de parafinas de mezclas sintéticas y reales, que se basan en las diferencias en sus puntos de fusión y solubilidad. Estas técnicas son de gran importancia en el desarrollo de modelos termodinámicos de precipitación de parafinas, ya que permiten la evaluación del comportamiento de las mezclas en función de su composición, y a la presión y temperatura a las que se encuentran sometidas. Es por ello que a continuación se presenta una breve descripción de algunas de estas técnicas.

### 2.9.1. Técnicas de separación selectiva de parafinas a presión atmosférica.

Como se mencionó anteriormente, las parafinas pueden ser separadas de los fluidos petroleros induciendo su cristalización por debajo de las WAT de los diferentes sistemas. Una de estas técnicas, consiste en centrifugar las parafinas que cristalizan a determinadas condiciones de temperatura para recuperar las fases sólidas y líquidas por separado. En la siguiente figura se puede observar una representación esquemática reportada por Han y col. <sup>[16]</sup> para la separación de parafinas en función de la temperatura.



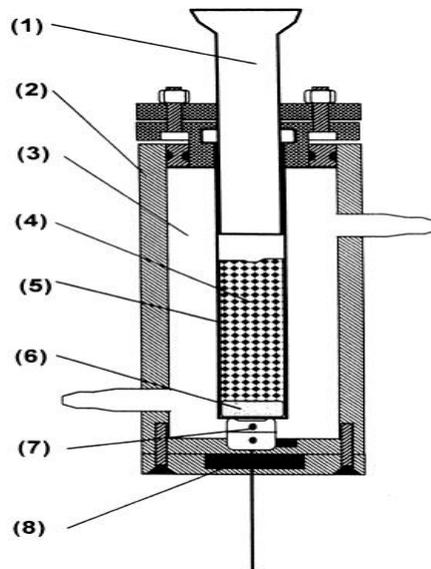
**Figura 12.** Representación esquemática para la estimación de la cantidad de residuo parafínico en función de la temperatura, a través de la centrifugación de cristales (Modificado de Han y col. <sup>[16]</sup>).

En la figura anterior se puede observar que en este proceso de separación, inicialmente se disminuye la temperatura del sistema por debajo de su WAT. Posteriormente, la centrifugación del crudo polifásico permite separar la fase sólida que cristaliza a la temperatura de trabajo, y finalmente, las fases separadas son analizadas por Cromatografía de Gases de Alta Temperatura para hallar sus respectivas composiciones.

Otra de las técnicas que permite la separación selectiva de parafinas en función de la temperatura, es la filtración isotérmica de cristales. En general, la filtración es una técnica de separación de mezclas heterogéneas constituidas por líquidos y sólidos. En el caso particular de las mezclas de parafinas, esta técnica ha sido ampliamente reportada para la separación de fases en sistemas parcialmente congelados <sup>[17-21]</sup> debido a que no presenta mayores requerimientos desde el punto de vista experimental.

Entre los dispositivos de filtración que permiten controlar y mantener la temperatura durante la separación de fases, encontramos el reportado por Pauly y col. en el año 1998 <sup>[19]</sup> y que desde entonces, representa una herramienta sencilla y eficiente para la separación de parafinas en mezclas sintéticas y reales. En la figura 13 se presenta la descripción de dicho dispositivo.

El sistema consta de una jeringa de vidrio dentro de la cual es posible controlar la temperatura mediante la circulación de un fluido térmico, y donde la filtración de los cristales se lleva a cabo mediante la presurización de la muestra a través de un filtro de celulosa a través del movimiento de un pistón.



**Figura 13.** Dispositivo de filtración a presión atmosférica. (1) Pistón, (2) Cilindro transparente, (3) Fluido térmico, (4) Sistema bifásico, (5) Jeringa de vidrio, (6) Filtro de celulosa, (7) Válvula, (8) Septum. (Modificado de Pauly y col. 2008 <sup>[19]</sup>).

La presencia de solventes cuyos puntos de fusión están muy por debajo de las temperaturas de trabajo en los residuos sólidos cristalizados, evidencia que durante este proceso cierta cantidad de la fase líquida coprecipita con los agregados parafínicos. Entonces, la masa del residuo sólido (RS) recuperado, realmente corresponde a la suma de la fase sólida cristalizada más cierta cantidad de “líquido atrapado” (LA). La proporción  $Y$  del líquido atrapado en el residuo sólido, puede ser deducida de un balance de masa del solvente, a través de la siguiente expresión:

$$Y^{LA} = (X^{RS}_{SOLVENTE} / X^{L}_{SOLVENTE}) \quad (2)$$

Donde  $X^{RS}_{SOLVENTE}$  y  $X^{L}_{SOLVENTE}$  corresponden, respectivamente, a la fracción másica del solvente en el residuo sólido y el líquido, y pueden determinarse a través de los análisis cromatográficos.

Entonces, la cantidad de sólido cristalizado así como su composición, pueden ser estimados después de la eliminación del líquido atrapado del residuo sólido:

$$F^S = F^{RS} (1 - Y^{LA}) \quad (3)$$

Donde  $F^S$  y  $F^{RS}$  representan la fracción másica del residuo sólido y del sólido en todo el sistema.

Y finalmente, la fracción real de cada componente  $i$  de la fase sólida,  $X_i^S$ , puede ser obtenida usando:

$$X_i^S = (X_i^{RS} - Y^{LA}X_i^L) / (1 - Y^{LA}) \quad (4)$$

Donde  $X_i^{RS}$  y  $X_i^L$ , que son respectivamente la fracción másica del componente  $i$  en el residuo sólido y el líquido, también se pueden determinar a partir de los análisis cromatográficos.

El estudio del efecto de la presión sobre la precipitación de parafinas, es de gran importancia ya que como se discutió anteriormente, esta ocasiona cambios en las temperaturas de cambio de fases (WAT) que deben ser considerados al momento de estudiar dicho proceso en condiciones que simulen aquellas en las que se encuentran en los yacimientos. Es por ello que a continuación se describen brevemente algunas de las técnicas de separación de fases a alta presión reportadas en la literatura.

### 2.9.2. Técnicas de separación selectiva de parafinas a alta presión.

Las técnicas de separación de parafinas a presión atmosférica y a alta presión a través de filtraciones isotérmicas, tienen el mismo fundamento: se filtra la mezcla de parafinas parcialmente congelada para separar las fases que coexisten en equilibrio a determinadas condiciones de presión y temperatura.

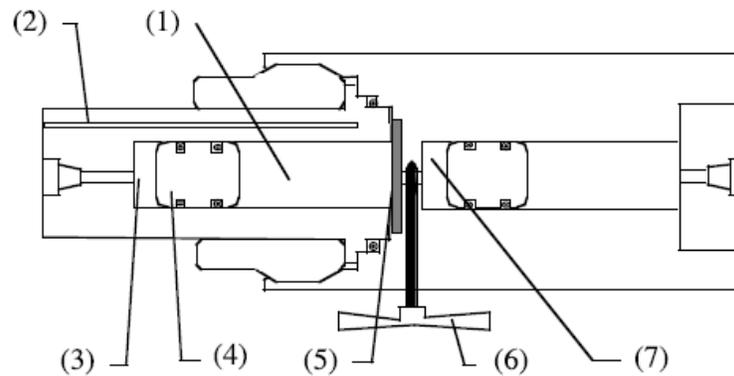
En el caso de las filtraciones a alta presión, se debe procurar que la presión requerida permanezca constante durante todo el proceso, para garantizar el equilibrio termodinámico de las fases. Es por ello que los sistemas de filtración están constituidos por válvulas manuales o automáticas que permitan presurizar las muestras a través de la disminución de su volumen manteniendo la temperatura constante.

Uno de los primeros sistemas de filtración a altas presiones desarrollados, fue reportado por Daridon y col. en el año 1999 <sup>[22]</sup> para el estudio del efecto de la presión sobre el contenido de ceras cristalizadas. En las figuras 14 y 15 se describen el dispositivo de filtración y el diagrama esquemático del aparato experimental, respectivamente.

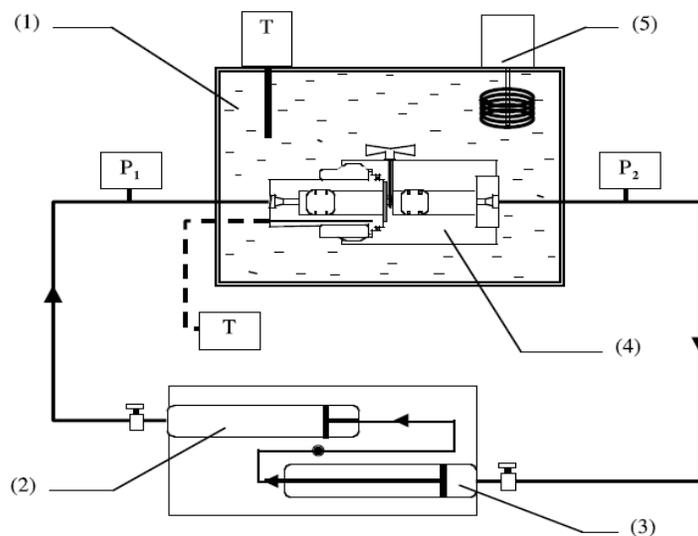
La celda de filtración consta de dos cilindros de acero inoxidable separados por un sistema de filtración provisto con un disco de 3  $\mu\text{m}$  de porosidad, 20 mm de diámetro interno y 1 mm de espesor, a través del cual se hace pasar la muestra bifásica, y que están sellados en ambos extremos por pistones controlados por una bomba volumétrica doble (Figura 14). Para recuperar las fases separadas en la filtración, el cilindro 1 puede ser completamente separado del sistema.

Aparte de la celda de filtración, el aparato experimental (figura 15) se compone de una bomba volumétrica doble que puede alcanzar un máximo de 50 MPa, y que opera con

aceite de compresión. Esta bomba se requiere tanto para imponer la presión del sistema, como para lograr la transferencia isobárica del líquido a través del filtro.

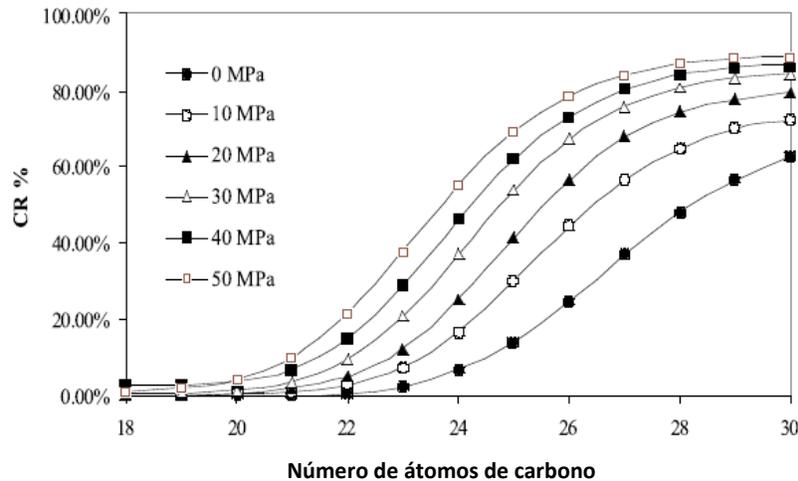


**Figura 14.** Dispositivo de filtración a alta presión. (1) Primer cilindro, (2) Termocupla, (3) Aceite de compresión, (4) Pistón, (5) Cilindro de filtración, (6) Válvula de separación, (7) Segundo cilindro. (Modificado de Daridon y col. 1999<sup>[22]</sup>).



**Figura 15.** Representación esquemática del aparato experimental de filtración. (1) Baño termostático, (2) Bomba de compresión, (3) Bomba de descarga, (4) Celda de separación sólido-líquido, (5) Termostato. (Modificado de Daridon y col. 1999<sup>[22]</sup>).

En este trabajo, las fases líquidas y sólidas recuperadas mediante filtración fueron analizadas por cromatografía de gases para determinar sus respectivas composiciones. Al calcular el porcentaje de parafina cristalizada en función de la presión (Figura 16) es posible observar un incremento de la cantidad de sólido cristalizado con un aumento de la presión, lo cual es coherente con el efecto de disminución de la solubilidad que se espera en una compresión isotérmica.



**Figura 16.** Porcentaje individual de parafinas cristalizadas en función de la presión <sup>[22]</sup>.

Un resultado interesante obtenido en este estudio, es que al aumentar la presión ocurre una gradual aparición de las parafinas más livianas de la mezcla, lo cual significa que dicho efecto no sólo incrementa la cantidad del sólido cristalizado, sino su naturaleza. También se pudo comprobar que aunque menor, el efecto de la presión sobre el proceso de cristalización de parafinas es comparable al que se obtiene con una reducción de la temperatura del sistema.

Este sistema de filtración ha sido reportado en oportunidades posteriores a esta para el estudio del equilibrio sólido líquido en mezclas de parafinas sintéticas <sup>[11, 23]</sup> y reales <sup>[24]</sup> a alta presión, mostrando resultados comparables con los obtenidos por Daridon y col <sup>[22]</sup>, que demuestran que la técnica es efectiva para la separación de fases en estas condiciones y que efectivamente, el efecto de la presión sobre el proceso de precipitación de parafinas no puede ser subestimado.

Habiendo descrito las características y aplicaciones de las diferentes técnicas existentes para la determinación de las propiedades de los equilibrios sólido-líquido de crudos parafínicos, se puede concluir que a pesar de que no todas tienen el mismo alcance, cada una de ellas resulta útil dependiendo de las necesidades de estudio requeridas. Sin embargo, el desarrollo de cada una de estas técnicas responde a la necesidad de describir las propiedades de los fluidos petroleros a fin de predecir las condiciones a las que pueden ocurrir los problemas de precipitación de materiales cerosos en la industria petrolera, para así buscar métodos de diferente naturaleza que permitan evitarlos.

A continuación se presenta una breve descripción de algunos métodos desarrollados para la remediación e inhibición los problemas de precipitación de parafinas, en las diferentes etapas del tratamiento del crudo.

## **2.10. Técnicas para remediación e inhibición de la precipitación de parafinas.**

A lo largo de los años, en la búsqueda incansable de minimizar los daños que ocasiona la precipitación de parafinas en la industria petrolera, se han desarrollado diferentes técnicas para estos fines. En general éstas pueden clasificarse en dos grandes grupos: técnicas curativas o de remediación y las técnicas de inhibición. Las primeras se basan en todas aquellas técnicas que se implementan una vez que ha ocurrido el problema de precipitación, para remover o redisolver los residuos sólidos en los oleoductos y evitar el taponamiento de los mismos. Las segundas, mucho más efectivas que las primeras, comprenden una serie de técnicas que buscan preveer los problemas de precipitación, evitando que se den las condiciones necesarias para ello. A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas más utilizadas en este sentido.

### **2.10.1. Técnicas remediales o curativas para la precipitación de parafinas.**

Entre las técnicas de remediación más utilizadas en la industria petrolera, se encuentran las siguientes:

- **Pigging:** Esta técnica consiste en hacer pasar una tubería concéntrica a través del oleoducto, para arrastrar la costra de parafinas que se ha formado en su interior. Esta técnica se lleva a cabo en el campo petrolero y representa un riesgo de taponamiento si la cantidad de parafinas arrastradas a través del oleoducto es demasiado grande <sup>[25]</sup>.
- **Calentamiento inductivo:** Cuando se ha depositado una gran cantidad de parafinas en el interior de una tubería, es posible calentarla desde el exterior mediante productos químicos que reaccionan exotérmicamente, con la finalidad de transmitir calor hacia el interior de la tubería y redisolver las parafinas sólidas que se han depositado. Esta técnica fue desarrollada por Sarmento y col. en el año 2004 <sup>[26]</sup> y desde entonces ha sido implementada para la redisolución de las parafinas en los fluidos petroleros.
- **Tratamientos biológicos:** esta técnica consiste en la introducción de bacterias en las tuberías que son capaces de degradar las parafinas presentes en los fluidos petroleros. Esta técnica ha sido utilizada ampliamente para reducir la cantidad de parafinas depositadas en los oleoductos ya que por la adición de nutrientes que mantienen vivas a las bacterias por un largo período, se elimina la necesidad de hacer un control de la deposición de ceras con frecuencia <sup>[25]</sup>.

### 2.10.2. Técnicas de inhibición de precipitación de parafinas.

Si bien las técnicas remediales descritas anteriormente, permiten remover los residuos parafínicos de los oleoductos en aras de evitar el taponamiento de las tuberías, ellas representan simples tratamientos paliativos del problema. Una manera más eficiente de minimizar los daños que ocasiona la precipitación de parafinas, consiste en la utilización de técnicas que eviten los cambios de fase en el seno del líquido, controlando las condiciones de trabajo y mejorando las propiedades de los fluidos. A continuación se describen algunas de ellas:

- **Inhibidores químicos:** los inhibidores químicos son sustancias que añaden a los fluidos petroleros para evitar o reducir la precipitación de las parafinas y han sido utilizado ampliamente en la industria petrolera. Debido a que su efectividad depende de las características estructurales del crudo, del inhibidor, y de las condiciones de operación, estos deben ser probados caso por caso. En general, los inhibidores químicos se clasifican en aquellos que disminuyen la WAT o el PP de los crudos y los que modifican los cristales de las ceras para disminuir su aglomeración y posterior precipitación <sup>[25]</sup>.
- **Recubrimiento de superficie interna de tuberías:** También llamadas “repelentes de ceras”, consisten en sustancias químicas que recubren las paredes internas de las tuberías, y cuya naturaleza desfavorece la adhesión de las parafinas. Entre los materiales que se han utilizado para estos fines se encuentran los fluorosilanos, fluorouretanos, polímeros basados en oxasolanos y recubrimientos poliméricos <sup>[25]</sup>.
- **Estudios termodinámicos:** consisten en el estudio de la termodinámica del proceso precipitación de parafinas con la finalidad de desarrollar un modelo que permita predecir las condiciones en las que esta ocurrirá. La mayoría de los modelos se basan en la descripción termodinámica de cada componente presente en el equilibrio, realizada mediante la ecuación general del equilibrio sólido-líquido que involucra la composición de las fases, las propiedades térmicas y físicas de los componentes puros y tienen en cuenta la no idealidad de las fases. A través de estos estudios es posible la construcción de envolventes de precipitación de parafinas (EDP), que es una serie de puntos de cristalización en las que se demarcan las zonas en donde se puede o no presentar precipitación, lo cual representa una gran ventaja en la predicción de la aparición de las parafinas sólidas.

### 2.11. Modelos termodinámicos de precipitación de parafinas.

Tal como se mencionó anteriormente, un buen modelo de precipitación de parafinas puede ayudar a anticipar el problema y a estimar la tasa de depositación de las mismas.

Ellos son una forma sistemática de evaluar el comportamiento del equilibrio entre las fases líquida, sólida y gaseosa presentes en mezclas de hidrocarburos a determinadas presiones y temperaturas. Las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los componentes o pseudo-componentes que se utilizan para la descripción de los equilibrios líquido-sólido son entre otras: la temperatura de fusión, la entalpía de fusión, peso molecular, coeficientes de actividad, fugacidad, energía libre de Gibbs, composición, capacidad calorífica de fusión, volumen molar y densidad <sup>[27]</sup>.

La capacidad predictiva de los modelos se evalúa comparando los valores de composición calculados, o teóricos, con aquellos obtenidos a través de los diferentes procedimientos experimentales. Es por ello que la recolección de datos experimentales confiables es de suma importancia para su desarrollo, y por ende, para la estimación de la cantidad de sólidos que podrán encontrarse en determinadas condiciones de presión y temperatura.

En general, las ecuaciones de estado del equilibrio sólido-líquido relacionan, para cada componente, las fugacidades de ambas fases en el estado estándar  $f^0$  con las propiedades termofísicas de los componentes puros, como se muestra a continuación <sup>[28]</sup>:

$$\left( \ln \frac{f^{ol}}{f^{os}} = \frac{\Delta_{fus} H_i}{RT_{fus,i}} \left( \frac{T_{fus,i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta_{i2} H_i}{RT_{i2,i}} \left( \frac{T_{i2,i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta'_s C_{p_m}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_{fus,i}} + \frac{T_{fus,i}}{T} - 1 \right) \right)_i \quad (5)$$

Donde:

$f^{ol}$ : fugacidad del componente  $i$  puro en la fase líquida.

$f^{os}$ : fugacidad del componente  $i$  puro en la fase sólida.

$\Delta_{fus} H_i$ : entalpía de fusión del componente  $i$  (diferencia de entalpía entre la primera fase sólida y la fase líquida, Cal/mol).

$R$ : constante de los gases.

$T_{fus,i}$ : temperatura de fusión del componente  $i$  (K).

$T$ : temperatura de trabajo (K).

$\Delta_{t2}H_i$ : entalpía de fusión del estado sólido 2 (Cal/mol).

$T_{t2,i}$ : temperatura de transición del estado sólido 2 (K).

$\Delta_s^l C_{p,m}$ : capacidad calorífica de fusión (Cal/Kmol)

Todos los modelos del equilibrio sólido-líquido disponibles, independientemente de la naturaleza de la fase sólida, se basan en la ecuación 5. Sus diferencias se derivan del enfoque de la descripción de las fugacidades de las fases sólida y líquida,  $f$ , la definición de la naturaleza y composición de la fase sólida, y consecuentemente, de los valores que adopten para las propiedades termofísicas.

La mayor diferencia entre los modelos está en la descripción de la no idealidad de las fases; así para sistemas a baja presión (crudos muertos) la fase líquida se puede considerar ideal, mientras que sistemas a alta presión (crudos vivos) la fase líquida es generalmente descrita usando una ecuación de estado. Mientras, la fase sólida es comúnmente descrita usando dos enfoques diferentes, algunos autores asumen que la fase sólida es la suma de componentes puros independientes o de pseudo-componentes y otros argumentan que se forma una solución sólida ideal; muchos autores asumen el modelo de energía libre para describir la no idealidad de la fase sólida.

Básicamente existen dos tipos de modelos: El modelo de solución sólida (SS) y el modelo de solución multisólida (MS) <sup>[27]</sup>. A continuación se presenta una breve descripción de los fundamentos de cada uno de ellos.

### **2.11.1. Modelo de Solución Sólida.**

El modelo de SS asume que la precipitación es una solución ideal (coeficiente de actividad es 1; no ocurre cambio en el volumen del soluto y el disolvente cuando sucede la mezcla sino que los volúmenes son aditivos) dentro de un número de distintas fases cristalinas. Las fugacidades en la fase vapor y líquido pueden obtenerse de una ecuación de estado. En la siguiente figura se muestra una representación gráfica de la solución ideal del modelo de SS.

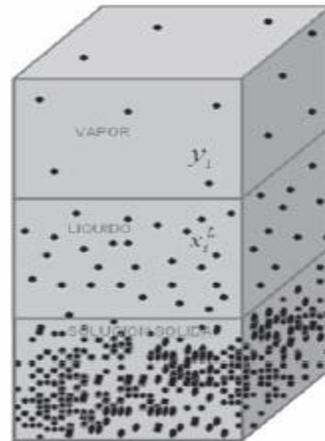


Figura 17. Modelo de Solución Sólida <sup>[27]</sup>.

La figura anterior muestra las fases sólida, líquida y gaseosa en equilibrio, donde los símbolos  $x_i^L$  y  $y_i$  representan las composiciones del componente  $i$  en las fases líquida y gaseosa, y pueden calcularse a partir de una ecuación de estado.

### 2.11.2. Modelo de Solución Multisólida.

En el modelo de MS cada fase sólida está descrita como un componente puro que no se mezcla con otro. Se ha encontrado que cuando las mezclas binarias normales de alcanos son enfriadas, la precipitación es inestable y segrega en dos fases sólidas. Dorset en el año 1990 <sup>[29]</sup> describió que las fases segregadas del sólido desde alcanos normales binarios consta de componentes puros y posteriormente, en el año 1996 <sup>[30]</sup> estudió la cinética de segregación de mezclas binarias de alcanos normales, observando que es muy sensible a la diferencia en la longitud de la cadena alquílica entre los componentes. En la siguiente figura se muestra una representación gráfica de las fases en una solución multisólida.

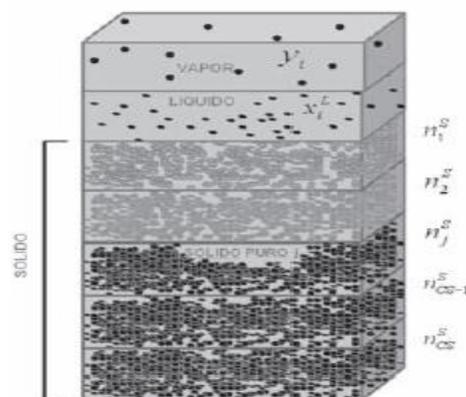


Figura 18. Modelo de Solución Multisólida <sup>[16]</sup>.

Como se puede observar en la figura anterior, en el modelo de MS, cada una de las fases sólidas es un componente puro y a lo largo de todo el sólido se pueden encontrar desde el más pesado en el fondo hasta el más liviano en la interfaz con la fase líquida. Al igual que en los modelos de solución sólida, la composición del componente  $i$  en las fases líquida y gaseosa se representan con los símbolos  $X_i^L$  y  $Y_i$ , respectivamente.

### **2.11.3. Fase sólida y propiedades termofísicas.**

La mayor diferencia entre los modelos termodinámicos de precipitación de parafinas, es la definición de cómo es la fase sólida formada. Los primeros autores asumieron que todos los componentes presentes en el fluido eventualmente cristalizan. Este concepto aún se puede encontrar en algunos trabajos de investigación a pesar de las crecientes evidencias de que sólo los componentes con cadenas alquílicas largas cristalizan para formar las ceras. Actualmente, incluso los autores que consideran la presencia de otras moléculas en la fase sólida, concuerdan con el hecho de que la mayoría de las moléculas que cristalizan son n-alcános. Al cristalizar, estas moléculas adoptan múltiples formas (rotatorias, triclinicas, monoclinicas, ortorrómbicas, etc) dependiendo de la temperatura y la similitud de las cadenas alquílicas. Las propiedades termofísicas asociadas a estas transiciones son fuertemente dependientes de la fase sólida adoptada en el modelo, sin embargo, muy pocos autores la definen claramente. Las evidencias de hoy en día demuestran que las cadenas alquílicas adoptan estructuras ortorrómbicas <sup>[31]</sup>, incluso en presencia de isoalcános y/o compuesto aromáticos <sup>[32]</sup>.

Como es de esperarse, a través de los años se han desarrollado múltiples modelos termodinámicos del proceso de precipitación de parafinas, que a pesar de basarse en la relación de equilibrio que se presentó en la expresión 5, difieren en la definición de la fase sólida y por ende de sus propiedades termofísicas, y en la definición de las fugacidades de las fases. La mayoría de estos modelos tienen limitaciones como: poca capacidad predictiva, requieren datos experimentales, y algunos reproducen los datos experimentales aún cuando éstos sean de poca calidad. El enfoque más ampliamente aplicado en la literatura para un buen número de distintos sistemas de mezclas de parafinas sintéticas y reales, son los Modelos Predictivos de Energía Libre. Por esta razón, a continuación se presenta una breve descripción del fundamento de estos modelos.

### **2.11.4. Modelo predictivo clásico de Energía Libre.**

En estos modelos se describe la no idealidad de la solución sólida ortorrómbica de cadenas alquílicas. Este tipo de modelos provienen del modelo de Won y su enfoque en la estimación del parámetro de solubilidad de la fase sólida está basado en los calores de sublimación de los componentes puros <sup>[28]</sup>. Esta sugerencia se puede encontrar en el

concepto de Composición Local Predictiva propuesto por Coutinho y Stenby<sup>[33]</sup>, donde las energías de interacción son estimadas a partir de los calores de sublimación de los componentes puros. Inicialmente este modelo fue aplicado en el Modelo de Wilson y luego extendido a los modelos NRTL (Non Random Two Liquids) y UNIQUAC (Universal Quasichemical)<sup>[34]</sup>.

El modelo Predictivo UNIQUAC ha probado tener mucho éxito en la descripción de la formación de ceras en un amplio rango de fluidos y presiones, considerando que una fase sólida formada sólo por n-alcenos y adoptando correlaciones para las propiedades termofísicas basadas en la fase sólida ortorrómbica de los n-alcenos puros. El enfoque adoptado para los cálculos a alta presión, está basado en la sugestión de Leivobici<sup>[35]</sup> para la estimación de las fugacidades de los sólidos, con la corrección de Poynting para tomar en cuenta la dependencia con la presión, y usa una Ecuación de Estado cúbica para la descripción de la fase fluida.

Por lo anteriormente expuesto, y debido a que actualmente representa uno de los modelos predictivos de precipitación de parafinas de referencia encontrado en la literatura, a continuación se presenta la descripción detallada de los fundamentos termodinámicos asociados a la deducción del modelo predictivo UNIQUAC en condiciones de bajas y altas presiones.

## 2.12. Modelo predictivo de formación de ceras UNIQUAC.

Tal como se discutió anteriormente y de acuerdo con las evidencias experimentales, el modelo que se presenta a continuación considera la cristalización de n-alcenos de los fluidos, como soluciones sólidas ortorrómbicas. Las condiciones de equilibrio entre las fases líquida, sólida y gaseosa se presentan igualando las fugacidades de cada componente individual  $i$  en las tres fases:

$$f_i^v(T, P, x_i^v) = f_i^l(T, P, x_i^l) = f_i^s(T, P, x_i^s) \quad (6)$$

Tomando la fase líquida como la fase de referencia, las relaciones de equilibrio  $K_i^v$  y  $K_i^s$ , están definidas como sigue:

$$K_i^v = \frac{x_i^v}{x_i^l} = \frac{\phi_i^l(P)}{\phi_i^v(P)} \quad (7)$$

$$K_i^s = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \frac{\phi_i^l(P)}{\phi_i^s(P)} \quad (8)$$

Donde  $\Phi_i$  son los coeficientes de actividad en las fracciones molares  $X_i$  en cada fase.

### 2.12.1. Modelo a baja presión.

A baja presión, la fase gaseosa es despreciada y la constante de equilibrio en la fase sólida es directamente obtenida de la ecuación 5 como sigue:

$$K_i^s = \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s} \exp \left( \frac{\Delta_{fus} H_i}{RT_{fus,i}} \left( \frac{T_{fus,i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta_{t2} H_i}{RT_{t2,i}} \left( \frac{T_{t2,i}}{T} - 1 \right) \right) \quad (9)$$

El término de las capacidades caloríficas es despreciado en esta ecuación. Las correlaciones para dichas propiedades termofísicas se obtienen a partir de la caracterización de los fluidos que se presentará más adelante.

#### 2.12.1.1. Coeficiente de actividad de la fase líquida.

Debido a que la solubilidad de los n-alcenos es similar en diferentes solventes apolares, como demostraron Coutinho y Daridon<sup>[36]</sup>, la fase líquida puede ser asumida como ideal por lo que el coeficiente de actividad es la unidad.

También puede usarse un enfoque más riguroso con una fase líquida no ideal descrita por el modelo modificado UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient)<sup>[28]</sup>:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb-fv} \quad (10)$$

Donde:

$\ln \gamma_i^{res}$  : describe la energía de interacción entre moléculas diferentes (dado por el modelo UNIFAC)<sup>[37]</sup>.

$\ln \gamma_i^{comb-fv}$  : describe los efectos de diferencias de tamaño y las contribuciones de volumen libre (descrito por la ecuación de volumen libre de Flory).<sup>[38]</sup>

#### 2.11.1.2. Coeficiente de actividad de la fase sólida. Modelo predictivo UNIQUAC.

Para la no-idealidad de la fase sólida, se usa el modelo predictivo UNIQUAC<sup>[39]</sup> como sigue:

$$\ln \gamma_i^s = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i^s} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i^s} - \frac{Z}{2} q_i \left( \ln \left( \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + q_i - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (11)$$

Donde:

$$\tau_{ji} = \exp \left( - \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ii}}{q_i RT} \right) \quad (12)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad \text{Fracción de área} \quad (13)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{Fracción de segmento} \quad (14)$$

$$r_n = 0.1 C_{mi} + 0.0672 \quad \text{Correlaciones de los parámetros} \\ q_n = 0.1 C_{mi} + 0.1141 \quad \text{estructurales } r \text{ y } q \text{ con la longitud de las} \\ \text{cadenas alquílicas de los n-alcános} \quad (15)$$

$$\lambda_{ii} = - \frac{2}{Z} (\Delta_{sub} H_i - RT) \quad \text{Energía de interacción entre moléculas} \\ \text{idénticas, donde } Z \text{ (número de coordinación)} \\ \text{es 6 para cristales ortorrómbicos.} \quad (16)$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{jj} \quad \text{Energía de interacción entre moléculas} \\ \text{distintas, donde } j \text{ es el alcano más corto del} \\ \text{par } ij. \quad (17)$$

Este modelo es puramente predictivo, requiriendo para los cálculos de comportamiento de fase, sólo las propiedades termofísicas de los componentes puros.

### 2.12.2. Modelo a alta presión.

A alta presión un enfoque Gamma-Phi es usado para describir el equilibrio vapor-líquido-sólido. Los coeficientes de fugacidad para las relaciones de equilibrio de la fase fluida, son estimados por una ecuación de estado cúbica, mientras que la fugacidad de la fase sólida

requerida para las relaciones de equilibrio de la fase sólida pueden ser obtenidas por la ecuación 5 a través de la corrección de presión de Poynting.

### 2.12.2.1 .Fugacidad de la fase líquida.

La evaluación de los coeficientes de actividad de las fases líquida y gaseosa se calculan con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong <sup>[38]</sup>:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (18)$$

Para mezclas, se conserva la regla lineal de mezcla para el parámetro b:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (19)$$

Mientras que para el parámetro a, se usa la regla de mezcla LCVM (Linear Combination of Huron-Vial and Michelsen):

$$\alpha = \left( \frac{a}{bRT} \right) = \left( \frac{\lambda}{A_v} + \frac{1-\lambda}{A_m} \right) \left( \frac{G^E}{RT} \right) + \frac{1-\lambda}{A_m} \sum_i x_i \ln \left( \frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i \alpha_i \quad (20)$$

Donde  $A_m$ ,  $A_v$  y  $\lambda$  son constantes y  $G^E$  (exceso de energía libre de Gibbs) de la mezcla líquida se calcula usando el modelo modificado UNIFAC <sup>[40]</sup>, con los parámetros de interacción, de la siguiente forma:

$$\Psi_{\bar{y}} = \exp \left( - \frac{A_{\bar{y}} + B_{\bar{y}}(T - 298.15)}{T} \right) \quad (21)$$

Los parámetros fueron estimados por Boukouvalas y col. <sup>[37, 41]</sup>:

También es posible aplicar la regla cuadrática de mezcla para el parámetro a, como se muestra a continuación:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (22)$$

### 2.12.2.2. Fugacidad de la fase sólida.

Tal como se discutió anteriormente, la fugacidad de la fase sólida es estimada a partir de la ecuación 5. La constante de equilibrio para la fase sólida es dada por Pauly y col. <sup>[39]</sup>:

$$K_i^s = \frac{\phi_i^l [P] (\phi_i^{lo} [P_0])^{\beta-1} (\phi_i^{lo} [P])^{-\beta}}{\gamma_i^s [P_0]} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{1-\beta} \quad (23)$$

$$\exp \left\{ \frac{(1-\beta)C_i(P-P_0)}{RT} + \frac{\Delta_{fus}H_i}{RT_{fus,i}} \left( \frac{T_{fus,i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta_{t2}H_i}{RT_{t2,i}} \left( \frac{T_{t2,i}}{T} - 1 \right) \right\}$$

Donde:

$\beta=0,9$  y representa la relación de los volúmenes molares de n-alcenos en la fase sólida.

$C_i$ : corrección de volumen de Peneloux, para mejorar la descripción de las densidades de la fase líquida.

$P_0$ : presión de referencia, tomada como 1atm.

### 2.12.2.3. Coeficiente de actividad de la fase sólida. Modelo Predictivo de Wilson.

El coeficiente de actividad de la fase sólida,  $\gamma_i^s$ , para mezclas multicomponentes puede ser evaluado mediante la ecuación predictiva de Wilson <sup>[33]</sup>, como sigue:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (24)$$

Donde:

$$\Lambda_{ij} = \exp \left( - \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad \text{Energías de interacción estimadas como se discutió anteriormente.} \quad (25)$$

Aunque este modelo de fase sólida tiene una buena descripción de las WAT, este subestima la no-idealidad de la fase sólida y consecuentemente sobreestima la fracción sólida que se forma por debajo de la WAT.

El uso de la regla de Van der Waals de mezclas líquidas para la Ecuación de Estado, en lugar de LCVM, es posible y simplifica los cálculos. Debido a las discrepancias de las fugacidades entre la fase sólida y líquida causada por el enfoque Gamma-Phi usado, se usa una corrección de las energías de interacción en la fase sólida como sigue:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{\bar{j}} (1 + \xi) \quad (26)$$

Donde  $S$  es la corrección de las energías de interacción en la fase sólida y es adjuntada a la WAT a presión atmosférica u otro dato experimental disponible.

El modelo pierde algo de carácter predictivo debido a que es necesario conocer al menos un dato experimental para el ajuste. Sin embargo, esta pérdida es compensada por una mayor flexibilidad del modelo y de una mejor descripción del equilibrio de fase.

### **2.12.3. Caracterización de los fluidos.**

Para el estudio de las propiedades resistivas de los crudos y algunos fluidos reales, es necesario llevar a cabo una caracterización detallada en términos de su composición. Sin embargo, debido a la complejidad de las muestras, esto no siempre es posible.

La caracterización usada en este modelo, considera que el fluido consta de dos componentes: el soluto comprendiendo los n-alcános que cristalizan para formar un sólido, y el solvente, formado por todos los demás compuestos que no cristalizan <sup>[28]</sup>. A continuación se presenta una breve descripción de del enfoque utilizado para la caracterización de dichos componentes.

#### **2.12.3.1. Caracterización de n-alcános.**

Una descripción correcta del equilibrio sólido-líquido en mezclas de parafinas no puede llevarse a cabo a menos que se considere individualmente a cada uno de los n-alcános involucrados. La discriminación de la masa en los estudios de caracterización de las mezclas de parafinas, conlleva a errores significativos en la determinación de la cantidad de sólido total que cristaliza a determinadas presiones y temperaturas.

En general, los estudios de distribución de n-alcános en mezclas de parafinas comprende dos etapas: la determinación del contenido total de n-alcános, y su “decaimiento” <sup>[28]</sup>. A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas y procedimientos que se llevan a cabo para estos fines.

Determinación del contenido total de n-alcános:

- Medidas de cromatografía: La Cromatografía de Gases (CG), o la Cromatografía de Gases de Alta Temperatura (HTGC) permiten la cuantificación de n-alcános de una muestra en un amplio rango de pesos moleculares. A través de dichos estudios es posible estimar la cantidad total de n-alcános y su decaimiento.
- Precipitación del solvente: El ensayo UOP 46-85 <sup>[41]</sup> es un procedimiento estándar que provee una buena estimación de la cantidad total de n-alcános presente en una muestra de crudo.

