

**Uso de productos líquidos obtenidos a partir de la conversión del poliestireno como
depresores del punto de fluidez en crudos parafínicos**

Sara Catalina Rivera Luna

Trabajo de grado para optar al Título de Ingeniera de Petróleos

Director

Emiliano Ariza León, Ph.D

Codirector

Adán Yovani León Bermúdez, Ph.D

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios, por darme la fortaleza en este lindo proceso.

A mis padres, quienes me brindan su amor incondicional y son mi mayor motivación.

A mis hermanos, mi constante alegría.

A mis amigos, por apoyarme, aconsejarme y alegrar mis días.

Agradecimientos

Gracias a Dios por guiar mi camino y ser mi fortaleza, sus planes son perfectos.

Inmenso agradecimiento al director de este proyecto de grado Emiliano Ariza PhD y codirector Adán León PhD quienes de manera muy atenta dedicaron su tiempo y aportaron sus conocimientos en el desarrollo de este.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander, por superar mis expectativas y permitirme cumplir una de mis metas, en especial a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por su continuo trabajo para formarnos como profesionales.

Agradezco a mis padres Yamile Luna y Alexander Rivera por ser mi apoyo incondicional, por confiar en mí y demostrarme que su amor no tiene límites, este logro es de ellos.

A mi hermana Juana Rivera por contagiarme de su alegría, Dios me premió contigo y mi hermano Juan Diego Rivera por ser luz en nuestras vidas.

A mis abuelitas, por mantener viva la ilusión y darme los ánimos suficientes para continuar, de igual forma a mi familia por estar presente y desearme lo mejor.

A mis amigos quienes se convirtieron en personas incondicionales, por sus consejos, alegrías y experiencias que siempre estarán en mi corazón.

Contenido

Introducción	10
1 Objetivos	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2 Crudos parafínicos	13
2.1 Clasificación de las parafinas.....	13
2.1.1 Parafinas macrocristalinas	14
2.1.2 Parafinas microcristalinas	14
2.2 Precipitación y formación de depósitos de las parafinas	14
2.3 Factores que afectan la deposición y precipitación de parafinas	15
2.3.1 Temperatura.....	15
2.3.2 Presión.....	15
2.3.3 Pérdida de componentes volátiles	16
2.3.4 Peso molecular de las parafinas.....	16
2.3.5 Naturaleza del crudo.....	16
2.4 Proceso de cristalización de las parafinas	16
2.5 Problemas operacionales.....	18
2.5.1 Problemática en yacimiento.....	19
2.5.2 Problemática en cara de pozo	19
2.5.3 Problemática en el sistema de producción.....	20
2.6 Factores involucrados en la precipitación de parafinas	21
2.6.1 Temperatura de cristalización (WAT).....	21
2.6.2 Temperatura de gel.....	21
2.6.3 Viscosidad.....	22
2.6.4 Punto de Fluides	22
2.7 Métodos de control de precipitación de parafinas	23
2.7.1 Método mecánico.....	23
2.7.2 Método térmico	23
2.7.3 Método químico	24
3 Depresores de punto de fluidez.....	27

3.1 Características de un depresor de punto de fluidez.....	28
3.2 Funcionamiento de un depresor de punto de fluidez	30
3.2.1 <i>Co-cristalización</i>	31
3.2.2 <i>Adsorción</i>	31
3.2.3 <i>Nucleación</i>	32
3.2.4 <i>Dispersión de cera</i>	32
3.3 Tipos de depresores de punto de fluidez.....	32
3.3.1 <i>Copolímeros</i>	32
3.3.2 <i>Tensioactivos aniónicos</i>	33
3.3.3 <i>Tensioactivos catiónicos</i>	34
3.3.4 <i>Tensioactivos no iónicos</i>	34
3.3.5 <i>Depresores de punto de fluidez de base biológica</i>	35
4 Factibilidad del uso de productos plásticos como depresores de punto de fluidez.....	36
4.1 Antecedentes de productos plásticos usados como depresores de punto de fluidez.....	39
4.2 Definición y características de poliestireno (poliestireno).....	43
4.2.1 <i>Usos del poliestireno</i>	45
4.2.2 <i>Impacto ambiental del poliestireno</i>	46
4.3 Conversión del poliestireno	47
4.4 Productos líquidos de pirólisis del poliestireno	49
5 Diseño experimental	52
5.1 Obtención de productos líquidos del poliestireno mediante pirólisis	52
5.2 Determinación de puntos de fluidez usando líquidos a partir del poliestireno como depresores	53
5.3 Determinación de la viscosidad del crudo en presencia de los depresores.....	57
6 Análisis de resultados	61
6.1 Obtención de los productos líquidos a partir del poliestireno.....	61
6.2 Evaluación de los productos líquidos del poliestireno como depresores de punto de fluidez	63
6.3 Evaluación de la viscosidad del crudo en presencia de los depresores.....	72
7 Conclusiones.....	76
8 Recomendaciones	77
Referencias bibliográficas.....	78

Lista de figuras

Figura 1 Funcionamiento del depresor de punto de fluidez.....	30
Figura 2 Producción de plástico a nivel mundial de 1950 a 2018	36
Figura 3 Estructura y símbolo de reciclaje del poliestireno.....	44
Figura 4 Proceso de polimerización del poliestireno.....	45
Figura 5 Estructura del Benceno y Tolueno	51
Figura 6 Productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno vs Rendimiento ...	55
Figura 7 Resumen metodología experimental punto de fluidez y viscosidad	57
Figura 8 Concentración solvente vs punto de fluidez para el crudo COL-45.....	67
Figura 9 Concentración solvente vs punto de fluidez para el crudo COL-75.....	71
Figura 10 Temperatura Vs Viscosidad Crudo Col-45	73
Figura 11 Temperatura Vs Viscosidad Crudo Col-75	74

Lista de tablas

Tabla 1 Compuestos obtenidos de la pirólisis del poliestireno respecto a la temperatura de reacción (%W/W).....	50
Tabla 2 Caracterización del crudo Col-45	53
Tabla 3 Caracterización del crudo Col-75	54
Tabla 4 Conversión de viscosidad Saybolt a viscosidad cinemática	58
Tabla 5 Factor de corrección Orificio Saybolt Universal	60
Tabla 6 Compuestos obtenidos de la pirólisis del poliestireno a 425 °C.....	61
Tabla 7 Rendimientos de la pirólisis del poliestireno a 425°C.....	63
Tabla 8 Resultados pruebas de punto de fluidez crudo Col-45	64
Tabla 9 Resultados pruebas de punto de fluidez crudo Col-75	69

Resumen

Título: Uso de productos líquidos obtenidos a partir de la conversión del poliestireno como depresores del punto de fluidez en crudos parafínicos*

Autor: Sara Catalina Rivera Luna **

Palabras Clave: Depresor de punto de fluidez, Poliestireno, Pirólisis, Parafinas.

Los hidrocarburos saturados conocidos por su difícil tratamiento debido al contenido de parafinas se caracterizan por tener cadenas largas de carbonos de C_{18} a C_{60} , las cuales requieren de un estudio complejo en el que se analizan propiedades como el punto de cristalización, la viscosidad y el punto de fluidez; las cuales son importantes al momento de estudiar la naturaleza del crudo y que adicionalmente deben ser controladas desde el yacimiento hasta superficie.

De no realizar el estudio adecuado estas pueden depositarse cuando la temperatura a la que se encuentran expuestas es igual o menor a su temperatura de cristalización generando costos adicionales y problemas operacionales a gran escala, como respuesta a dicha problemática ha sido útil hacer uso de raspadores o calentadores que evitan la aglomeración de parafinas, sin embargo, estas técnicas convencionales no resultan ser completamente rentables.