- En ausencia de información analítica adicional, la cantidad total de n-alcenos de una muestra, puede ser obtenida de una correlación que envuelve algunas propiedades de los crudos. Coutinho y Daridon <sup>[36]</sup> propusieron la siguiente correlación de la cantidad total de n-alcenos de los crudos parafínicos con su peso molecular promedio, Mw:

$$\text{Contenido de n-alcenos (C}_{20+}) \text{ [wt\%]} = 0,7 * \text{Mw} - 8,3 \quad (27)$$

Determinación del “decaimiento” de n-alcenos:

El “decaimiento” exponencial de los n-alcenos en los crudos está bien documentado en la literatura, y se define como la relación entre la fracción másica de dos n-alcenos sucesivos, y se designa con la letra griega  $\alpha$ .

$$\alpha = w_{C_n} / w_{C_{n-1}} \quad (28)$$

Este valor puede ser estimado por:

- Cromatografía: nuevamente, la GC y la HTGC pueden proveer información acerca de la distribución de n-parafinas con una mayor exactitud que para el contenido total de n-alcenos en la muestra.
- Destilación simulada: el decaimiento de n-alcenos pueden ser relacionados con el decaimiento de las fracciones en su destilación simulada por:

$$\alpha_{\text{n-alcenos}} = \alpha_{\text{sim. dist}} - 0,03 \quad (29)$$

- Valor promedio: si no hay información disponible para la estimación del decaimiento de los n-alcenos en una muestra, se pueden adoptar los valores promedio de decaimiento  $\alpha = 0,88$  ( $\sigma = 0,03$ ) para generar una distribución de n-alcenos.

En la caracterización de n-alcenos individuales, todos aquellos que estén presentes en concentraciones mayores a 0,05 wt % deben ser considerados.

### **2.12.3.2. Caracterización del solvente.**

Una de las mayores ventajas del modelo presentado, consiste en la independencia del proceso de caracterización usado para los compuestos no cristalizables, o solvente. En principio puede usarse cualquier solvente parafínico para la descripción puesto que, según Coutinho y Daridon <sup>[36]</sup>, la solubilidad de los n-alcenos es independiente de la naturaleza del solvente. Así, es irrelevante la naturaleza y cantidad de los pseudo-componentes

escogidos para describir al solvente, siempre y cuando las fracciones molares de los n-alcenos y el solvente sean coherentes con las fracciones molares reales en el crudo. Para cumplir con este requerimiento la única restricción para la caracterización del solvente es que el peso molecular promedio del crudo se conserve a lo largo de dicho proceso.

#### 2.12.4. Propiedades termofísicas de los n-alcenos.

Una vez que se ha establecido la distribución de los n-alcenos y se han definido los pseudo-componentes del solvente, es necesario estimar las propiedades termofísicas de los n-alcenos que se usan para el modelo. Las correlaciones usadas para las entalpías y temperaturas de cambio de fase de las parafinas, están basadas en los datos de Broadhurst <sup>[42]</sup> y derivadas posteriormente por el enfoque de Marano y Holder <sup>[43]</sup>. A continuación se presenta la descripción de las mismas:

$$T_{fus,i} [K] = 421,63 - 1936412 \exp(-7,8945 (C_{ni} - 1)^{0,07194}) \quad (30)$$

$$T_{t2,i} [K] = 420,42 - 134784 \exp(-4,344 (C_{ni} + 6,592)^{0,14627}) \quad (31)$$

y

$$\Delta_{tot}H_i [KJ/mol] = 3,7791 C_{ni} - 12,654 \quad (32)$$

$$\Delta_{fus}H_i [KJ/mol] = 0,00355 C_{ni}^3 - 0,2376 C_{ni}^2 + 7,400 C_{ni} - 34,814 \quad (33)$$

con:

$$\Delta_{t2}H = \Delta_{tot}H - \Delta_{fus}H \quad (34)$$

Donde:

$C_{ni}$  = número de átomos de carbono en el alcano  $i$ .

$T_{fus,i}$  = temperatura de fusión del alcano  $i$ .

$\Delta_{tot}H$  = entalpía total de fusión.

Los calores de sublimación son calculados a la temperatura de fusión del componente puro:

$$\Delta_{sub}H = \Delta_{vap}H + \Delta_{fus}H + \Delta_{t2}H \quad (35)$$

El calor de vaporización  $\Delta_{vap}H$  es evaluado usando la correlación PERT2 de Morgan y Kobayashi <sup>[44]</sup>:

$$\Delta_{vap}H = \Delta H_v^{(0)} + \omega \Delta H_v^{(1)} + \omega^2 \Delta H_v^{(2)} \quad (36)$$

Con:

$$\Delta H_v^{(0)} = 5,2804 x^{0,3333} + 12,865 x^{0,8333} + 1,171 x^{1,2083} - 13,116 x + 0,4858 x^2 - 1,088 x^3 \quad (37)$$

$$\Delta H_v^{(1)} = 0,80022 x^{0,3333} + 273,23 x^{0,8333} + 465,08 x^{1,2083} - 638,51 x + 145,12 x^2 - 74,049 x^3 \quad (38)$$

$$\Delta H_v^{(2)} = 7,2543 x^{0,3333} - 346,45 x^{0,8333} + 610,48 x^{1,2083} - 839,89 x + 160,05 x^2 - 50,711 x^3 \quad (39)$$

Donde:

$$x = (1-T/T_c) \quad (40)$$

El factor acéntrico  $\omega$  es una función cuadrática del número de átomos de carbono del alcano  $C_{ni}$ :

$$\omega = -0,000185397 C_{ni}^2 + 0,0448946 C_{ni} - 0,0520750 \quad (41)$$

y las propiedades críticas son obtenidas de las correlaciones de Twu<sup>[45]</sup>:

$$\theta = \ln (Mw) \quad (42)$$

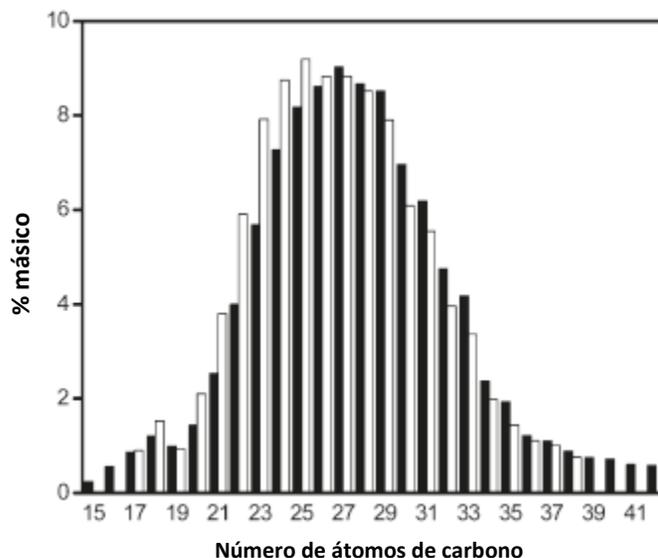
$$T_b [K] = [\exp (5,71419 + 2,71579 \theta - 0,28659 \theta^2 - 39,8544 / \theta - 0,122488 / \theta^2) - 24,7522 \theta + 35,3155 \theta^2] / 1,8 \quad (43)$$

$$T_c [K] = T_b (0,533272 + 0,191017 \times 10^{-3} T_b + 0,779681 \times 10^{-7} T_b^2 - 0,284376 \times 10^{-10} T_b^3 + 0,959468 \times 10^{-28} / T_b^{13})^{-1} \quad (44)$$

$$P_c [\text{atm}] = (1 + 0,312(1-T_b/T_c)^{1/2} + 9,1(1-T_b/T_c) + 9,4417(1-T_b/T_c)^2 + 27,1793(1-T_b/T_c)^3)^2 \quad (45)$$

### 2.13. Cromatografía de Gases de Alta Temperatura como técnica caracterización de parafinas de alto peso molecular.

La caracterización de parafinas en el rango de  $nC_{10}$  a  $nC_{40}$  se ha llevado a cabo con bastante exactitud mediante la técnica de cromatografía de gases convencional acoplada a detectores de llama (FID) y/o Espectrometría de Masas (MS), a través de curvas de distribución de n-alcános que, como se muestra en la figura 19, son representaciones gráficas donde se encuentra el porcentaje en peso de cada uno de los n-alcános presente en la muestra.



**Figura 19.** Distribución de n-alcenos de las parafinas de un crudo, obtenida a partir de GC convencional <sup>[3]</sup>.

Sin embargo, para el estudio de parafinas  $C_{40+}$ , la cromatografía de gases convencional, presenta algunas limitaciones asociadas a la condensación de dichos componentes en las diferentes áreas de los equipos. Dichas limitaciones han sido compensadas mediante la implementación de la cromatografía de gases de alta temperatura (HTGC) debido a que en estos análisis, los equipos han sido equipados con accesorios capaces de soportar temperaturas hasta 450 °C que disminuyen en gran medida la condensación de parafinas pesadas a lo largo de los análisis.

Debido a que la HTGC contempla modificaciones en las diferentes etapas del análisis de parafinas con respecto a la GC convencional, a continuación se enumeran algunos requerimientos esenciales para este tipo de análisis:

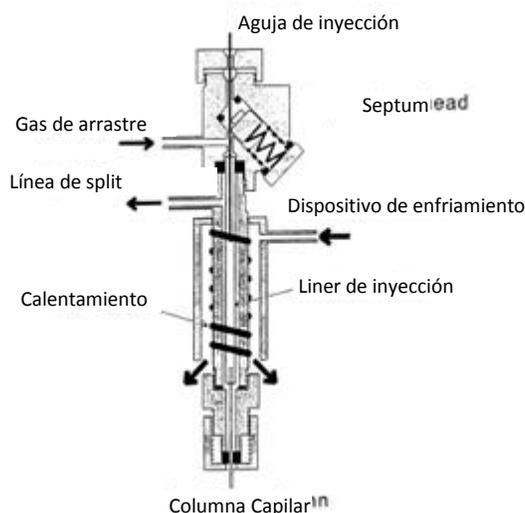
- El equipo debe tener zonas que alcancen un máximo de 450 °C.
- Los gases de arrastre utilizados deben ser de alta pureza.
- El flujo de gas de arrastre debe ser constante durante todo el análisis.
- La columna de separación debe ser corta, con espesor de película estacionaria delgada y capaz de soportar altas temperaturas.
- Se deben utilizar inyectores de temperatura programable (PTV) o inyectores On-Column.

Debido a que las principales diferencias entre la Cromatografía de Gases convencional y la HTGC radican en los sistemas de inyección de muestras y los tipos de columnas cromatográficas que se requieren, a continuación se presenta una breve descripción de estos parámetros en HTGC.

### 2.13.1. Sistemas de inyección de muestra en HTGC.

En la HTGC se utilizan dos modalidades de inyección de muestra que minimizan la condensación de parafinas y optimizan el proceso de separación de las mismas: Inyección de Temperatura Programable (PTV) e Inyección On- Column.

La PTV consiste en inyectar la muestra en una cámara de inyección dentro de la cual es posible hacer un gradiente de temperatura con la finalidad de que las parafinas de diferente peso molecular se desorban progresivamente hacia el interior de la columna de separación. En la siguiente figura, se muestra un equipo de inyección PTV convencional.



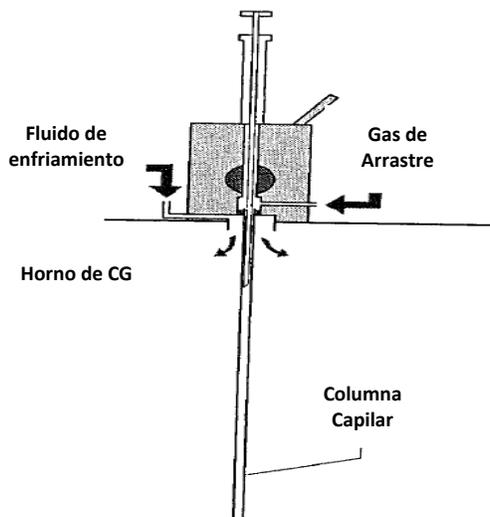
**Figura 20.** Inyector de temperatura programable.

Como se puede observar en la figura 20, cuando se utiliza un inyector de temperatura programable, la muestra es inyectada en una cámara de vaporización de volumen pequeño provista de un sistema de calentamiento controlable donde se van evaporando los componentes de la muestra de acuerdo a sus puntos de ebullición, y simultáneamente, son arrastrados individualmente a la columna por el gas de arrastre o fase móvil (FM).

Entre las ventajas que presentan este tipo de inyectores se encuentran, que además de evitar la discriminación de la muestra por condensación de los componentes más pesados, los componentes de la muestra son pre-separados antes de llegar a la columna, donde ocurre una separación más efectiva de los mismos.

Como se mencionó anteriormente, en HTGC también se utilizan los inyectores tipo On-Column, que consisten en dispositivos que permiten la inyección de la muestra directamente en la columna. Como se muestra en la figura 21, en los inyectores On-Column utilizados en HTGC, la punta de la aguja de la jeringa entra directamente en la

columna de separación, por lo que toda la muestra es depositada en el interior de la misma, evitando la discriminación de la muestra en superficies exteriores. Una vez que se ha inyectado la muestra, se procede a encender el calentamiento del horno para que comience la separación en la columna cromatográfica.



**Figura 21.** Inyector On-Column para HTGC.

Este tipo de inyectores presentan la ventaja de ser más económicos que los inyectores PTV, sin embargo, para obtener resultados similares con un inyector On-Column, la mayoría de las veces es necesario acoplarlos con una columna de pre-separación o “retention gap” entre el inyector y la columna de separación.

### 2.13.2. Columnas cromatográficas para HTGC.

Como se mencionó anteriormente, en HTGC es necesario trabajar con columnas relativamente cortas, con espesores de fase estacionarias (FE) delgadas y que soporten las altas temperaturas de trabajo. En el caso de la longitud de la columna cromatográfica, además de ser más práctico, una columna de separación corta reduce los tiempos de análisis. Lógicamente, una reducción de la longitud de la columna cromatográfica implica tamaños de partículas de fase estacionaria más pequeños para obtener los mismos resultados de separación.

Con respecto al espesor de la fase estacionaria de la columna, para el análisis de compuestos de alto peso molecular (con altos valores de  $K_c$ ), los tiempos de retención serán razonables siempre y cuando la relación  $\beta$  sea grande, lo que implica un espesor de fase estacionaria delgada.

$$K_c = k\beta = \text{concentración de soluto en FE} / \text{concentración de soluto en FM} \quad (46)$$

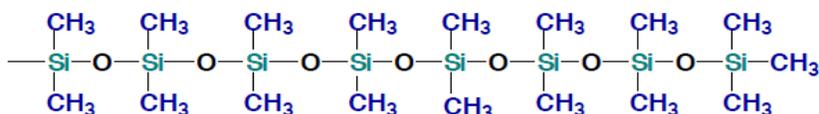
Donde:

k: factor de retención.

$\beta$ : volumen de FM/ volumen de FE.

Adicionalmente, la columna cromatográfica debe soportar las altas temperaturas de trabajo que requieren los análisis cromatográficos de parafinas de alto peso molecular. Esto implica que tanto el material de la fase estacionaria como el material con el que se construye la columna sean adecuados, para minimizar los daños que ocasionan las altas temperaturas.

A pesar de que a altas temperaturas, el sangrado de la fase estacionaria de la columna es inevitable a largo plazo, para el análisis de parafinas se recomiendan los polidimetilsiloxanos como el que se muestra en la figura 22, como una buena opción para los análisis a altas temperaturas.



**Figura 22.** Molécula de polidimetilsiloxano utilizada como fase estacionaria en HTGC.

Con respecto al material con que se construyen las columnas cromatográficas en HTGC, existen varias opciones: sílica fundida recubierta con poliimida, columnas de acero inoxidable y sílica fundida recubierta de aluminio. En la siguiente figura se puede observar una representación gráfica de dichas columnas para HTGC.



**Figura 23.** Columnas cromatográficas para HTGC. Izquierda: Columna de sílica fundida recubierta con poliimida. Centro: columna de acero inoxidable. Derecha: Columna de sílica fundida recubierta con aluminio.

Según reportes que se encuentran en la literatura, las columnas de sílica fundida recubiertas con aluminio presentan el mejor rendimiento cromatográfico y se encuentran en una gran variedad de tamaños en el mercado, sin embargo, estas presentan la desventaja de ser más costosas que las demás y de ser inestables con la temperatura.

Con la implementación de la HTGC, se ha mejorado considerablemente los estudios de caracterización de los alcanos de alto peso molecular presente en mezclas de parafinas sintéticas y reales. Su aplicación en la industria petrolera es de gran utilidad ya que la cuantificación de los componentes más pesados en las mezclas de parafinas, permite mejorar la descripción composicional de las mismas y por ende, contribuye a la construcción de los modelos termodinámicos de los equilibrios sólido-líquido que buscan predecir las condiciones a las que ocurrirán los problemas de cristalización.

A lo largo de la presente revisión bibliográfica, se han presentado múltiples aspectos relacionados con la cristalización de parafinas en mezclas sintéticas y reales, que incluyen las técnicas para su detección y cuantificación así como aquellas que se utilizan remediar, anticipar y prever su aparición. Las investigaciones y los descubrimientos relacionados con cada uno de estos aspectos, representan contribuciones individuales al gran reto de minimizar los daños que se presentan actualmente en la industria petrolera como consecuencia de la aparición y acumulación de dichos materiales cerosos. Sin embargo, a pesar de los múltiples esfuerzos, aún existen algunas dificultades de tipo experimental que dificultan llevar a cabo un estudio completo de los equilibrios sólido-líquido en mezclas de parafinas.

Como se pudo observar en secciones precedentes, la presión tiene un efecto importante en el proceso de cambio de fase sólido-líquido en mezclas de parafinas, y el desarrollo de técnicas experimentales que permitan estimar el comportamiento de las mismas tienen un papel muy importante en el desarrollo de modelos termodinámicos que sean capaces de predecir las condiciones en las que ocurrirán los cambios de fase, así como la cantidad de residuos que se separarán en fase sólida de los fluidos. Adicionalmente, la caracterización y cuantificación de parafinas pesadas por encima de 40 átomos de carbono representa un inconveniente para la descripción completa de los residuos parafínicos que cristalizan a determinadas condiciones de presión y temperatura, debido a que por sus altos puntos de fusión y proporción minoritaria en los fluidos petroleros, su identificación y cuantificación requiere de consideraciones experimentales rigurosas.

Por lo anteriormente expuesto, y debido a la necesidad de llevar a cabo un estudio completo de los equilibrios sólido-líquido en mezclas de parafinas sintéticas y reales en condiciones de alta presión, que simule las condiciones reales de tratamiento de crudo y que permita evaluar la capacidad predictiva de los diferentes modelos de precipitación de parafinas reportados en la literatura, a continuación se presenta el desarrollo de una metodología experimental para la caracterización y cuantificación de los componentes presentes en los residuos cerosos que cristalizan a altas presiones, haciendo énfasis en la caracterización de las n-parafinas que poseen más de 40 átomos de carbono.

### **3. OBJETIVOS.**

#### **3.1. General.**

- Desarrollar una metodología para la determinación y análisis cuantitativo de parafinas a alta presión.

#### **3.2. Específicos.**

- Determinar las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido (WAT y WDT) de mezclas sintéticas de parafinas mediante microscopía de alta presión.
- Desarrollar una metodología experimental que permita llevar a cabo filtraciones isotérmicas de cristales en mezclas sintéticas de parafinas, en condiciones de presión atmosférica y alta presión.
- Desarrollar un método cromatográfico por HTGC para la determinación cuantitativa de alcanos en las fases coexistentes en equilibrio obtenidas mediante filtración, haciendo énfasis en la cuantificación de alcanos de alto peso molecular.
- Evaluar los efectos de composición, presión y temperatura sobre el proceso de precipitación de parafinas en mezclas sintéticas de ceras.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de una metodología experimental para la determinación y análisis de parafinas en condiciones de alta presión, el trabajo fue dividido en 3 etapas que abarcan el estudio del proceso de precipitación de parafinas desde las condiciones en las que ocurre, hasta la separación y caracterización de las fases que coexisten en equilibrio.

➤ **Determinación de las temperaturas de cambio de fase (WAT) en condiciones de presión atmosférica y alta presión:**

En esta etapa inicial se desarrolló una metodología para la determinación las temperaturas de cambios de fase por observación visual que permitió obtener las líneas de equilibrio sólido-líquido de mezclas sintéticas, para la construcción de sus curvas de precipitación de parafinas (WPC) en un rango de presiones que se extiende a 800 bar. Debido a la subjetividad que implica la naturaleza de la técnica, la precisión en las medidas de determinación de las temperaturas de cambio de fase requirió del entrenamiento del operador en la formación de un criterio único para la identificación de los cambios de fase.

➤ **Separación de fases coexistentes en equilibrio a presión atmosférica y a alta presión.**

El éxito de las técnicas de separación de las fases que coexisten en equilibrio a determinadas condiciones de presión y temperatura, depende de que estas se mantengan constantes incluso durante el proceso de separación. En ambos casos la recolección de las fases formadas se llevó a cabo a través de 2 sistemas de filtración en los que se indujo la cristalización de parafinas a determinadas condiciones de presión y temperatura, y donde una vez garantizado el equilibrio cinético y termodinámico de las mezclas (24 horas en reposo), la separación se llevó a cabo haciendo atravesar la muestra bifásica a través de filtros de tamaños de poro en el orden de micrómetros, procurando mantener las condiciones de presión y temperatura constantes.

Las filtraciones a presión atmosférica se llevaron a cabo en una jeringa de vidrio provista de un sistema de calentamiento que permitió mantener la temperatura constante durante todo el proceso. En el caso de las filtraciones a alta presión, la separación de cristales se llevó a cabo induciendo el paso de la muestra a través de un filtro soportado en un dispositivo, cuyo diseño permitió mantener la temperatura y presión constantes a través de la circulación de un fluido térmico y la introducción de gas N<sub>2</sub> en contraflujo, respectivamente.

➤ **Análisis cromatográficos de las fases separadas mediante filtración.**

La caracterización de las fases separadas mediante filtración constituye una de las etapas más importantes del estudio del proceso de precipitación de parafinas, ya que permite la descripción del comportamiento de fases en función de la composición, presión y temperatura.

En esta etapa se desarrolló un método cromatográfico de alta temperatura para la identificación y cuantificación de las parafinas presentes en las fases separadas mediante filtración, haciendo énfasis en la caracterización de aquellas que poseen más de 40 átomos de carbono. Tomando en cuenta que los principales inconvenientes de estos estudios es la condensación de dichas parafinas a lo largo de los análisis, se hicieron las consideraciones experimentales pertinentes: temperaturas alrededor de 400 °C en el inyector, horno y detector del cromatógrafo; inyección on-column en modo splitless; columna cromatográfica que permitió alcanzar las temperaturas requeridas para la separación de dichas parafinas.

A continuación se presenta la metodología experimental detallada que se llevó a cabo para el cumplimiento de los objetivos planteados.

#### **4.1. Solventes y estándares.**

- n-decano (n-C<sub>10</sub>) anhidro ≥ 99%, Sigma Aldrich.
- Disulfuro de Carbono (CS<sub>2</sub>) anhidro ≥ 99%, Sigma Aldrich.
- Escualano (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>) ≥ 99% 85629 Fluka.
- n-dodecano (n-C<sub>12</sub>) anhidro ≥ 99% 297879 Sigma-Aldrich.
- n-tetradecano (n-C<sub>14</sub>) ≥ 99% 87140 Aldrich.
- Estándar analítico Polywax 500, 4-8475, SupelcoAnalytical.
- Estándar analítico ASTM PS 12-60, 48930-U, SupelcoAnalytical.

#### **4.2. Descripción de las muestras y estándares analíticos empleados.**

Para llevar a cabo los estudios programados, se dispuso de tres mezclas de parafinas sintéticas (SigmaAldrich) y se procedió a preparar una solución de cada una de ellas, utilizando n-decano como solvente. A continuación se presenta una tabla que contiene las características de cada una de las mezclas mencionadas, así como de sus respectivas disoluciones.

**Tabla 1.** Descripción de las mezclas de parafinas estudiadas.

Mezcla	Distribuidor	Referencia	Rango de Fusión (°C)	(% m/m ± Sx <sup>a</sup> ) de mezcla
1	SigmaAldrich	327204-1KG	53-57 (ASTM D87)	24,691 ± 0,002
2	SigmaAldrich	327212-1KG	58-62(ASTM D87)	24,900 ± 0,003
3	SigmaAldrich	411663-1KG	>65(ASTM D87)	20,061 ± 0,002

<sup>a</sup> Incertidumbre estimada por propagación.

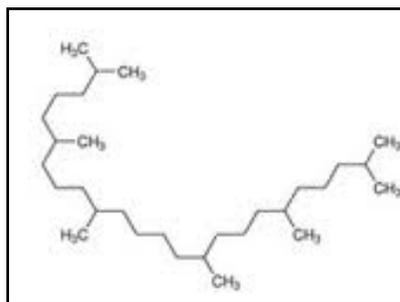
Como se puede observar en la tabla anterior, las tres mezclas escogidas para los análisis presentan puntos de fusión distintos y crecientes, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos para cada una de ellas, en términos de cantidad y composición de los sólidos cristalizados a diferentes condiciones de temperatura y presión. Para efectos de practicidad, en lo sucesivo se adoptará la nomenclatura de mezcla 1, mezcla 2 y mezcla 3 para hacer referencia a cada muestra.

Así mismo, resulta pertinente describir los estándares analíticos escogidos para llevar a cabo los análisis cualitativos y cuantitativos de las parafinas de interés en las muestras a estudiar. En el caso de los análisis cualitativos, se seleccionó el estándar Polywax 500 que contiene todas las parafinas pares desde C<sub>16</sub> hasta C<sub>72</sub>, que resulta muy útil para la calibración de los tiempos de retención y por ende, para la identificación de las parafinas presentes en las muestras desconocidas. Por otra parte, para los análisis cuantitativos se seleccionó el estándar 12-60N que contiene cantidades conocidas de 16 n-parafinas desde C<sub>12</sub> hasta C<sub>60</sub> inclusive, y con este se llevó a cabo la calibración de sus concentraciones. En la tabla 2 se presentan los datos de composición del estándar 12-60N.

**Tabla 2.** Composición del estándar analítico 12-60N.

n-parafina	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	36	40	44	50	60
% m/m	2	3	4	5	6	8	10	12	12	10	8	6	5	4	3	2

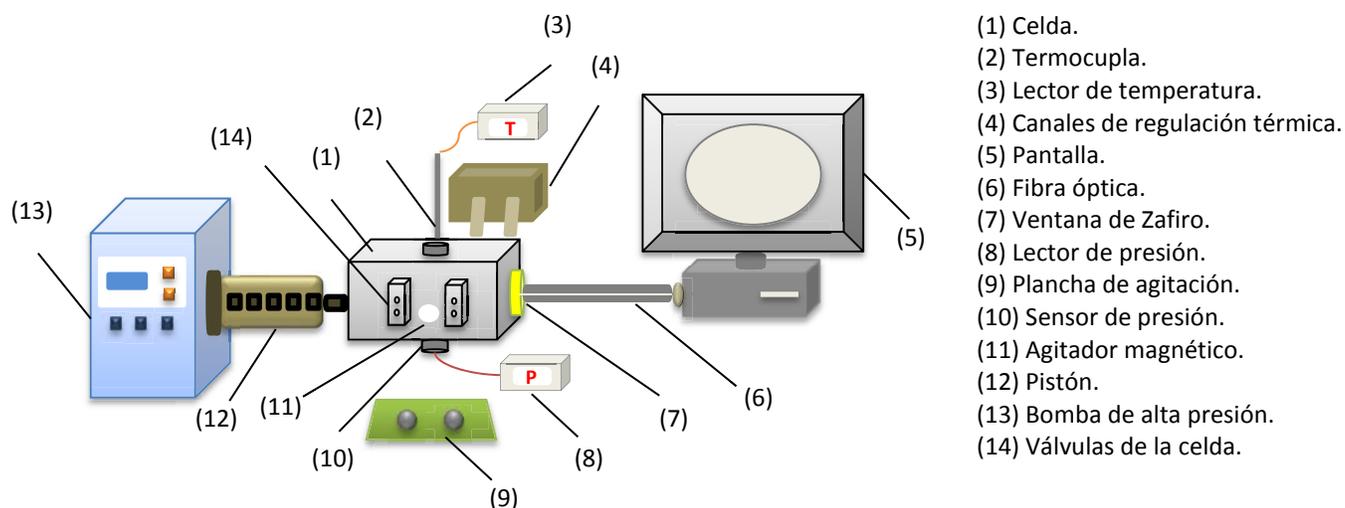
El estándar interno seleccionado para los análisis cuantitativos, es el Escualano. Este hidrocarburo saturado es un isómero estructural del tricontano (nC<sub>30</sub>), cuya estructura molecular se presenta en la figura 24, y que se utiliza ampliamente en la industria de cosméticos por sus grandes propiedades hidratantes.

**Figura 24.** Molécula de Escualano.

Por poseer características estructurales parecidas a los n-alcenos, este hidrocarburo puede ser separado de mezclas de parafinas a través de Cromatografía de Gases, sin interferir en la identificación y cuantificación de los analitos de interés. Killops y col. en el año 2000 <sup>[46]</sup>, lo reportaron como estándar interno en la determinación de alcanos de alto peso molecular ( $nC_{40+}$ ) en un crudo parafínico de Nueva Zelanda. Es por ello que en el presente trabajo de investigación, el Escualano fue añadido como estándar interno a todas las muestras de interés para la cuantificación de n-parafinas.

### 4.3. Determinación de las WAT y WDT por observación visual a diferentes presiones.

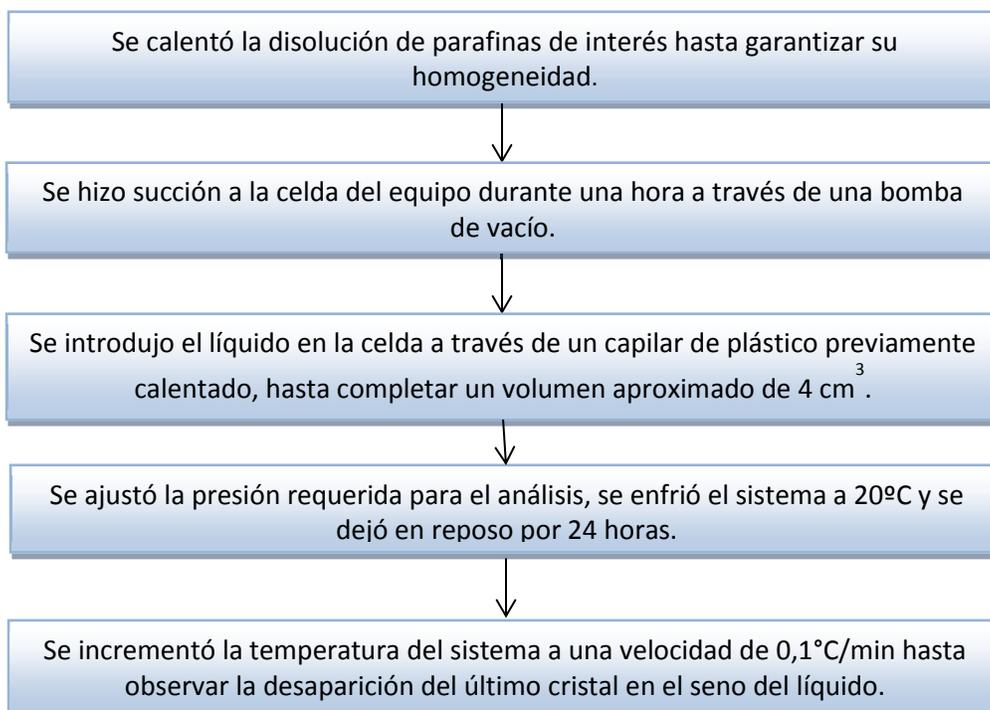
Para la determinación de las WAT de las tres soluciones de parafinas preparadas, se utilizó un equipo de microscopía reportado por Marcano y col. <sup>[47]</sup> para la detección de cambios de fases en soluciones de asfaltenos en condiciones de alta presión, cuya representación gráfica se muestra a continuación:



**Figura 25.** Representación gráfica del equipo de microscopía de alta presión utilizado para determinar las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido.

En la figura 25 se puede observar un equipo de microscopía que permite detectar los cambios de fase dentro de una celda de volumen variable, donde es posible establecer las condiciones de presión y temperatura deseadas, a través del movimiento de un pistón controlado por una bomba automática y la circulación de un fluido térmico alrededor de la celda, respectivamente.

La determinación de las WAT de cada una de las soluciones de parafinas preparadas se llevó a cabo por triplicado, siguiendo el procedimiento que se muestra a continuación:



De esta manera se obtuvieron los valores de las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido de las disoluciones en estudio, y posteriormente se procedió a graficar dichos valores en función de la presión, para cada una de ellas.

#### 4.4. Separación de fases mediante filtración.

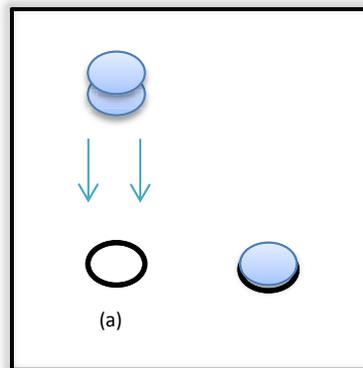
Para la recolección de residuos parafínicos a partir de filtraciones isotérmicas, se dispuso de dos montajes experimentales distintos: el primero para filtraciones a presión atmosférica y el segundo para filtraciones a alta presión. A continuación se presenta una descripción detallada de los procedimientos experimentales seguidos en cada caso.

##### 4.4.1. Separación de fases a presión atmosférica.

Para llevar a cabo filtraciones isotérmicas de parafinas a presión atmosférica, se utilizó el sistema de filtración reportado por Pauly y col. <sup>[19]</sup> que se muestra en la figura 26. El filtro utilizado en todos los casos está constituido por una doble membrana de celulosa de tamaño de poro de 2 μm, soportada sobre un aro de polipropileno u “O-ring” (Figura 27).



**Figura 26.** Sistema de filtración isotérmica a presión atmosférica.

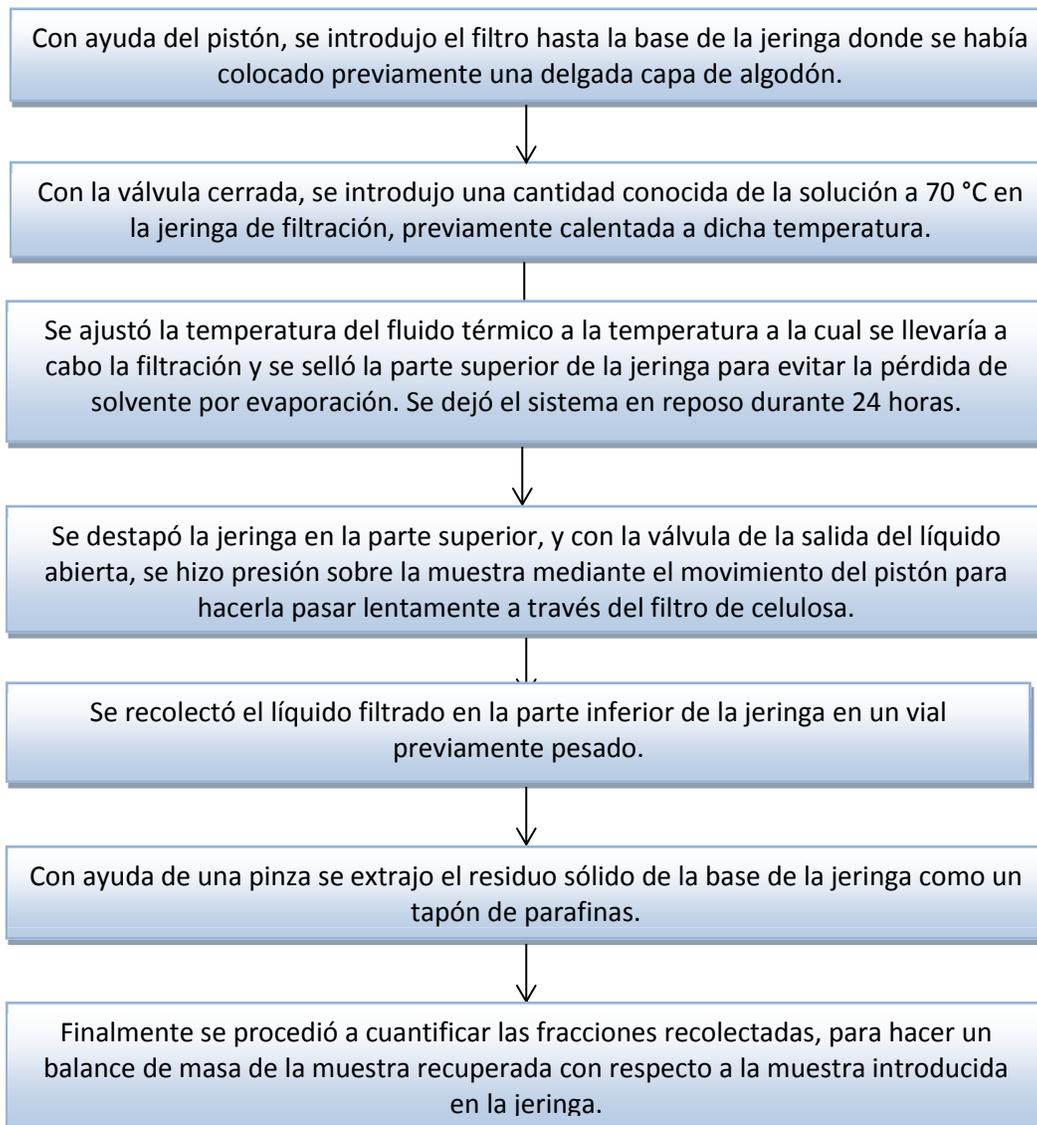


**Figura 27.** Construcción de filtro de celulosa para filtraciones a presión atmosférica. (a) Aro de polipropileno y membranas de celulosa por separado. (b) Membranas de celulosa soportadas al aro de polipropileno.

Al terminar la filtración, el residuo sólido se recupera en el papel de filtro como un tapón de parafinas y el filtrado en la parte inferior de la jeringa en un vial de vidrio.