Por lo tanto, la investigación sobre tecnologías recientes acerca del uso de depresores de punto de fluidez (PDD) está ganando importancia, ya que mejoran el flujo del crudo con facilidad y efectividad al disminuir su punto de fluidez, previniendo la formación de depósitos de parafinas. La alternativa planteada considera la degradación de productos plásticos por el método de pirólisis y su uso como depresor de punto de fluidez en crudos parafínicos, para lo cual se desintegró el Poliestireno a 425°C y a partir de pruebas de punto de fluidez y viscosidad se evalúa su efectividad a diferentes concentraciones en dos crudos del Campo Colorado, reconocido por su latente problemática de precipitación y formación de depósitos de parafinas, encontrando que el tolueno y los productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis del poliestireno podrían postularse como depresores siempre y cuando se haga el análisis correspondiente a su aplicación y se profundicen las condiciones de su uso.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de petróleos. Director: Emiliano Ariza León. Codirector: Adán Yovani León Bermúdez

Abstract

Title: Use of liquid products obtained from the conversion of polystyrene as pour point depressants in paraffinic crude oils *

Author: Sara Catalina Rivera Luna **

Key Words: Pour point depressant, Polystyrene, Pyrolysis, Wax.

Saturated hydrocarbons known for their difficult treatment due to their paraffin content are characterized by having long carbon chains from C18 to C60, which require a complex study in which properties such as crystallization point, viscosity and point are analyzed. of fluency; which are important when studying the nature of crude oil and that additionally must be controlled from the reservoir to the surface.

If the adequate study is not carried out, these can be deposited when the temperature to which they are exposed is equal to or lower than their crystallization temperature, generating additional costs and large-scale operational problems, as a response to this problem it has been useful to use scrapers or heaters that prevent paraffin agglomeration, however, these conventional techniques do not turn out to be completely profitable.

Therefore, research on recent technologies about the use of pour point depressants (PDD) is gaining importance, since they improve the flow of crude with ease and effectiveness by lowering its pour point, preventing the formation of paraffin deposits. . The proposed alternative considers the degradation of plastic products by the pyrolysis method and its use as a pour point depressant in paraffinic crude oils, for which the Polystyrene was disintegrated at 425 ° C and from pour point and viscosity tests it is evaluated its effectiveness at different concentrations in two crude oil from Campo Colorado, recognized for its latent problem of precipitation and formation of paraffin deposits, finding that toluene and the products obtained from the pyrolysis of polystyrene could be postulated as depressants as long as it is done the analysis corresponding to its application and the conditions of its use are deepened.

*Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Emiliano Ariza León. Codirector: Adán Yovani León Bermúdez

Introducción

Los compuestos derivados de un crudo parafínico representan un alto valor económico, por ende, se busca maximizar su obtención aun cuando su extracción implica una serie de retos operacionales relacionados con el daño a la formación, disminución del diámetro de la tubería, taponamiento y por ende una reducción del flujo lo cual representa directamente un impacto económico.

Estos efectos que se producen debido a la precipitación y formación de depósitos de las parafinas se ven directamente reflejados en las etapas de producción y transporte involucrando al yacimiento, la cara del pozo, el sistema de producción, los sistemas de recolección, líneas de flujo y oleoductos, debido a que el crudo se encuentra expuesto variaciones de su presión y su temperatura, factores que desencadenan la nucleación, el crecimiento y la aglomeración de las parafinas caracterizadas por ser un inertes y muy estables, lo que dificulta su tratamiento.

Como respuesta a esta problemática existen medidas preventivas con el fin de retrasar la cristalización de parafinas, debido a que resulta más viable económicamente generar tratamientos preventivos que tratamientos de eliminación de deposición de parafinas.

En este proyecto se propone el uso de líquidos obtenidos a partir de la conversión de productos plásticos, considerados desechos con alto nivel de contaminación ambiental a nivel mundial, como depresor del punto de fluidez; por ende, es fundamental hacer un estudio adecuado entre la propiedad de punto de fluidez de un crudo, las características, funcionamiento y desafíos al momento de optar por el uso de un depresor de punto de fluidez como metodología preventiva, esto con el fin de que el método de prevención seleccionado permita la mayor recuperación de hidrocarburos al menor costo.

Es por esto que se hace una propuesta basada en la pirólisis del poliestireno, un proceso de reciclaje químico que permite reducir el volumen de residuos contaminantes, convirtiendo estos plásticos en derivados del petróleo por efecto de descomposición a altas temperaturas y bajo la cual experimentalmente se encuentra una afinidad con los hidrocarburos especialmente en la composición de su fracción de aromáticos, reconocidos por su uso como depresores de punto de fluidez y a partir de pruebas de punto de fluidez y viscosidad se encuentran estos productos líquidos como potenciales para actuar como depresores de punto de fluidez.

1 Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar el uso de productos líquidos obtenidos a partir de la conversión del poliestireno como depresores del punto de fluidez en crudos parafínicos.

1.2 Objetivos Específicos

Analizar la propiedad del punto de fluidez y su efecto en la producción y transporte de crudos parafínicos.

Revisar los depresores de punto de fluidez en crudos parafínicos con mayor uso, importancia y efectividad en su implementación.

Realizar pruebas de conversión de poliestireno reciclado a nivel de laboratorio en un microreactor batch.

Evaluar a nivel de laboratorio el uso productos líquidos obtenidos a partir del poliestireno reciclado como depresores del punto de fluidez de crudos parafínicos.

2 Crudos parafínicos

El crudo es una mezcla de hidrocarburos; los crudos parafínicos poseen cadenas de carbonos lineales con longitudes entre C_{18} y los C_{60} , acompañados de ramificaciones de C_1 a C_6 , son de color claro, fluidos y de baja densidad (0,75 a 0,85 g/ml). Se caracterizan porque contienen más del 50% de hidrocarburos saturados y dentro de estos superiores al 40% del tipo alcanos o parafínicos (Ariza, 2011).

Los crudos parafínicos tienen un alto potencial en obtención de derivados por eso se posicionan económicamente como un crudo de alto valor, sin embargo, la formación de depósitos dentro del reservorio es un problema extremadamente difícil de resolver una vez este comienza y en muchas circunstancias, este podría involucrar el cese del flujo natural de ese reservorio (Becker, 1997).

Estos crudos, a pesar que se requiere cuidado durante su producción son valiosos en refinerías para su craqueo catalítico como fuentes de materias primas, donde también pueden presentar riesgo debido a la precipitación y formación de ceras cristalinas en líneas y tanques de almacenamiento.

2.1 Clasificación de las parafinas

Las parafinas tienen un comportamiento diferente dependiendo del número de carbonos que contiene en su estructura y su configuración, a partir de estos parámetros las podemos clasificar en parafinas macrocristalinas y microcristalinas, de esto depende el tamaño de cristales y el impacto de su aparición, de manera que es importante identificar el tipo de parafina a tratar antes de realizar el proceso de producción con el fin de conocer el tipo de daño a la formación se podría desencadenar y mantener su control a lo largo de cadena productiva de los hidrocarburos.

2.1.1 Parafinas macrocristalinas

Las parafinas macrocristalinas se componen principalmente de n-alcanos de bajo peso molecular C_{16} - C_{40} y generalmente cristalizan en forma de agujas o plaquetas aumentando la viscosidad del crudo debido al tamaño de los cristales formados, restringiendo la movilidad el crudo y, por ende, generando el taponamiento de tuberías en el que éste se encuentra.