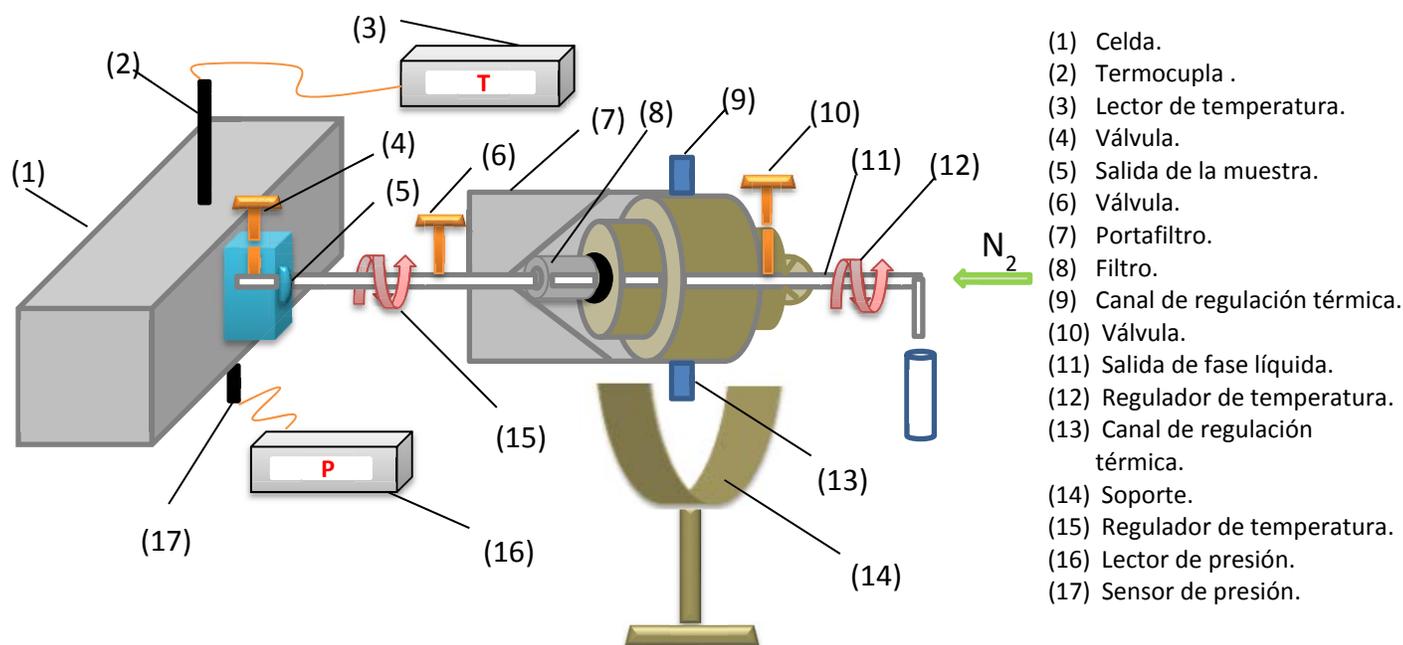
Conociendo los valores de WAT a presión atmosférica de las soluciones en estudio, se llevaron a cabo al menos 4 filtraciones para cada una de ellas, a 4 temperaturas por debajo de dichos valores. Al hacer un balance de masa del residuo sólido con respecto a la cantidad de muestra recuperada en cada filtración (líquido más residuo sólido recuperados), se procedió a graficar los valores de porcentaje de residuo sólido en función de la temperatura para cada una de las soluciones en estudio. A continuación se presenta

un esquema con la metodología de filtración detallada que se aplicó para cada una de las muestras:



#### 4.4.2. Separación de fases a alta presión.

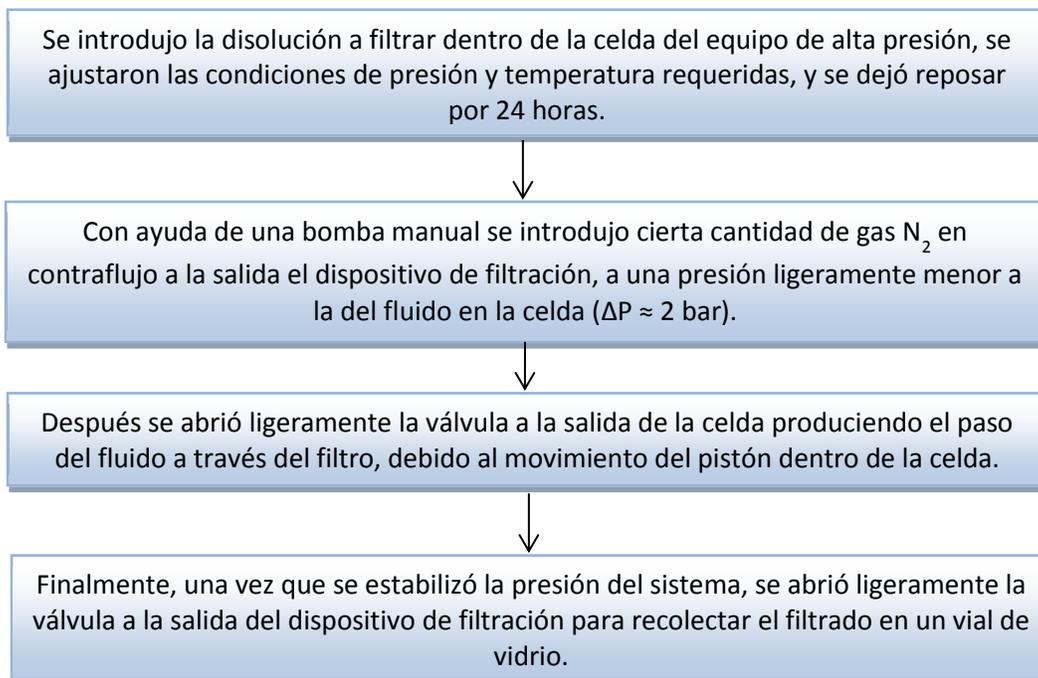
Para llevar a cabo las filtraciones a alta presión, se modificó el equipo de microscopía de alta presión presentado en la figura 25, adaptando un dispositivo de filtración a la salida del fluido en la celda. En la figura 28 se presenta una imagen del dispositivo empleado.



**Figura 28.** Representación esquemática del dispositivo de filtración acoplado al equipo de microscopía de alta presión.

Dicho sistema consta de un portafiltro donde se introduce un filtro fabricado por Swagelok (Referencia: SS-2F-K4-05) de tamaño de poro de  $0,5 \mu\text{m}$ , a través del cual se hace pasar el fluido proveniente de la celda de alta presión, y donde los cristales quedan retenidos a las condiciones de presión y temperatura deseadas. Para garantizar que efectivamente las filtraciones se llevan a cabo a las condiciones de presión y temperatura específicas, el portafiltro posee una manta de calentamiento que mantiene la temperatura deseada, y la presión se ajusta introduciendo gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) en contraflujo a la salida del dispositivo.

Conociendo las temperaturas de cambio de fase de cada una de las disoluciones de parafinas en estudio a alta presión, se llevaron a cabo filtraciones de cada una de ellas a 200, 400 y 600 bar a una de las temperaturas de filtración a presión atmosférica. El procedimiento experimental detallado se muestra a continuación:



La cuantificación de la fases líquida y sólida en cada filtración se llevó a cabo por la diferencia de masa del vial de vidrio y el filtro, antes y después de la filtración.

#### **4.5. Análisis de parafinas mediante Cromatografía de Gases de Alta Temperatura.**

Para llevar a cabo los análisis cromatográficos de las fases separadas mediante filtración se dispuso de dos cromatógrafos de gases, ambos acoplados a un Detector de Ionización a la Llama (FID). El primero de ellos, modelo HP 6890, se empleó para el análisis de las fases separadas a presión atmosférica, y el segundo, modelo HP 5730A, para aquellas separadas en condiciones de alta presión.

En ambos casos, inicialmente se llevó a cabo la optimización de las condiciones cromatográficas que permitieran obtener las mejores señales en términos de resolución, sensibilidad y tiempos de análisis. Posteriormente se llevó a cabo la calibración de los tiempos de retención de parafinas desde C<sub>12</sub> hasta C<sub>72</sub>, presentes en el estándar Polywax 500, y finalmente, se realizó la calibración de sus concentraciones utilizando Escualano como estándar interno, y el estándar analítico 12-60N.

Una vez concluida la etapa de calibración, se procedió a analizar las fases separadas mediante filtración. A continuación se presenta una descripción detallada de las condiciones dichos análisis.

#### 4.5.1. Condiciones cromatográficas para el análisis de parafinas.

Para el análisis de fases separadas a presión atmosférica, las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

- Inyector: Agilent 6890 Series; temperatura: 400 °C; volumen de inyección: 1 µL; modo splitless.
- Automuestreador: GC Autosampler HP.
- Programa de temperatura en el horno: T. inicial = 40 °C (2 min), Rampa = 10 °C/min T. final = 430 °C (10 min).
- Columna: Columna Capilar de Silica fundida con recubrimiento de aluminio SGE HT-5; longitud: 6 m; diámetro interno: 0,53 mm; Espesor de fase estacionaria: 0,10 µm; fase estacionaria: siloxano-carborano enlazados, equivalente en polaridad a la fase poli 5 % difenil- 95 % dimetilsiloxano.
- Gas de arrastre: He; flujo: 10 mL/min.
- Detector: FID; T: 400 °C; flujo de H<sub>2</sub>: 40 mL/min; flujo de aire: 400 mL/min.

En el caso de los análisis de las fases separadas a condiciones de alta presión:

- Inyección: on-column; temperatura de inyector: 350 °C; volumen de inyección: 1 µL; modo splitless.
- Programa de temperatura en el horno: T. inicial = 100 °C (2 min), Rampa = 8 °C/min T. final = 370 °C (10 min).
- Columna: Columna Capilar de Silica fundida con recubrimiento de aluminio SGE HT-5; longitud: 6 m; diámetro interno: 0,53 mm; Espesor de fase estacionaria: 0,10 µm; fase estacionaria: siloxano-carborano enlazados, equivalente en polaridad a la fase poli 5 % difenil- 95 % dimetilsiloxano.
- Gas de arrastre: N<sub>2</sub>; flujo: 2 mL/min.
- Detector: FID; T: 370 °C; flujo de H<sub>2</sub>: 40 mL/min; flujo de aire: 350 mL/min.

#### 4.5.2. Calibración de los tiempos de retención de las parafinas.

Para la calibración de los tiempos de retención de las parafinas se preparó una mezcla sintética con las parafinas individuales n-C<sub>12</sub> y n-C<sub>14</sub>, Escualano, y el estándar analítico Polywax 500 descrito anteriormente, utilizando CS<sub>2</sub> como solvente. Dicha disolución se inyectó por triplicado y se determinaron los tiempos de retención de cada parafina, con sus respectivas incertidumbres.

### 4.5.3. Calibración de las concentraciones de parafinas a través del método de Estándar Interno.

Para la calibración de las concentraciones de las parafinas contenidas en el estándar analítico 12-60N mediante el método de estándar interno, se analizaron por triplicado 5 patrones de diferentes concentraciones del estándar, manteniendo fija la concentración de Escualano en cada una de ellos. En la tabla 3 se muestran las concentraciones de cada parafina en los patrones mencionados con sus respectivas incertidumbres.

Con ayuda de los software ChemStation y EZChrom se llevó a cabo la integración de las áreas de las parafinas y el estándar interno en cada patrón, para la construcción una curva de calibración para cada una de ellas.

**Tabla 3.** Datos de concentración de cada parafina en los patrones preparados para la calibración.

Parafina	(%m/m $\pm$ Sx <sup>a</sup> ) $\times 10^{-4}$				
	Patrón 1	Patrón 2	Patrón 3	Patrón 4	Patrón 5
nC <sub>12</sub>	15,3 $\pm$ 0,3	31,6 $\pm$ 0,7	46 $\pm$ 1	61 $\pm$ 1	77 $\pm$ 2
nC <sub>14</sub>	22,9 $\pm$ 0,5	47 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1	92 $\pm$ 2	116 $\pm$ 2
nC <sub>16</sub>	30,6 $\pm$ 0,7	63 $\pm$ 1	92 $\pm$ 2	122 $\pm$ 2	154 $\pm$ 3
nC <sub>18</sub>	38,2 $\pm$ 0,9	79 $\pm$ 2	115 $\pm$ 2	153 $\pm$ 3	193 $\pm$ 4
nC <sub>20</sub>	46 $\pm$ 1	95 $\pm$ 2	138 $\pm$ 3	184 $\pm$ 4	232 $\pm$ 5
nC <sub>22</sub>	61 $\pm$ 1	126 $\pm$ 3	184 $\pm$ 4	245 $\pm$ 5	309 $\pm$ 6
nC <sub>24</sub>	76 $\pm$ 2	158 $\pm$ 3	230 $\pm$ 5	306 $\pm$ 6	386 $\pm$ 8
nC <sub>26</sub>	92 $\pm$ 2	189 $\pm$ 4	276 $\pm$ 6	367 $\pm$ 8	463 $\pm$ 9
nC <sub>28</sub>	92 $\pm$ 2	189 $\pm$ 4	276 $\pm$ 6	367 $\pm$ 8	463 $\pm$ 9
nC <sub>30</sub>	76 $\pm$ 2	158 $\pm$ 3	230 $\pm$ 5	306 $\pm$ 6	386 $\pm$ 8
nC <sub>32</sub>	61 $\pm$ 1	126 $\pm$ 3	184 $\pm$ 4	245 $\pm$ 5	309 $\pm$ 6
nC <sub>36</sub>	46 $\pm$ 1	95 $\pm$ 2	138 $\pm$ 3	184 $\pm$ 4	232 $\pm$ 5
nC <sub>40</sub>	38,2 $\pm$ 0,9	79 $\pm$ 2	115 $\pm$ 2	153 $\pm$ 3	193 $\pm$ 4
nC <sub>44</sub>	30,6 $\pm$ 0,7	63 $\pm$ 1	92 $\pm$ 2	122 $\pm$ 2	154 $\pm$ 3
nC <sub>50</sub>	22,9 $\pm$ 0,5	47 $\pm$ 1	69 $\pm$ 1	92 $\pm$ 2	116 $\pm$ 2
nC <sub>60</sub>	15,3 $\pm$ 0,3	31,6 $\pm$ 0,7	46 $\pm$ 1	61 $\pm$ 1	77 $\pm$ 2
<b>Escualano</b>	640 $\pm$ 40	640 $\pm$ 40	630 $\pm$ 40	630 $\pm$ 40	630 $\pm$ 40

<sup>a</sup>Incertidumbre estimada por propagación.

### 4.5.4. Análisis cromatográfico de parafinas separadas mediante filtración.

Para sus análisis cromatográficos, las fases líquidas y sólidas recuperadas en cada filtración, excepto las fases sólidas recuperadas a alta presión, cuyas composiciones se hallaron por diferencia de la cantidad total de parafinas en la filtración, se disolvieron en CS<sub>2</sub> en concentraciones tales que permitieran la detección y cuantificación de todos los alcanos presentes en cada una de ellas, y en presencia de una concentración fija de Escualano.

Los análisis cualitativos para la identificación de sus componentes se llevaron a cabo por comparación de los tiempos de retención de cada señal con los de las parafinas presentes en el estándar Polyxax 500, mientras que para determinar la concentración de cada una de ellas, se utilizaron las curvas de calibración obtenidas en la etapa anterior.

La composición de la fase sólida de cada filtración realizada se determinó mediante la corrección del líquido atrapado del residuo sólido, a través de las expresiones del balance de masa del solvente ( $nC_{10}$ ) descrito en la revisión bibliográfica.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Los resultados de la metodología experimental descrita anteriormente se presentan a continuación, comenzando por los referentes a los experimentos de determinación de cambios de fase a presión atmosférica y en condiciones de alta presión, seguido por los correspondientes a la separación de fases coexistentes en equilibrio y los análisis composicionales de las mismas.

### 5.1. Determinación de las temperaturas de cambio de fase sólido-líquido en mezclas sintéticas de parafinas mediante microscopía de alta presión.

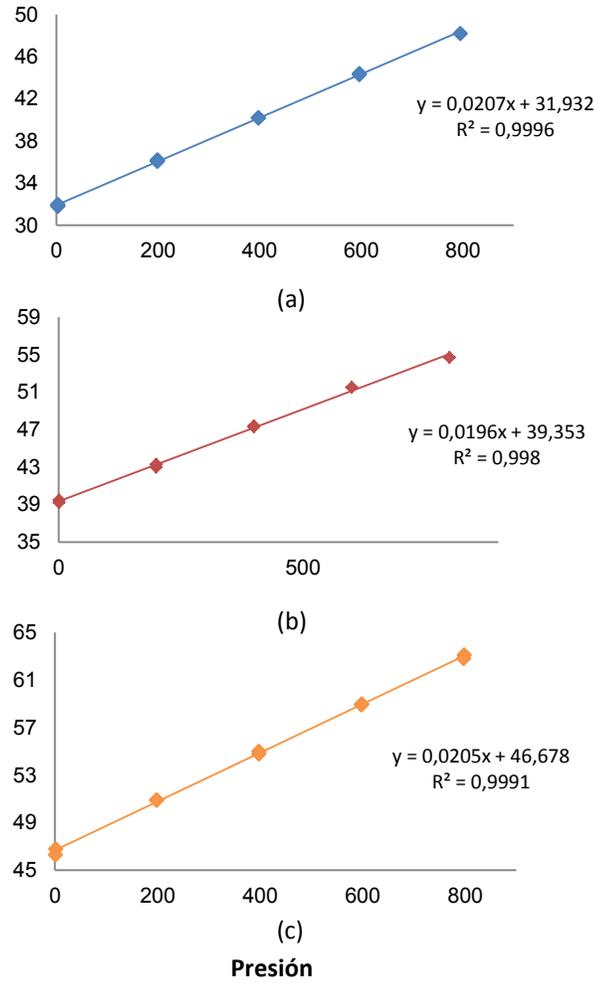
Siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 4.3, se determinaron las WAT para cada una de las soluciones de parafinas estudiadas en función de la presión. A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada caso.

**Tabla 4.** Valores de WAT de mezclas de parafinas estudiadas en función de la presión.

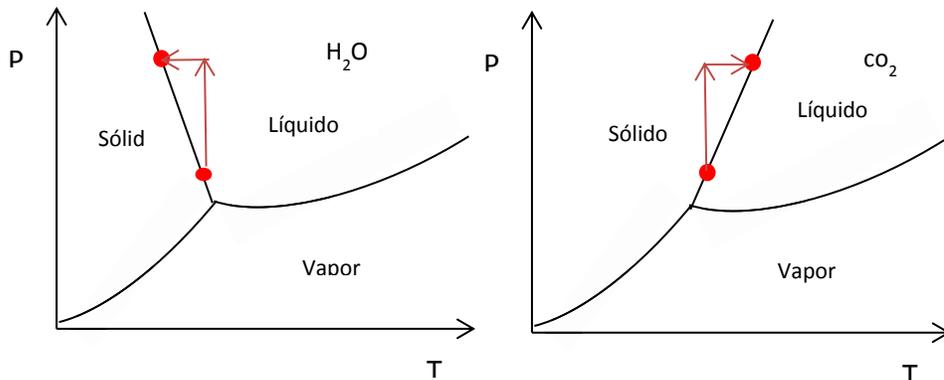
Mezcla	WAT (°C)				
	1 bar	200 bar	400 bar	600 bar	800 bar
1	32,70 ± 0,02	36,13 ± 0,02	40,23 ± 0,03	44,33 ± 0,02	48,17 ± 0,02
2	39,35 ± 0,02	43,30 ± 0,01	47,35 ± 0,02	51,50 ± 0,02	54,70 ± 0,02
3	46,55 ± 0,03	50,90 ± 0,02	54,90 ± 0,02	58,95 ± 0,02	62,95 ± 0,01

Como se puede apreciar en la tabla anterior, en todos los casos se observa un incremento de aproximadamente 2 °C en los valores de WAT con el incremento de cada 100 bar de presión, lo cual coincide con resultados reportados en la literatura para el incremento de la WAT de mezclas de parafinas por encima del punto de saturación [6, 8, 48]. Además, se puede observar que a las mismas presiones, tal como se observa en las mezclas puras, sus disoluciones en n-decano presentan temperaturas de cambios de fases crecientes de la mezcla 1 a la 3.

La pendiente positiva de las curvas de equilibrio sólido-líquido que se muestran en la figura 29 es característica de la mayoría de las sustancias que se encuentran en la naturaleza, salvo el agua, ya que al comprimir isotérmicamente una sustancia se favorece el acercamiento entre sus moléculas y su proceso de agregación a temperaturas más altas (ver figura 30). En el caso de las mezclas de parafinas estudiadas, este aumento lineal de la WAT con el incremento de la presión, indica que la fase sólida formada es más densa que el líquido, lo cual permite justificar que una vez que ocurra el proceso de cristalización, ésta tienda a depositarse en las superficies internas de los oleoductos y tanques de almacenamiento.



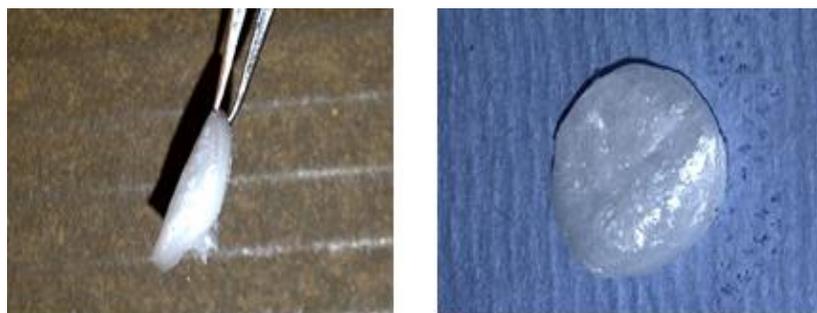
**Figura 29.** WAT en función de la Presión. (a) Solución  $(24,691 \pm 0,002)$  % de la mezcla 1 en  $nC_{10}$ , (b) Solución  $(24,900 \pm 0,003)$  % de la mezcla 2 en  $nC_{10}$ , (c) Solución  $(20,061 \pm 0,002)$  % de la mezcla 3 en  $nC_{10}$ .



**Figura 30.** Diagramas de fase del agua (izquierda) y del dióxido de carbono (derecha).

## 5.2. Separación de fases a presión atmosférica.

Siguiendo la metodología experimental descrita en la sección 4.4.1, se realizaron filtraciones individuales a cada una de las mezclas de parafinas a 4 temperaturas por debajo de sus respectivos valores de WAT. En la siguiente figura se puede observar la imagen del residuo sólido obtenido en una de las filtraciones realizadas.



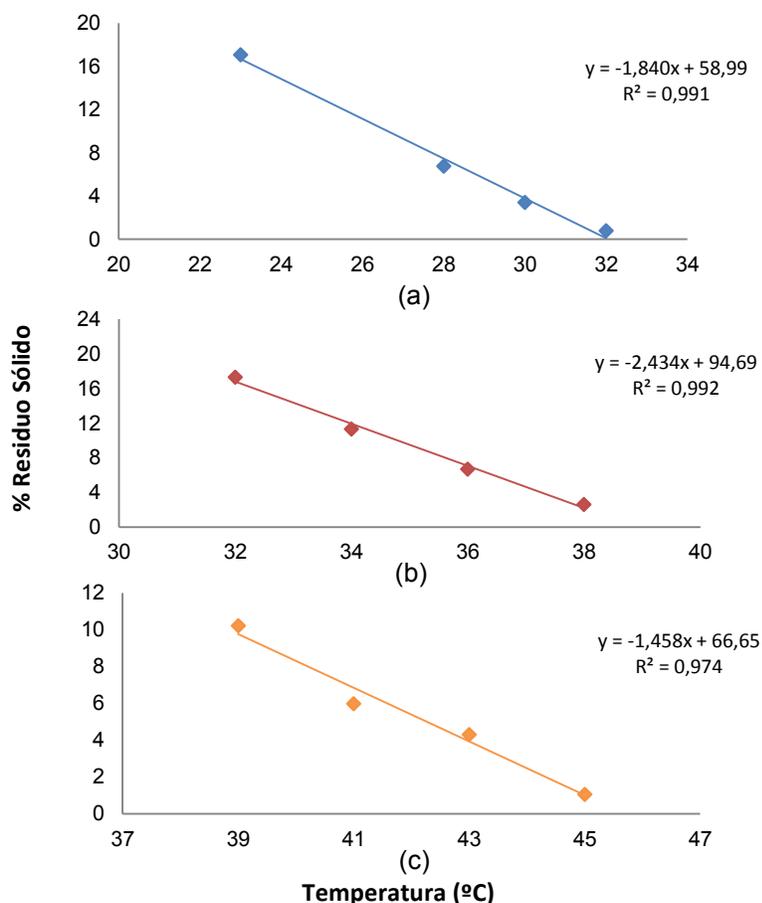
**Figura 31.** Residuo sólido recuperado de la solución de la mezcla 1 a 23 °C y presión atmosférica.

Al hacer un balance de masa de las filtraciones fue posible calcular el porcentaje que representa el residuo sólido en la masa total de las soluciones de parafinas introducidas en el sistema de filtración, así como el porcentaje de recuperación de la técnica. Dichos resultados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 5.** Datos de balance de masa de filtraciones de las soluciones de las mezclas 1, 2 y 3 a presión atmosférica.

T. (°C)	Masa introducida (±0,001)(g)	Masa líquido (±0,001)(g)	Masa residuo sólido (±0,001)(g)	Masa recuperada (±0,001)(g)	%Recuperación ± Sx <sup>a</sup>	% Residuo sólido ± Sx <sup>a</sup>
<b>Mezcla 1</b>						
23	2,327	1,766	0,397	2,163	92,95 ± 0,07	17,06 ± 0,04
28	1,965	1,694	0,133	1,827	92,98 ± 0,09	6,77 ± 0,05
30	2,023	1,823	0,069	1,892	93,52 ± 0,08	3,41 ± 0,05
32	1,915	1,690	0,015	1,705	89,03 ± 0,09	0,78 ± 0,05
<b>Mezcla 2</b>						
32	2,126	1,500	0,368	1,868	87,86 ± 0,08	17,31 ± 0,05
34	2,040	1,627	0,231	1,858	91,08 ± 0,08	11,32 ± 0,05
36	1,926	1,595	0,129	1,724	89,51 ± 0,09	6,70 ± 0,05
38	1,984	1,775	0,052	1,827	92,09 ± 0,09	2,62 ± 0,05
<b>Mezcla 3</b>						
39	2,144	1,761	0,219	1,980	92,35 ± 0,08	10,21 ± 0,05
41	2,159	1,843	0,129	1,972	91,34 ± 0,08	5,97 ± 0,05
43	2,141	1,874	0,092	1,966	91,83 ± 0,08	4,30 ± 0,05
45	2,004	1,781	0,021	1,802	89,92 ± 0,08	1,05 ± 0,05

T: Temperatura; <sup>a</sup> Incertidumbre estimada por propagación



**Figura 32.** Representación gráfica del porcentaje de residuo sólido en función de la temperatura del sistema. (a) Solución ( $24,691 \pm 0,002$ ) % de la mezcla 1 en nC<sub>10</sub>, (b) Solución ( $24,900 \pm 0,003$ ) % de la mezcla 2 en nC<sub>10</sub>, (c) Solución ( $20,061 \pm 0,002$ ) % de la mezcla 3 en nC<sub>10</sub>.

Como era de esperarse, los resultados muestran un incremento lineal de la cantidad de sólido cristalizado con la disminución de la temperatura para cada una de las soluciones de parafinas en estudio. Esto se debe a que al disminuir la temperatura disminuye la energía cinética de las moléculas, y por ende de la solubilidad de las parafinas en el medio.

La estadística de los resultados obtenidos evidencia que el porcentaje de recuperación de las muestras en el proceso de filtración desarrollado está alrededor de 91 %, con una desviación estándar relativa de 2 % que confirma la precisión de técnica.

Una manera de comprobar la concordancia entre los experimentos de cambio de fase realizados, consiste en comparar las temperaturas de cambio de fase experimentales con las calculadas a partir de las ecuaciones de las rectas presentadas en la figura 32, al extrapolar el porcentaje de residuo sólido a cero. A continuación se muestra una tabla comparativa de dichos valores.

**Tabla 6.** Valores de WAT calculados y experimentales de cada muestra estudiada.

Disolución	(WAT calculada $\pm$ Sx <sup>a</sup> ) °C	(WAT experimental $\pm$ 0,1) °C
(24,691 $\pm$ 0,002) % de la mezcla 1	32 $\pm$ 2	32,3
(24,900 $\pm$ 0,003) % de la mezcla 2	39 $\pm$ 3	39,3
(20,061 $\pm$ 0,002) % de la mezcla 3	46 $\pm$ 5	46,5

<sup>a</sup> Incertidumbre estimada por propagación

Al comparar los valores de WAT mostrados en la tabla anterior, se puede observar que los valores calculados son muy próximos a los determinados experimentalmente.

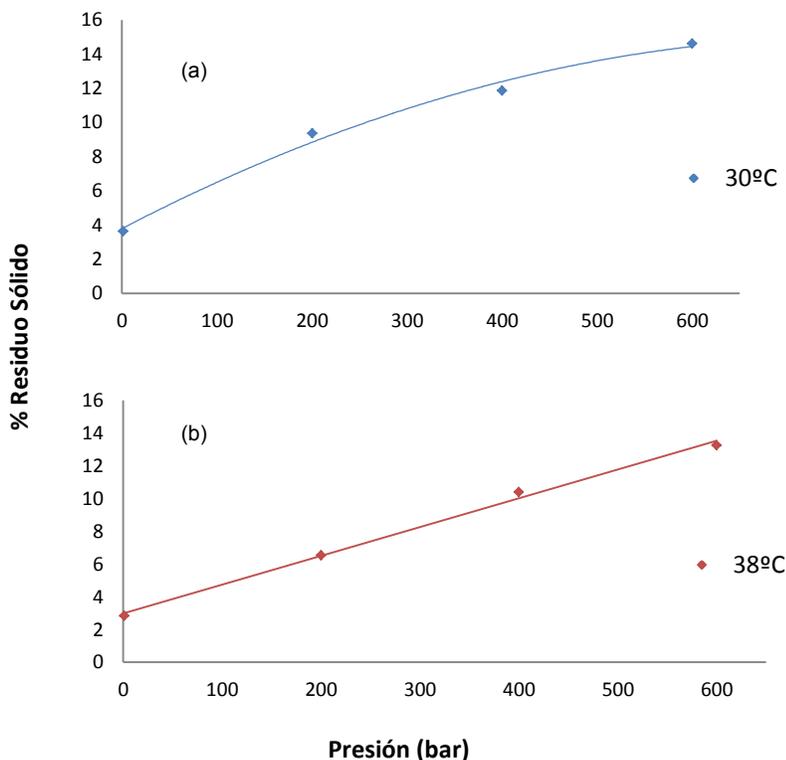
### 5.3. Separación de fases a alta presión.

Siguiendo la metodología experimental descrita anteriormente, se llevaron a cabo filtraciones a 200, 400 y 600 bar de las soluciones (24,691  $\pm$  0,002) % y (24,900  $\pm$  0,003) % de las mezclas 1 y 2, respectivamente, en nC<sub>10</sub>. En la tabla 7 se presentan los valores de porcentaje de residuo sólido recuperado en función de la presión, y seguidamente se encuentra una representación gráfica de dichos datos (Figura 33).

**Tabla 7.** Balance de masa de filtraciones a alta presión de las soluciones (24,691  $\pm$  0,002) y (24,900  $\pm$  0,003) % de las mezclas 1 y 2, respectivamente.

P. (bar)	T. (°C)	Masa líquido ( $\pm$ 0,001) (g)	Masa residuo sólido ( $\pm$ 0,001) (g)	Masa recuperada ( $\pm$ 0,001) (g)	% Residuo sólido $\pm$ Sx <sup>a</sup>
<b>Mezcla 1</b>					
1	30	1,823	0,069	1,892	3,41 $\pm$ 0,05
200	30	0,667	0,069	0,736	9,4 $\pm$ 0,2
400	30	0,535	0,072	0,607	11,9 $\pm$ 0,2
600	30	0,572	0,098	0,670	14,6 $\pm$ 0,2
<b>Mezcla 2</b>					
1	38	1,775	0,052	1,827	2,62 $\pm$ 0,05
200	38	0,371	0,138	0,509	7,1 $\pm$ 0,3
400	38	0,568	0,066	0,634	10,4 $\pm$ 0,2
600	38	0,379	0,058	0,437	13,3 $\pm$ 0,2

P: Presión; T: Temperatura; <sup>a</sup> Incertidumbre estimada por propagación



**Figura 33.** Isotermas de porcentaje de residuo sólido en función de la presión. (a) Disolución ( $24,691 \pm 0,002$ ) % de la mezcla 1 en  $nC_{10}$ , (b) Disolución ( $24,900 \pm 0,003$ ) % de la mezcla 2 en  $nC_{10}$ .

Como se puede observar en la tabla 7 y en la figura 33, una compresión isotérmica de las mezclas de parafinas genera un incremento en el porcentaje de residuo sólido recuperado. Esto se puede explicar asumiendo que al incrementar la presión del sistema a través de una disminución del volumen, se genera un mayor acercamiento de las moléculas de parafinas, favoreciendo el proceso de nucleación que conlleva a una posterior cristalización. Esto además puede evidenciarse en la siguiente expresión que se deriva de la ecuación 5 y que describe el cambio de fase sólido-líquido que experimenta cada parafina  $i$  <sup>[49]</sup>:

$$x_i^L \approx F(T) \exp \left[ -\frac{P(v_i^L - v_i^S)}{RT} \right] \quad (47)$$

Donde la solubilidad de cada parafina, que se relaciona directamente con su fracción molar en la fase líquida,  $x_i^L$ , se expresa en función de un parámetro  $F(T)$  que depende de la temperatura, la presión  $P$  y los volúmenes molares del componente  $i$  en las fases líquida y sólida  $v_i^L$  y  $v_i^S$ , respectivamente. Como se puede apreciar en dicha expresión, un aumento de la presión se traduce en una disminución de la fracción molar del componente  $i$  en la

fase líquida, es decir, en su solubilidad, y consecuentemente en un aumento en la cantidad de sólido cristalizado.

Una vez separadas las fases coexistentes en equilibrio a diferentes condiciones de presión, se procedió a llevar a cabo la determinación de sus composiciones a través de la Cromatografía de Gases de Alta Temperatura. Los resultados se muestran a continuación.

#### 5.4. Análisis cromatográfico de parafinas presentes en las fases separadas mediante filtración.

Tal como se mencionó en la metodología experimental, para el análisis composicional de las fases separadas mediante filtración, inicialmente se llevó a cabo una etapa de calibración de los tiempos de retención y concentraciones de las parafinas a través de los estándares analíticos descritos anteriormente. Una vez concluida dicha fase, se procedió a analizar las muestras de interés.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis cromatográficos comenzando por los correspondientes a las calibraciones mencionadas, y seguidos por de las fases separadas mediante filtración.

##### 5.4.1. Calibración de los tiempos de retención de las parafinas.

Al analizar por triplicado la mezcla de parafinas preparada para la calibración de los tiempos de retención, se obtuvieron cromatogramas como el que se muestra a continuación.

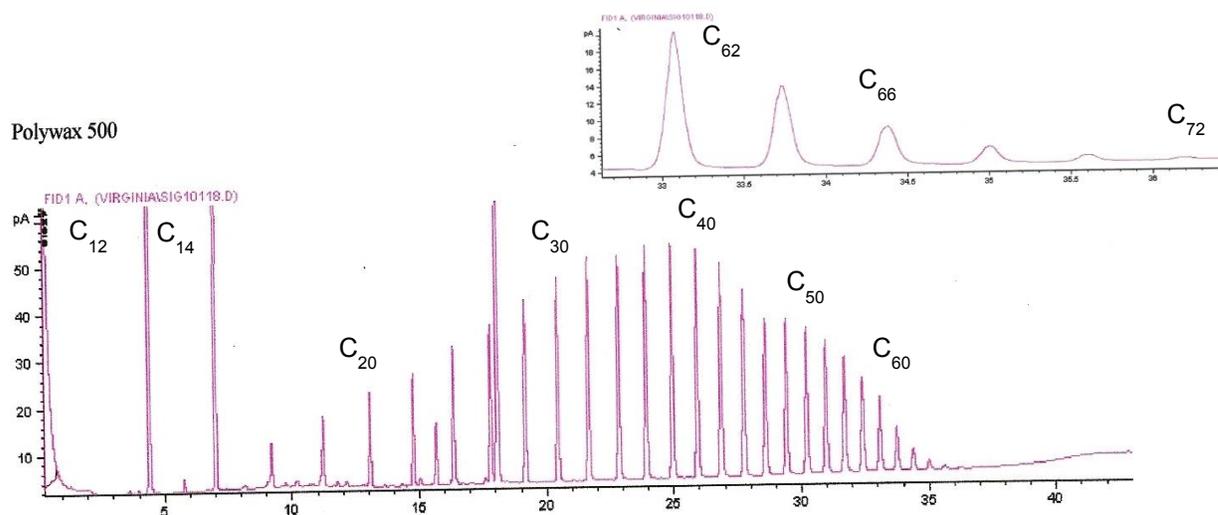
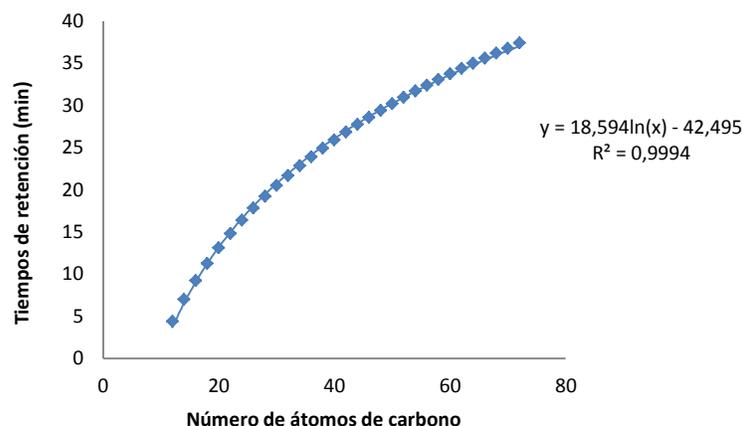


Figura 34. Cromatograma típico de la mezcla de nC<sub>12</sub>, nC<sub>14</sub>, Escualano y el estándar Polywax 500.

Como se puede observar en la figura anterior, empleando el método cromatográfico descrito en la sección precedente es posible resolver y detectar señales cromatográficas de parafinas lineales desde  $C_{12}$  hasta  $C_{72}$ , para llevar a cabo los análisis cualitativos de identificación de n-alcános en las muestras de interés. Los valores de desviación estándar relativa de los tiempos de retención calibrados, están comprendidos entre 0,008 y 0,214 % de los valores promedio. (Ver anexo 1)

A continuación se presenta una representación gráfica de los tiempos de retención promedio obtenidos para todas las n-parafinas pares desde  $nC_{12}$  hasta  $nC_{72}$ .