2.1.2 Parafinas microcristalinas

Las parafinas microcristalinas oscilan entre los C_{30} - C_{60} , también es conocida como cera “amorfa” (Hao, et al., 2019). Cristalizan de forma irregular y tamaño reducido, por lo tanto, no forman grandes depósitos, su cristalización puede llegar a alterar la permeabilidad, pero no el taponamiento de tubería debido a que se mantienen dispersos en el crudo, sin embargo, pueden quedar adheridos en los poros del yacimiento.

2.2 Precipitación y formación de depósitos de las parafinas

La formación de depósitos de parafinas es uno de los principales fenómenos que causan bloqueos o daños a las tuberías y bombas de transporte del crudo, lo que provoca pérdidas de producción. La deposición de parafinas es un problema a nivel mundial en la industria del petróleo y gas. A temperaturas reducidas y también dependiendo de su composición, las parafinas dentro de los fluidos de los pozos se precipitan y depositan en forma sólida. El volumen del depósito se ve agravado por el tiempo de enfriamiento y la relación de solvente (Adebiyi, 2020).

La mayor problemática de la extracción de crudos parafínicos radica en la precipitación y deposición de parafinas que ocurre cuando las condiciones a las que se encuentra el crudo comienzan a cambiar, dichas condiciones pueden ser la temperatura, presión, pérdida de componentes volátiles, el peso molecular de las parafinas, la naturaleza del crudo; siendo la

temperatura el parámetro más influyente en el proceso de deposición de la parafina, lo cual representa un reto en toda la cadena productiva del crudo.

2.3 Factores que afectan la deposición y precipitación de parafinas

La deposición y precipitación de parafinas inicia cuando se dan condiciones que favorecen este proceso, dentro de los factores que afectan la deposición de parafinas encontramos:

2.3.1 Temperatura

Con respecto a la temperatura, es el factor de mayor importancia y disminuye en el crudo a medida que éste se acerca a la superficie. En cualquier parte del trayecto que sigue el crudo, desde dentro del yacimiento o en el sistema de producción hasta la superficie, en donde aparezca el primer cristal (punto de cristalización) se iniciará la precipitación y posterior deposición de parafinas (Ochoa, et al., 2011).

La causa principal de la precipitación y deposición de la cera de parafina es su menor solubilidad como resultado de alteraciones en el estado de equilibrio de la solución debido a la caída de temperatura (Adebisi, 2020).

2.3.2 Presión

Si se disminuye desde la condición de yacimiento hasta el punto de burbuja, ocurre una expansión del fluido, es decir se incrementa la solubilidad, lo que conlleva a una disminución en el punto de cristalización. Por debajo del punto de burbuja, el solvente disminuye por la liberación del gas, creando un ambiente favorable para que las moléculas de soluto se junten y pueda ocurrir la precipitación (Ariza, 2011). No obstante, debido a la expansión que presenta el crudo se ve favorecido el enfriamiento del mismo.

2.3.3 Pérdida de componentes volátiles

Cuando los componentes volátiles del crudo salen de este hacia el medio ambiente incrementa la concentración de las fracciones pesadas dentro del reservorio. Dos efectos críticos resultan: La presión cae y la movilidad de la fracción remanente declina (Becker, 1997).

Debido a que los componentes volátiles disuelven la mayor parte de parafinas presentes en el crudo, con su evaporación existe una reducción del volumen del aceite, resultando una menor cantidad de solvente que el necesario para disolver la misma cantidad de parafina (soluto) (Acevedo Alvarez , 2010).

2.3.4 Peso molecular de las parafinas

Experimentos desarrollados, revelan que si la composición físico-química de la solución tiende a ser más liviana (disminución del peso molecular), disminuye el punto de cristalización (Amaya, et al., 2012). Por otro lado, si su peso molecular es alto, su punto de fusión también lo será, facilitando que las parafinas contenidas en el crudo se cristalicen y depositen.

2.3.5 Naturaleza del crudo

Para estudiar la naturaleza del crudo es indispensable conocer su caracterización química y física. La caracterización química de los crudos tiene como propósito determinar los componentes que potencian la precipitación de parafinas (Walton, 1965).

Por otro lado, su caracterización física involucra a aquellos componentes que se encuentran en suspensión en el crudo como el agua, arenas finas, metales, resinas, que pueden convertirse en centros de nucleación, es decir, promoverán el crecimiento de cristales de parafinas.

2.4 Proceso de cristalización de las parafinas

Una vez el pozo fluye se establece un gradiente de presión entre el yacimiento y la cabeza de pozo. Es entonces cuando se rompe el equilibrio termodinámico y en razón a la disminución de

la presión, la solubilidad de las parafinas disminuye al liberarse gran parte de los livianos. De esta manera se inicia la cristalización de las parafinas presentes. La cristalización es el comienzo del fenómeno de generación de redes cristalinas o “geles” por un simultáneo descenso en la temperatura del crudo (Rodríguez & Castañeda, 2001).

Cuando la temperatura de la solución líquida disminuye hasta el punto de cristalización, la energía de movimiento molecular se incrementa generándose aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación de cadenas adyacentemente alineadas. Las moléculas de parafina continúan adhiriéndose hasta formar cristales ordenados. Estos cristales forman núcleos que alcanzan un tamaño crítico y llegan a ser estables dando inicio a la fase de nucleación como resultado de la sobresaturación de parafinas en el crudo (Majeed, 1990).

El contenido de asfaltenos en el crudo es influyente en la morfología de los cristales de parafinas formados, cuando están presentes en el crudo los cristales de parafinas serán más pequeños debido a la nucleación que provocarán, actuando por naturaleza como un modificador de cristal, por otro lado, cuando un crudo contiene pocos asfaltenos se favorece la formación de redes cristalinas que crecen en forma de placas o agujas.

Igualmente, debido a la presencia de otros materiales en el crudo y la disminución de la temperatura a la que el crudo se encuentra, los núcleos anteriormente formados comienzan su etapa de crecimiento cuando las fuerzas de atracción intermoleculares permiten que las moléculas cercanas a los núcleos se integren a éste y aumenten progresivamente su crecimiento.

Por último, empiezan la etapa de aglomeración, cuando su tamaño es considerable y son estables se forman redes cristalinas debido al entrelazado que existe entre los cristales de parafina, las aglomeraciones inician su proceso de deposición e impiden el flujo del crudo. La deposición

puede ocurrir muy lentamente o no, dependiendo de diferentes factores que afectan su velocidad, como la concentración de parafina disuelta y cristalizada o el gradiente térmico (Fasano, et al., 2004).

2.5 Problemas operacionales

La deposición de ceras parafínicas es un problema difícil de resolver una vez este aparece ya que puede afectar incluso el flujo natural del yacimiento, por tanto, la producción de este tipo de crudos es un trabajo demandante para el ingeniero de producción quien debe maximizar la productividad teniendo en cuenta los trabajos que esto conlleva (Becker, 1997).

Una vez se forme el depósito de parafinas se desencadenan una serie de problemas operacionales tanto en yacimiento como en la cara del pozo, el sistema de producción y el transporte, el taponamiento generado por esta deposición produce altas pérdidas económicamente hablando y más aún cuando existe un gradiente de temperatura radial negativo que permite que la red de cristales esté bien formada y sea indispensable disponer del tiempo de producción para realizar el mantenimiento requerido.

Esta problemática mundial genera pérdidas inmediatas como consecuencia de costos por remediación, bloqueos en tuberías, cierre de pozos, producción reducida, abandono de pozos, falla de equipos y alza en la mano de obra, los problemas asociados con su presencia están en un rango de menor a severo dependiendo de la cantidad y composición (Becker, 1997).

Un método comúnmente usado por el ingeniero de producción consiste en controlar las tasas de producción, sin embargo, es un proceso complicado ya que si la velocidad de flujo es muy baja es probable que la aparición de parafinas cristalizadas se haga efectiva debido al enfriamiento al que se va a estar sometiendo el crudo, por otro lado, si la tasa es muy alta y además si existen

corrientes con potencial de deposición el problema será evidente en poco tiempo y su eliminación es un proceso complejo.

Pese a que la obtención de estos crudos requiere de una planeación meticulosa desde su primer contacto hasta su disposición final, son un lucro representativo y de importancia, por esta misma razón se han estudiado y aplicado diversos métodos que se ajusten a las necesidades de extracción de los crudos parafínicos, optando por métodos preventivos que garanticen no sólo ser efectivos sino también rentables en su uso.

2.5.1 Problemática en yacimiento

La precipitación de parafina en el yacimiento puede ocurrir bajo las condiciones naturales a las que se encuentra el crudo como la presión, temperatura, migración o por otras externas como el enfriamiento por inyección de agua, fracturamiento hidráulico, acidificación y otros procesos de estimulación de recobro (Ariza, 2011).

Un depósito de parafinas en el yacimiento puede ocupar los espacios porosos de la formación cuando la temperatura del crudo en yacimiento está por debajo de la temperatura de cristalización, reduciendo el diámetro de la garganta de poro y la permeabilidad del yacimiento, como consecuencia se genera bloqueo, restricción de flujo, desvío, taponamiento y por ende daño a la formación.

2.5.2 Problemática en cara de pozo

La acumulación de ceras parafínicas en la cara de la formación produce un deterioro gradual en la permeabilidad y afecta directamente la producción de crudo (Candelo Aguilar & Carvajal Cifuentes, 2010).

No obstante, si las perforaciones o zonas cañoneadas no permanecen limpias la cantidad de fluido aportada puede disminuir debido a la obstrucción de los orificios cañoneados, la conexión que existe con la formación y los túneles de disparos debe estar en estado óptimo durante el proceso de producción con el fin de evitar daños a la formación.

2.5.3 Problemática en el sistema de producción

El sistema de producción está compuesto por múltiples equipos en subsuelo y superficie que se encuentran expuestos a daños una vez comienza a la formación de un depósito de parafinas, cuando existen problemas de deposición de parafinas en las líneas de producción es muy probable encontrarlos también en las líneas de superficie u oleoductos (Candelo Aguilar & Carvajal Cifuentes, 2010).

Es importante resaltar que a pesar de que las parafinas son la problemática principal expuesta, existen problemáticas adicionales relacionadas con las superficies discontinuas en los que se contemplan las emulsiones, los asfaltenos y múltiples agregados que se pueden aliar para la formación de cristales, el verdadero reto radica en estudiar cual efecto actuara primero y la secuencia de tratamientos a seguir.

La principal consecuencia de la formación de depósitos de gran espesor a lo largo de las paredes de la tubería es el aumento de la rugosidad de la pared y la reducción del radio efectivo de la tubería (Fasano, et al., 2004).

Es común que esta problemática genere una tensión adicional en las bombas, absorbiendo energía adicional requiriendo de un mantenimiento continuo, pero en caso dado que la potencia empleada por éstas no sea suficiente deben ser reemplazadas.

Los cambios de temperatura en la tubería de producción son evidentes y suficientes para que una red cristalina de parafinas comience su formación reduciendo el radio hidráulico del fluido que se encuentra en la tubería tal cual como ocurre con las facilidades de superficie donde se presentan cambios de temperatura y presión, la problemática depende del sistema bajo la cual ocurre la aparición de parafinas precipitadas involucrando líneas de transporte, oleoductos, sistemas de recolección, separadores e incluso el nivel de fluido en los tanques de almacenamiento.

2.6 Factores involucrados en la precipitación de parafinas

La formación de cera influye esencialmente en las características del petróleo como su punto de fluidez, viscosidad y eventualmente afecta el flujo de los fluidos en yacimiento (Adebiyi, 2020). Dentro de los principales indicadores que se deben tener en cuenta para controlar el proceso de precipitación de parafinas encontramos la temperatura de cristalización, el esfuerzo cedente, la temperatura de gel, la viscosidad, y el punto de fluidez.

2.6.1 Temperatura de cristalización (WAT)

Es la temperatura a la cual, a una presión determinada, precipita el primer cristal de parafina. Es una propiedad termodinámica que depende de la presión, temperatura y composición del crudo. Cuando la prueba se realiza a un crudo muerto a presión atmosférica se denomina punto de nube (Ariza, 2011).

2.6.2 Temperatura de gel

Es una propiedad reológica que indica la temperatura a la cual se inicia la formación de una red cristalina, cuando el fluido está en reposo y se enfría por debajo del punto de fluidez, dentro de los factores que afectan la temperatura de gel encontramos: la estructura del cristal de cera, el tamaño y la cantidad de cristales.

2.6.3 Viscosidad

Se define como una medida de la resistencia interna propia al movimiento de un fluido producto de las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido, por tanto, se relaciona con el tipo y tamaño de los compuestos que lo componen, puede variar de forma inversamente proporcional a la temperatura o proporcionalmente a la presión.

La viscosidad a condiciones de P y T permite conocer el comportamiento del fluido, además muestra la posible tendencia de precipitación por un cambio de pendiente en la curva de viscosidad vs temperatura (Ariza, 2011).

2.6.4 Punto de Fluidez

La formación de cera influye significativamente en las propiedades del petróleo crudo, como el punto de fluidez y la viscosidad y en última instancia afecta las condiciones de flujo de los fluidos (Marwa., et al., 2019).

El punto de fluidez en la industria petrolífera se define como la temperatura más baja a la que aún se observa el movimiento de la muestra, su cálculo se rige bajo la norma ASTM D97-17 y es una propiedad reológica que al igual que la temperatura de gel se ve influenciada por la estructura del cristal de cera, el tamaño y la cantidad de cristales.

El punto de fluidez ha sido un indicativo importante en la cadena productiva del petróleo, asegura que el crudo no pierda movilidad causando pérdidas económicas al requerir mantenimientos o en el peor de los casos perder por completo la producción, en cuanto al transporte, es un índice importante en los cálculos que se deben tener en cuenta en su paso por oleoductos debido a la temperatura ambiente a la que se verán expuestos y las parafinas presentes en el crudo fluyendo lleguen a cristalizar.

2.7 Métodos de control de precipitación de parafinas

Como respuesta a las problemáticas generadas con la producción de crudos parafínicos se han trabajado métodos de inhibición o prevención para la precipitación de parafinas, debido a que una vez se forme una red cristalina su tratamiento o eliminación es complicada generalmente se acude a tratamientos con agua caliente, solventes, modificadores de cristal.

Los enfoques preventivos evitan la precipitación de cera de parafina y, por lo tanto, frustran el tiempo de inactividad, pero incurren en costos de producción adicionales, mientras que los métodos de eliminación terminan en tiempos de inactividad de la producción y aumentan los gastos de producción (Marwa., et al., 2019).

Los modificadores de cristal han sido acogidos ampliamente por la industria debido a la facilidad de su aplicación y su economía.

2.7.1 Método mecánico

El método de inhibición mecánico es ampliamente usado no sólo por su antigüedad sino por su economía, la remoción de la parafina se logra con ayuda de raspadores, cortadores de parafinas, sin embargo, su aplicación requiere del cierre del pozo lo que termina siendo contraproducente en la economía del pozo.

Es recomendable si la dureza y la cantidad del depósito es grande y su remoción sólo es posible mediante el raspado físico (Acevedo Alvarez , 2010).