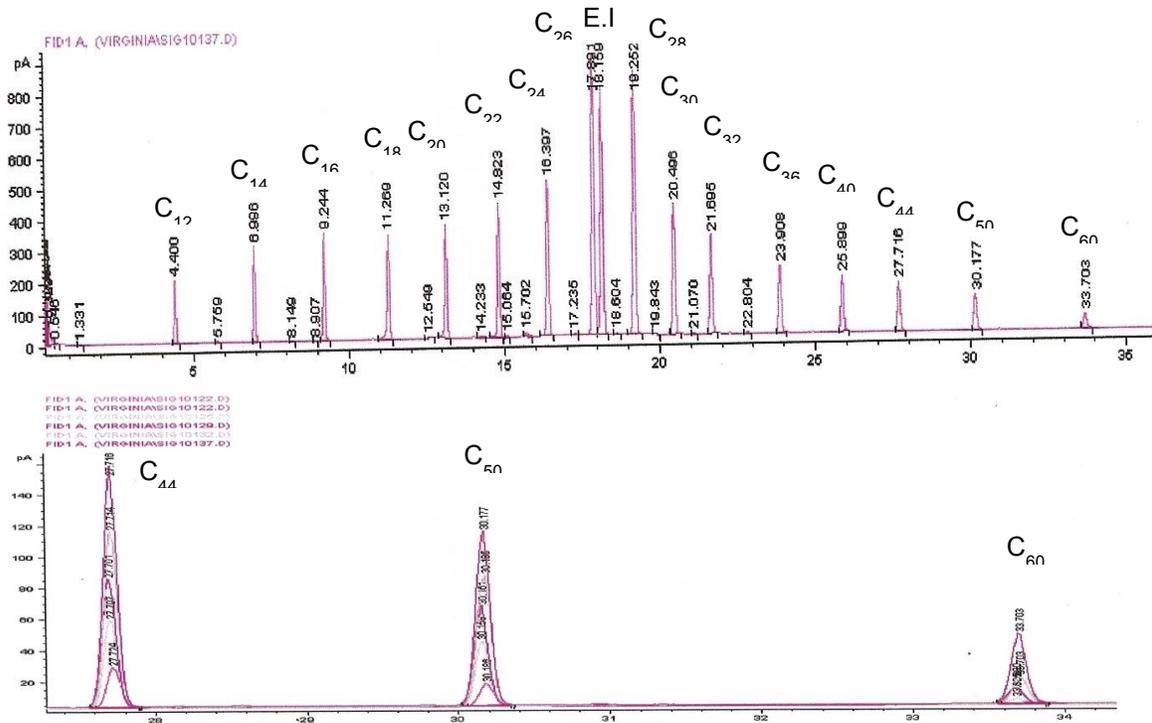


**Figura 35.** Calibración de los tiempos de retención de todas las parafinas pares desde  $nC_{12}$  hasta  $nC_{72}$ .

Al graficar los valores de tiempos de retención de las parafinas presentes en la mezcla en función de sus números de átomos de carbono (Figura 35), se obtiene una curva que se ajusta en buena medida a la forma de una función logarítmica cuya ecuación podría utilizarse para calcular los tiempos de retención (por interpolación o extrapolación) de las parafinas lineales que no se encuentran en dicha mezcla.

#### 5.4.2. Calibración de las concentraciones de parafinas a través del método de Estándar Interno.

Como se describió en la sección anterior, para la construcción de las curvas de calibración de cada parafina se analizaron 5 patrones de diferente concentración del estándar 12-60N en presencia de una cantidad fija de Escualano, cuyos cromatogramas pueden observarse en el anexo 2. En la figura 36 se muestra un cromatograma típico de estos análisis y la superposición ampliada de las 3 últimas señales detectadas en cada patrón. Posteriormente, en la tabla 8 se presentan las curvas de calibración obtenidas y las figuras de mérito del método desarrollado.



**Figura 36.** Cromatogramas típicos de los patrones preparados para la calibración de la concentración de parafinas. Arriba: Cromatograma de patrón N° 5. Abajo: Superposición de las últimas tres señales de todos los cromatogramas.

**Tabla 8.** Figuras de mérito del método cromatográfico desarrollado para la cuantificación de parafinas.

Parafina	Sensibilidad	LOD (%m/m)	LOQ (%m/m)	Ecuación de la recta	R <sup>2</sup>
nC <sub>12</sub>	0,8761	0,0008	0,0026	y = 0,8761x + 0,0047	0,9949
nC <sub>14</sub>	0,8486	0,0013	0,0043	y = 0,8486x + 0,0088	0,9942
nC <sub>16</sub>	0,7830	0,0019	0,0062	y = 0,7830x + 0,0149	0,9943
nC <sub>18</sub>	0,8727	0,0023	0,0076	y = 0,8727x + 0,0148	0,9933
nC <sub>20</sub>	0,8474	0,0018	0,0059	y = 0,8474x + 0,0140	0,9972
nC <sub>22</sub>	0,8876	0,0018	0,0062	y = 0,8876x + 0,0137	0,9982
nC <sub>24</sub>	0,9082	0,0019	0,0063	y = 0,9082x + 0,0147	0,9987
nC <sub>26</sub>	0,8903	0,0019	0,0063	y = 0,8903x + 0,011	0,9992
nC <sub>28</sub>	0,8910	0,0017	0,0056	y = 0,8910x + 0,0103	0,9994
nC <sub>30</sub>	0,9513	0,0013	0,0043	y = 0,9513x + 0,0086	0,9994
nC <sub>32</sub>	0,9488	0,0012	0,0040	y = 0,9488x + 0,0070	0,9992
nC <sub>36</sub>	0,8928	0,0020	0,0065	y = 0,8928x + 0,0077	0,9966
nC <sub>40</sub>	0,9134	0,0026	0,0086	y = 0,9134x + 0,0070	0,9912
nC <sub>44</sub>	0,8612	0,0018	0,0059	y = 0,8612x + 0,0064	0,9943
nC <sub>50</sub>	1,0384	0,0010	0,0034	y = 1,0384x - 0,0054	0,9949
nC <sub>60</sub>	6,1998	0,0006	0,0019	y = 6,1998x - 0,2757	0,9306

LOD: Límite de Detección; LOQ: Límite de Cuantificación; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinación

En la tabla anterior se puede observar que todos los límites de cuantificación obtenidos son menores a las concentraciones típicas de parafinas en los modelos termodinámicos (0,05 % en masa) y que a excepción de la parafina  $nC_{60}$ , todos los coeficientes de determinación obtenidos son mayores a 0,99.

### 5.4.3. Análisis cromatográficos de las mezclas de parafinas.

Como se mencionó anteriormente, para llevar a cabo el estudio composicional de las fases separadas mediante filtración, inicialmente se analizaron las soluciones alimentación de las mismas, es decir, las soluciones de las mezclas 1 y 2. Los cromatogramas obtenidos para cada una de ellas se muestran en la figura 37.

La comparación de los tiempos de retención de las señales cromatográficas presentes dichas mezclas con los obtenidos mediante la calibración con el estándar Polywax 500, permitió la identificación de todas las  $n$ -parafinas desde  $C_{18}$  hasta  $C_{43}$  en la primera, y desde  $C_{19}$  hasta  $C_{46}$  en la segunda.

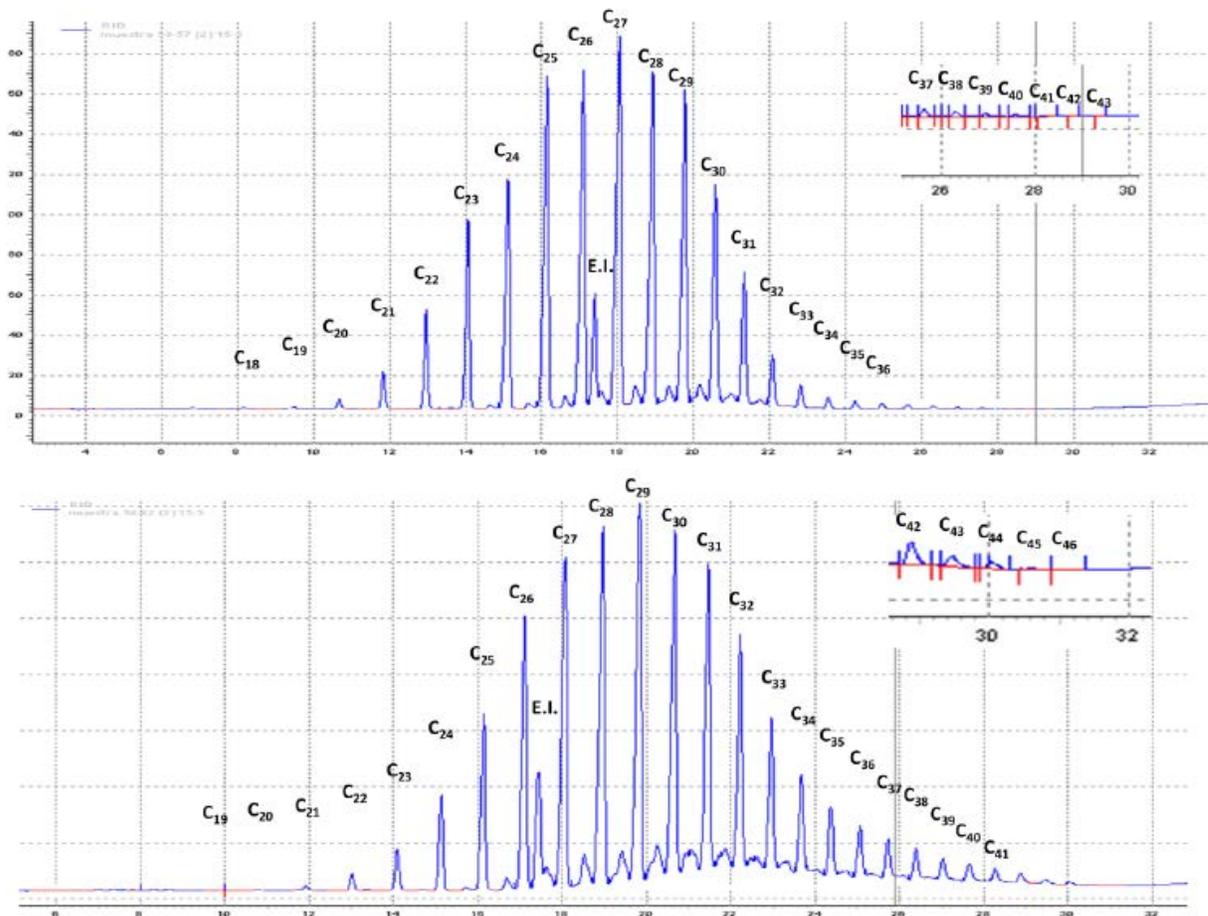


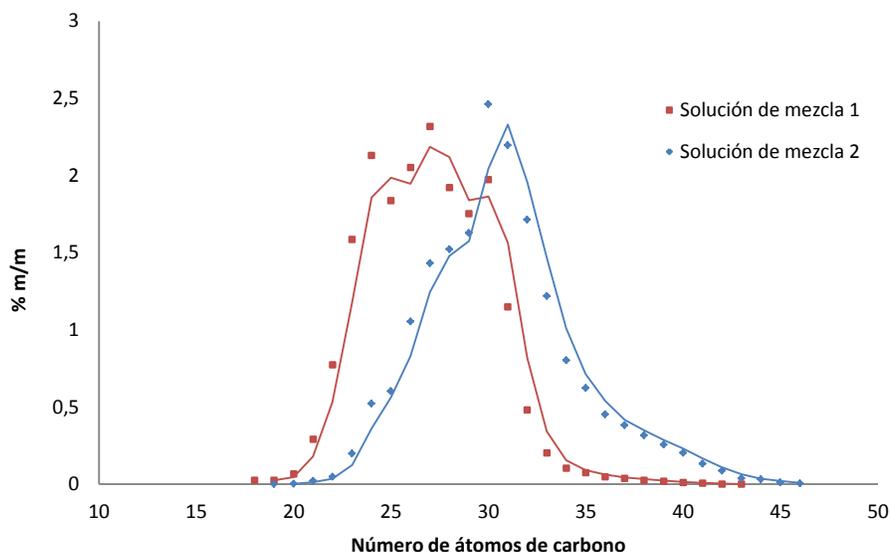
Figura 37. Cromatogramas típicos para las mezclas de parafinas puras. Arriba: Mezcla 1; Abajo: Mezcla 2.

Al comparar los cromatogramas mostrados en la figura anterior se puede observar que la mezcla 2 parece tener un máximo en la distribución de parafinas ligeramente desplazado hacia la derecha en comparación con el de la mezcla 1. Esta información puede comprobarse en la tabla 9 en donde se aprecia un máximo de nC<sub>27</sub> para la primera y nC<sub>30</sub> para la segunda. También se puede observar que la mezcla 2, además de poseer parafinas de mayor peso molecular que la primera (hasta C<sub>46</sub>), presenta una mayor composición porcentual a partir de C<sub>30</sub> que permite justificar que posea mayor punto de fusión a pesar de contener un porcentaje total de n-parafinas ligeramente menor.

**Tabla 9.** Composición porcentual de soluciones de las mezclas 1 y 2.

Parafina	Solución de mezcla 1		Solución de mezcla 2	
	% m/m ± Sx	D.E.R. (%)	% m/m ± Sx	D.E.R. (%)
nC <sub>18</sub>	0,0264 ± 0,0003	1,1	0	-
nC <sub>19</sub>	0,0259 ± 0,0002	0,8	0,00123 ± 0,00003	2,4
nC <sub>20</sub>	0,0676 ± 0,0005	0,7	0,00413 ± 0,00006	1,5
nC <sub>21</sub>	0,2918 ± 0,0009	0,3	0,0226 ± 0,0003	1,3
nC <sub>22</sub>	0,775 ± 0,003	0,4	0,0503 ± 0,0004	0,8
nC <sub>23</sub>	1,586 ± 0,008	0,5	0,2007 ± 0,0008	0,4
nC <sub>24</sub>	2,131 ± 0,009	0,4	0,523 ± 0,002	0,4
nC <sub>25</sub>	1,839 ± 0,008	0,4	0,604 ± 0,003	0,5
nC <sub>26</sub>	2,052 ± 0,009	0,4	1,056 ± 0,006	0,6
nC <sub>27</sub>	2,318 ± 0,009	0,4	1,433 ± 0,007	0,5
nC <sub>28</sub>	1,923 ± 0,008	0,4	1,523 ± 0,007	0,5
nC <sub>29</sub>	1,754 ± 0,008	0,5	1,629 ± 0,008	0,5
nC <sub>30</sub>	1,975 ± 0,009	0,5	2,463 ± 0,009	0,4
nC <sub>31</sub>	1,151 ± 0,009	0,8	2,197 ± 0,009	0,4
nC <sub>32</sub>	0,482 ± 0,001	0,2	1,715 ± 0,008	0,5
nC <sub>33</sub>	0,2049 ± 0,0009	0,4	1,220 ± 0,007	0,6
nC <sub>34</sub>	0,1053 ± 0,0006	0,6	0,804 ± 0,004	0,5
nC <sub>35</sub>	0,0762 ± 0,0005	0,6	0,624 ± 0,003	0,5
nC <sub>36</sub>	0,0484 ± 0,0005	1	0,453 ± 0,004	0,9
nC <sub>37</sub>	0,0393 ± 0,0004	1	0,383 ± 0,004	1,1
nC <sub>38</sub>	0,0268 ± 0,0002	0,7	0,317 ± 0,004	1,3
nC <sub>39</sub>	0,0197 ± 0,0002	1	0,2581 ± 0,0009	0,3
nC <sub>40</sub>	0,0113 ± 0,0002	1,8	0,2037 ± 0,0009	0,4
nC <sub>41</sub>	0,0076 ± 0,0001	1,3	0,1328 ± 0,0009	0,7
nC <sub>42</sub>	0,00241 ± 0,00005	2,1	0,0892 ± 0,0008	0,9
nC <sub>43</sub>	0,00144 ± 0,00004	2,8	0,0383 ± 0,0005	1,3
nC <sub>44</sub>	0	-	0,0321 ± 0,0005	1,6
nC <sub>45</sub>	0	-	0,0115 ± 0,0004	3,5
nC <sub>46</sub>	0	-	0,00557 ± 0,00008	1,4
<b>Total parafinas</b>	18,94 ± 0,09	0,5	17,99 ± 0,09	0,5
<b>Otros</b>	5,75 ± 0,09	1,5	6,91 ± 0,09	1,3
nC <sub>10</sub>	75,31 ± 0,09	0,1	75,10 ± 0,09	0,1

D.E.R: Desviación estándar relativa.



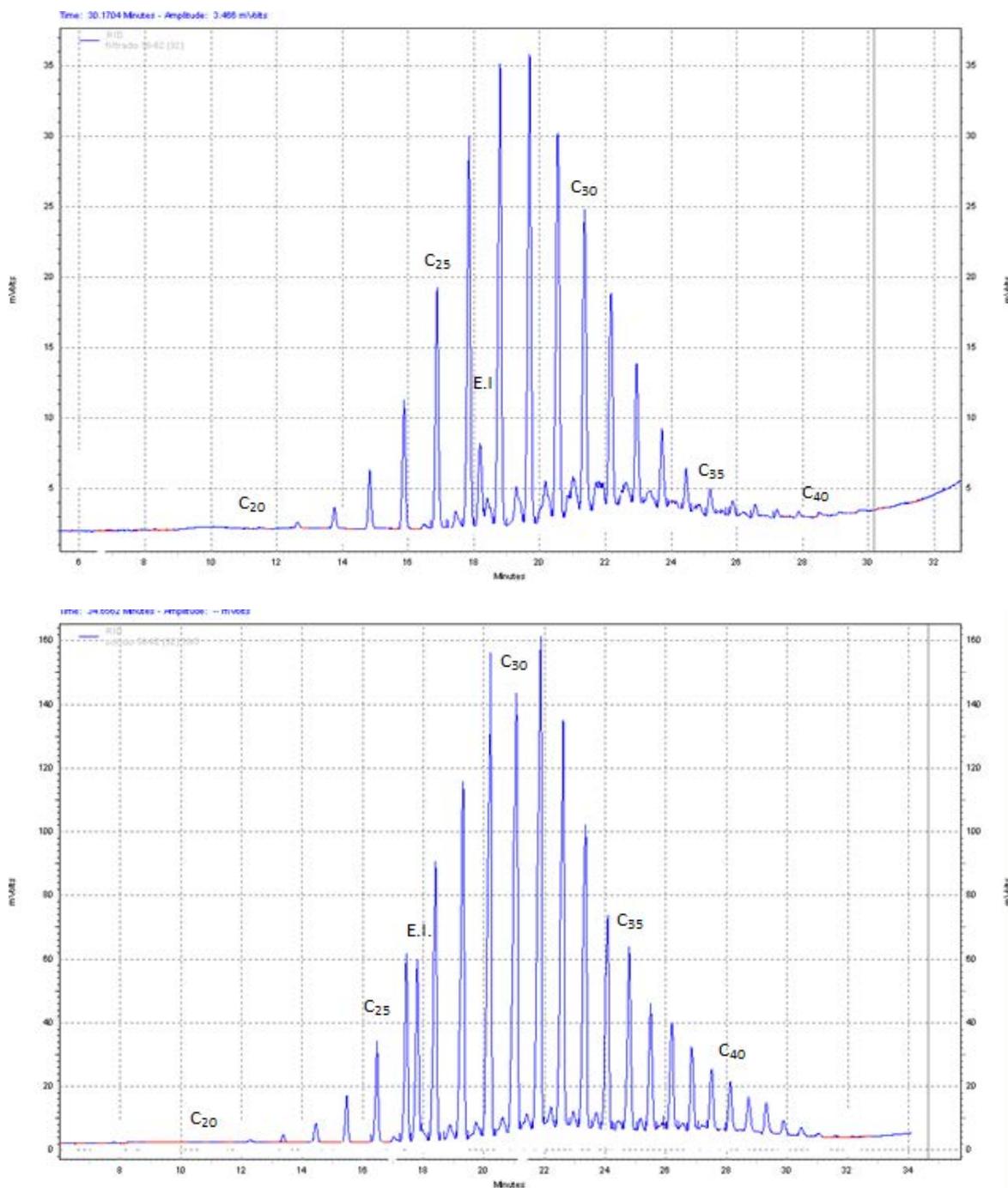
**Figura 38.** Distribución de parafinas en soluciones alimentación para llevar a cabo las filtraciones.

La estadística de los valores de porcentaje mostrados en la tabla 9, muestran que la desviación estándar relativa de los valores reportados varían desde 0,1 hasta 2,8 % para la mezcla 1 y 3,5 % para la 2, demostrando que los errores de las medidas están por debajo de 5 %. En ambas muestras se puede observar que la determinación de la composición de las parafinas pesadas presentan los mayores valores de desviación estándar relativa, lo cual es lógico considerando que por poseer los mayores puntos de fusión, sus largos tiempos de residencia en la columna de separación tienden a ensanchar las señales cromatográficas generando una mayor incertidumbre en su determinación.

#### ***5.4.3.1. Demostración de balance de masa general en el proceso de filtración a presión atmosférica.***

Tal y como se discutió anteriormente, el residuo sólido separado en cada filtración está comprendido por cierta cantidad de líquido atrapado (que tiene la misma composición que la fase líquida), y la fase sólida que cristaliza en el proceso. Es por ello que para obtener la composición real de las fases, se llevó a cabo un balance de masa en los residuos sólidos separados que permitiera eliminar el líquido atrapado de los mismos.

A manera de ejemplificar en qué consiste esta corrección del residuo sólido, se seleccionó la filtración a 32 °C de la solución de la mezcla 2. La composición de la fase líquida y el residuo sólido recuperados a dicha temperatura, fueron obtenidos directamente a partir de la integración de las áreas de cada señal de parafinas y Escualano en sus respectivos cromatogramas (Figura 39).



**Figura 39.** Cromatogramas típicos de las fases separadas por filtración a 32°C de la disolución de la mezcla 1. Arriba: Filtrado Abajo: Residuo sólido.

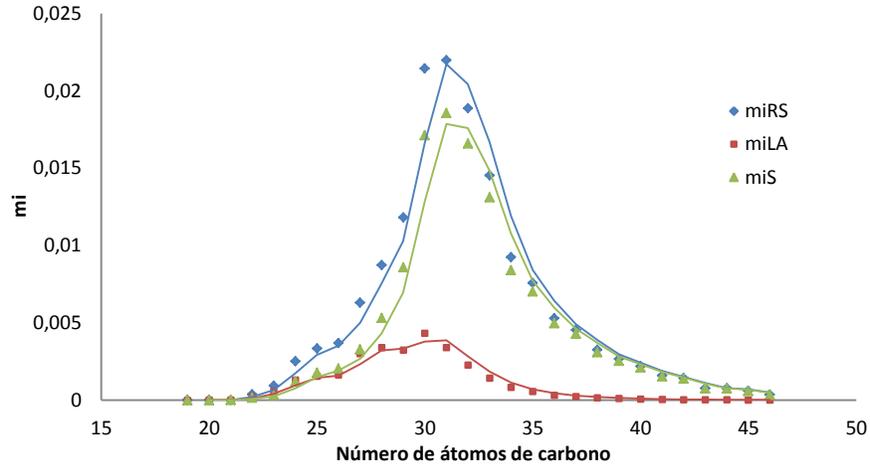
Nótese que, a pesar de que el residuo sólido contiene cierta cantidad de líquido atrapado, al comparar cualitativamente ambos cromatogramas pareciera que el máximo de la distribución de parafinas en el residuo sólido está ligeramente desplazado hacia componentes más pesados en comparación con la fase líquida. Esto se comprueba en los datos de composición que se presentan en la tabla 10, en donde a través de un balance de

masa general se puede evidenciar que el máximo en la distribución de parafinas en el residuo sólido es igual al de la fase sólida ( $C_{31}$ ) y mayor que el de la fase líquida ( $C_{30}$ ).

**Tabla 10.** Balance de masa general de la filtración a 32 °C de la solución de la mezcla 2.

Componente	$m_i^L$ (g)	$m_i^{LA}$ (g)	$m_i^S$ (g)	$m_i^{RS}$ (g)	$(m_i^L + m_i^{LA} + m_i^S)$ (g)	$m_i^{TOTAL}$ (g)
nC <sub>19</sub>	2,8 E-5	4,62 E-6	1,3 E-6	5,9 E-6	3,4 E-5	2,6 E-5
nC <sub>20</sub>	3,2 E-5	5,32 E-6	2,4 E-6	7,8 E-6	4,0 E-5	8,7 E-5
nC <sub>21</sub>	8,3 E-5	1,38 E-5	4,8 E-6	1,9 E-5	0,0001	0,0005
nC <sub>22</sub>	0,0013	0,0002	0,0002	0,0004	0,0017	0,0011
nC <sub>23</sub>	0,0036	0,0006	0,0004	0,0009	0,0045	0,0042
nC <sub>24</sub>	0,0079	0,0013	0,0012	0,0025	0,0105	0,0110
nC <sub>25</sub>	0,0094	0,0016	0,0018	0,0033	0,0128	0,0127
nC <sub>26</sub>	0,0099	0,0016	0,0021	0,0037	0,0136	0,0221
nC <sub>27</sub>	0,0182	0,0030	0,0033	0,0063	0,0245	0,0301
nC <sub>28</sub>	0,0205	0,0034	0,0053	0,0087	0,0293	0,0320
nC <sub>29</sub>	0,0196	0,0032	0,0086	0,0118	0,0314	0,0342
nC <sub>30</sub>	0,0261	0,0043	0,0171	0,0215	0,0476	0,0517
nC <sub>31</sub>	0,0205	0,0034	0,0186	0,0220	0,0425	0,0461
nC <sub>32</sub>	0,0138	0,0023	0,0166	0,0189	0,0327	0,0360
nC <sub>33</sub>	0,0086	0,0014	0,0131	0,0145	0,0231	0,0256
nC <sub>34</sub>	0,0051	0,0008	0,0084	0,0092	0,0143	0,0169
nC <sub>35</sub>	0,0034	0,0006	0,0070	0,0076	0,0110	0,0131
nC <sub>36</sub>	0,0020	0,0003	0,0050	0,0053	0,0073	0,0095
nC <sub>37</sub>	0,0014	0,0002	0,0043	0,0045	0,0060	0,0080
nC <sub>38</sub>	0,0010	16,0 E-5	0,0031	0,0033	0,0042	0,0066
nC <sub>39</sub>	0,0007	12,2 E-5	0,0025	0,0027	0,0034	0,0054
nC <sub>40</sub>	0,0005	8,4 E-5	0,0021	0,0022	0,0027	0,0043
nC <sub>41</sub>	0,0003	5,0 E-5	0,0015	0,0016	0,0019	0,0028
nC <sub>42</sub>	26,4 E-5	4,3 E-5	0,0014	0,0014	0,0017	0,0019
nC <sub>43</sub>	17,5 E-5	2,9 E-5	75,5 E-5	0,0008	0,0010	0,0008
nC <sub>44</sub>	15,6 E-5	2,6 E-5	75,6 E-5	0,0008	0,0009	0,0007
nC <sub>45</sub>	11,9 E-5	2,0 E-5	60,0 E-5	0,0006	0,0007	0,0002
nC <sub>46</sub>	10,4 E-5	1,7 E-5	33,9 E-5	0,0004	0,0005	0,0001
nC <sub>10</sub>	1,1960	0,1982	0	0,1982	1,3942	1,5966
<b>Total n-parafinas</b>	<b>0,1751</b>	<b>0,0290</b>	<b>0,1260</b>	<b>0,1551</b>	<b>0,3301</b>	<b>0,3825</b>
<b>Otros</b>	<b>0,1290</b>	<b>0,0214</b>	<b>0</b>	<b>0,0214</b>	<b>0,1504</b>	<b>0,1468</b>
<b>Total</b>	<b>1,5001</b>	<b>0,2486</b>	<b>0,1260</b>	<b>0,3747</b>	<b>1,8747</b>	<b>2,1260</b>

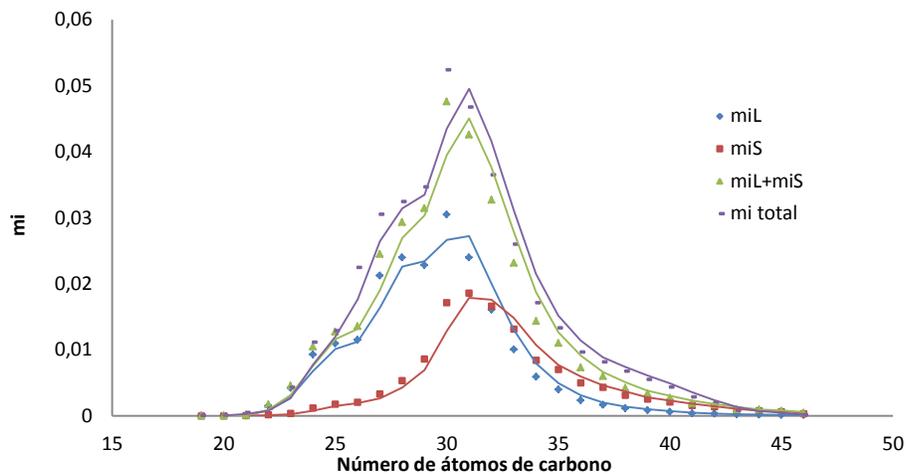
En la tabla 10 y la figura 40 también se puede apreciar que la cantidad total de cada parafina presente en el residuo sólido, es la suma de la masa individual de cada una de ellas en el líquido atrapado y la fase sólida. Nótese también que la presencia de nC<sub>10</sub> en el residuo sólido recuperado se debe únicamente a la presencia del líquido atrapado, ya que a esas condiciones de presión y temperatura es imposible encontrar al solvente cristalizado.



**Figura 40.** Balance de masa del residuo sólido recuperado en la filtración a 32 °C y presión atmosférica de la solución de la mezcla 2.

Por otro lado, el balance de masa general de la filtración permite establecer que la fase sólida representa sólo el 32,4 % del residuo sólido y el 6,8 % de la masa total de la solución filtrada, lo cual significa una disminución de aproximadamente 10 puntos porcentuales con respecto a la cantidad de residuo sólido que se obtuvo antes de la corrección (17%). Este hecho demuestra cuán importante es llevar a cabo los estudios cromatográficos que permiten determinar la composición real de las fases, ya que de no realizarse, se estaría sobreestimando la cantidad de sólido cristalizado en función de la temperatura.

En la figura 41 se muestra una representación gráfica en donde se ilustra un poco mejor la distribución de parafinas en cada fase con respecto a la cantidad total de parafinas introducidas en el sistema de filtración.



**Figura 41.** Distribución de parafinas en fases separadas a 32 °C y presión atmosférica de la solución de la mezcla 2.

En la figura anterior se puede observar que en dicha filtración todas las parafinas menores a  $nC_{31}$  se distribuyen mayoritariamente hacia la fase líquida, mientras que a partir de  $nC_{32}$  lo hacen hacia la fase sólida. Las diferencias de composición y distribución de parafinas en las fases obtenidas en esta filtración, demuestran que a través de la metodología experimental desarrollada es posible hacer una separación selectiva de parafinas en función de la temperatura a presión atmosférica, debido a las diferencias en sus puntos de fusión y a la variación de sus solubilidades en el seno del líquido.

Otro aspecto a resaltar en el balance de masa general que se observa en la figura 41, es que el porcentaje de pérdida que se evidencia al comparar la curva de masa total de parafina introducida en la jeringa (morada) con la de la masa total recuperada en la filtración (verde), parece ser uniforme a lo largo de la distribución, lo cual sugiere que dicha discriminación de la masa ocurre mayormente durante su introducción en el sistema de filtración, cuando esta es aún homogénea.

#### ***5.4.3.2. Análisis composicional de fases separadas en equilibrio mediante filtración a presión atmosférica.***

Al llevar a cabo los análisis cualitativos y cuantitativos de los cromatogramas de las fases separadas mediante filtración a presión atmosférica (Anexo 4), se determinó la composición de las fases coexistentes en equilibrio para evaluar la evolución de ambos sistemas en función de la temperatura.

Considerando que el residuo sólido recuperado en cada filtración está constituido por la fase sólida y cierta cantidad de líquido atrapado, los valores de composición real de la fase sólida se determinaron, en cada caso, haciendo la corrección pertinente. En las tablas 11 y 12 se presenta la distribución de parafinas en las fases separadas en cada filtración.

Como era de esperarse, en ambos casos se observa que a temperaturas muy cercanas a la WAT, no todas las parafinas cristalizan y la composición de la fase líquida es muy cercana a la de la solución alimentación. Al disminuir la temperatura de filtración, la fase sólida se va enriqueciendo en parafinas hasta que, a aproximadamente 5 °C por debajo de las WAT, comienzan a cristalizar todas las parafinas presentes en las mezclas. Este hecho se ilustra en las figuras 42 y 43, en donde se muestra la evolución de la distribución en las fases separadas en función de la temperatura.

Más específicamente, los resultados de la mezcla 1 (tabla 11 y figura 42) muestran que a la temperatura más alta de filtración (32 °C), la fase líquida presenta prácticamente la misma composición inicial, contiene todas las parafinas en mayor proporción, y las 4 parafinas más livianas ( $nC_{18}$ - $nC_{21}$ ) están ausentes en la fase sólida. Al disminuir la temperatura a 30 °C, se puede observar la cristalización de todas las parafinas a partir de

$n_{C_{21}}$  y que la fase sólida posee mayor cantidad  $n_{C_{43}}$  que la fase líquida. La disminución de la temperatura a 28 °C suma una nueva parafina a la fase sólida ( $n_{C_{20}}$ ) y produce una distribución mayoritaria de todas estas a partir de  $n_{C_{29}}$  (inclusive) hacia la misma. Finalmente, a la temperatura más baja de filtración (23 °C) la fase sólida se constituye por todas las parafinas presentes en la mezcla y posee una distribución mayoritaria de todas estas a partir de  $n_{C_{26}}$ .

**Tabla 11.** Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración a presión atmosférica de la solución de la mezcla 1.

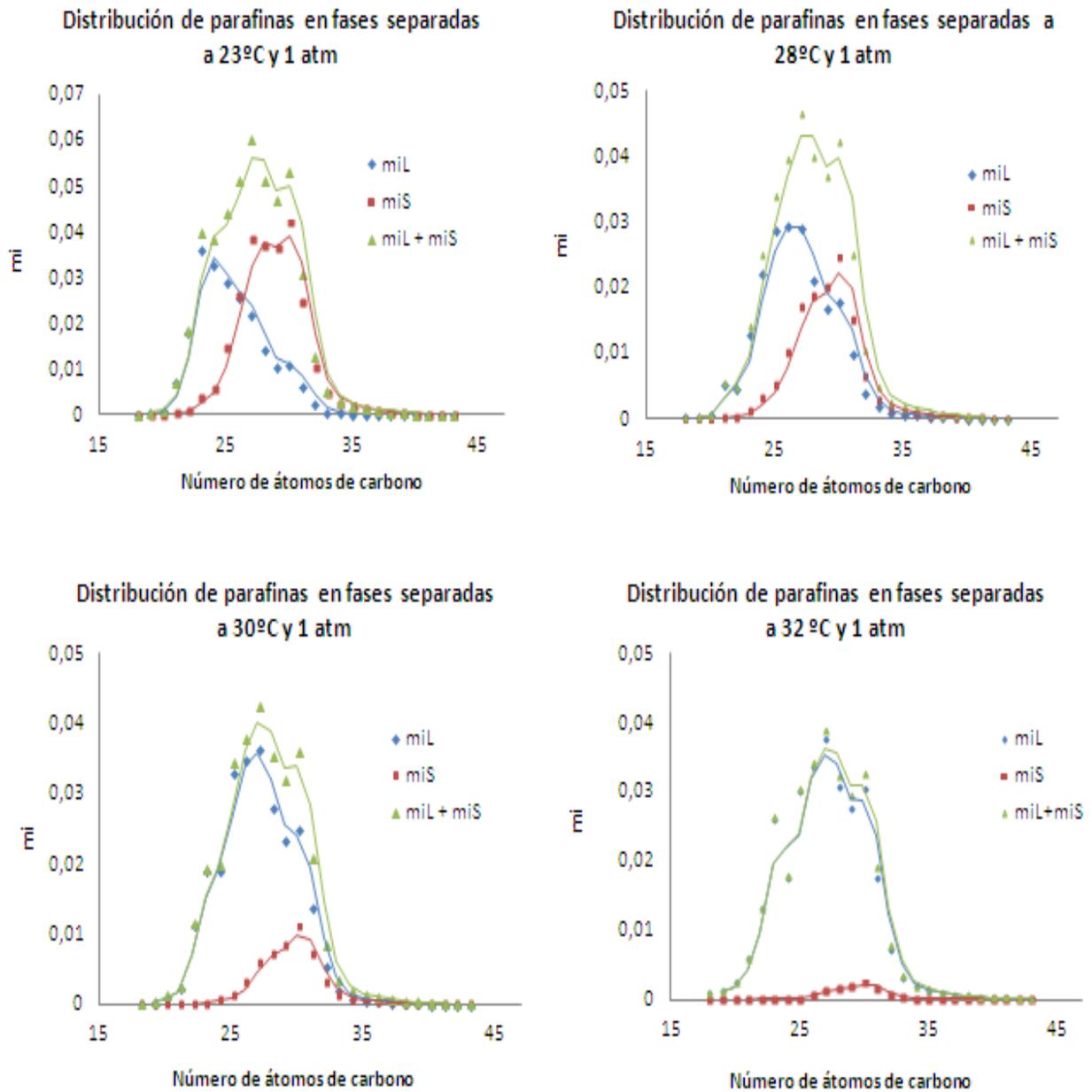
Parafina	23 °C		28 °C		30 °C		32 °C	
	11,76		7,19		2,78		0,67	
% Sólido total	mi <sup>L</sup> (g)	mi <sup>S</sup> (g)						
C <sub>18</sub>	0,0002	9,2 E-6	0,0002	0	0,0002	0	0,0009	0
C <sub>19</sub>	0,0006	3,6 E-5	0,0004	0	0,0003	0	0,0010	0
C <sub>20</sub>	0,0011	6,0 E-5	0,0005	3,8 E-5	0,0012	0	0,0030	0
C <sub>21</sub>	0,0070	0,0003	0,0053	0,0003	0,0025	3,2 E-5	0,0060	0
C <sub>22</sub>	0,0179	0,0009	0,0046	0,0004	0,0114	0,0001	0,0130	2,9 E-5
C <sub>23</sub>	0,0361	0,0036	0,0130	0,0011	0,0190	0,0002	0,026	7,0 E-5
C <sub>24</sub>	0,0327	0,0059	0,0222	0,0031	0,0191	0,0007	0,0180	0,0001
C <sub>25</sub>	0,0292	0,0149	0,0289	0,0051	0,0331	0,0013	0,0300	0,0002
C <sub>26</sub>	0,0256	0,0260	0,0295	0,0101	0,0349	0,0030	0,0330	0,0070
C <sub>27</sub>	0,0219	0,0386	0,0293	0,0172	0,0365	0,0060	0,0370	0,0012
C <sub>28</sub>	0,0142	0,0370	0,0212	0,0187	0,0280	0,0073	0,0300	0,0016
C <sub>29</sub>	0,0107	0,0364	0,0170	0,0201	0,0235	0,0086	0,0270	0,0019
C <sub>30</sub>	0,0111	0,0421	0,0178	0,0246	0,0250	0,0111	0,0300	0,0024
C <sub>31</sub>	0,0061	0,0247	0,0099	0,0152	0,0139	0,0071	0,0170	0,0015
C <sub>32</sub>	0,0025	0,0105	0,0041	0,0065	0,0055	0,0031	0,0070	0,0007
C <sub>33</sub>	0,0007	0,0048	0,0019	0,0030	0,0022	0,0015	0,0030	0,0003
C <sub>34</sub>	0,0003	0,0026	0,0010	0,0016	0,0010	0,0008	0,0020	0,0002
C <sub>35</sub>	21 E-5	0,0020	0,0007	0,0012	0,0007	0,0006	0,0010	0,0001
C <sub>36</sub>	17 E-5	0,0013	0,0005	0,0011	0,0005	0,0004	0,0008	7,7 E-5
C <sub>37</sub>	15 E-5	0,0010	0,0004	0,0007	0,0004	0,0003	0,0006	5,5 E-5
C <sub>38</sub>	10 E-5	0,0006	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0004	3,4 E-5
C <sub>39</sub>	9,4 E-5	0,0005	0,0002	0,0004	0,0002	0,0001	0,0003	2,6 E-5
C <sub>40</sub>	3,5 E-5	0,0003	0,0001	0,0002	0,0001	7,7 E-5	0,0002	1,4 E-5
C <sub>41</sub>	1,6 E-5	0,0002	6,9 E-5	0,0002	4,3 E-5	4,2 E-5	9,9 E-5	9,4 E-6
C <sub>42</sub>	1,2 E-5	6,6 E-5	1,6 E-5	4,6 E-5	1,9 E-5	1,8 E-5	3,7 E-5	4,8 E-6
C <sub>43</sub>	3,5 E-6	2,3 E-5	9,3 E-6	2,6 E-5	1,3 E-5	9,5 E-5	2,3 E-5	4,1 E-6
Otros	0,1244	0	0,1051	0	0,1088	0	0,098	0

Un comportamiento de fases similar se observa en la mezcla 2 (tabla 12 y figura 43). La distribución de parafinas en las fases coexistentes en equilibrio permite evidenciar que a la temperatura más alta de filtración (38 °C) la fase sólida carece de las parafinas más livianas, y que la fase líquida, además de poseer una mayor cantidad de todas las parafinas con respecto a la fase sólida, posee una composición muy parecida a la inicial. Al disminuir la temperatura a 36 °C, aparece una nueva parafina en la fase sólida, y esta posee una

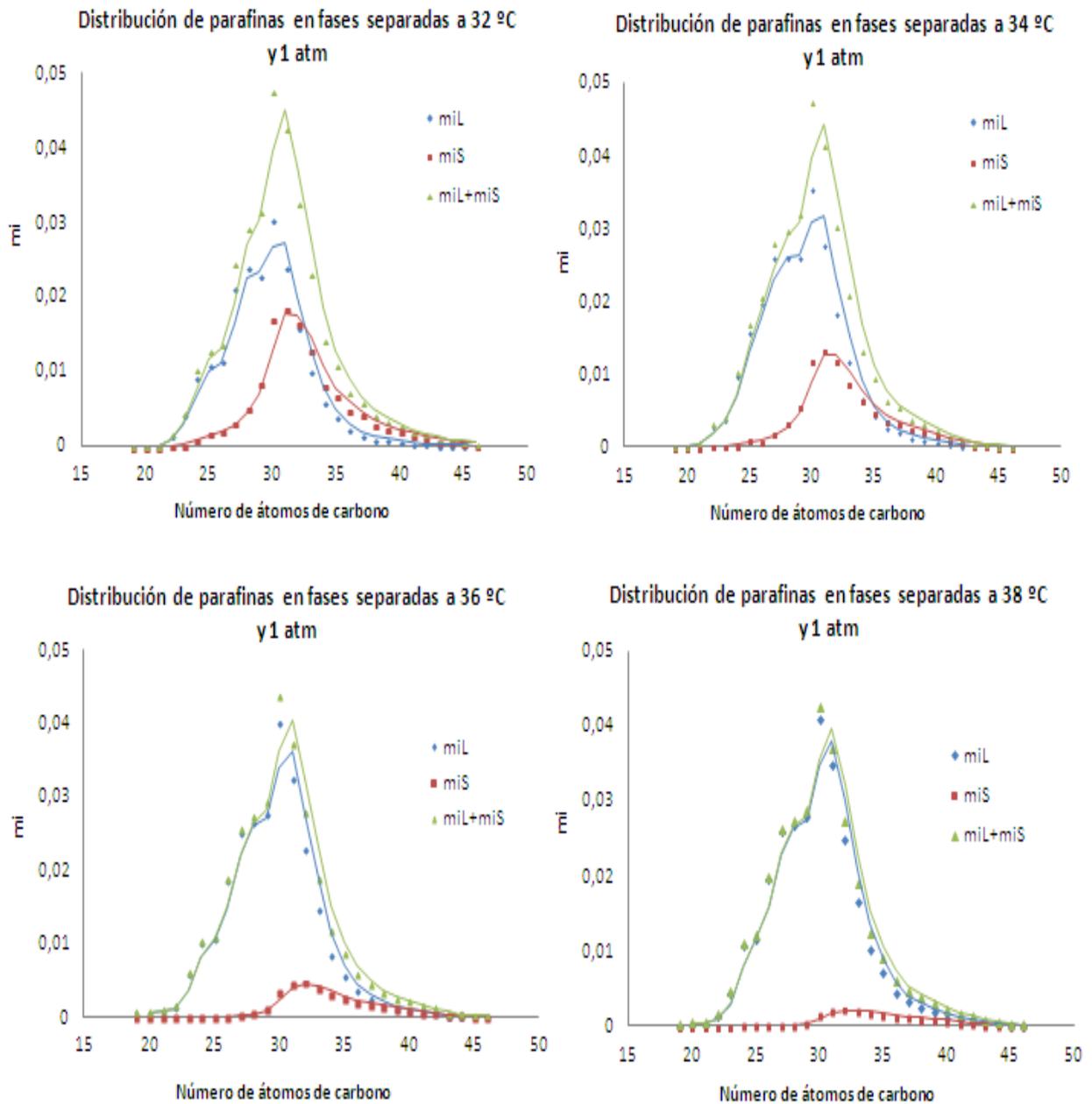
distribución mayoritaria a partir de nC<sub>42</sub>. En las filtraciones llevadas a cabo a 34 y 32 °C la fase sólida se constituye por todas las parafinas presentes en la mezcla, y pasa a tener una distribución mayoritaria a partir de nC<sub>35</sub> y nC<sub>32</sub>, respectivamente.

**Tabla 12.** Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración a presión atmosférica de la solución de la mezcla 2.

% Sólido total	32 °C		34 °C		36 °C		38 °C	
	6,75		4,71		2,00		1,08	
Parafina	mi <sup>l</sup> (g)	mi <sup>s</sup> (g)						
C <sub>19</sub>	3,3 E-5	1,3 E-6	12 E-5	1,6 E-6	0,0006	0	0,0002	0
C <sub>20</sub>	3,7 E-5	2,4 E-6	10 E-5	2,4 E-6	0,0007	0	0,0004	0
C <sub>21</sub>	9,7 E-5	4,9 E-6	0,0006	1,2 E-5	0,0009	2,9 E-6	0,0005	0
C <sub>22</sub>	0,0015	0,0002	0,0031	0,0001	0,0016	1,8 E-5	0,0015	1,0 E-5
C <sub>23</sub>	0,0042	0,0004	0,0038	0,0002	0,0060	1,3 E-5	0,0045	1,8 E-5
C <sub>24</sub>	0,0093	0,0012	0,0010	0,0004	0,0103	1,4 E-5	0,0110	4,8 E-5
C <sub>25</sub>	0,0110	0,0018	0,0160	0,0010	0,0109	8,5 E-5	0,0120	0,0001
C <sub>26</sub>	0,0115	0,0021	0,0197	0,0009	0,0187	0,0001	0,0200	0,0002
C <sub>27</sub>	0,0212	0,0033	0,0260	0,0020	0,0253	0,0003	0,0260	0,0002
C <sub>28</sub>	0,0240	0,0053	0,0262	0,0034	0,0267	0,0005	0,0270	0,0003
C <sub>29</sub>	0,0230	0,0086	0,0263	0,0058	0,0278	0,0013	0,0281	0,0006
C <sub>30</sub>	0,0305	0,0171	0,0355	0,0119	0,0401	0,0034	0,0411	0,0015
C <sub>31</sub>	0,0240	0,0186	0,0279	0,0134	0,0326	0,0046	0,0349	0,0020
C <sub>32</sub>	0,0161	0,0166	0,0186	0,0119	0,0230	0,0047	0,0250	0,0023
C <sub>33</sub>	0,1000	0,0131	0,0120	0,0088	0,0148	0,0041	0,0169	0,0021
C <sub>34</sub>	0,0059	0,0084	0,0067	0,0065	0,0086	0,0032	0,0105	0,0018
C <sub>35</sub>	0,0040	0,0070	0,0045	0,0050	0,0057	0,0027	0,0074	0,0016
C <sub>36</sub>	0,0023	0,0050	0,0026	0,0038	0,0036	0,0021	0,0046	0,0014
C <sub>37</sub>	0,0017	0,0043	0,0021	0,0033	0,0027	0,0018	0,0035	0,0013
C <sub>38</sub>	0,0011	0,0031	0,0013	0,0026	0,0017	0,0015	0,0027	0,0011
C <sub>39</sub>	0,0009	0,0025	0,0010	0,0022	0,0013	0,0012	0,0020	0,0009
C <sub>40</sub>	0,0006	0,0021	0,0007	0,0017	0,0010	0,0010	0,0014	0,0008
C <sub>41</sub>	0,0004	0,0015	0,0005	0,0011	0,0007	0,0007	0,0010	0,0006
C <sub>42</sub>	0,0003	0,0014	0,0003	0,0008	0,0005	0,0006	0,0009	0,0005
C <sub>43</sub>	0,0002	76 E-5	0,0002	0,0003	21 E-5	26 E-5	0,0005	0,0003
C <sub>44</sub>	18 E-5	76 E-5	0,0001	0,0003	20 E-5	21 E-5	0,0004	0,0002
C <sub>45</sub>	14 E-5	60 E-5	8,0 E-5	10 E-5	14 E-5	15 E-5	0,0002	9,3 E-5
C <sub>46</sub>	12 E-5	34 E-5	5,2 E-5	7,4 E-5	8,8 E-5	9,8 E-5	0,0001	5,3 E-5
Otros	0,129	0	0,1283	0	0,119	0	0,1262	0

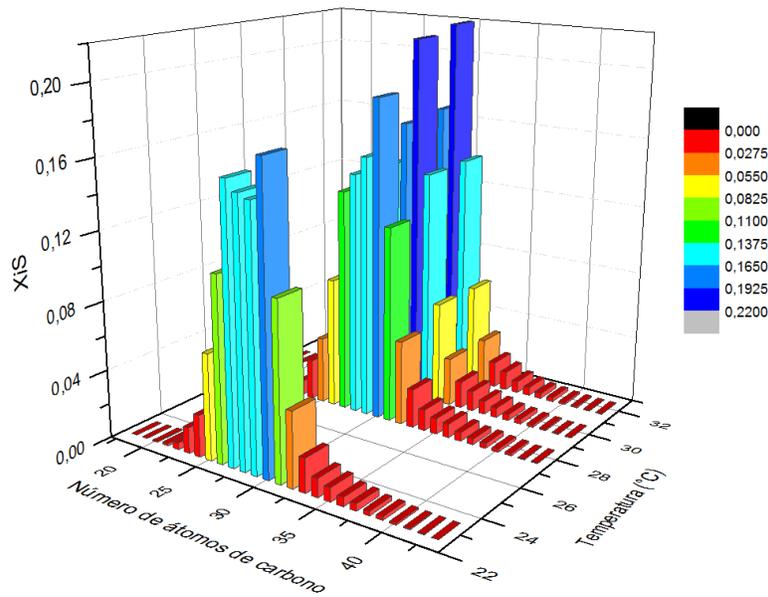


**Figura 42.** Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 1 en función de la temperatura, a presión atmosférica.

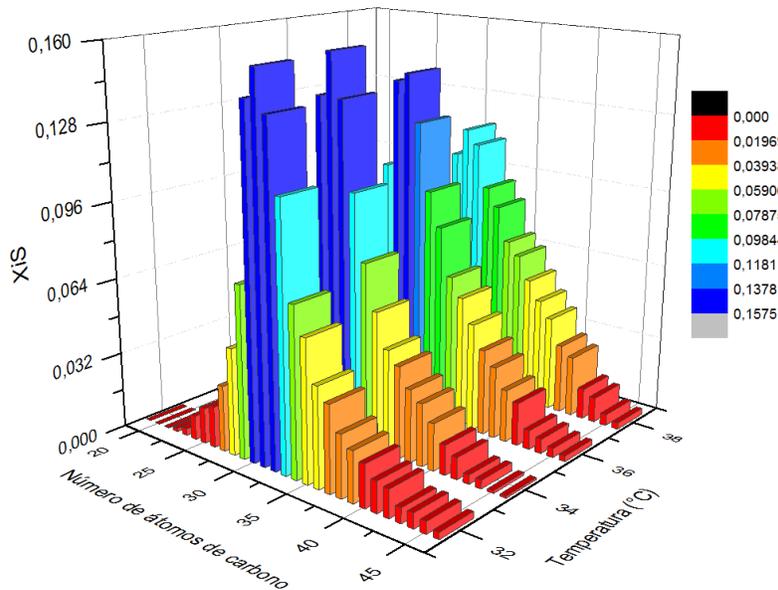


**Figura 43.** Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 2 en función de la temperatura, a presión atmosférica.

A través de los resultados obtenidos se puede corroborar que en todos los casos la fase sólida cristalizada está formada únicamente por n-alcenos, y que las impurezas presentes en las mezclas de parafinas permanecen en la fase líquida durante el proceso de cristalización. A manera de comparación, en las figuras 44 y 45 se pueden observar las representaciones gráficas de las curvas de composición de las fases sólidas separadas en función de la temperatura.

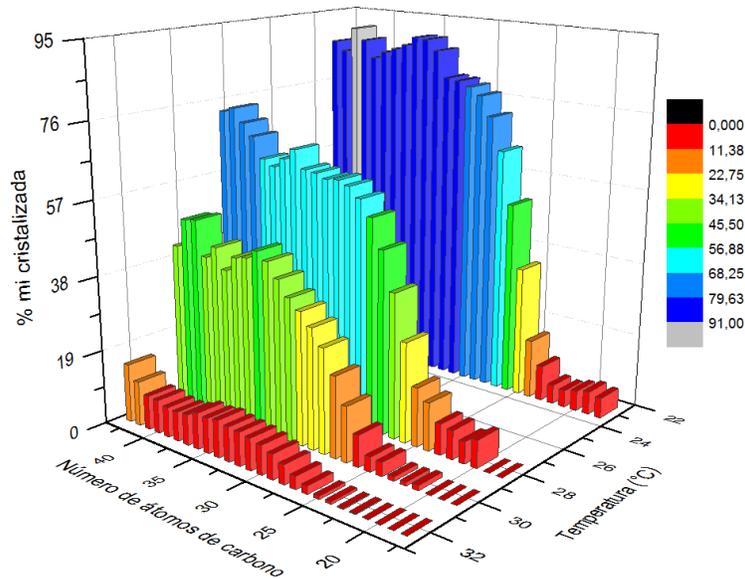


**Figura 44.** Composición de la fase sólida separada de la mezcla 1 en función de la temperatura, a presión atmosférica.

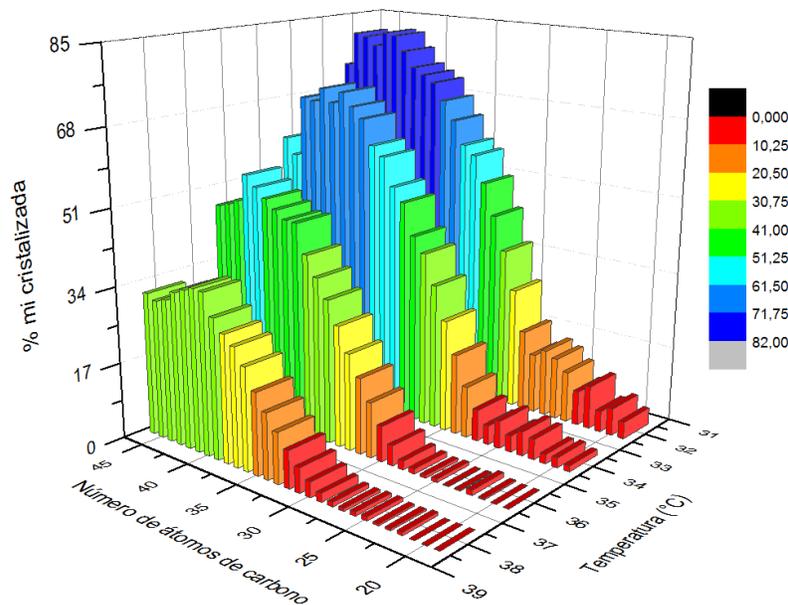


**Figura 45.** Composición de la fase sólida separada de la mezcla 2 en función de la temperatura, a presión atmosférica.

Al comparar la fracción másica de las fases sólidas separadas (Figuras 44 y 45) y los porcentajes de parafinas cristalizadas (Figuras 46 y 47) en función de la temperatura se puede observar que cuando esta aumenta, a pesar de que el porcentaje de sólido total y el porcentaje individual de parafinas cristalizadas disminuyen, hay un enriquecimiento de la fase sólida en las parafinas más pesadas, en algunos casos llegando a duplicar la composición de las mismas desde la temperatura más baja hasta la más alta de filtración, dejando a las temperaturas más bajas, composiciones de fase sólida más parecidas a las iniciales.

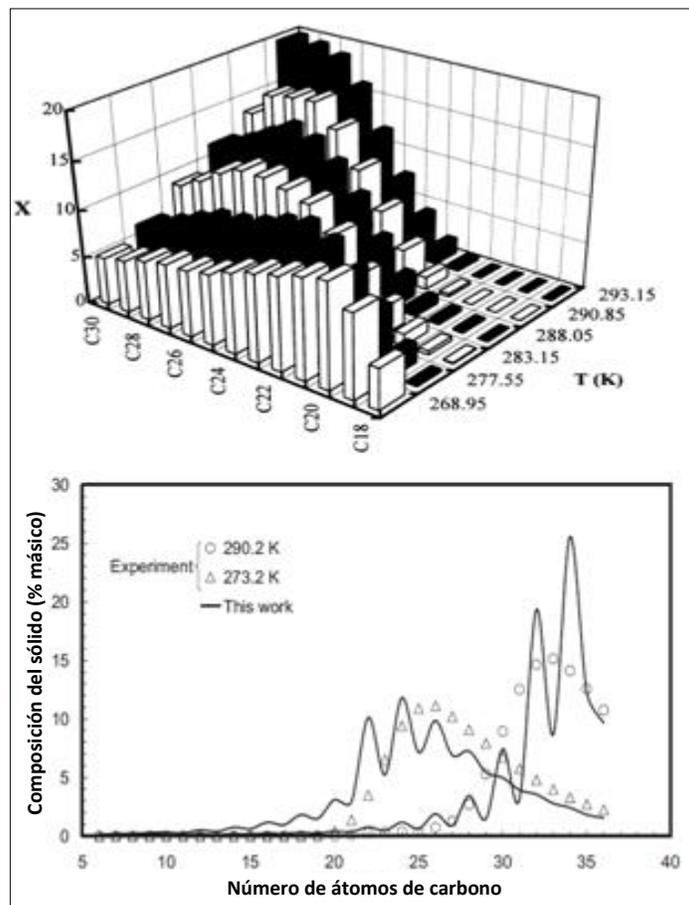


**Figura 46.** Porcentaje individual de parafina cristalizada en función de la temperatura en la mezcla 1.



**Figura 47.** Porcentaje individual de parafina cristalizada en función de la temperatura en la mezcla 2.

Para efectos de resaltar las ventajas del método de separación desarrollado en el presente trabajo de investigación, en la figura 48 se observan algunos resultados del comportamiento de fases en función de la temperatura que han sido reportados en la literatura.



**Figura 48.** Composición de fases sólidas separadas en función de la temperatura. Arriba: Pauly y col. (1998)<sup>[19]</sup>. Abajo: Nasrifar y col. (2011)<sup>[50]</sup>.

En la figura anterior se puede observar que en ambos trabajos (Pauly y col.<sup>[19]</sup> y Nasrifar y col.<sup>[50]</sup>) los resultados del comportamiento de fase en función de la temperatura son consistentes en el hecho de que la fase sólida que cristaliza se enriquece en parafinas pesadas cuando aumenta la temperatura, y en que adicionalmente, las parafinas livianas no cristalizan a temperaturas muy cercanas a las WAT de las mezclas. Sin embargo, también se puede observar que los análisis de composición de la fase sólida se limitan hasta  $nC_{30}$  y  $nC_{36}$ , respectivamente, mientras que en la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo de investigación se logró cuantificar parafinas en mezclas que poseen hasta  $nC_{46}$  y que podría aplicarse en aquellas que posean hasta  $nC_{60}$ .

Esto representa una clara ventaja del método de separación y caracterización de fases coexistentes en equilibrio a presión atmosférica en comparación con algunos otros reportados en la literatura, que se atribuye a las mejoras que representa la implementación de la HTGC como herramienta analítica principal para el análisis composicional de las mezclas de parafinas estudiadas.

Otro aspecto importante a resaltar, ya que es uno de los objetivos principales de llevar a cabo análisis cromatográficos de fases separadas mediante filtración, es la corrección de la cantidad de sólido que cristaliza a determinadas condiciones de presión y temperatura, para estimar la cantidad real de sólido precipitado. En la tabla 13 se puede observar que excepto en la filtración a 28 °C de la solución de la mezcla 1, el porcentaje de residuo sólido es mayor que el de la fase sólida que cristaliza, sobre todo a las temperaturas más bajas, en las que las diferencias son de 5 puntos porcentuales en la mezcla 1 y 10 en la mezcla 2, lo cual ratifica la importancia de llevar a cabo dicha corrección.

**Tabla 13.** Valores de porcentaje de residuo sólido y fase sólida cristalizados en función de la temperatura.

<b>Mezcla 1</b>				
<b>P = 1 bar</b>				
	<b>23 °C</b>	<b>28 °C</b>	<b>30 °C</b>	<b>32 °C</b>
<b>% Residuo sólido</b>	17,06	6,77	3,41	0,78
<b>% Fase sólida</b>	11,76	7,19	2,78	0,67
<b>Mezcla 2</b>				
<b>P = 1 bar</b>				
	<b>32 °C</b>	<b>34 °C</b>	<b>36 °C</b>	<b>38 °C</b>
<b>% Residuo sólido</b>	17,31	11,32	6,70	2,62
<b>% Fase sólida</b>	6,75	4,71	2,00	1,08

Los resultados obtenidos muestran que a pesar de que la mezcla 2 contiene mayor cantidad de parafinas pesadas, la disminución de una unidad de temperatura produce la formación de 1,23 % de sólido en la mezcla 1 y de 0,95 % en la mezcla 2. Estos datos son importantes para la comparación de los efectos de presión y temperatura sobre el proceso de precipitación de parafinas que se presentará más adelante.

El hecho de que a temperaturas muy próximas a sus respectivas WAT la fase sólida se componga principalmente de las parafinas más pesadas de las mezclas, es consistente con la hipótesis de que muy probablemente ellas estén funcionando como centros de nucleación para el crecimiento de los cristales de ceras, que con la disminución de la temperatura se van haciendo cada vez más grandes y ricos en todas las parafinas presentes en las mezclas. Entonces, a pesar de que usualmente el porcentaje de parafinas pesadas en mezclas de hidrocarburos es inferior al 2 % en peso, su identificación y cuantificación es de real importancia en el estudio del proceso de precipitación de ceras

ya que la formación de dichos cristales podría considerarse la etapa determinante en la formación de grandes cantidades de sólido.

El análisis precedente permite afirmar que existe una gran dependencia del proceso de precipitación de parafinas con la temperatura del sistema y que según el comportamiento de las mezclas de parafinas estudiadas, la técnica de separación de fases a presión atmosférica acoplada a la cromatografía de gases de alta temperatura como técnica para la identificación y cuantificación de n-alcános, es efectiva para la evaluación de la evolución de ambos sistemas en función de la temperatura.

Visto desde otra perspectiva, el acoplamiento de ambas técnicas funciona como una especie de pre-concentración de las parafinas más pesadas de las mezclas para facilitar su determinación a través de HTGC, que como es bien sabido, presenta el inconveniente de la naturaleza de las muestras, en las que las parafinas pesadas están en muy baja concentración en comparación con las parafinas mayoritarias.

Por otra parte, los resultados obtenidos hasta el momento permiten afirmar que las diferencias de composición de las mezclas estudiadas influyen significativamente en sus temperaturas de cambio de fase, mas no en la cantidad de sólido cristalizado.

#### ***5.4.3.3. Análisis composicional de fases separadas en equilibrio mediante filtración a alta presión.***

Tal como se mencionó en la metodología experimental, la determinación de la composición de las fases líquidas y sólidas separadas en condiciones de alta presión, se llevó a cabo a través del análisis cromatográfico de los líquidos, para después hallar la composición del residuo sólido por diferencia. Entonces, la composición de la fase sólida cristalizada en cada caso, se obtuvo a través de la correspondiente corrección del líquido atrapado.

Al igual que en los casos anteriores, la identificación y cuantificación de las parafinas presentes en las fases líquidas separadas se llevaron a cabo a través de los resultados obtenidos en las calibraciones presentadas anteriormente. Los cromatogramas obtenidos para cada fase se encuentran en el anexo 5.

Al comprimir isotérmicamente las soluciones de las mezclas de parafinas estudiadas, se observa un comportamiento análogo al observado a presión atmosférica cuando se disminuye la temperatura; el porcentaje total de parafinas cristalizadas aumenta y se observa una lenta aparición de los componentes más livianos. Dicho comportamiento se puede observar en las tablas 14 y 15 en donde se muestra la distribución de parafinas en las fases coexistentes en equilibrio en cada filtración.

**Tabla 14.** Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración de la solución de la mezcla 1 a 30 °C, en función de la presión.

T = 30 °C	1 bar		200 bar		400 bar		600 bar	
	% Sólido total		% Sólido total		% Sólido total		% Sólido total	
Parafina	2,78		4,79		6,09		6,83	
	mi <sup>L</sup> (g)	mi <sup>S</sup> (g)						
C <sub>18</sub>	0,0002	0	19,4 E-5	0	16,0 E-5	0	17,7 E-5	6,2 E-8
C <sub>19</sub>	0,0003	0	19,1 E-5	0	14,7 E-5	0	17,3 E-5	7,3 E-7
C <sub>20</sub>	0,0012	0	0,0005	0	0,0004	5,7 E-6	0,0004	6,6 E-5
C <sub>21</sub>	0,0025	3,2 E-5	0,0021	2,4 E-5	0,0018	4,3 E-5	0,0019	4,7 E-5
C <sub>22</sub>	0,0114	0,0001	0,0056	6,5 E-5	0,0047	7,2 E-5	0,0051	0,0001
C <sub>23</sub>	0,0190	0,0002	0,0114	25,0 E-5	0,0096	0,0003	0,0104	0,0002
C <sub>24</sub>	0,0191	0,0007	0,0154	0,0003	0,0109	0,0020	0,0110	0,0033
C <sub>25</sub>	0,0331	0,0013	0,0123	0,0012	0,0097	0,0015	0,0100	0,0024
C <sub>26</sub>	0,0349	0,0030	0,0125	0,0027	0,0094	0,0031	0,0096	0,0041
C <sub>27</sub>	0,0365	0,0060	0,0122	0,0049	0,0088	0,0052	0,0096	0,0059
C <sub>28</sub>	0,0280	0,0073	0,0090	0,0052	0,0064	0,0053	0,0069	0,0060
C <sub>29</sub>	0,0235	0,0086	0,0073	0,0056	0,0052	0,0055	0,0053	0,0065
C <sub>30</sub>	0,0250	0,0111	0,0077	0,0068	0,0055	0,0065	0,0057	0,0075
C <sub>31</sub>	0,0139	0,0071	0,0042	0,0042	0,0030	0,0039	0,0025	0,0052
C <sub>32</sub>	0,0055	0,0031	0,0018	0,0017	0,0013	0,0016	0,0013	0,0019
C <sub>33</sub>	0,0022	0,0015	0,0007	0,0008	0,0005	0,0007	0,0004	0,0010
C <sub>34</sub>	0,0010	0,0008	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004	0,0002	0,0005
C <sub>35</sub>	0,0007	0,0006	23,1 E-5	0,0003	0,0002	0,0003	11,8 E-5	0,0004
C <sub>36</sub>	0,0005	0,0004	15,2 E-5	20,5 E-5	0,0001	0,0002	10,7 E-5	21,7 E-5
C <sub>37</sub>	0,0004	0,0003	12,2 E-5	16,7 E-5	9,1 E-5	14,7 E-5	7,2 E-5	19,1 E-5
C <sub>38</sub>	0,0003	0,0002	9,2 E-5	10,6 E-5	5,5 E-5	10,7 E-5	5,3 E-5	12,7 E-5
C <sub>39</sub>	0,0002	0,0001	5,8 E-5	8,7 E-5	3,9 E-5	8,0 E-5	3,2 E-5	10,0 E-5
C <sub>40</sub>	0,0001	7,68 E-5	3,3 E-5	5,0 E-5	2,4 E-5	4,4 E-5	1,8 E-5	5,7 E-5
C <sub>41</sub>	4,30 E-5	4,22 E-5	2,2 E-5	3,3 E-5	1,4 E-5	3,2 E-5	1,4 E-5	3,7 E-5
C <sub>42</sub>	1,87 E-5	1,80 E-5	7,7 E-6	9,9 E-5	8,6 E-7	1,8 E-5	3,7 E-5	1,2 E-5
C <sub>43</sub>	1,34 E-5	9,54 E-5	4,8 E-6	5,5 E-5	2,9 E-6	5,6 E-5	2,6 E-5	6,7 E-5
Otros	0,1088	0	0,0423	0	0,0349	0	0,0385	0

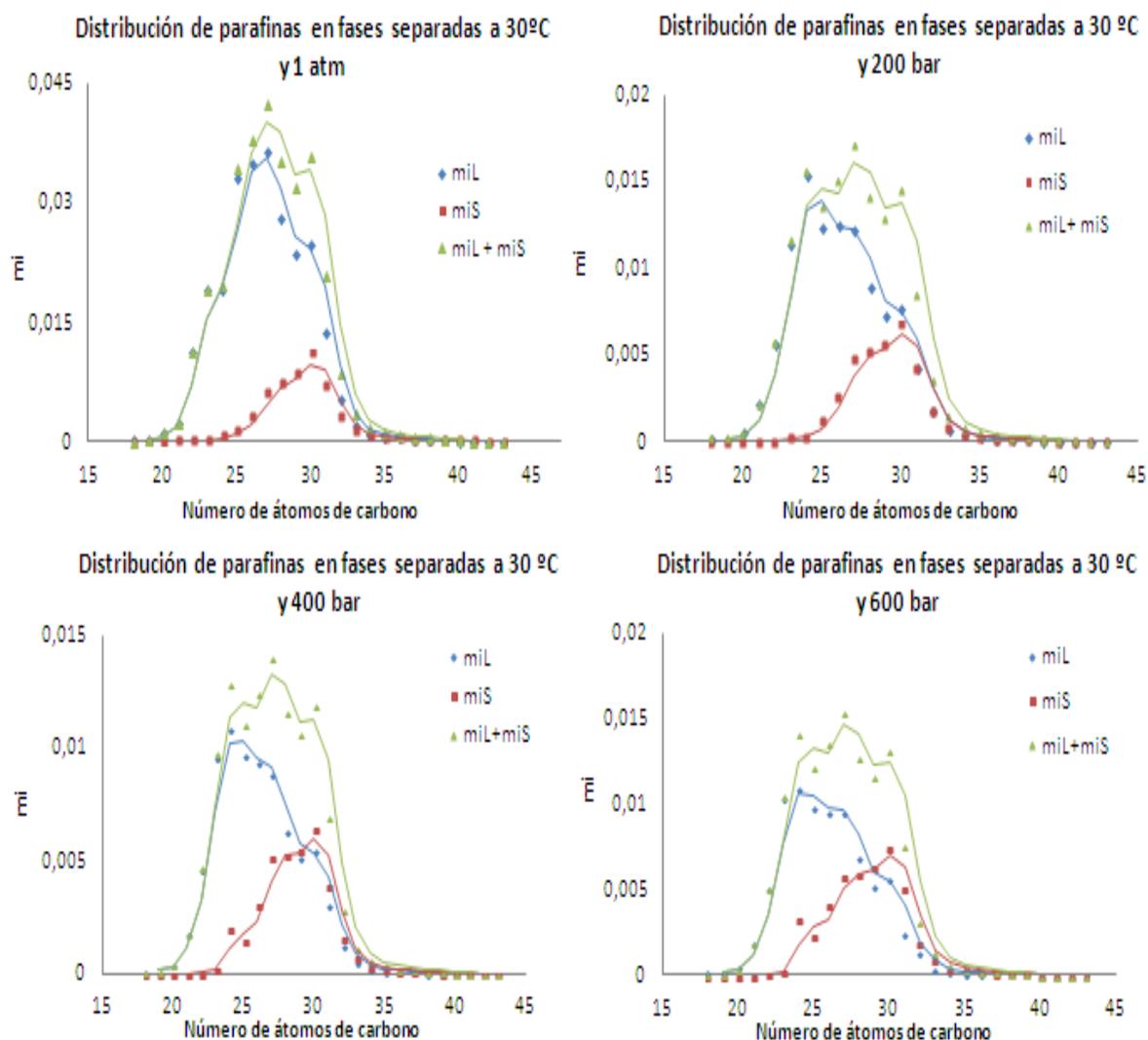
**Tabla 15.** Distribución de parafinas en fases separadas mediante filtración de la solución de la mezcla 2 a 38 °C, en función de la presión.

T = 38 °C	1 bar		200 bar		400 bar		600 bar	
% Sólido total	1,08		4,67		6,09		7,44	
Parafina	mi <sup>L</sup> (g)	mi <sup>S</sup> (g)						
C <sub>19</sub>	0,0002	0	4,9 E-6	0	7,9 E-6	0	5,3 E-6	1,6 E-7
C <sub>20</sub>	0,0004	0	1,6 E-5	0	2,6 E-5	0	1,8 E-5	5,4 E-7
C <sub>21</sub>	0,0005	0	8,9 E-5	7,9 E-7	0,0001	2,3 E-6	9,5 E-5	3,3 E-6
C <sub>22</sub>	0,0015	1,04 E-5	0,0002	3,4 E-6	0,0003	1,1 E-5	0,0002	1,0 E-5
C <sub>23</sub>	0,0045	1,82 E-5	0,0008	1,9 E-5	0,0012	4,9 E-5	0,0008	4,5 E-5
C <sub>24</sub>	0,0110	4,75 E-5	0,0020	5,1 E-5	0,0032	0,0001	0,0021	0,0001
C <sub>25</sub>	0,0120	0,0001	0,0023	9,0 E-5	0,0037	0,0002	0,0024	0,0002
C <sub>26</sub>	0,0200	0,0002	0,0040	16,9 E-5	0,0062	0,0005	0,0040	0,0006
C <sub>27</sub>	0,0260	0,0002	0,0054	0,0003	0,008	0,0010	0,0051	0,0012
C <sub>28</sub>	0,0270	0,0003	0,0055	0,0005	0,0083	0,0013	0,0052	0,0015
C <sub>29</sub>	0,0281	0,0006	0,0075	0,0011	0,0085	0,0018	0,0054	0,0018
C <sub>30</sub>	0,0411	0,0015	0,0077	0,0021	0,0109	0,0047	0,0064	0,0044
C <sub>31</sub>	0,0349	0,0020	0,0065	0,0023	0,0088	0,0051	0,0054	0,0042
C <sub>32</sub>	0,0250	0,0023	0,0046	0,0023	0,0061	0,0047	0,0037	0,0038
C <sub>33</sub>	0,0169	0,0021	0,0028	0,0020	0,0037	0,0040	0,0023	0,003
C <sub>34</sub>	0,0105	0,0018	0,0018	0,0014	0,0022	0,0029	0,0011	0,0025
C <sub>35</sub>	0,0074	0,0016	0,0011	0,0014	0,0015	0,0025	0,0008	0,0019
C <sub>36</sub>	0,0046	0,0014	0,0008	0,0010	0,0008	0,0020	37,3 E-5	0,0016
C <sub>37</sub>	0,0035	0,0013	0,0006	0,0009	0,0007	0,0017	36,2 E-5	0,0013
C <sub>38</sub>	0,0027	0,0011	0,0004	0,0008	0,0003	0,0017	11,1 E-5	0,0012
C <sub>39</sub>	0,0020	0,0009	0,0003	0,0007	24,2 E-5	0,0014	6,9 E-5	0,0011
C <sub>40</sub>	0,0014	0,0008	0,0002	0,0006	20,2 E-5	0,0011	5,8 E-5	0,0008
C <sub>41</sub>	0,0010	0,0006	14,3 E-5	0,0004	7,7 E-5	0,0008	2,4 E-5	0,0006
C <sub>42</sub>	0,0009	0,0005	10,4 E-5	0,0003	5,3 E-5	0,0005	2,4 E-5	0,0004
C <sub>43</sub>	0,0005	0,0003	4,3 E-5	0,0001	3,2 E-5	21,0 E-5	1,6 E-5	0,0002
C <sub>44</sub>	0,0004	0,0002	5,1 E-5	7,7 E-5	2,4 E-5	17,9 E-5	1,5 E-5	0,0001
C <sub>45</sub>	0,0002	9,31 E-5	1,9 E-5	2,6 E-5	1,6 E-5	5,7 E-5	7,6 E-6	4,3 E-5
C <sub>46</sub>	0,0001	5,29 E-5	1,1 E-5	1,1 E-5	9,6 E-6	2,5 E-5	4,7 E-6	2,0 E-5
Otros	0,1262	0	0,0274	0	0,0438	0	0,0302	0

En ambos casos estudiados, la cristalización de todas las parafinas presentes en las mezclas ocurre sólo a 600 bar, en donde la distribución de n-alcanos en la fase sólida se hace más parecida a la distribución inicial.