2.7.2 Método térmico

El objetivo de un tratamiento con calor radica en fundir los cristales de parafina contenidos en el crudo manteniendo la temperatura de la tubería por encima de la temperatura de aparición de la cera (WAT), recurrir a un tratamiento con calor pese a ser efectivo representa un incremento en

el precio de producción del barril de petróleo. Los métodos más comunes utilizados para suministrar el calor adicional son: Calentamiento por un fluido caliente (Aceite/agua/vapor), calentador en fondo de pozo, mediante reacciones exotérmicas (Baruah, 2001). Cabe resaltar que la generación de la energía representa también un impacto ambiental negativo.

2.7.3 Método químico

El tratamiento químico remueve los depósitos de parafina mediante la inyección de químicos ya sea de forma continua o por baches del anular al pozo, cuando se requiere inyectar químico de forma continua al pozo se hace mediante una bomba especial en la cabeza del pozo que se encarga de inyectarlo de manera constante, por otro lado, cuando se requiere hacer una inyección por baches un camión de bombeo inyecta el químico en intervalos de tiempo determinados.

El uso de inhibidores químicos es preferido ya que el inhibidor químico es más económico y proporciona mejores resultados en comparación con el método térmico y mecánico (Jang, et al., 2007).

Dentro de los métodos preventivos químicos existentes para el control de problemas relacionados con los crudos parafínicos encontramos cuatro adiciones químicas que se han aplicado en la industria de manera efectiva: Los modificadores de cristales, surfactantes, dispersantes y solventes.

Estas cuatro adiciones químicas se clasifican además en dos, inhibidores de cera y eliminadores de cera. Los inhibidores de cera, evitan que las moléculas de cera se aglomeren, por lo que reduce la deposición de cera en las superficies de las tuberías dentro de los cuales encontramos a los modificadores de cristal, mientras que los dispersantes, surfactantes y solventes

son responsables de descomponer las moléculas de cera más grandes en partículas mucho más pequeñas, lo que reduce la cantidad de cera depositada. Se ha demostrado que los inhibidores de cera reducen significativamente la tasa de deposición de cera, lo que a su vez aumenta el nivel de producción y reduce el costo de reparación (Ridzuan, et al., 2020).

Los modificadores de cristal son materiales que tienen una estructura química similar a la cera que está precipitando. Los modificadores de cristales de cera típicos son compuestos poliméricos constituidos por una o más cadenas de hidrocarburos (similares a cera) y una porción polar (Anon., 2015).

Los modificadores de cristal actúan como método preventivo ya que no erradican la parafina presente en el crudo, su objetivo es evitar la aglomeración de estas en una superficie debido a que su estructura contiene cadenas colgantes que son capaces de interactuar con la parafina, esta interacción es de vital importancia para el desempeño del modificador y es eficiente cuando la longitud de las cadenas tiene una distribución similar a la de la parafina del crudo.

El inhibidor, que puede ser un polímero, afecta y cambia la estructura de la cera. Este cambio permite que el cristal inhibidor se incorpore al crecimiento del cristal de cera. A veces, la parte estructural del polímero cubre el sitio de la cera, lo que evita un mayor crecimiento de los cristales de cera y promueve la formación de agregados de cera más pequeños (Theyab & Diaz, 2016).

Esta interacción modifica a su vez el punto de nube y el punto de fluidez, debido a que mejora de la reología macroscópica, lo cual puede reducir efectivamente la formación de la estructura de la red (Li, et al., 2017). Por tanto, se evita el uso de métodos convencionales (correctivos) como raspadores o calentadores, sin embargo, es indispensable conocer el tipo de

crudo a tratar para hacer una selección del modificador de cristal pertinente, por lo tanto, su uso es limitado y requieren de un estudio exhaustivo.

Los polímeros y copolímeros son los modificadores de cristal más comunes para reducir la precipitación de parafinas en los pozos de petróleo. Estos productos químicos pueden ser: Polietileno, copolímeros esteres, copolímeros etileno vinil acetato, copolímeros oleofina-ester, copolímeros ester-vinil acetato y resinas alquil fenol (Candelo Aguilar & Carvajal Cifuentes, 2010).

3 Depresores de punto de fluidez

Los depresores de punto de fluidez están ganando más importancia sobre los métodos convencionales debido a la facilidad en el manejo de diferentes tipos de crudos, mejoran el flujo del crudo (Sivakumar, et al., 2018). Esto se logra cambiando el tamaño o la interacción del cristal (Li, et al., 2017).

Muchos estudios han surgido en torno a su aplicación, El-Gamal, 1998, evaluó el efecto de los depresores de punto de fluidez y su concentración respecto a la morfología de los cristales de cera formados. Por su parte, Kok (2014), realizó experimentos reológicos que involucraban mediciones de viscosidad y de puntos de fluidez para tres crudos con aditivos usados como depresores de punto de fluidez encontrando que su uso mejora las propiedades reológicas del crudo.

Pedersen & Rønningsen (2003), reportaron datos que comprenden las temperaturas de aparición de la cera (WAT), punto de fluidez y viscosidad de un crudo parafínico del Mar del Norte para doce modificadores de cristal diferentes relacionando los posibles efectos que existen entre los datos reportados para punto de fluidez y viscosidad.

Por otro lado, Hao, et al. (2019), concluyeron que era imperativo asegurar que el uso de depresores de punto de fluidez era una medida preventiva eficaz considerando que se depende de diversos parámetros para asegurar su funcionamiento, sin embargo, enfatizaron que el mecanismo de co-cristalización es el de mayor importancia con respecto al aumento de la interacción con las parafinas.

Los depresores de punto de fluidez se han caracterizado por su bajo costo y el procedimiento sencillo de su aplicación, se utiliza ampliamente en la industria petrolera para

alterar las propiedades del crudo como la viscosidad, la temperatura de aparición de la cera (WAT) y el punto de fluidez (Ridzuan, et al., 2020).

Cuando se recurre a un depresor de punto de fluidez se busca que este actúe como dispersante de la red tridimensional que ha formado la parafina en una superficie, aumentando el espacio que existe entre los cristales e implícitamente disminuyendo la viscosidad del crudo como resultado de la disolución de la red cristalina de parafina.

Los mejoradores de flujo dependen de factores como la estructura polimérica y las cadenas colgantes. Por lo tanto, al estudiar la compatibilidad de la naturaleza química del depresor de punto de fluidez y el comportamiento reológico del petróleo se obtendrá un mejor conocimiento de la propiedad de flujo (Wu, 2010).

En la industria, se han usado pequeñas dosis de inhibidores poliméricos como depresores de punto de fluidez resultando ser efectivos como medida preventiva ante la deposición de parafinas de forma segura y efectiva. Sin embargo, para Sivakumar, et al., 2018, el exceso de depresor de punto de fluidez puede tener efectos adversos en la optimización del rendimiento de este.

3.1 Características de un depresor de punto de fluidez

Los depresores de punto de fluidez contienen un grupo alquilo de cadena larga soluble en aceite, esta parte no polar interactúa con la parafina mediante nucleación, adsorción o co-cristalización y el resto polar que existe en la superficie altera, modifica e inhibe el cristal, la morfología y formación de cristales de gran tamaño (El-Gamal, et al., 1997).

Por lo general, los depresores de punto de fluidez tienen componentes no polares y polares (Hammer, et al., 2015). Los componentes no polares son compuestos de alquilo lineal de cadena

larga con 14-25 carbonos que co-cristalizan junto con compuestos formadores de cera, mientras que los componentes polares como acrilatos o acetatos limitan el grado de co-cristalización (Sivakumar, et al., 2018).

Cualquier material que actúe como un depresor de punto de fluidez debe ser soluble en aceite y tener la capacidad de co-cristalizar con los cristales de cera en crecimiento de petróleo crudo por debajo de su punto de cristalización (Hemant, et al., 2008).

Generalmente la actividad del depresor aumenta con el aumento de su peso molecular. Por lo tanto, la comprensión de su estructura, grupo funcional, peso molecular, propiedades físicas y composiciones elementales ayudará en la selección deliberada del depresor de punto de fluidez (Sivakumar, et al., 2018).

Un depresor de punto de fluidez solo necesita ser ligeramente polar en lugar de no polar o muy polar. Cuando los grupos polares están presentes en exceso en la molécula, evitan que el polímero co-cristalice con las cadenas de n-parafinas en el petróleo crudo (Richter, et al., 1997).

No existe un depresor de punto de fluidez que actúe de manera universal en el crudo, su uso, efectividad y rendimiento se rige por la compatibilidad que esté presente respecto al crudo, por tanto, debe ser estudiado de manera individual, sin embargo, esto no ha sido impedimento para que una cantidad considerable de aditivos poliméricos se hayan puesto en práctica como depresor de punto de fluidez mostrando un balance positivo en los resultados de su aplicación.

Según Moriceau, et al. (2019), para obtener resultados óptimos de depresión del punto de fluidez, los aditivos de polímero deben contener largas cadenas laterales alifáticas y anillos de benceno que interactúen con parafinas presentes en el crudo y su efectividad está estrechamente relacionada con el contenido de polímero, la composición, la distancia entre las cadenas laterales

colgantes, la masa molar, la dispersión del polímero y su naturaleza, controlar sus parámetros estructurales es un desafío crucial para potenciar el uso de estos nuevos materiales.

3.2 Funcionamiento de un depresor de punto de fluidez

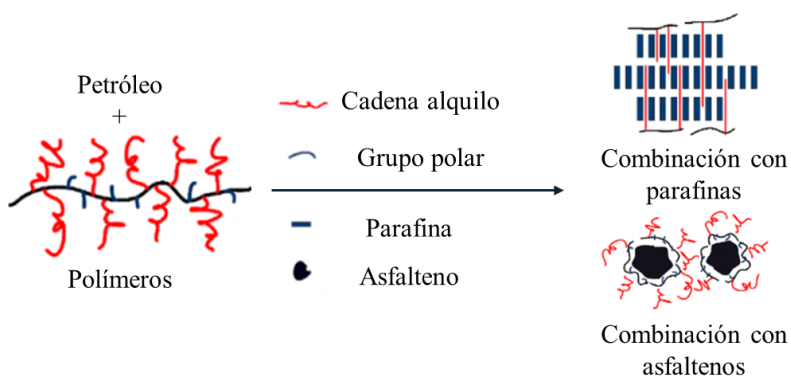
Los depresores de punto de fluidez no erradican la presencia de parafinas presentes en el crudo, su funcionamiento se basa en alterar el crecimiento y la estructura de los cristales que pueden llegar a depositarse e inmovilizar al mismo crudo.

Un depresor de punto de fluidez se emplea como un modificador del cristal de parafina que se encuentra en el crudo, actúa principalmente contra el cristal de los agentes de nucleación, los cuales por su tamaño potencian el crecimiento de una red cristalina, dejándolos en solución y evitando así su deposición.

El depresor de punto de fluidez altera la tendencia del crecimiento y la interfaz de los cristales de parafinas precipitados mediante efectos de co-cristalización, adsorción, nucleación, dispersión de cera mejorada, evitando la formación de la red cristalina y evitando la pérdida de movilidad del crudo.

Figura 1

Funcionamiento del depresor de punto de fluidez



Nota: Adaptado de (Li, et al., 2017).

Tal como se muestra en la Figura 1, el depresor de punto de fluidez se utiliza como un mecanismo de interacción entre los polímeros y las parafinas o asfaltenos, por una parte, las parafinas por el mecanismo de co-cristalización interactúan con la cadena de alquilo no polar inhibiendo su aglomeración y, por otro lado, los grupos polares logran la dispersión de los asfaltenos al rodearlos. (Li, et al., 2017)

3.2.1 Co-cristalización

Para la teoría de la co-cristalización, la parte no polar de las moléculas del depresor de punto de fluidez, que son cadenas similares a las parafinas, co-cristalizan con moléculas de cera a la temperatura de aparición de la cera, mientras que la parte polar dificulta el crecimiento adicional de los cristales de cera (Al-Sabagh, et al., 2016).

La co-cristalización altera las interacciones moleculares y la composición de los cristales de cera (Ashbaugh, et al., 2005). Por tanto, no permite la interacción entre los cristales de cera evita que una estructura cristalina se forme, por tanto, estos cristales no pueden someterse a las etapas normales de agregación, así que aumenta la fluidez, comparado a si no hubiera presencia del depresor (Sivakumar, et al., 2018).

3.2.2 Adsorción

Para la teoría de adsorción, las moléculas de cera primero cristalizan, luego las moléculas del depresor de punto de fluidez se adsorben en la superficie del cristal de cera y cambian las propiedades superficiales por efecto de grupos polares (Al-Sabagh, et al., 2016). El depresor de punto de fluidez controla el crecimiento de los pequeños cristales de cera a los que se adhiere, en efecto, estos pequeños cristales presentes en el crudo no interferirán con su fluidez.

3.2.3 Nucleación

La teoría de nucleación es opuesta a la teoría de adsorción, considera que las moléculas del depresor de punto de fluidez primero cristalizan y se convierten en el núcleo de crecimiento de cera (Al-Sabagh, et al., 2016).

Cuando el crudo se encuentra a temperaturas por encima de la temperatura de aparición de cera el depresor de punto de fluidez se auto ensambla alrededor de una alta cantidad de núcleos pequeños, este proceso también es conocido como polinucleación, esto con el fin de que la abundancia de cristales de parafina se de en pequeños tamaños que no llegan a afectar el flujo del crudo, reduciendo la tasa de formación de los cristales y la sobresaturación o aparición de la red cristalina de parafinas. La formación de un gran número de núcleos de cera de tamaño subcrítico reduce el crecimiento de un gran cristal de cera (Yang, et al., 2015).

3.2.4 Dispersión de cera

Esta teoría radica en que el depresor de punto de fluidez interactúa con la cera soluble en el aceite debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas de parafinas y el resto de alquilos largos (Yang, et al., 2015). Es decir, un depresor de punto de fluidez mantiene dispersa la cera soluble en el crudo de manera que desacelera el crecimiento de los cristales que puedan llegar a interactuar entre sí.

3.3 Tipos de depresores de punto de fluidez

3.3.1 Copolímeros

El rendimiento de los copolímeros depende de sus propiedades físicas y químicas en la solución. Las propiedades físicas de estos polímeros se basan en la distribución de los monómeros, mientras que las propiedades químicas están relacionadas con las interacciones intensivas entre las moléculas, la estructura química y los grupos funcionales (Hemant, et al., 2008).

Los copolímeros utilizados para la modificación del cristal de cera deben interactuar con las parafinas que son responsables de la cristalización, lo que modificaría el crecimiento cristalino (CHU, et al., 1999).

Al-Sabagh, et al. (2013), investigaron el efecto de tres copolímeros sobre el punto de fluidez y las propiedades reológicas del petróleo y los resultados mostraron que todos los aditivos satisfacen la mayoría de requisitos para actuar como depresores de puntos de fluidez; en su estudio la viscosidad dinámica disminuyó, se encontró que los pesos moleculares promedio, el índice de polidispersidad y el contenido de nitrógeno de esos copolímeros afectaban drásticamente la eficiencia de los depresores de fluidez. Al disminuir la concentración de los aditivos se obtuvo un aumento de su actividad y como resultado se logró una gran depresión del punto de fluidez.