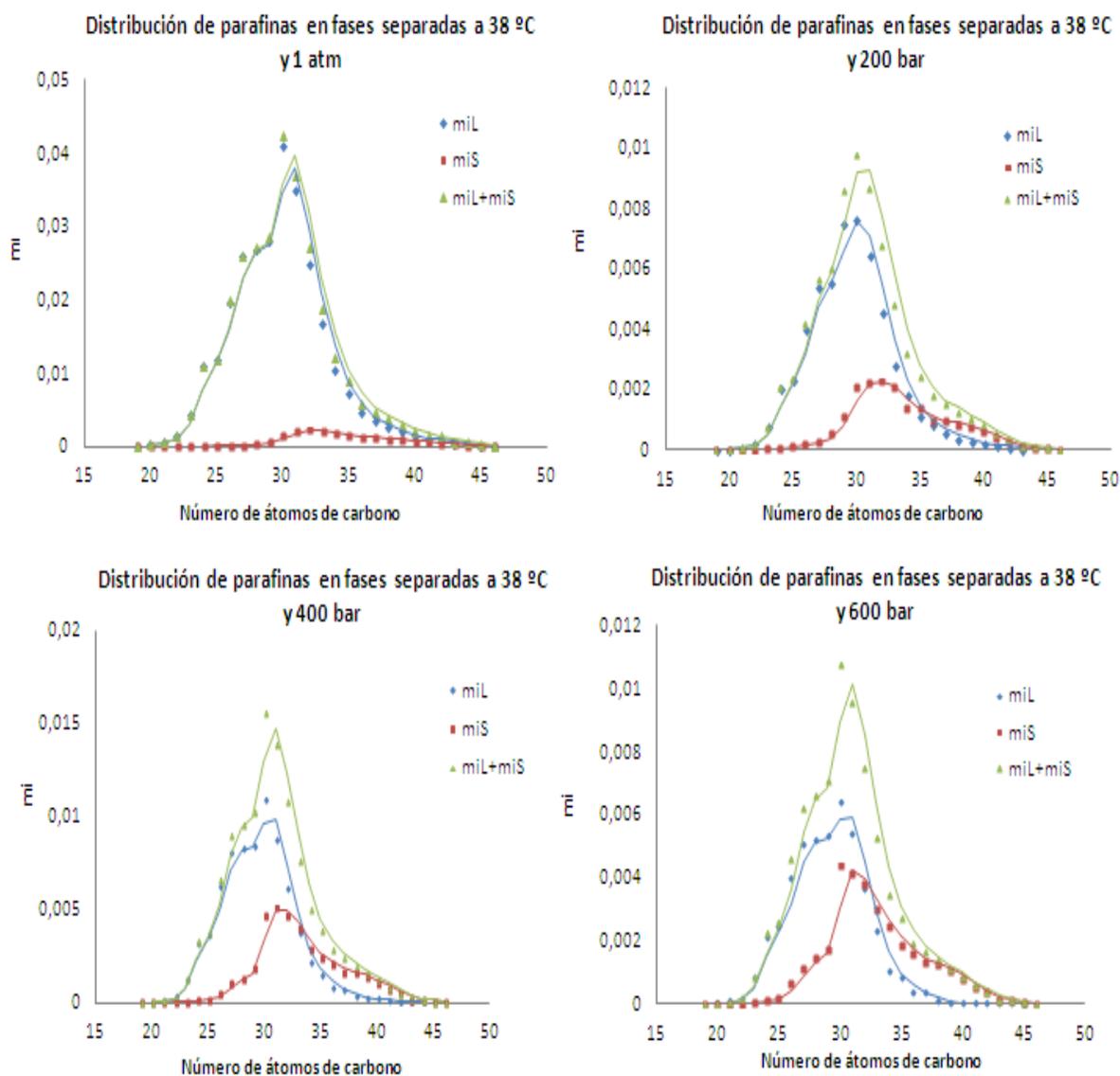
Estos resultados muestran además que incluso en condiciones de alta presión, la fase sólida cristalizada está constituida únicamente por n-alcanos, y que las impurezas permanecen en la fase líquida durante el proceso de cristalización.

Para ilustrar un poco mejor cómo es la evolución de los sistemas estudiados en función de la presión, en las figuras 49 y 50 se presenta la distribución de parafinas en cada fase separada.



**Figura 49.** Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 1 en función de la presión.

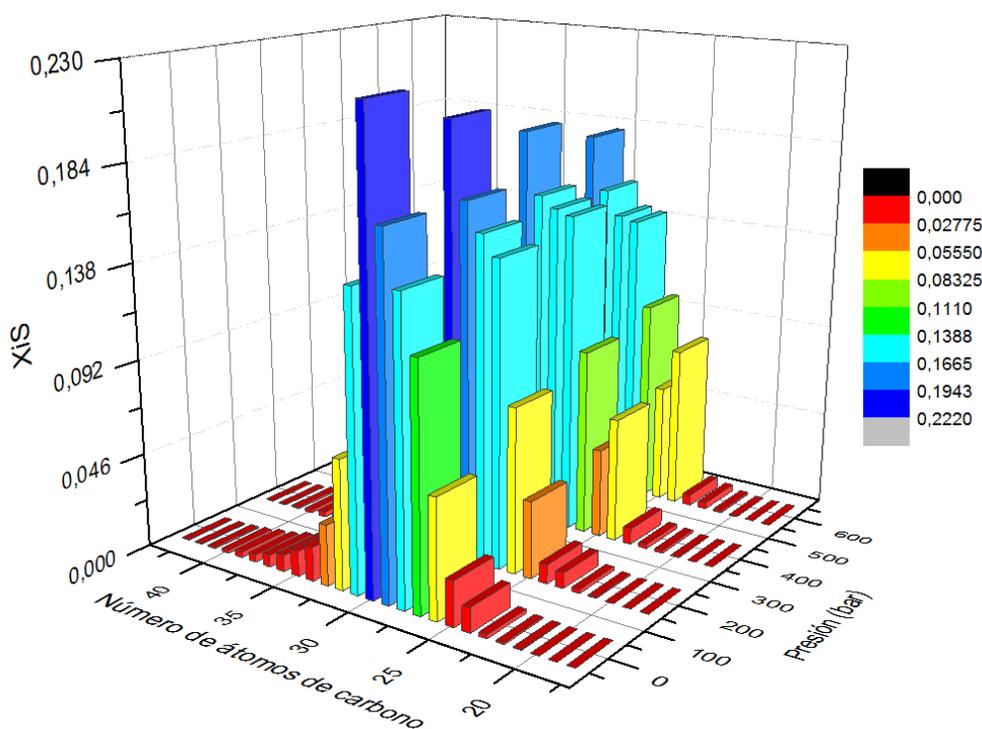
Más específicamente, al evaluar el comportamiento de fases en la mezcla 1 en la tabla 14 y la figura 49 se evidencia que a presión atmosférica la fase sólida no posee las tres parafinas más livianas de la distribución ( $n_{C18}$ - $n_{C20}$ ) y que sólo la parafina  $n_{C43}$  se encuentra mayoritariamente en ella. Una compresión a 200 bar no induce la cristalización de dichas parafinas, pero se traduce en una distribución mayoritaria a partir de  $n_{C31}$  hacia la fase sólida. Con el incremento de la presión a 400 bar, el agregado parafínico se constituye por un nuevo componente ( $n_{C20}$ ) y se reduce a  $n_{C29}$  la parafina a partir de la cual hay una mayor distribución hacia la fase sólida. Finalmente, a 600 bar el sólido se constituye por todas las parafinas presentes en la mezcla, y se mantiene la distribución mayoritaria a partir de  $n_{C29}$ , pero en mayor proporción que en el caso anterior.



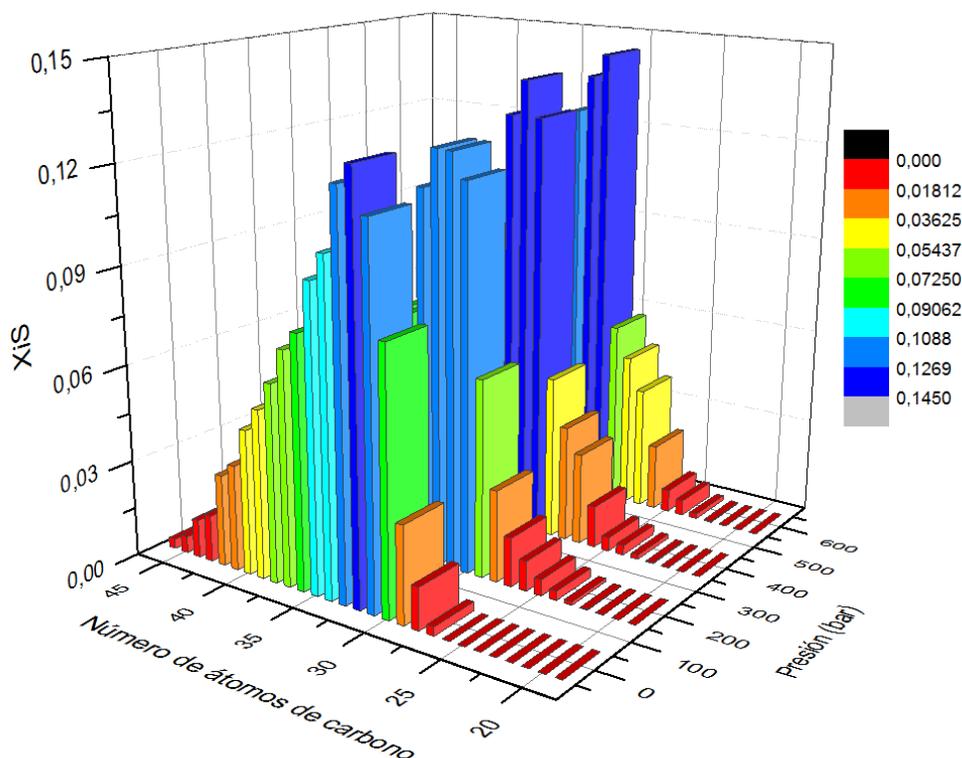
**Figura 50.** Evolución de la distribución de parafinas en fases separadas de la mezcla 2 en función de la presión.

Un comportamiento similar se presenta en la mezcla 2 (Tabla 15 y figura 50). A presión atmosférica, la fase sólida sólo contiene parafinas por encima de  $nC_{22}$  y todos los componentes de la mezcla se encuentran en mayor proporción en la fase líquida. Al aumentar la presión a 200 bar, ocurre una redistribución de las mismas en la que cristaliza  $nC_{21}$  y ahora sólo hasta  $nC_{35}$  se encuentran en mayor proporción en la fase líquida. Al comprimir a 400 bar éste número se reduce hasta  $nC_{32}$  y se mantiene el número de parafinas que componen la fase sólida. Por último, a 600 bar todas las parafinas cristalizan y a partir de  $C_{32}$  se encuentran mayoritariamente en la fase sólida.

Ahora bien, si comparamos la composición de las fases sólidas separadas (figuras 51 y 52), se puede observar que si bien en cada filtración la fase sólida se va enriqueciendo en las parafinas más pesadas, hay una lenta aparición de los componentes más livianos que deja, a altas presiones, composiciones de las fases sólidas más parecidas a la composición inicial. Este comportamiento es también análogo al que se observa en las mezclas de parafina a presión atmosférica cuando se disminuye la temperatura, por la aparición progresiva de todas de la mezcla en la fase sólida separada.



**Figura 51.** Composición de las fases sólidas separadas de la mezcla 1, en función de la presión.

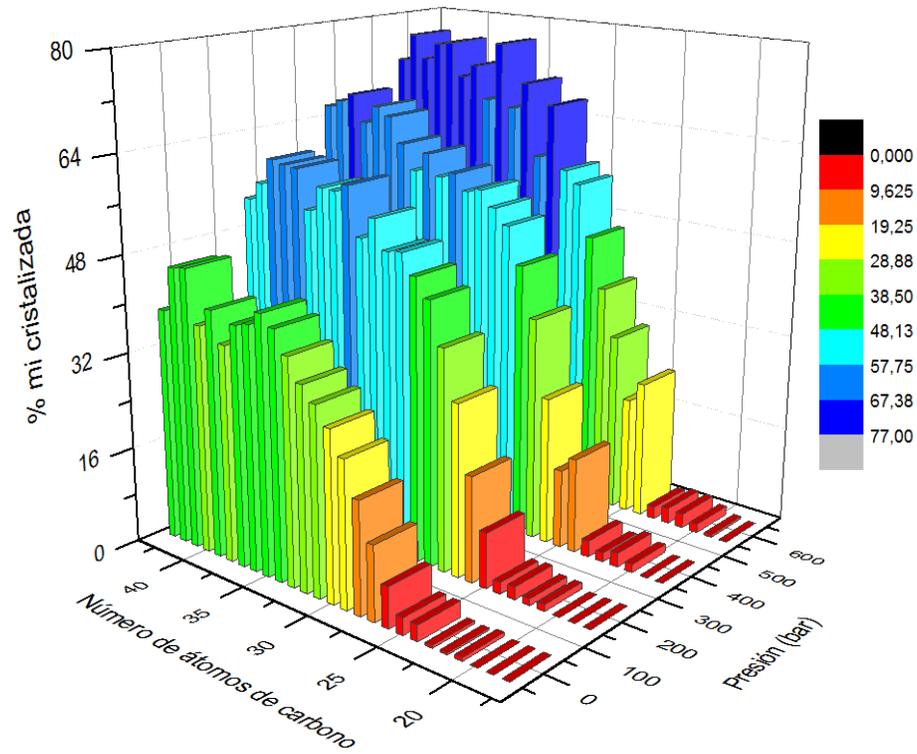


**Figura 52.** Composición de las fases sólidas separadas de la mezcla 2, en función de la presión.

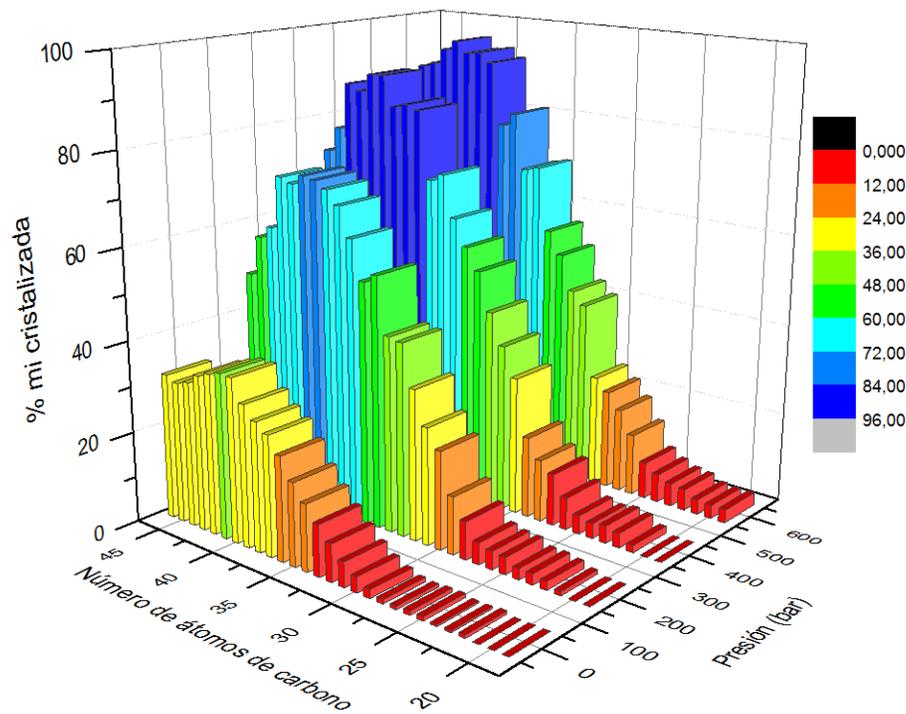
Al hacer un balance de masa en la cantidad total de cada parafina en cada filtración, se puede calcular el porcentaje individual de cada una de ellas que cristaliza al aumentar la presión. En las figuras 53 y 54 se representa el porcentaje individual de parafina cristalizado cuando se comprime isotérmicamente cada muestra. Allí se observa que así como el porcentaje total de parafinas cristalizadas aumenta con el incremento de la presión, así lo hace el porcentaje individual de cada una de ellas. Además, se puede observar que las curvas obtenidas para ambas mezclas tienen una forma parecida a las obtenidas en los estudios a presión atmosférica.

Debido a la disminución de la solubilidad de las parafinas a medida que aumenta la presión, es lógico obtener un incremento de la cantidad total de parafinas cristalizadas a medida en que las condiciones de filtración se hacen más y más distantes de las respectivas temperaturas de fusión.

En ambas mezclas, la mayor diferencia en el porcentaje de parafinas cristalizadas se presenta cuando se aumenta la presión de 1 a 200 bar, en donde para algunas parafinas hay un incremento de hasta 4 veces en el porcentaje cristalizado.



**Figura 53.** Porcentaje individual de parafina cristalizada en la mezcla 1 en función de la presión.



**Figura 54.** Porcentaje individual de parafina cristalizada en la mezcla 1 en función de la presión.

Al conocer la cantidad real de parafinas que cristaliza a cada presión de trabajo, se procedió a corregir el porcentaje de sólido separado en cada filtración. En la siguiente tabla se presenta un resumen de los valores de porcentaje de sólido estimado antes y después de la corrección del líquido atrapado.

**Tabla 16.** Valores de porcentaje de residuo sólido y fase sólida cristalizados en función de la presión.

<b>Mezcla 1</b>				
<b>T = 30 °C</b>				
	<b>1 bar</b>	<b>200 bar</b>	<b>400 bar</b>	<b>600 bar</b>
<b>% Residuo sólido</b>	3,41	9,36	11,86	14,63
<b>% Fase sólida</b>	2,41	4,79	6,09	6,83
<b>Mezcla 2</b>				
<b>T = 38 °C</b>				
	<b>1 bar</b>	<b>200 bar</b>	<b>400 bar</b>	<b>600 bar</b>
<b>% Residuo sólido</b>	2,62	6,55	10,41	13,27
<b>% Fase sólida</b>	1,08	4,67	6,09	7,44

Como se observa en la tabla 16, las curvas de porcentaje de fase sólida cristalizada en función de la presión, están por debajo de las respectivas curvas de porcentaje de residuo sólido recuperado. Esto se debe, lógicamente, a la eliminación del líquido atrapado que coprecipita con la fase sólida.

Una prueba de que el comportamiento de la muestra a altas presiones no puede ser extrapolado a aquel que se presenta a presión atmosférica, es que la diferencia entre la cantidad de parafinas cristalizadas a presión atmosférica y a 600 bar, es de aproximadamente 4 y 6 puntos porcentuales en las mezclas 1 y 2, respectivamente, comprobando que el efecto de la presión no puede ser subestimado a la hora de estudiar el proceso de precipitación de parafinas en la industria petrolera, en donde las condiciones de presión pueden llegar a alcanzar los 800 bar.

Habiendo descrito el comportamiento de las muestras estudiadas en función de los cambios de presión y temperatura, es evidente que el proceso de precipitación de parafinas tiene una gran dependencia con dichas variables: ambas producen cambios en la solubilidad de las parafinas, que tienen una gran incidencia en el proceso de formación de cristales. Además, el comportamiento de fases de las mezclas cuando estas son sometidas a un proceso de compresión isotérmica es comparable con el obtenido a través de un enfriamiento isobárico, mostrando un incremento regular en la cantidad de sólidos precipitados y una variación en su composición que incluye la cristalización de las parafinas más livianas de la distribución.

Una forma empírica de comparar dichos efectos, consiste en calcular la cantidad de sólido que cristaliza al aumentar la presión o disminuir la temperatura en una unidad. De los resultados presentados anteriormente se puede inferir que el porcentaje de fase sólida cristalizada con el incremento de cada unidad de presión está alrededor de 0,007 % y 0,01 % para las mezclas 1 y 2, respectivamente. Estos valores son inferiores a los obtenidos al evaluar la tasa de formación de ceras con la disminución de la temperatura en una unidad (1,23 % en la mezcla 1 y 0,95 % en la mezcla 2), por lo que se puede afirmar, que en los casos en estudio, el proceso de precipitación de parafinas es más susceptible a los cambios de temperatura que a los de presión, cuando estos últimos responden a un efecto mecánico de disminución de volumen.

Sin embargo, considerando que el primer cambio drástico que experimentan las mezclas de hidrocarburos durante el proceso de producción es la pérdida de presión por la liberación de los componentes más livianos, el estudio del efecto de la presión tiene una gran importancia en el proceso de precipitación de fracciones en fase sólida como las parafinas y los asfaltenos presentes en las mismas.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación son consistentes con el comportamiento de fases en mezclas de parafinas desde el punto de vista termodinámico. La metodología desarrollada se sobrepuso a las limitaciones experimentales que representan la detección de cambios de fases, la separación de las fases coexistentes en equilibrio a alta presión, y la identificación y cuantificación de n-alcános de alto peso molecular extendiendo el rango de estudio hasta  $nC_{72}$  y  $nC_{60}$ , respectivamente.

Esto demuestra que el acoplamiento de todas las técnicas seleccionadas representa una herramienta que permite el estudio sistemático del proceso cambio de fase sólido líquido en mezclas de parafinas sintéticas, y que podría ser extendida al estudio de muestras reales como crudos de base parafínicas y/o nasfténicas, gases condensados y diesel.

## 6. CONCLUSIONES.

- El método cromatográfico presentado permite la identificación de parafinas desde  $nC_{12}$  hasta  $nC_{72}$ , con incertidumbres que varían desde 0,008 hasta 0,214 % de los valores promedio de sus tiempos de retención.
- El método de cuantificación desarrollado usando Escualano como estándar interno, permite la cuantificación de parafinas desde  $nC_{12}$  hasta  $nC_{60}$  con incertidumbres inferiores al 5 %.
- Se concluye que el equipo de microscopía de alta presión desarrollado permite la detección de los cambios de fase sólido-líquido en mezclas de parafinas sintéticas, en un rango que se extiende de condiciones normales a 800 bar.
- El acoplamiento de las técnicas de filtración desarrolladas como herramientas para la separación de fases coexistentes en equilibrio, con el método cromatográfico de alta temperatura implementado para la caracterización de las fases separadas, resulta efectivo y preciso en el estudio del comportamiento de fases en función de la temperatura y la presión desde condiciones normales hasta 600 bar.
- La disminución de la solubilidad que generan los procesos de enfriamiento isobárico y compresión isotérmica sobre las mezclas de parafinas estudiadas, produjo comportamientos de fases comparables que ocasionaron un incremento en la cantidad de sólidos cristalizados, una variación de su composición, y en los que sólo a 5 °C por debajo de sus respectivas WAT y 600 bar de presión se observó la cristalización de todas sus n-parafinas.
- La caracterización de las fases sólidas cristalizadas permite concluir que en todos los casos estudiados, esta se constituye principalmente por las parafinas lineales de las mezclas.
- La evaluación de los efectos de composición, presión y temperatura sobre el proceso de precipitación de parafinas, permite concluir que el efecto predominante corresponde al de disminución de la temperatura.

- La metodología experimental desarrollada representa una herramienta precisa y exitosa para evaluar el proceso de cristalización de ceras en condiciones de presión y temperatura que simulan las condiciones reales de operación, y que podría emplearse en la recolección de datos experimentales confiables para el desarrollo y ajuste de modelos termodinámicos de precipitación de parafinas.

## 7. CONCLUSIONS.

- La méthode chromatographique présentée permet l'identification des paraffines du  $nC_{12}$  à  $nC_{72}$ , avec des incertitudes allant 0,008 à 0,214% des valeurs moyennes de leurs temps de rétention.
- La méthode de quantification de paraffines développée en utilisant le Squalane comme étalon interne, permet la quantification de paraffines à partir du  $nC_{12}$  à  $nC_{60}$  avec des incertitudes inférieures à 5%.
- Nous concluons que l'équipement de microscopie d'haute pression développé permet la détection des changements des phases solide-liquide des mélanges synthétiques de cires, dans une gamme allant de normale à 800 bar.
- Le couplage des techniques de filtration comme outils pour la séparation des phases coexistantes en équilibre, avec la méthode chromatographique d'haute température mise en œuvre pour caractériser les phases séparées, est efficace et précis pour l'étude du comportement de phase en fonction de la température et de la pression.
- La diminution de la solubilité qui génère les processus de refroidissement isobare et compression isotherme dans les échantillons étudiés produit des comportements de phases comparables qui ont provoqué une augmentation de la quantité de solide cristallisé, une variation de sa composition, et dans laquelle juste à 5 ° C en dessous de ses respectives WAT et à 600 bar de pression s'est observé la cristallisation de tous les n-paraffines.
- La caractérisation des phases solides cristallisés révèle que, dans tous les cas étudiés, elle est principalement constituée par des mélanges de paraffines linéaires.
- L'évaluation des effets de composition, pression et température sur le procédé de précipitation des paraffines, conduit à la conclusion que l'effet prédominant correspond à la diminution de la température.

- La méthodologie expérimentale développée représente un outil précis et efficace pour évaluer le processus de cristallisation des cires dans des conditions de pression et de température qui simulent les conditions de fonctionnement réelles, et pourrait être utilisé dans la collecte de données expérimentales fiables pour la mise au point et le réglage de modèles thermodynamiques de précipitation des paraffines.

## 8. RECOMENDACIONES.

A través de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se pudo comprobar que la metodología experimental desarrollada para la determinación y análisis de parafinas a alta presión, resultó efectiva en el estudio del proceso de precipitación de ceras en mezclas sintéticas de hidrocarburos en condiciones reales de operación que se extienden a 800 bar, permitiendo la identificación y cuantificación de n-alcános hasta C<sub>72</sub> y C<sub>60</sub>, respectivamente.

Tal y como se observó a lo largo del presente manuscrito, la presurización de las muestras estudiadas se llevó a cabo a través de la reducción de su volumen, lo que significa que los cambios de composición observados en las fases coexistentes en equilibrio se debe al efecto mecánico que este produce. Sin embargo, considerando que las altas presiones de los yacimientos implican la presencia de hidrocarburos en estado supercrítico que funcionan como muy buenos disolventes de las fracciones pesadas de las mezclas de hidrocarburos, se recomienda llevar a cabo un estudio similar al desarrollado en el presente trabajo, que incluya la presurización de las muestras a través de la inyección de gases como metano y dióxido de carbono (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) en condiciones supercríticas, que permita simular y evaluar los cambios de composición que ocurren cuando estos se liberan inmediatamente después de la perforación del yacimiento, en condiciones de alta presión.

Adicionalmente, habiendo probado la efectividad de la metodología desarrollada para el estudio de mezclas de parafinas sintéticas, se recomienda evaluar su efectividad en el estudio de mezclas reales de hidrocarburos como Diesel y Gas Condensado.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1.- A. Boukadi, R. P. Philp, N. X. Thanh, "Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography". *Applied Geochemistry* 20, 1974-1983, (2005).
- 2.- G. Ali Mansoori. "Principles of Nanotechnology. Molecular-Based Study of Condensed Matter in Small Systems". University of Illinois at Chicago, USA. (2005).
- 3.- J. J. Espada, J. A. P.Coutinho, J. L.Peña, "Evaluation of methods for the extraction and characterization of waxes from crude oils" *Energy and Fuels* 24, 1837-1843, (2010).
- 4.- V. Mustafa, J. M. Létoffé, P. Claudy, D. Martin, M. Garcin, J.L. Vollet. "Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry" *Fuel*, Vol. 75, Nº 7, 787-790, (1996).
- 5.- P. Fotland, Bergen, E. Knut "Method of determining wax appearance point of a complex real fluid crude liquid petroleum composition and of determining quantity of wax precipitated therefrom" United States Patent, Patent number 5, 454, 257, (1995).
- 6.- J. M. Sansot, J. Pauly, J. L. Daridon, "Modeling high- pressure wax formation in petroleum fluids" *American Institute of Chemical Engineers*, Vol 51, Nº 7, 2089-2097 (2005).
- 7.- V. R. Kruka, E. R Cadena, T. E. Long, "Cloud point determination for crude oils" *Journal of Petroleum Technology*, 47, 681-687 (1995).
- 8.- M. Milhet, "Microscopie sous haute pression pour la mesure de temperature de fusion finissante de systemes paraffiniques" Université de Pau et des Pays de l'Adour. (2006).
- 9.- C. Lira Galeana, A. Hammami "Asphaltenes and Asphalts, 2". *Developements in Petroleum Science*, 40 B. Chapter 21 (2000).
- 10.- H. P. Ronningsen, B. Bjorndal, A. B. Hansen, W. B. Pendersen, "Wax precipitation from North Sea crude oils 1, Crystallization and dissolution temperatures and Newtonian and non-Newtonian flow properties" *Energy and Fuels*, 5: 895-908,(1991).
- 11.- J.Pauly, J. L.Daridon, "Cristalization of a multiparaffinic wax in normal tetradecane under high pressure" *Fuel*, 84, 453-459, (2005).
- 12.- Hong-Yan Ji, B. Tohidi, A. Danesh, A. C. Todd "Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach" *Fluid Phase Equilibria*, 216, 201-217, (2004).

- 13.- B. J. Musser, P. K. Kilpatrick. "Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils". *Energy and Fuels*, 12, 715-725, (1998).
- 14.- M. D. Robustillo, B. Coto, C. Martos, J. J. Espada. "Assessment of different methods to determine the total wax content of crude oils". *Energy and Fuels*, 26, 6352-6357, (2012).
- 15.- H. Huang, S. R. Larter, G. D. Love. "Analysis of wax hydrocarbons in petroleum source rocks from the Damintun depression, eastern China, using high temperature gas chromatography". *Organic Geochemistry*, 34, 1673-1687, (2003).
- 16.- S. Han, Z. Huang, M. Senra, R. Hoffmann, H. Scott Fogler. "Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements". *Energy and Fuels*, 24, 1753-1761, (2010).
- 17.- C. Martos, B. Coto, J. J. Espada, M. D. Robustillo, S. Gómez, J. L. Peña. "Experimental determination and characterization of wax fractions precipitated as a function of temperature". *Energy and Fuels*, 22, 708-714, (2008).
- 18.- B. Coto, J. A. P. Coutinho, C. Martos, M.D. Robustillo, J. J. Espada, J. L. Peña. "Assessment and improvement of n-paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties". *Energy and Fuels*, 25, 1153-1160, (2011).
- 19.- J. Pauly, C. Dauphin, J. L. Daridon. "Liquid–solid equilibria in a decane + multi-paraffins system", *Fluid Phase Equilibria* 149, 191–207 (1998).
- 20.- V Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand, J. Pauly, J. L. Daridon, V. Ruffier-Meray. "Crystallization of a multiparaffinic wax in normal tetradecane". *Fuel*, 79, 1743-1750, (2000).
- 21.- J. Pauly, J. L. Daridon, J. A. P. Coutinho. "Solid deposition as a function of temperature in nC10 + (nC24–nC25–nC26) system" *Fluid Phase Equilibria*, 224, 237–244, (2004).
- 22.- J. L. Daridon, C. Dauphin, "Measurement of pressure effect on wax content in partially frozen paraffinic systems" *Meas. Sci. Technol.* 10, 1309–1314, (1999)
- 23.- J. Pauly, J. L. Daridon, J. A. Coutinho. "Measurement and prediction of temperature and pressure effect on wax content in a partially frozen paraffinic system" *Fluid Phase Equilibria* 187–188, 71–82, (2001).
- 24.- J. Pauly, J. L. Daridon, J. M. Sansot, J. A. P. Coutinho. "The pressure effect on the wax formation of diesel fuel". *Fuel*, 82, 595-601, (2003).

- 25.- A. Ararimeh, P. C. Dhurjati, P. Angelus, M. K. S. Sastry, "Wax formation in oil pipelines: A critical review" *International Journal of Multiphase Flow*, 37, 671-694, (2011).
- 26.- R. C. Sarmiento, G.A.S. Ribbe, L. F. A. Azevedo, "Wax blockage removal by inductive heating of subsea pipelines". *Heat Transfer Eng.* 25, 2-12 (2004).
- 27.- E. Ariza León , F. Calvete Gonzalez , J. F. Zapata Arango "Estudio comparativo de los modelos de precipitación de parafinas" *Revista Fuentes*, Volumen 5, Nº 1, 21-34, (2007).
- 28.- J. A. P. Coutinho, J. Pauly, J. L. Daridon "Modelling phase equilibria in systems with organic solid solutions", Elsevier, Capítulo 19, 229-250 (2004).
- 29.- D. L. Dorset "Direct structure analysis of a paraffin solid solution" *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 87 (21), 8541-8544 (1990).
- 30.- D. L Dorset, R. G. Snyder "Crystal structure of modulated n-paraffin binary solids" *Journal Physical Chemistry*, 100 (23), 9848-9853 (1996).
- 31.- A. R. Gerson, K. J. Roberts, J. N. Sherwood "An instrument for the examination of nucleation from solution and its application to the study of precipitation from diesel fuels and solutions of n-alkanes" *American Institute of Chemical Engineers*, 284, 138, (1991).
- 32.- D. L Dorset, "Crystallography of Real Waxes: Branched Chain Packing in Microcrystalline Petroleum Wax Studied by Electron Diffraction" *Energy and Fuels*, 14, (3), 685-691, (2000).
- 33.- J. A. P. Coutinho, E. H. Stenby, "Predictive Local Composition Models for Solid/Liquid Equilibrium in n-Alkane Systems: Wilson Equation for Multicomponent Systems" *Ind. EngChem Res*, 35, 918-925, (1996).
- 34.- J. A. P. Coutinho, "Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of n-alkanes" *Fluid Phase Equilibria*, 447, 158-160 (1999).
- 35.- P. Ungerer, B. Faissat, C. Leibovici, H. Zhou, E. Behar, G. Moracchini, J. P Courcy, "High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon" *Fluid Phase Equilibria*, 111, (2), 287-311, (1995).
- 36.- J. A. P Coutinho, J. L. Daridon, "Low-Pressure Modeling of Wax Formation in Crude Oils" *Energy and Fuels*, 15, 1454-1460, (2001).

- 37.- Boukouvalas, C. J. Spiliotis, N. P. Coutsikos, N., Tzouvaras, D. P Tassios, "Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIF", *Fluid Phase Equilibria*, 92, 75-106 (1994).
- 38.- G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state" *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203, (1972).
- 39.- J. Pauly, J. L. Daridon, J. Coutinho, N. Lindeloff, S. I. Andersen, "Prediction of solid-fluid phase diagrams of light gases-heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state-GE model" *Fluid Phase Equilibria*, 167, (2), 145-159 (2000).
- 40.- B. L. Larsen, P. Rasmussen. Aa. Fredenslund, "A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing" *Ind. Eng. Chem. Res* 26, 2274-2286, (1987)
- 41.- Boukouvalas, C. J. Magoulas K. G., Stamataki S. K. Tassios D. P., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the LCVM Model: Systems Containing Light Gases with Medium and High Molecular Weight Compounds" *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, (12), 5454-5460, (1997).
- 41.- Laboratory test methods for petroleum oils, *Universal Oils Products*, Des Plaines, IL (1969).
- 42.- M. G. J. Broadhurst, "An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins", *J.Res. Natl. Bur. Stand. (US)*,66A, 241-249, (1962).
- 43.- J. J. Marano, G. D. Holder "General Equations for Correlating the Thermo-physical Properties of n-Paraffins, n-Olefins and other Homologous Series. 2. Asymptotic Behavior Correlations for PVT Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1895-1907, (1997) A.
- 44.- D.L. Morgan, R. Kobayashi, "Extension of Pitzer CSP model for vapor pressures and heats of vaporization to long-chain hydrocarbons" *Fluid Phase Equilibria*, 94, 51-87, (1994).
- 45.- C. H. Twu, "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal Tar Liquids", *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137-150, (1984).
- 46.- S. D. Killops, R. M. K. Carlson, K. E. Peters, "High-temperature GC evidence for the early formation of C40+ n-alkanes in coals", *Organic Geochemistry*, 31, 589-597, (2000).

47.- F. Marcano, M. A. Ranaudo, J. Chirinos, J. Castillo, J. L. Daridon, H. Carrier “Study of Asphaltenes Aggregation in Toluene/n-Heptane/CO<sub>2</sub>Mixtures under High-Pressure Conditions” *Energy Fuels*, 27, (8),,4598–4603, (2013).

48.- J. Pauly, J. A. P. Coutinho, J. L. Daridon, “High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 3. Methane + a synthetic distribution of paraffin ranging from n-C<sub>13</sub> to n-C<sub>22</sub>” *Fluid Phase Equilibria*, 313, 32– 37, (2012).

49.- A. Firoozabadi, “Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs”, Chapter 5, 307 (1999)

50.- K. Nasrifara, M. F. Kheshty, “Effect of pressure on the solid–liquid equilibria of synthetic paraffin mixtures using predictive methods” *Fluid Phase Equilibria* 310, 111–119, (2011).

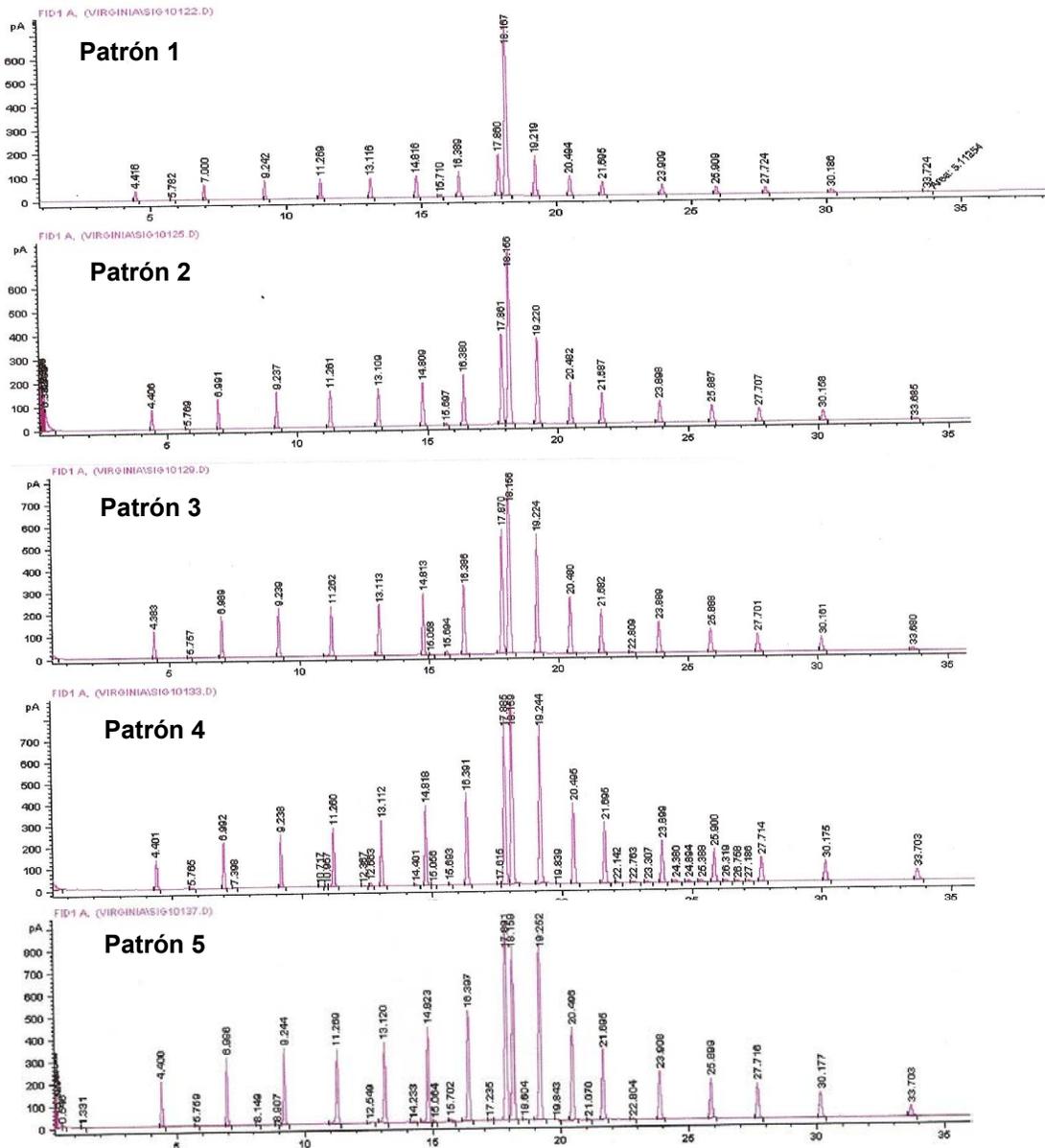
## 10. ANEXOS.