Dentro de los copolímeros comerciales usados en la industria encontramos:

- Copolímeros de oleofina
- Etilvinilacetato
- Anhídrico maleico
- Ftalimida
- Metacrilato de metilo
- Poliisobutileno

3.3.2 Tensioactivos aniónicos

En los tensioactivos aniónicos, el grupo hidrófilo ayuda a las moléculas de tensioactivo a interactuar con el aceite (Sivakumar, et al., 2018).

En los tensioactivos aniónicos, el extremo molecular oleófilo se une al aceite y el extremo hidrófilo se une a la molécula de agua en el petróleo, por lo que se utilizan ampliamente para

mejorar el punto de fluidez al reducir los cristales de cera que bloquear la tubería (El-Gamal & Al-Sabbagh, 1995).

El P-Dioctilbencenosulfonato de calcio se posiciona como uno de los mejores depresores de punto de fluidez de tipo aniónico debido a que la disminución de la tensión interfacial que éste presenta frente a los cristales de parafinas mejora la eficiencia en su aplicación. Otros tensioactivos aniónicos han sido utilizados en la industria mostrando ser eficientes como depresores de punto de fluidez, algunos de estos son:

- Alquilbencenosulfonatos
- Hexadecilbencenosulfonato.

3.3.3 Tensioactivos catiónicos

Los tensioactivos catiónicos son agentes tensioactivos cuya actividad superficial depende de su naturaleza y de la longitud de la cadena lateral del carbono. Sin embargo, su efectividad se ve relacionada con el aumento de su concentración en el crudo a tratar lo que resulta siendo más costoso comparado con el uso de tensioactivos aniónicos. Este tipo de tensioactivos se han evaluado como depresores de punto de fluidez, dentro de los cuales encontramos:

- Ácido cloroacético
- Trietanolamina

3.3.4 Tensioactivos no iónicos

Este tipo de tensioactivos no se ionizan en solución acuosa debido a la presencia de grupos hidrofílicos que son de tipo no disociable como el alcohol, fenol, éster o amida. Los no iónicos suelen ser jarabes espesos como líquidos pegajosos; producen menos espuma, y son más eficientes que los aniónicos (Sivakumar, et al., 2018).

Algunos de los tensioactivos no iónicos usados como depresores de punto de fluidez son:

- Tensioactivos de polioxietileno
- Tensioactivos etoxilados.
- Ésteres carboxílicos.

3.3.5 Depresores de punto de fluidez de base biológica

El desarrollo de depresores de punto de fluidez de base biológica ha recibido una gran atención debido a sus ventajas como biodegradabilidad, no toxicidad y costo razonable (Sivakumar, et al., 2018).

Los biosurfactantes poseen regiones hidrofílicas e hidrofóbicas, lo que hace que se agreguen en interfaces entre fluidos con diferentes polaridades, por lo tanto, tienen la capacidad de reducir el punto de fluidez y la viscosidad del crudo apreciablemente dentro de una dosis de 0.1-0.3% en volumen (Sivakumar, et al., 2018).

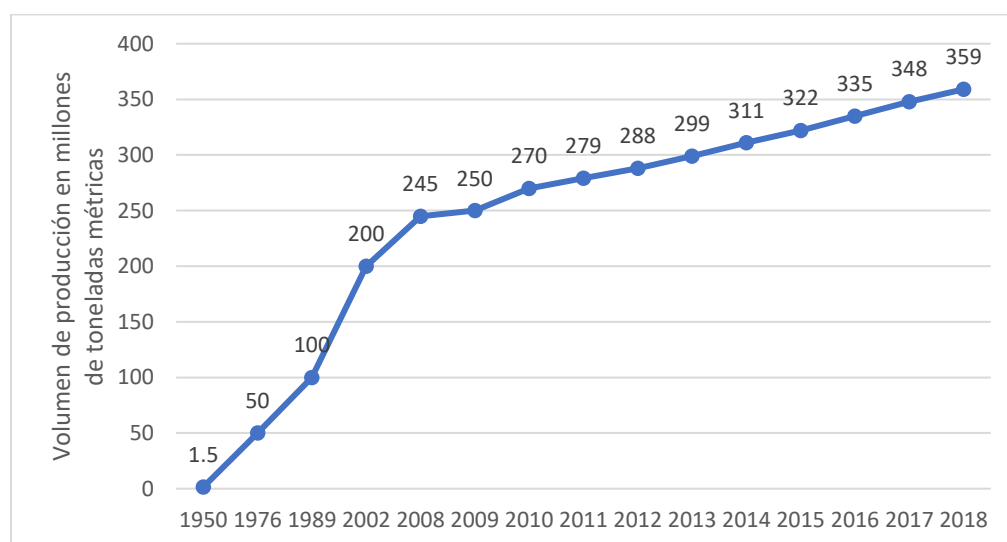
Varios estudios concluyen que el efecto de los biosurfactantes individualmente demostraron una muy buena acción sinérgica con el comportamiento de flujo, la reducción del punto de fluidez pudo atribuirse a la solubilidad total en la fase de hidrocarburo y debido a la interacción que se produjo entre los aditivos de la misma clase.

4 Factibilidad del uso de productos plásticos como depresores de punto de fluidez

El uso de productos plásticos a nivel mundial aumentó con la demanda surgida a partir de la cotidianidad de su uso no solo para el consumo personal sino también a nivel industrial, la producción de plástico ha mantenido un crecimiento constante desde 1950 (Pérez, 2014). Tal como se evidencia en la Figura 2, además, se considera que anualmente la producción de plástico aumenta aproximadamente un 3%.

Figura 2

Producción de plástico a nivel mundial de 1950 a 2018



Nota: Adaptado de (Díaz, 2020)

El aumento de su consumo se ve estrechamente relacionado con la relación costo beneficio que estos ofrecen, por ende, la industria de los plásticos ha venido evolucionando y suplantando el uso de materiales como el papel o el vidrio e incluso incursiona dentro de otras grandes industrias como la automovilística, farmacéutica, electrónica y la petrolera.

Pese a expandirse en la economía global y ser productos económicamente accesibles en el comercio, su efecto es contraproducente ambientalmente hablando, disponer de estos desechos se ha vuelto una problemática alarmante pues su volumen ha pasado a ser considerable y sus métodos de reciclaje en ocasiones tienden a generar altos costos de recuperación, hasta el momento, múltiples investigaciones se han realizado con el fin de optimizar su reutilización.

La reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los cada vez más elevados requerimientos de calidad de los productos. Así el plástico reciclado obtenido en los envases alimentarios y embalajes, con el que se obtiene una grana de buena calidad, no se puede volver a emplear en la fabricación de nuevos envases para alimentos por razones sanitarias y debe usarse en otro tipo de aplicaciones (Arandes, et al., 2004).

Una de las grandes ventajas de la industria de los polímeros es su diversidad y versatilidad (Pérez, 2014). Los plásticos no abarcan una sola rama industrial, sino que por el contrario se posicionan en diversas actividades económicas, lo que lo ha llevado a ser parte de investigaciones en la industria del petróleo.

Sin embargo, los polímeros tienen limitantes, dado que se descomponen a temperaturas superiores a los 200° C, por tanto, su degradación es una problemática latente a nivel mundial, puesto que requiere que las macromoléculas que lo conforman se descompongan al punto que el polímero pierda su estabilidad e inicie el proceso de degradación, es decir, que sus propiedades físicas se vean alteradas como producto de la división de sus enlaces.

Por otro lado, su descomposición ha sido llamativa ya que se han encontrado técnicas que permiten obtener a partir de su proceso de degradación térmica productos que en términos generales podrían clasificarse como hidrocarburos, gas y carbón, un ejemplo claro del interés

generado sobre la recuperación de productos plásticos surge de los procesos de reciclaje químico, puesto que los plásticos tienen un alto potencial para producir una gran cantidad de líquidos usados como materia prima en su fabricación (Sharuddin, et al., 2016).