**Anexo 1.** Tiempos de retención de parafinas calculados a partir de la calibración con el estándar Polywax 500.

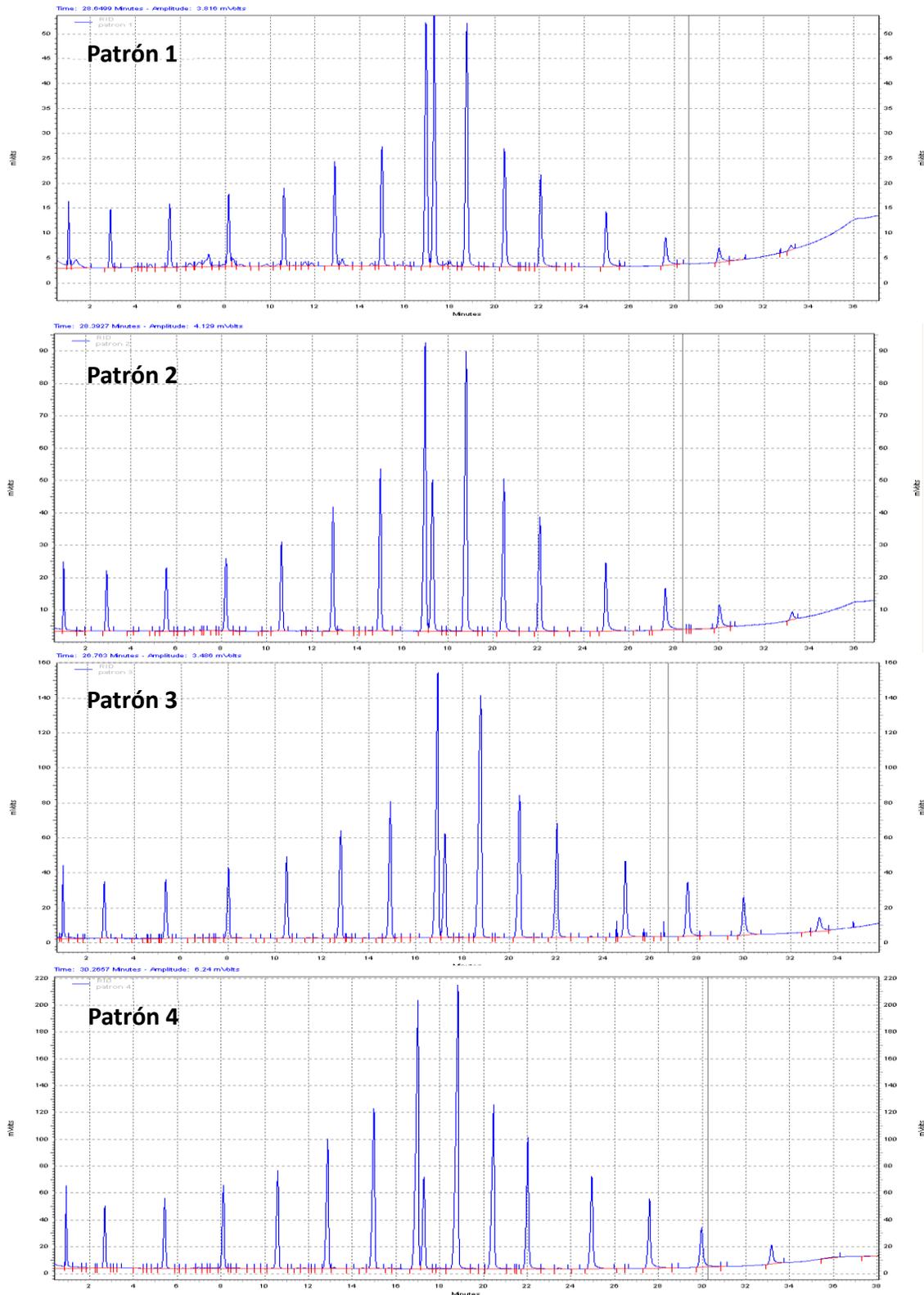
Parafina	TR (min)	D.E.	D.E.R. (%)
12	4,401	0,004	0,090
14	6,994	0,002	0,043
16	9,239	0,002	0,022
18	11,261	0,001	0,009
20	13,108	0,001	0,008
22	14,811	0,003	0,020
24	16,383	0,004	0,024
26	17,842	0,002	0,011
28	19,206	0,003	0,016
30	20,486	0,006	0,029
32	21,688	0,004	0,018
34	22,831	0,002	0,009
36	23,908	0,002	0,008
38	24,935	0,003	0,012
40	25,917	0,005	0,019
42	26,850	0,006	0,022
44	27,735	0,002	0,007
46	28,591	0,007	0,024
48	29,412	0,006	0,020
50	30,203	0,009	0,030
52	30,96	0,01	0,032
54	31,70	0,01	0,032
56	32,392	0,006	0,019
58	33,08	0,02	0,060
60	33,74	0,01	0,030
62	34,38	0,02	0,058
64	35,01	0,02	0,057
66	35,61	0,01	0,028
68	36,19	0,01	0,028
70	36,76	0,02	0,054
72	37,41	0,08	0,214

TR: Tiempo de retención; D.E.: Desviación estándar; D.E.R.: Desviación estándar relativa

**Anexo 2.-** Cromatogramas típicos de los patrones del estándar 12-60N utilizados para la calibración de las concentraciones de las parafinas.

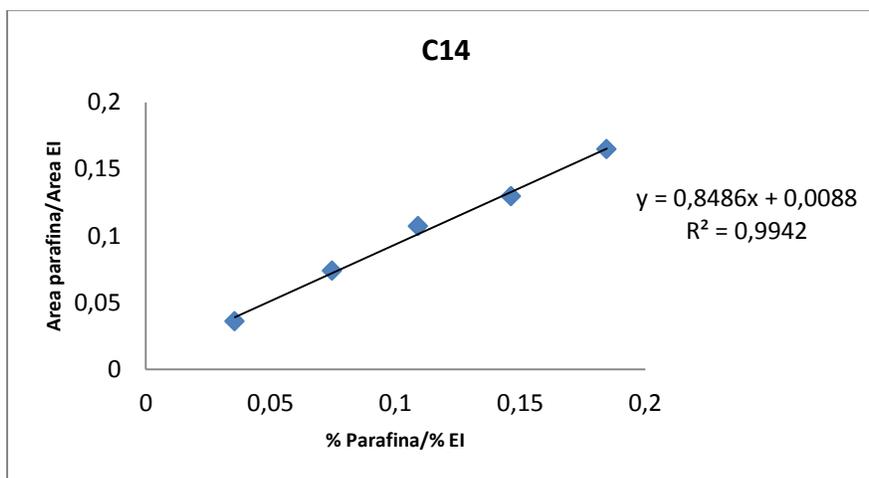
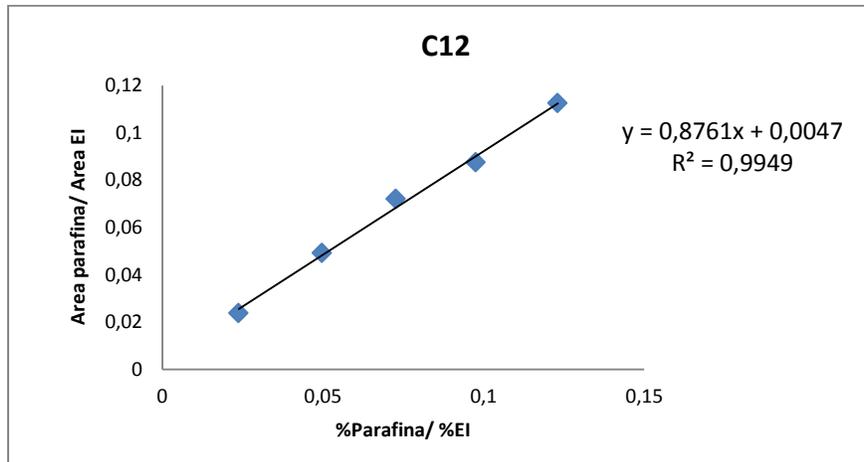


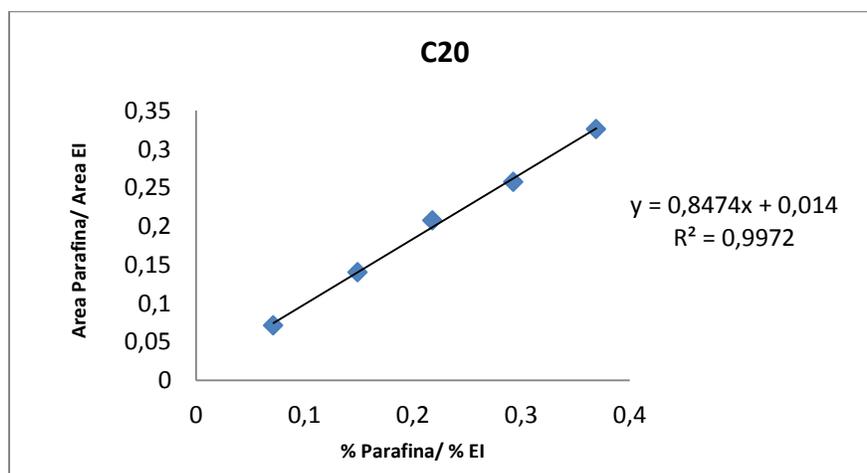
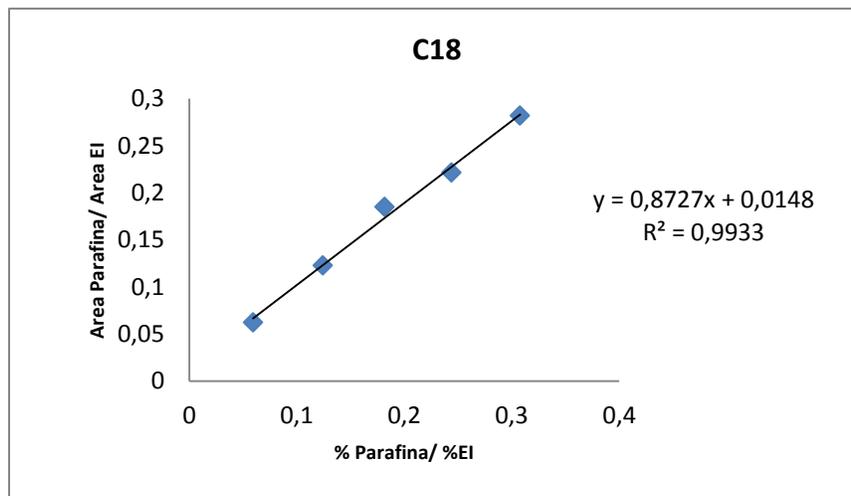
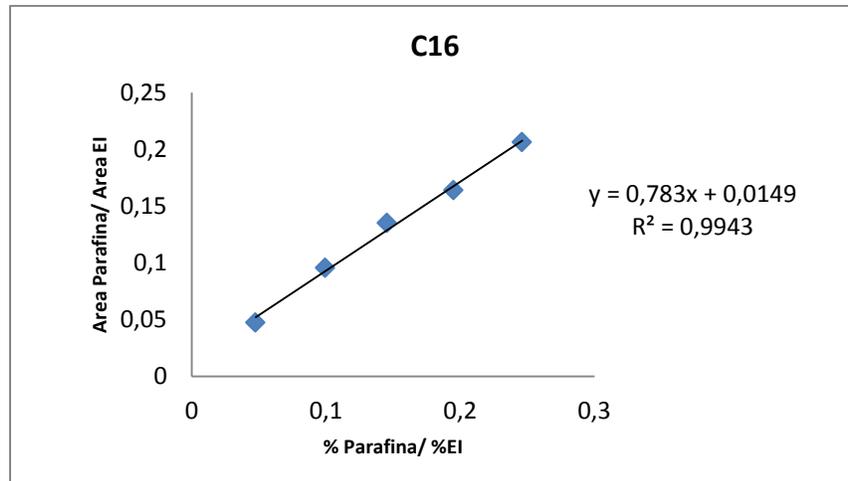
Cromatogramas típicos de los patrones del estándar 12-60N para la calibración de las concentraciones de las fases separadas a presión atmosférica.

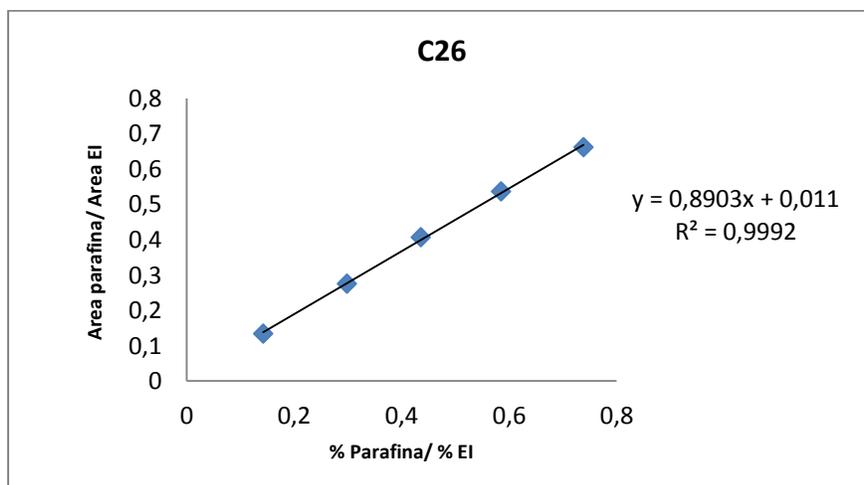
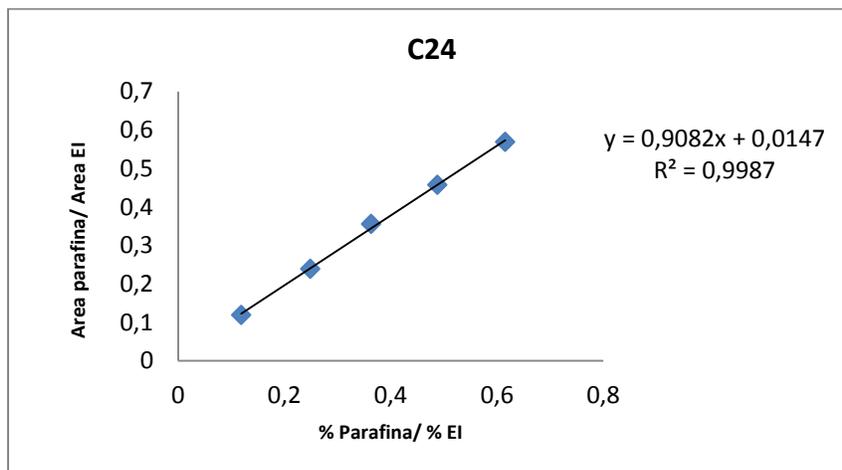
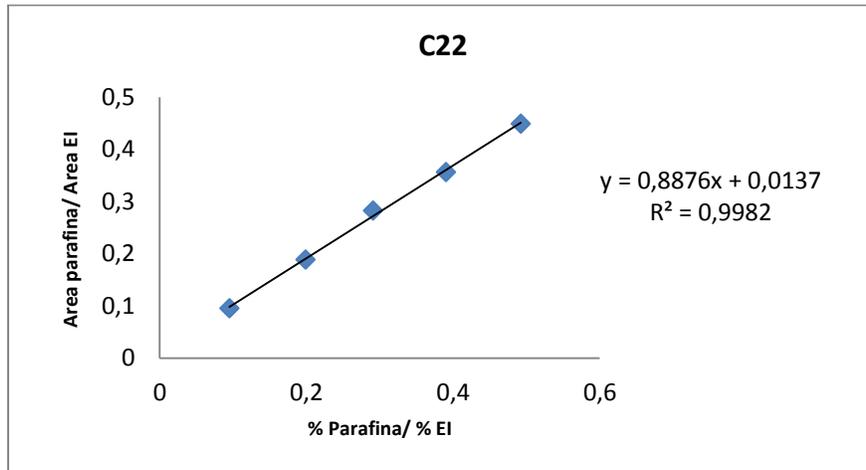


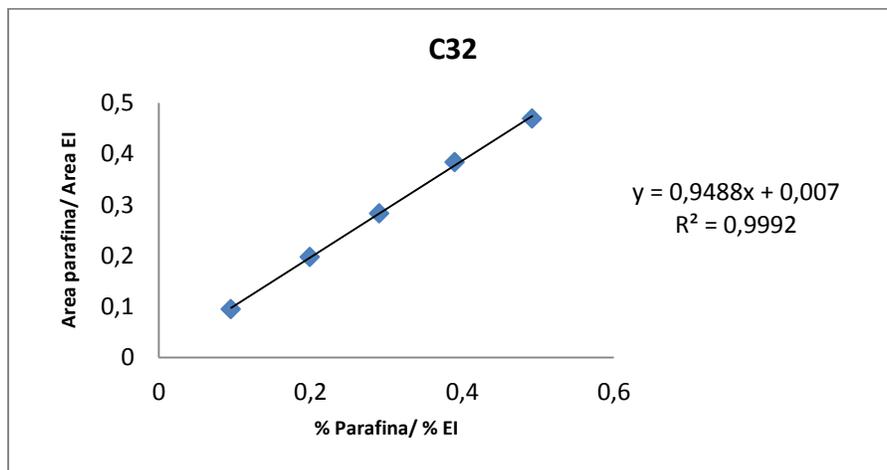
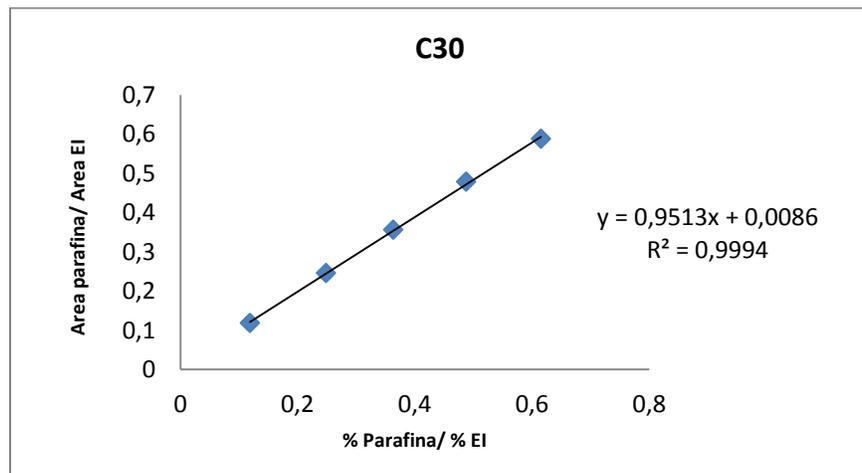
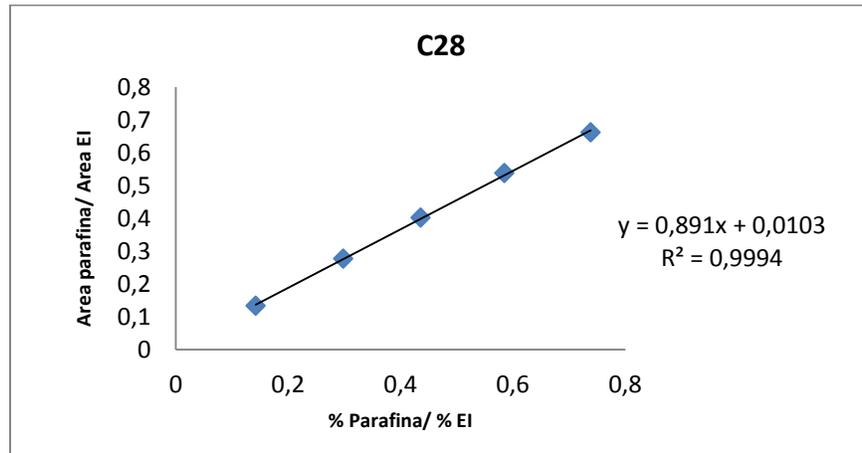
Cromatogramas típicos de los patrones del estándar 12-60N para la calibración de las concentraciones de las fases separadas a alta presión.

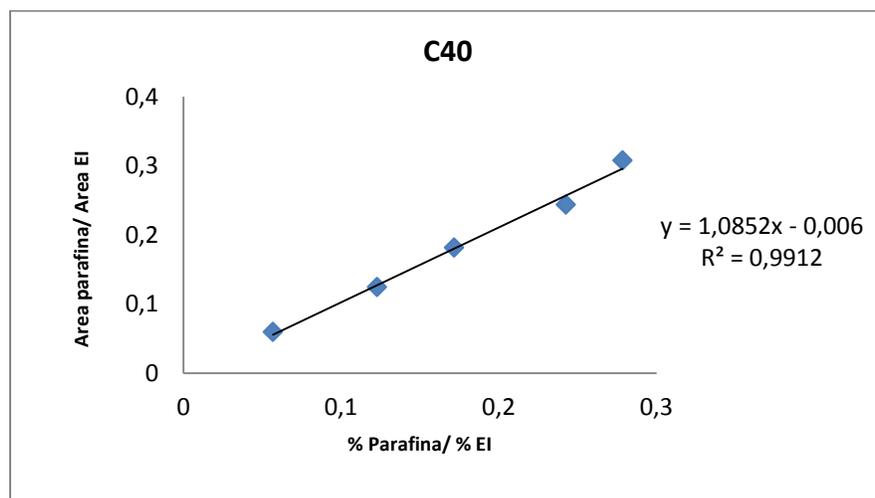
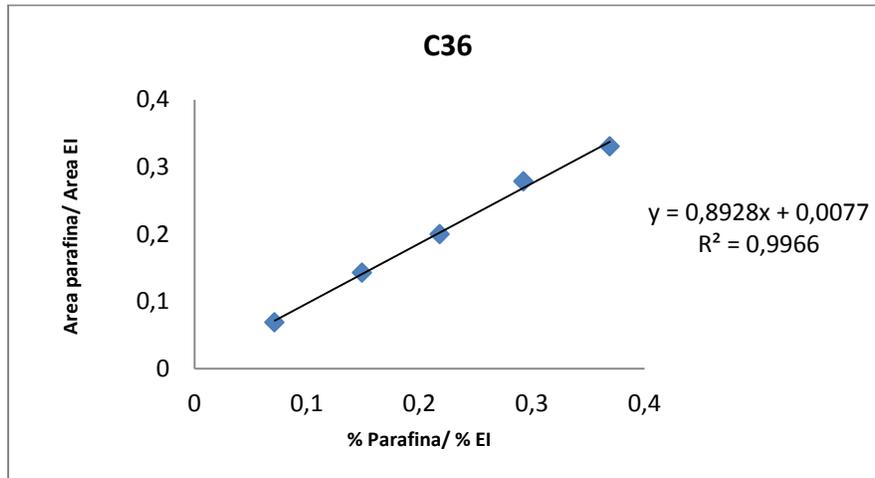
**Anexo 3.-** Curvas de calibración para cada parafina presente en el estándar 12-60N, obtenidas a partir del método de estándar interno.

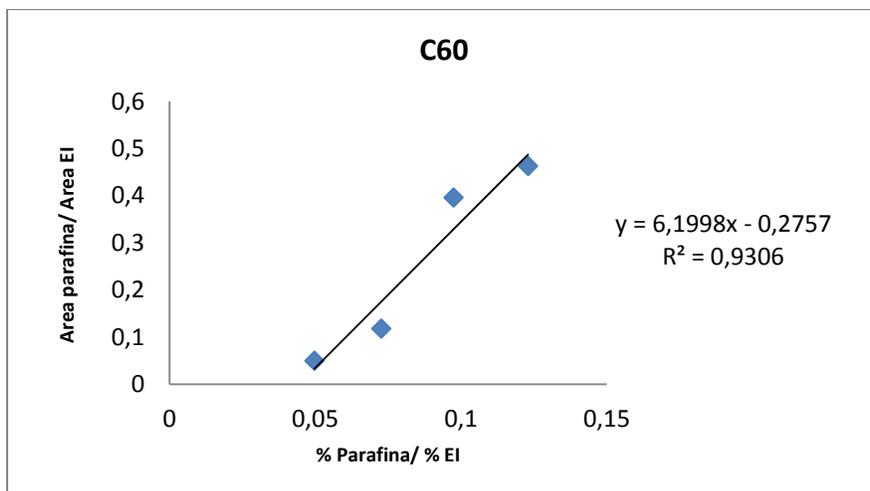
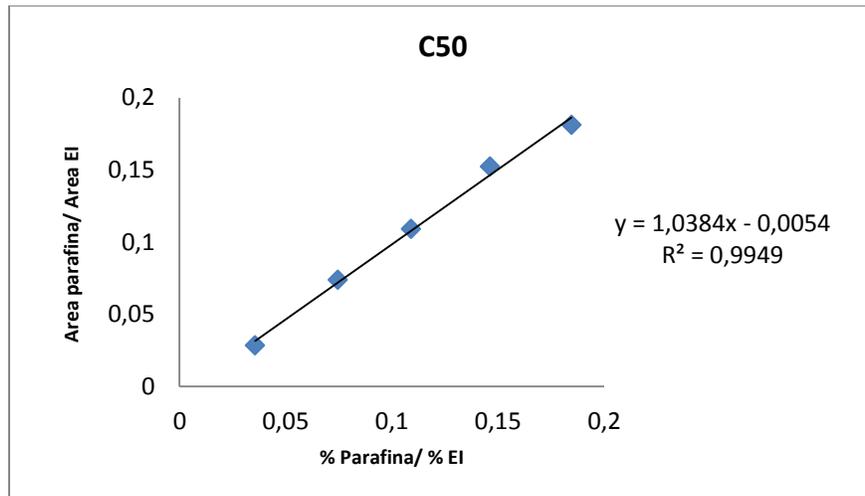
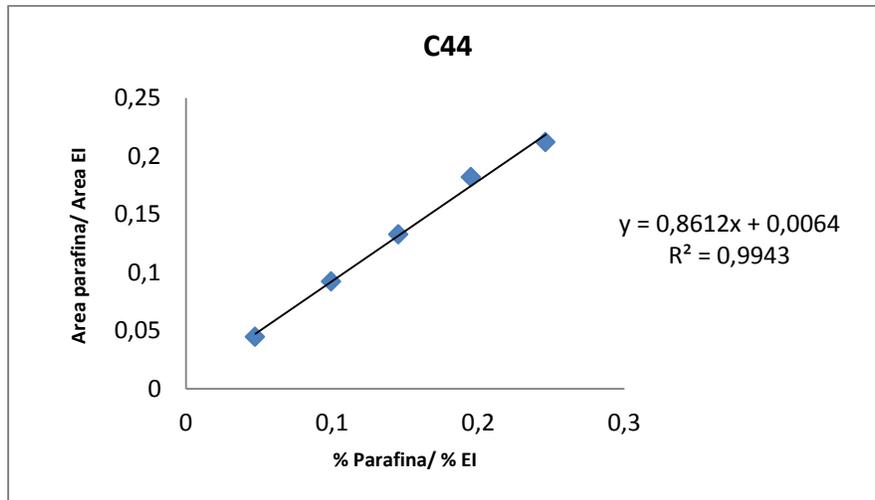


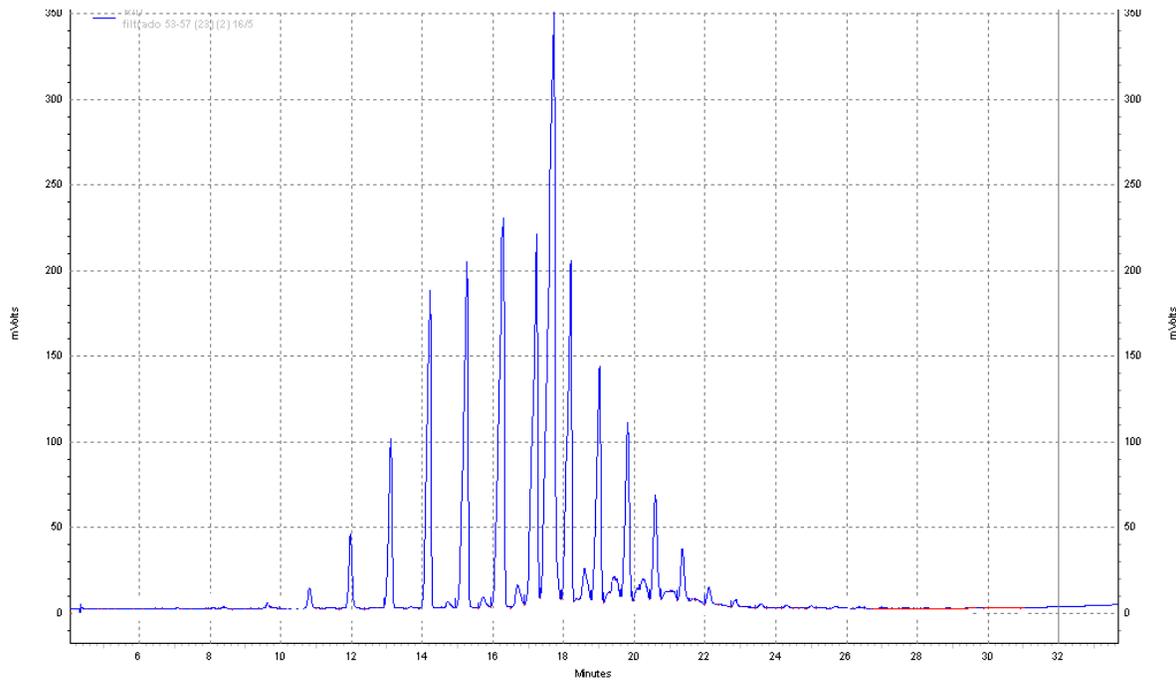




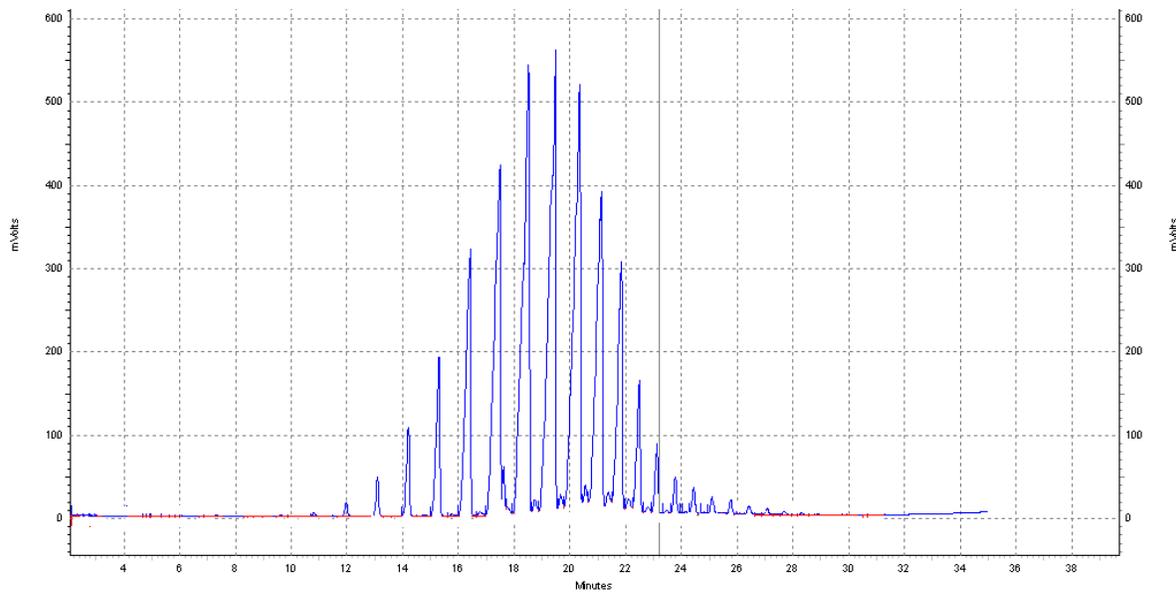




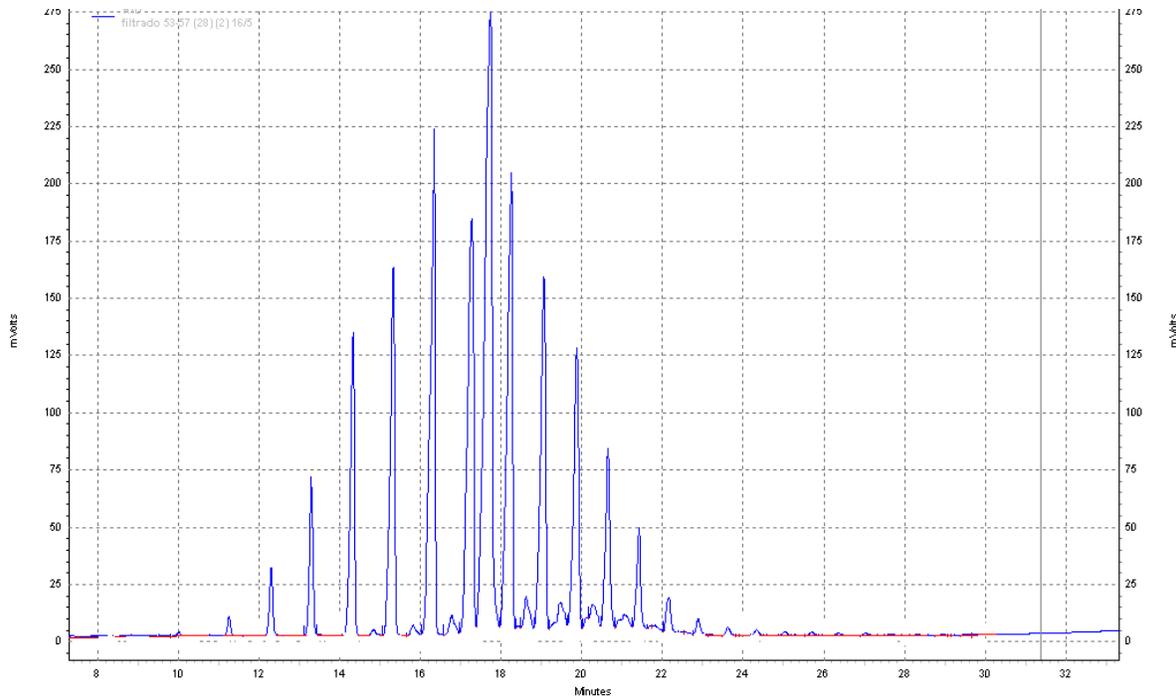


**Anexo 4.- Cromatogramas de fases separadas mediante filtración.**

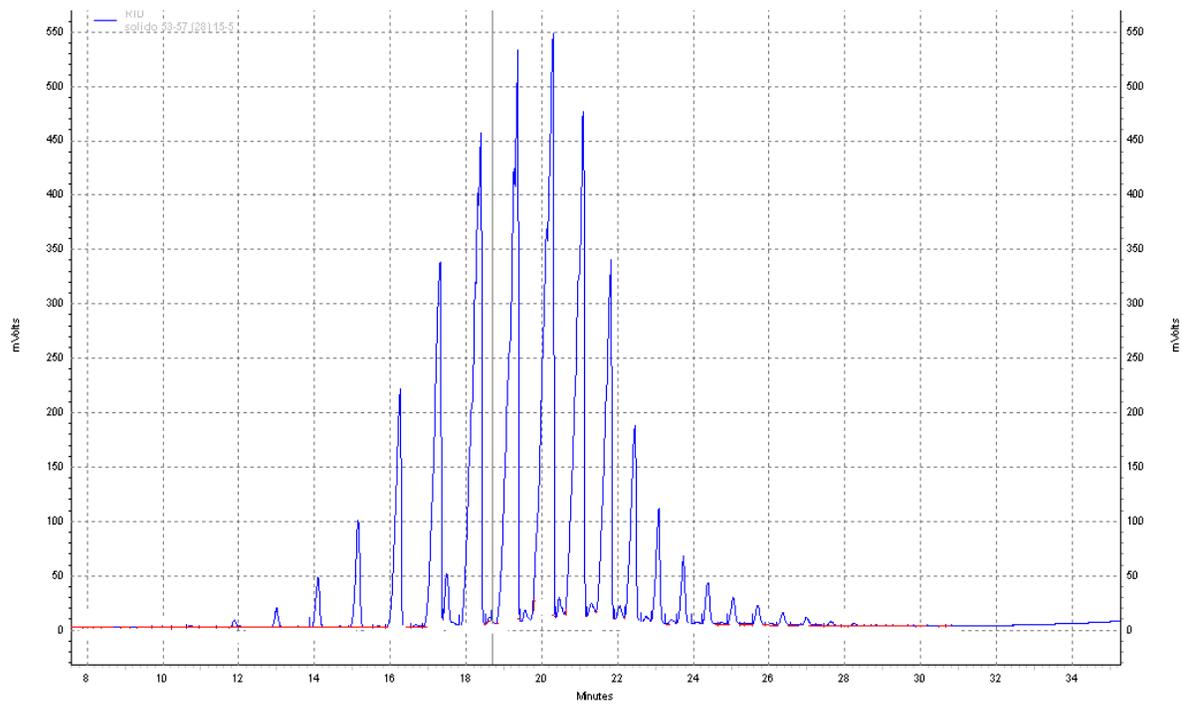
Cromatograma típico de fase líquida separada a 23 °C y 1 bar de la mezcla 1.



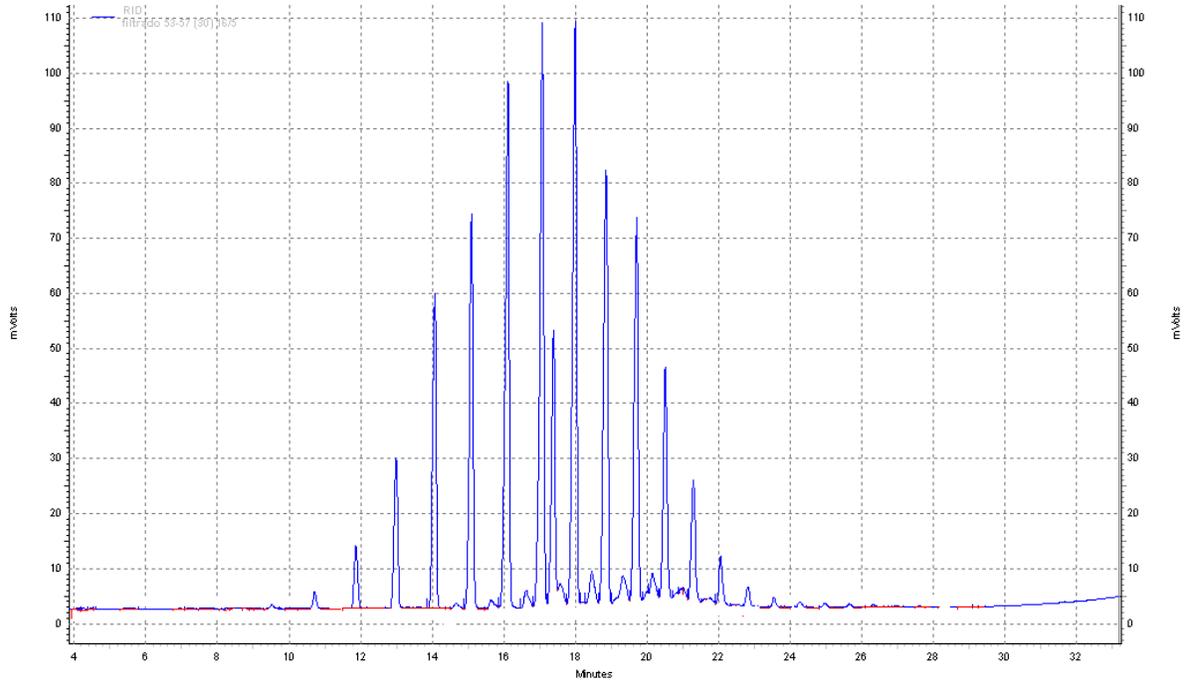
Cromatograma típico de fase sólida separada a 23 °C y 1 bar de la mezcla 1.



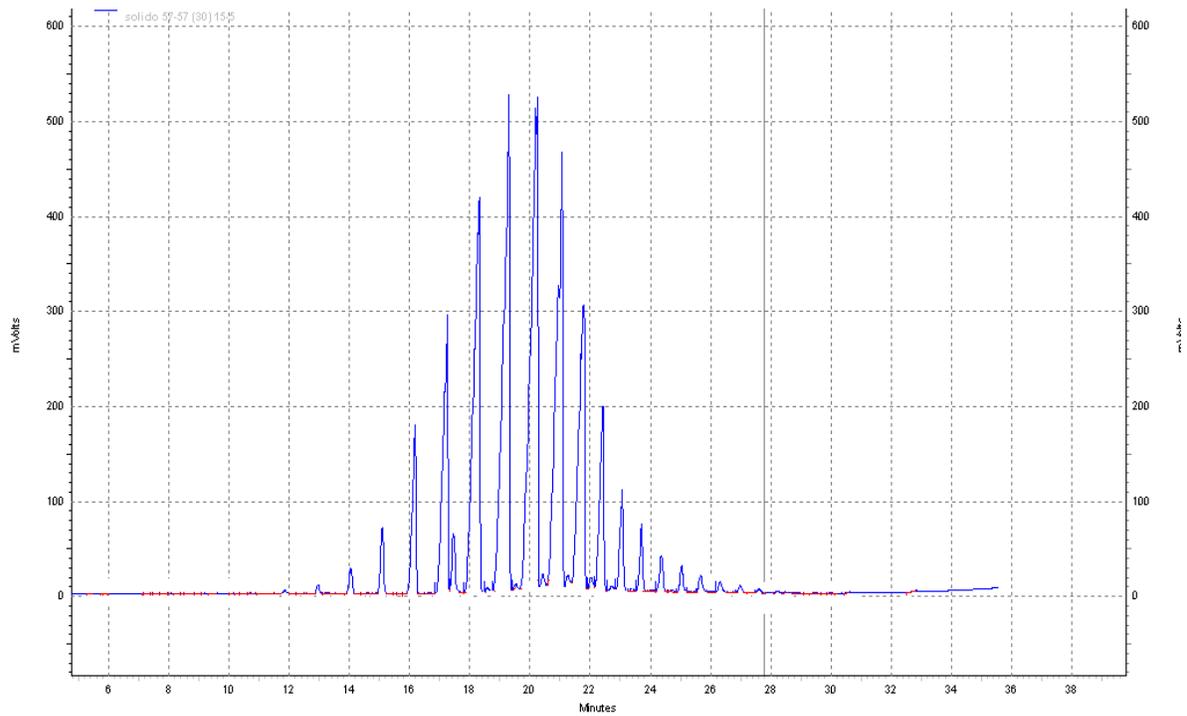
Cromatograma típico de fase líquida separada a 28 °C y 1 bar de la mezcla 1



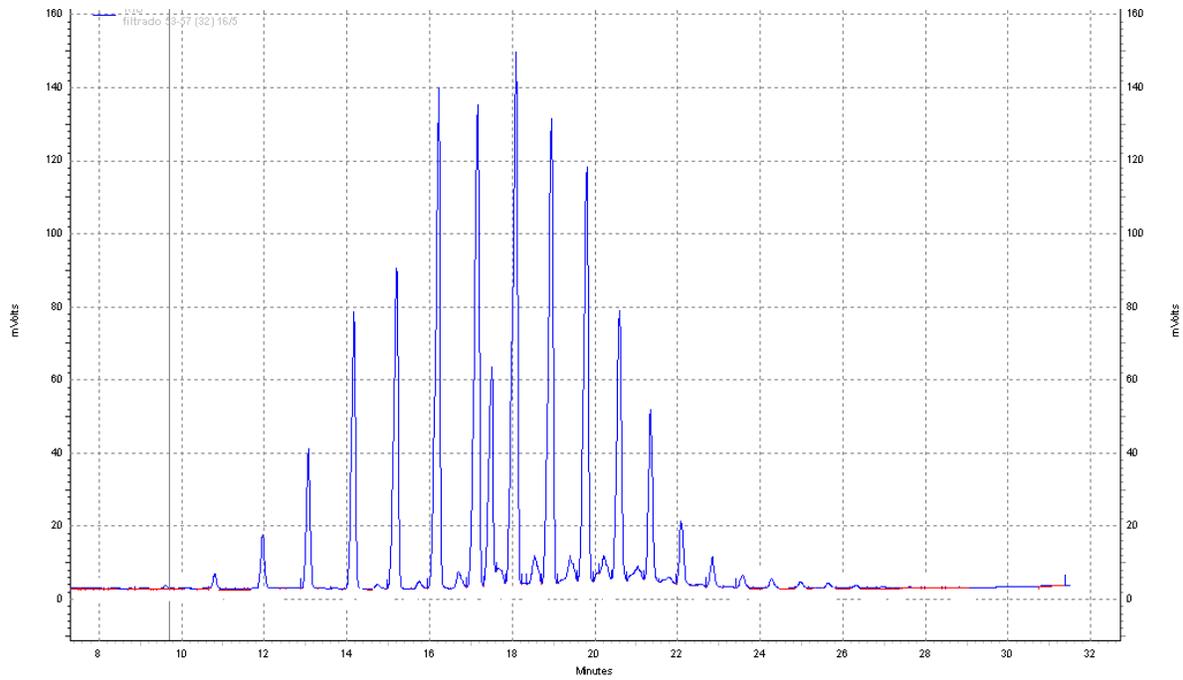
Cromatograma típico de fase sólida separada a 28 °C y 1 bar de la mezcla 1.



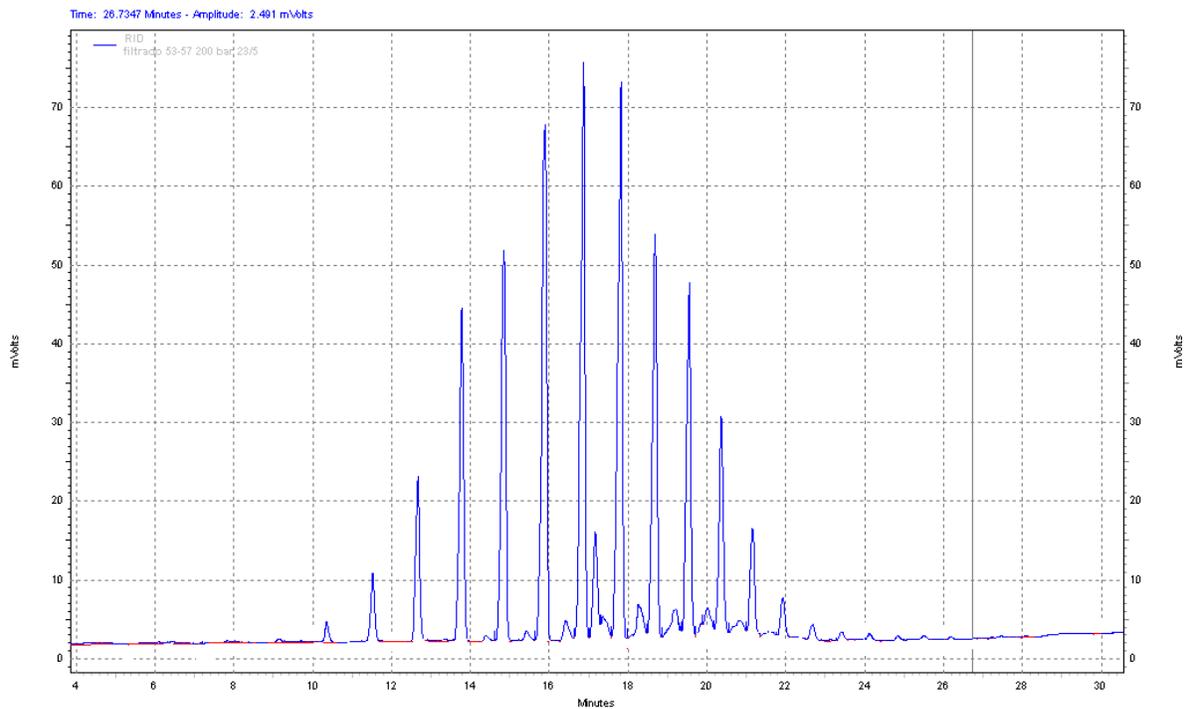
Cromatograma típico de fase líquida separada a 30 °C y 1 bar de la mezcla 1.



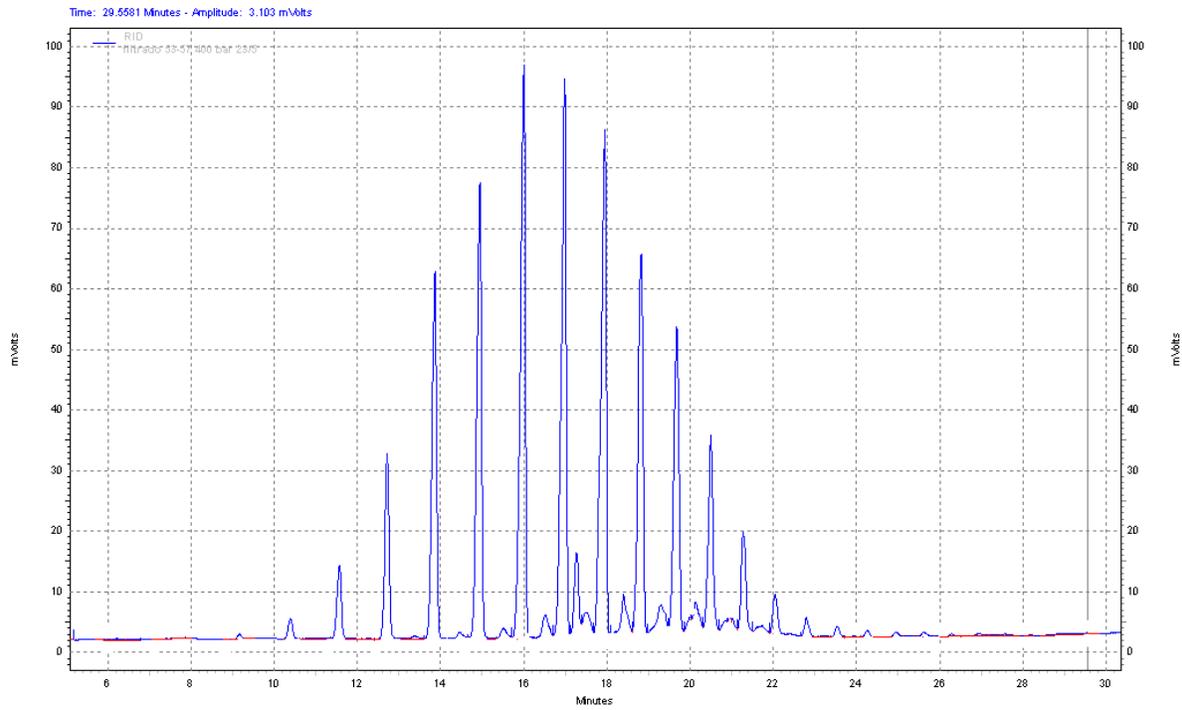
Cromatograma típico de fase sólida separada a 30 °C y 1 bar de la mezcla 1.



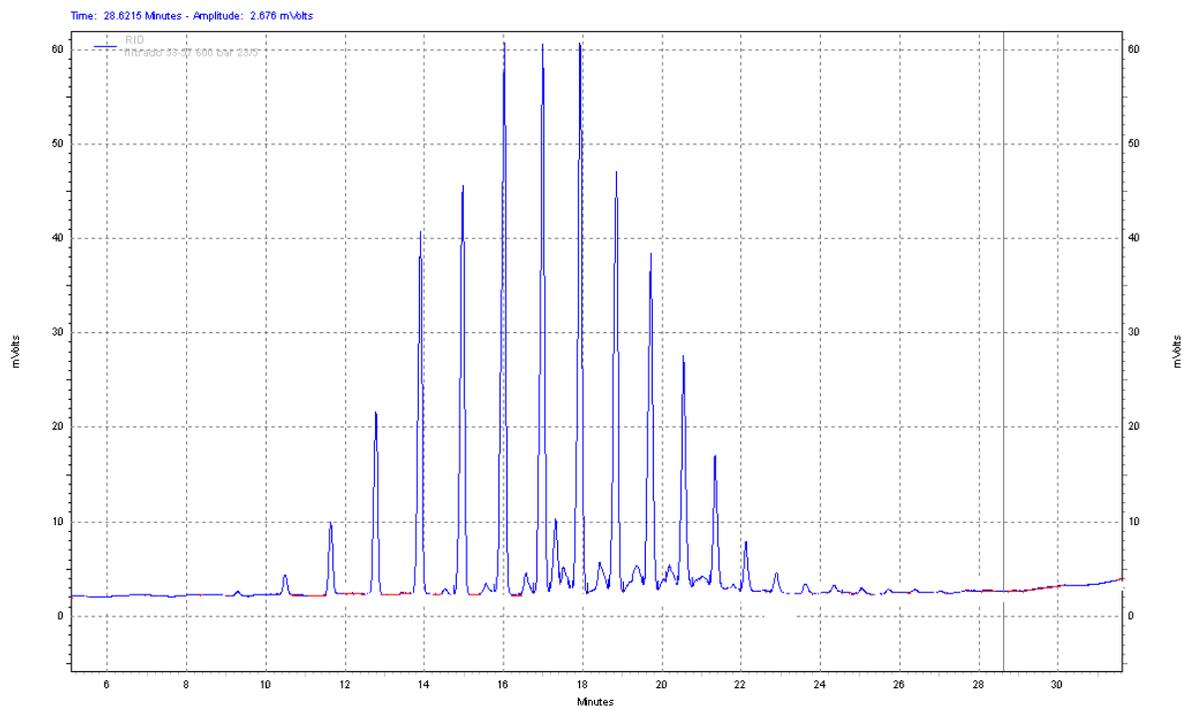
Cromatograma típico de fase líquida separada a 32 °C y 1 bar de la mezcla 1.



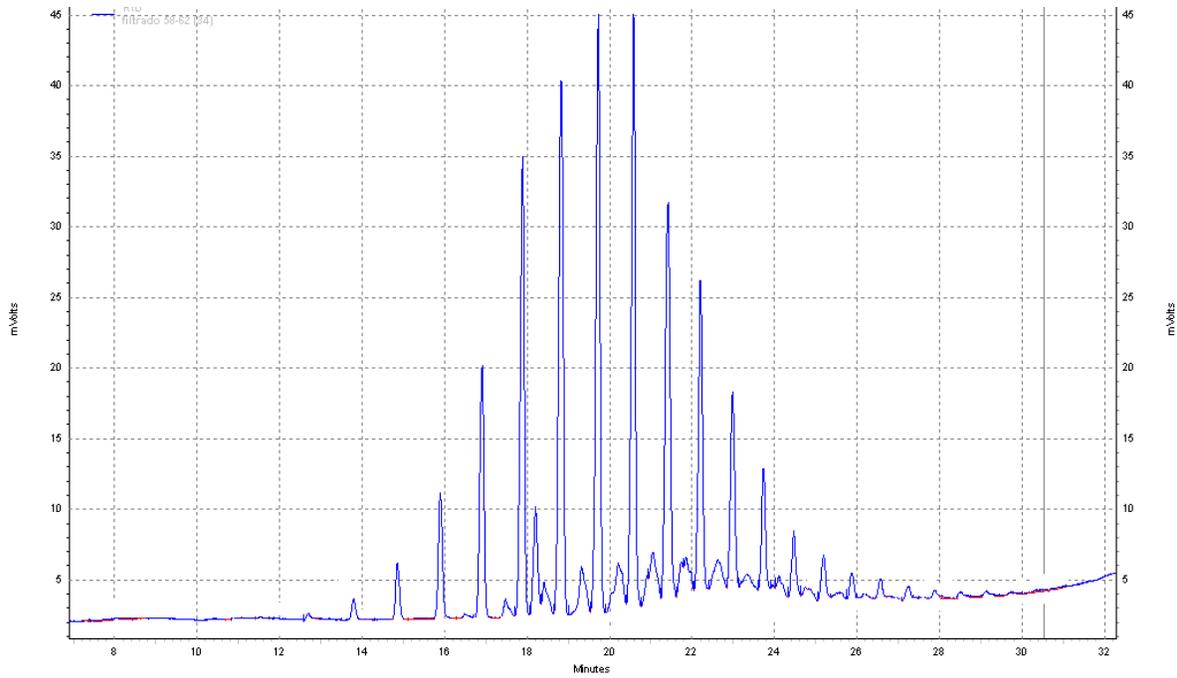
Cromatograma típico de fase líquida separada a 30 °C y 200 bar de la mezcla 1.



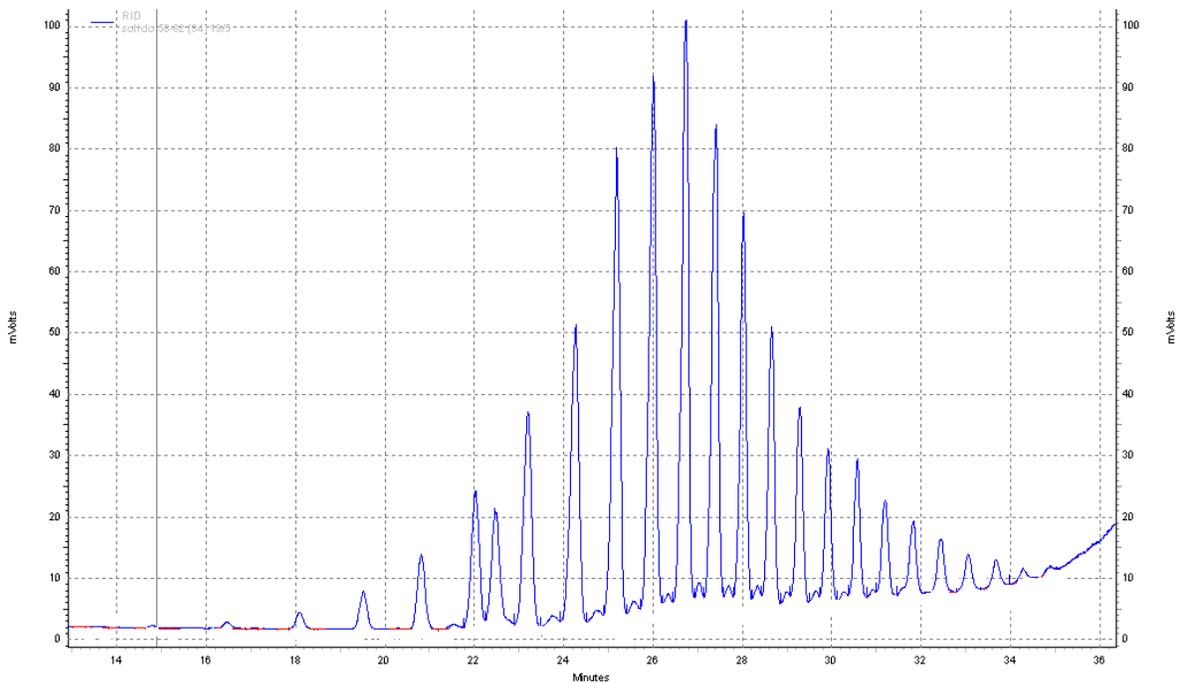
Cromatograma típico de fase líquida separada a 30 °C y 400 bar de la mezcla 1.



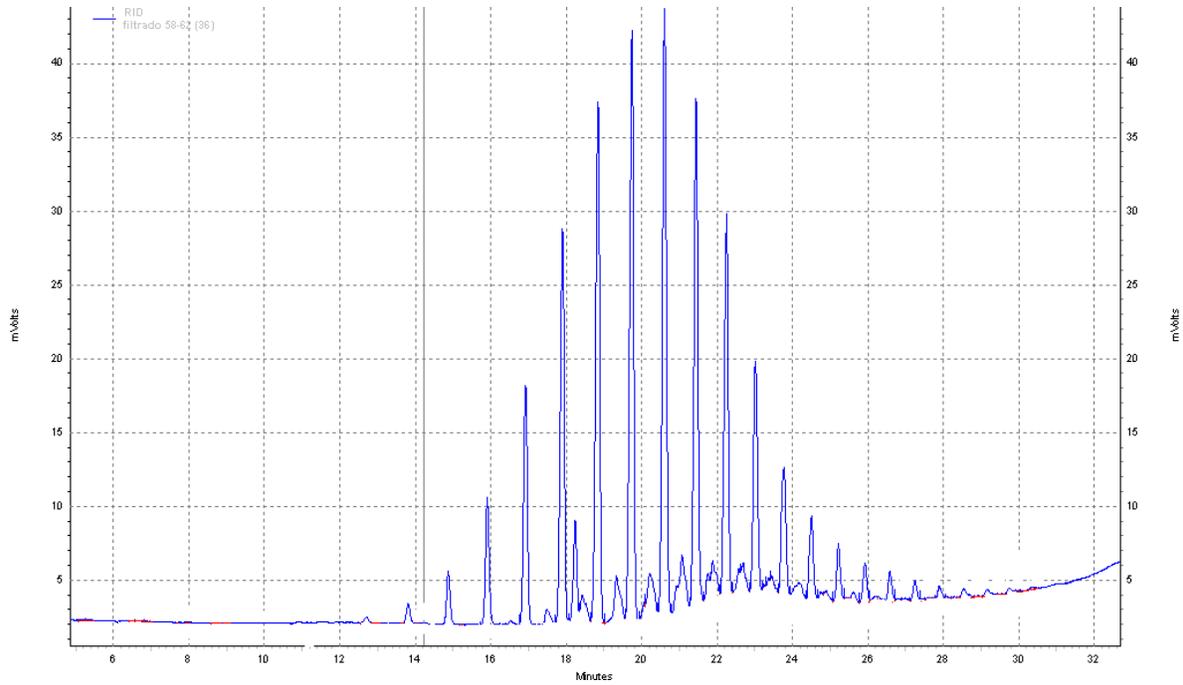
Cromatograma típico de fase líquida separada a 30 °C y 600 bar de la mezcla 1.



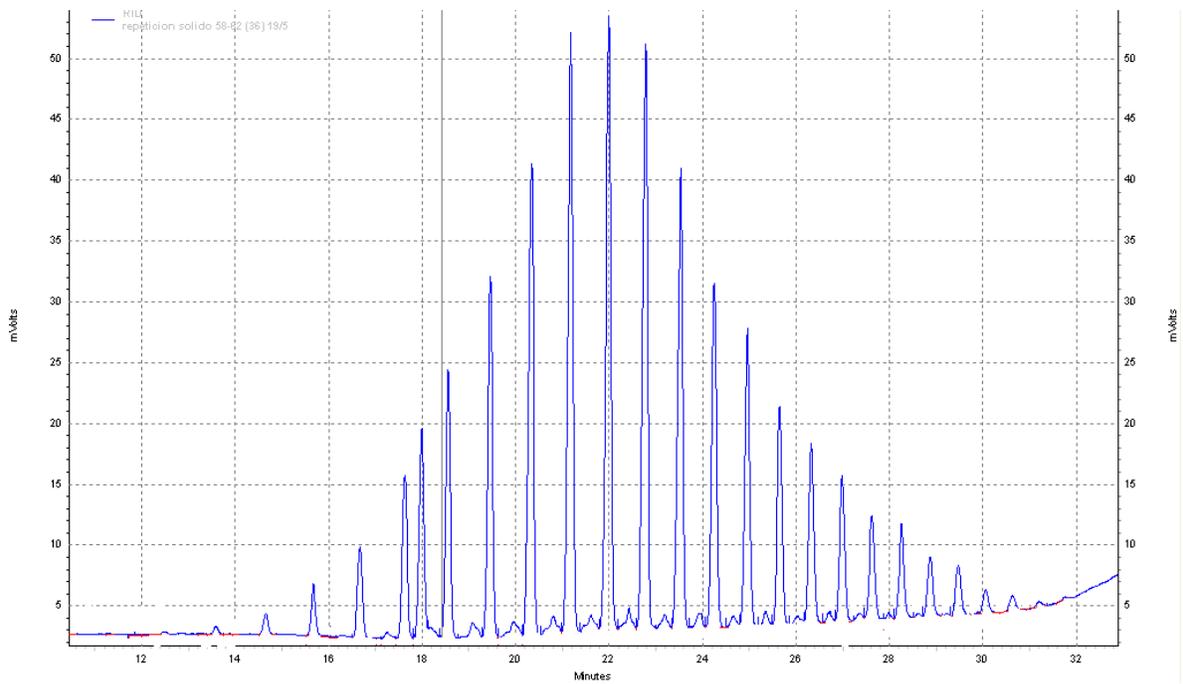
Cromatograma típico de fase líquida separada a 34 °C y 1 bar de la mezcla 2.



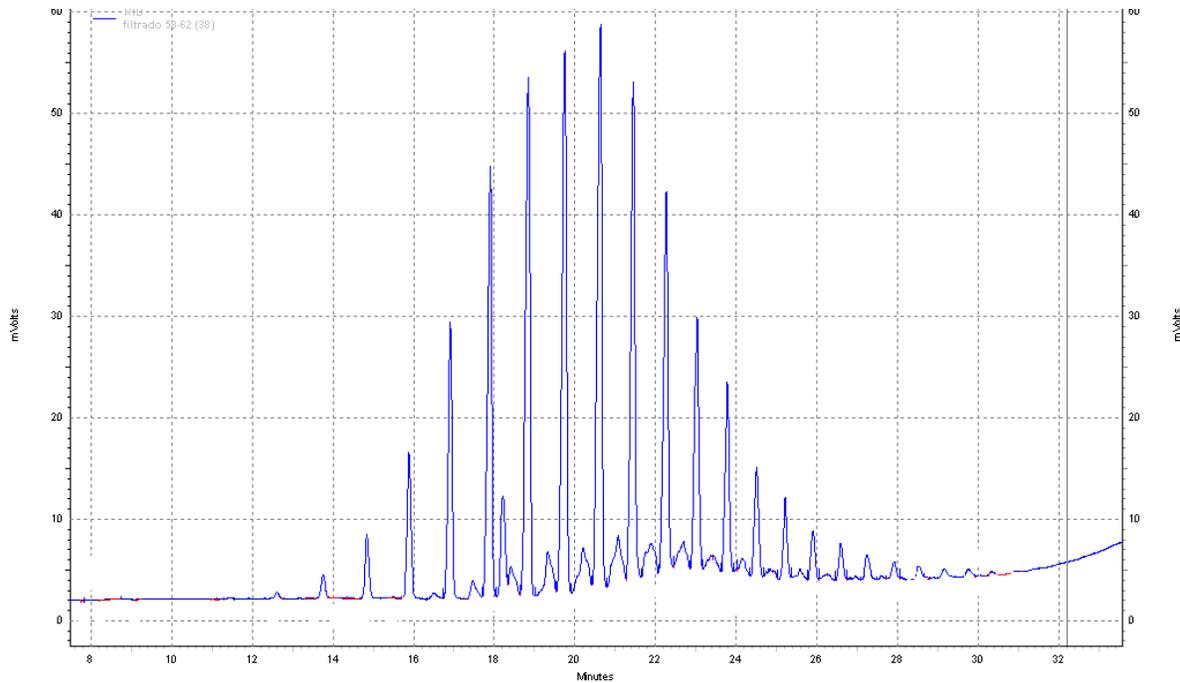
Cromatograma típico de fase sólida separada a 34 °C y 1 bar de la mezcla 2.



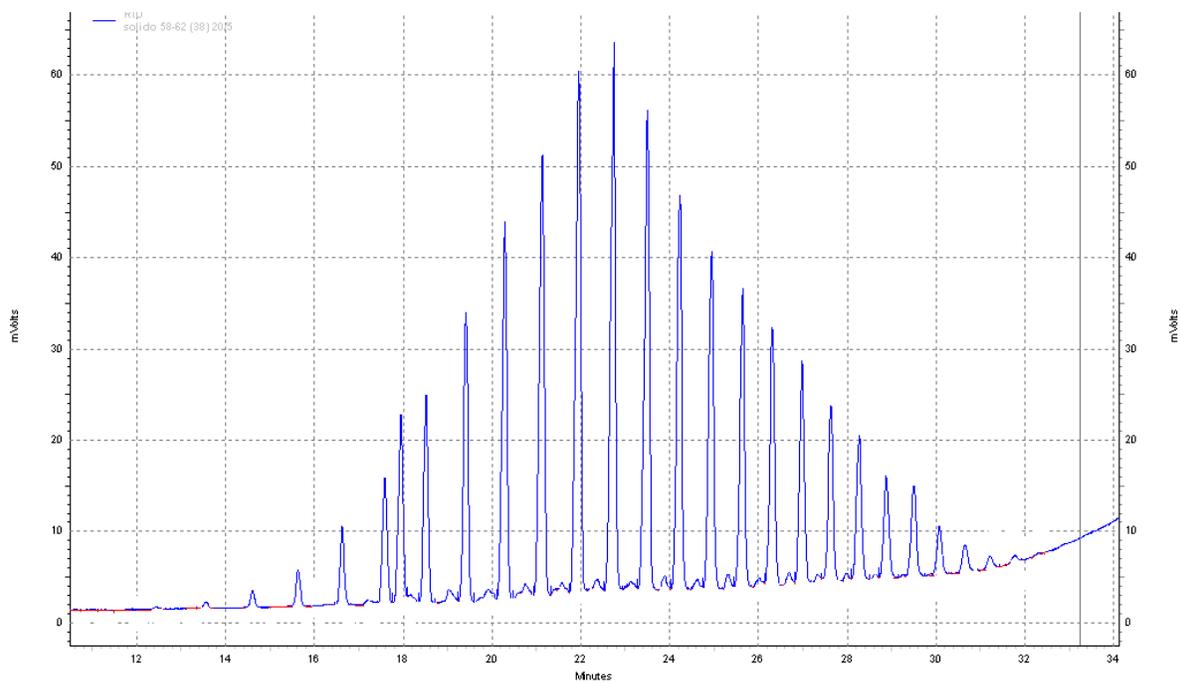
Cromatograma típico de fase líquida separada a 36 °C y 1 bar de la mezcla 2.



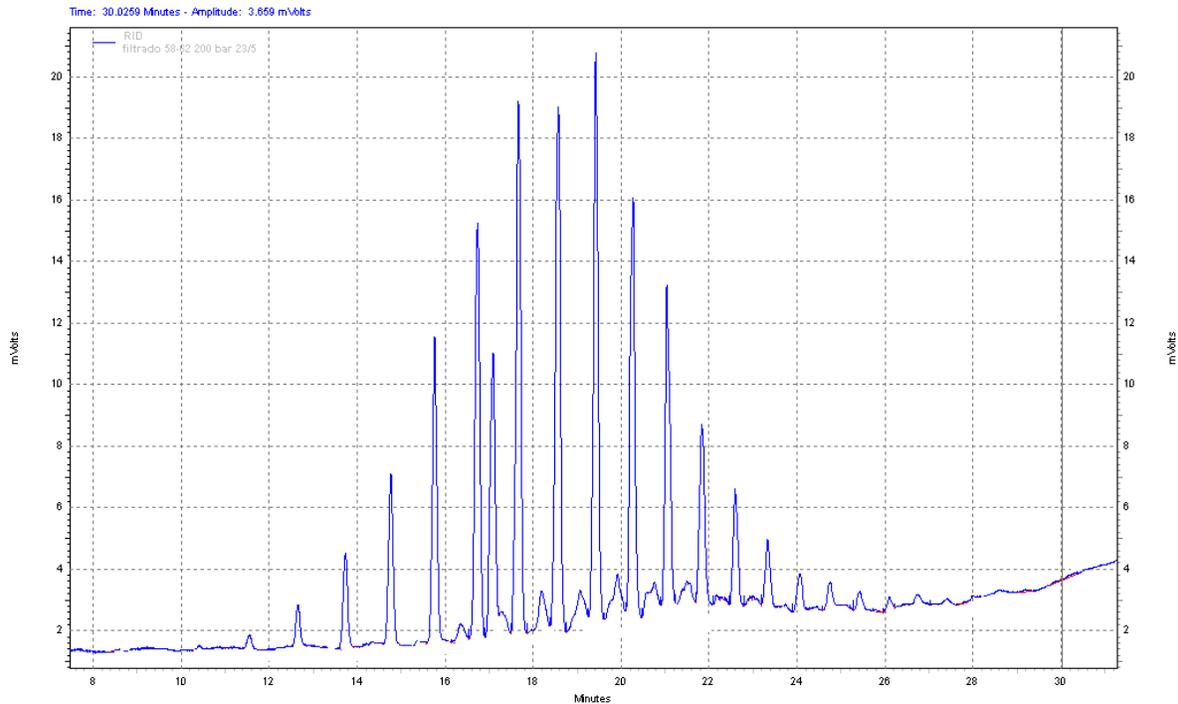
Cromatograma típico de fase sólida separada a 36 °C y 1 bar de la mezcla 2.



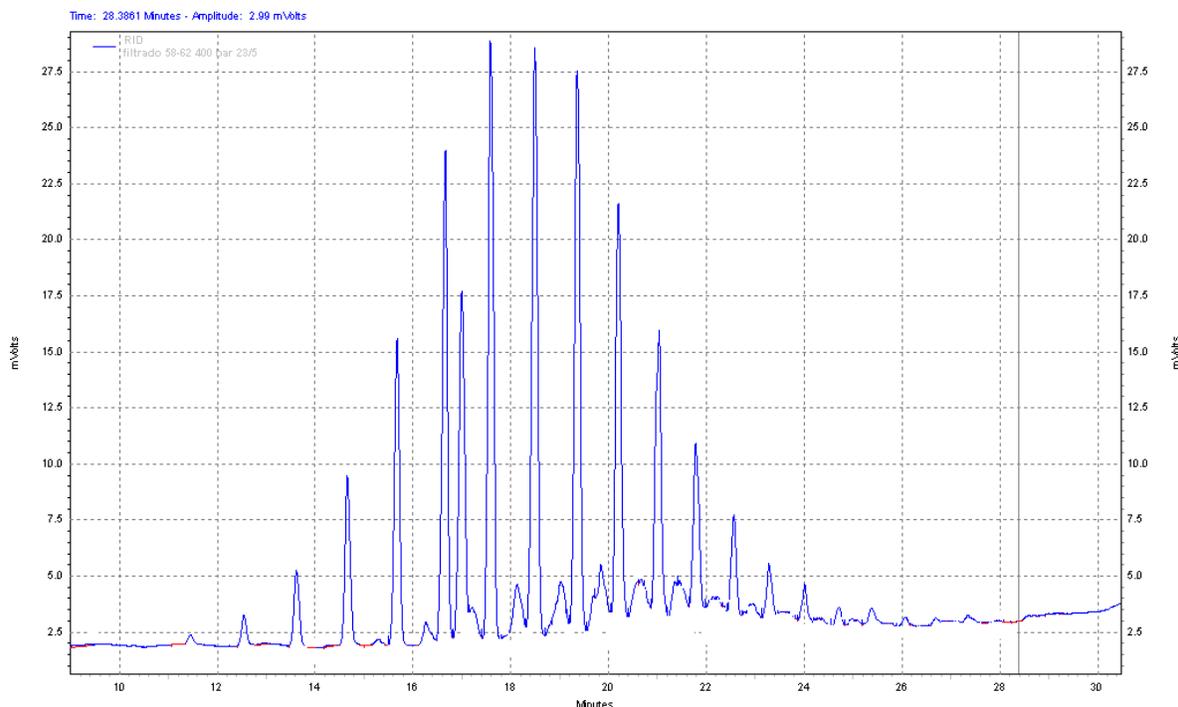
Cromatograma típico de fase líquida separada a 38 °C y 1 bar de la mezcla 2.



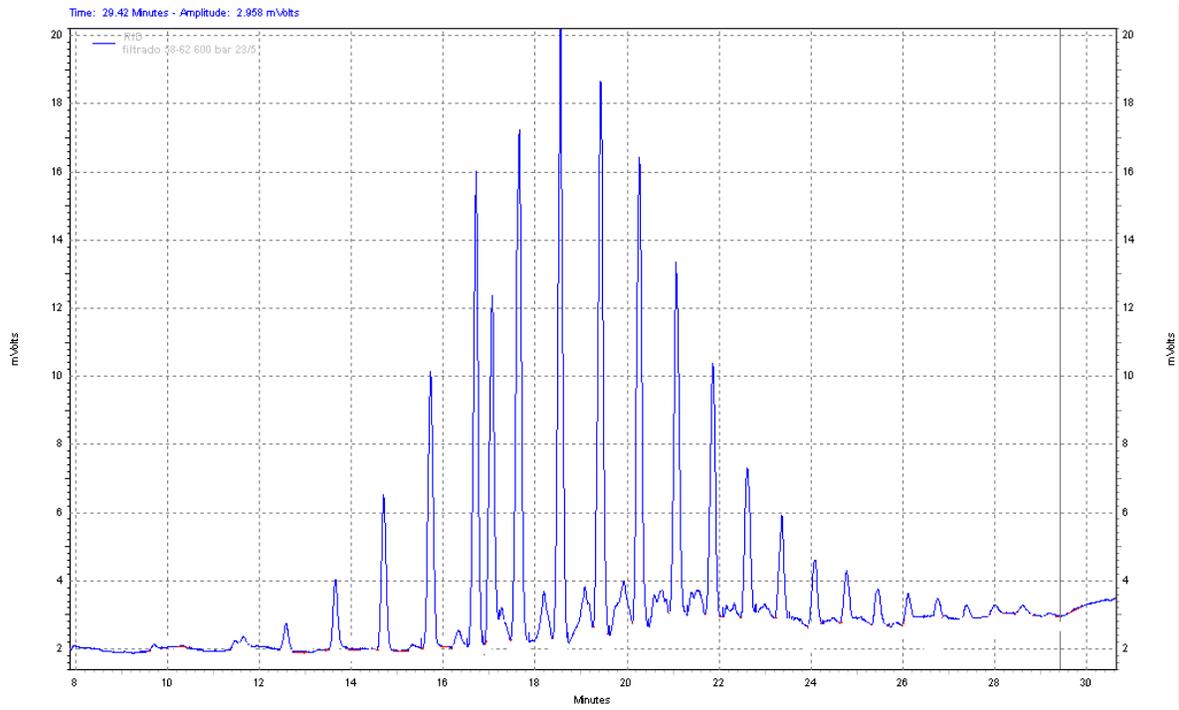
Cromatograma típico de fase sólida separada a 38 °C y 1 bar de la mezcla 2.



Cromatograma típico de fase líquida separada a 38 °C y 200 bar de la mezcla 2.



Cromatograma típico de fase líquida separada a 38 °C y 400 bar de la mezcla 2.



Cromatograma típico de fase líquida separada a 38 °C y 600 bar de la mezcla 2.