Los líquidos obtenidos se han posicionado como valiosos y de alto interés para múltiples industrias debido a su calidad, poder calorífico y la amplia gama de productos generados teniendo en cuenta que su fabricación implica directamente al petróleo, de modo que han surgido investigaciones en torno a los plásticos con el objetivo de encontrar los desechos potenciales en la recuperación de líquidos junto con las condiciones óptimas para su recuperación que generen una relación costo beneficio positiva asegurando la calidad del proceso.

La factibilidad de su uso se basa en investigaciones previas, que han evaluado el potencial de diferentes tipos de plásticos al desintegrarlos mediante el proceso de pirólisis, técnica que se profundiza más adelante. Bagri & Williams (2002) evaluaron la pirólisis del polietileno de baja densidad (LDPE) a 500°C, velocidad de calentamiento de 10°C/min por 20 min y observaron un alto rendimiento del líquidos aproximadamente un 95% en peso. Por otra parte, Ahmad, et al., 2014 estudiaron la pirólisis del propileno a temperaturas entre 200° C-400° C, encontrando que la mayor recuperación de líquidos ocurre a 300°C y es del 69,8% en peso.

En la misma línea de investigación Kaminsky, et al. (1996) encontraron que la mezcla de productos plásticos que eran sometidos a pirólisis producían 48,9% en peso de líquidos, del mismo modo. Así mismo, Kima & Kim, 2004 determinaron que en el caso del poliestireno debido a la estabilidad del anillo aromático que lo compone su proceso de pirólisis debe ocurrir a temperaturas cercanas a los 500°C y dentro de los principales productos obtenidos su caracterización abarcaba compuestos aromáticos. Sin embargo, Onwudili, et al. (2009) concluyeron que la más alta

recuperación de líquidos ocurría a una temperatura de reacción de 425° C para obtener el 97% en peso de estos.

Dado que los depresores de punto de fluidez entraron en auge como método preventivo para la producción de crudos parafínicos, debido a su eficiencia, economía y facilidad de aplicación, el uso de productos plásticos se presenta como alternativa y surgen múltiples investigaciones que tratan su uso como depresores de punto de fluidez.

Usar los líquidos obtenidos a partir de la degradación del poliestireno para modificar el punto de fluidez es una tecnología emergente, se ha demostrado que los polímeros actúan como depresores de punto de fluidez cuando su cadena principal y cadenas colgantes, tienen una estructura similar a las cadenas parafínicas presentes en el crudo con el que van a interactuar.

En forma general, los residuos plásticos han desencadenado una problemática con respecto a su alta demanda y poco tiempo de uso, su tratamiento se hace indispensable ambiental, económica y políticamente hablando, debido a que sus técnicas de reciclaje han demostrado ser factibles para reducir su volumen y de forma simultánea recuperar materias primas que se han visto estrechamente relacionadas con la industria petrolífera e incluso han girado en torno a estudios relacionados con los depresores de punto de fluidez, surge la necesidad de incursionar con nuevos productos que resultan ser rentables en su obtención y eficientes en su uso minimizando el consumo de recursos naturales que permiten que la relación costo beneficio garantice su factibilidad de implementarlos en la industria.

4.1 Antecedentes de productos plásticos usados como depresores de punto de fluidez

Como se mencionó anteriormente, luego de que se hiciera atractiva la idea de obtener los productos líquidos de la descomposición de plásticos, sus aplicaciones se fueron diversificando en

las industrias que podrían sacar provecho de esta técnica de reciclaje con el fin de optimizar la disminución del volumen de estos desechos a nivel mundial, asegurando en primera instancia el rendimiento general del proceso y las condiciones óptimas para garantizar la disponibilidad de los productos.

Los aditivos poliméricos conocidos como depresores de punto de fluidez se utilizan generalmente para reducir el punto de fluidez y viscosidad, mejorando el transporte por tuberías y reduciendo el costo adicional por bombeo; cuando el polímero interactúa con la cera modifica su estructura y la formación de estructuras cristalinas se destruye fácilmente cuando el aceite se somete a cizallamiento cambiando el comportamiento reológico del crudo. De esta manera los polímeros sintetizados lograron disminuir el punto de fluidez, la viscosidad dinámica y se obtuvieron valores mínimos de rendimiento (Al-Sabagh, et al., 2013).

En busca de depresores de punto de fluidez, Hemant, et al. (2008), sintetizaron cuatro nuevos polímeros que tienen unidades aromáticas y alifáticas como cadenas colgantes con grupos funcionales polares, cumplieron con los requisitos para actuar como depresor de punto de fluidez demostrando que el flujo del crudo en oleoductos puede mejorarse con la ayuda de los aditivos poliméricos adecuados.

Ghosh & Das (2014), evaluaron la eficiencia de dos polímeros sintetizados como depresores de punto de fluidez usando concentraciones de 0.1% a 3% en peso, como resultado encontraron que dichos polímeros se pueden considerar depresores de punto de fluidez, su eficiencia aumentaba de 0,1 o 0,5 % en peso y más allá de estas concentraciones había una disminución gradual de su rendimiento. A partir de los resultados, se logró establecer que la eficiencia de depresión del punto de fluidez de los polímeros disminuye gradualmente con su concentración aditiva.

El agente reductor de arrastre (DRA), un polímero no polar de alto peso molecular fue estudiado por Cao, et al. (2017), para evaluar sus efectos como depresor de punto de fluidez y se encontró que en pequeñas cantidades no presenta un efecto depresivo en el tratamiento de crudos parafínicos, sin embargo, cuando la tasa de deposición disminuye su efecto no es significativo y se descarta su uso como depresores de punto de fluidez.

Por su parte, Elganidi, et al. (2019) reconocen a los polímeros como depresores de punto de fluidez, así que sintetizaron nuevos termopolímeros a partir de diferentes monómeros, no sólo encontraron un alto rendimiento, sino que consideraron que la aplicación de aditivos poliméricos resulta ser un método valioso y económico para inhibir la precipitación de parafinas.

Otra revisión importante sobre el avance del uso de compuestos poliméricos usados como depresores de punto de fluidez la realizó Wei (2015), con el fin de proporcionar una visión general y actualizada sobre el tema, concluyendo que el rendimiento de estos modificadores depende de la capacidad del polímero para co-cristalizar con la parafina y la composición de la cera, además, bajo su revisión histórica muestra que se han investigado experimentalmente numerosos modificadores de cristal de parafinas poliméricos, sin embargo, se hace indispensable el uso de los modelos teóricos correlacionar la estructura molecular de los polímeros para predecir su eficiencia como inhibidores.

Según Ghosh & Das (2014), se han publicado estudios sobre mejoradores de flujo de diferentes estructuras poliméricas en revisiones de patentes tales como ésteres de ácidos grasos de cadena alquilo larga El-Gamal, et al. (1991), poliacrilatos El-Gamal, et al. (1993), polimetacrilatos Machado & Lucas (2002), copolímeros de olefina El-Gamal & Al-Sabbagh (1996), lo que implica que una amplia variedad de polímeros se ha estudiado como depresores de punto de fluidez.

Luego de tener en cuenta que se han realizado estudios generales con respecto al comportamiento depresivo de los polímeros, han surgido diversas investigaciones que involucran varios factores que pueden influir en el éxito de los polímeros como depresores de punto de fluidez.

Yang, et al. (2015) revisaron el carácter estructural, funcionalidad y los mecanismos de los aditivos poliméricos dirigidos a los crudos parafínicos, resumiendo su interacción, clasificación, y demás parámetros que se deben tener en cuenta, concluyendo que los inhibidores poliméricos interactúan de manera óptima con la cera soluble cuando la temperatura es ligeramente superior a la temperatura de aparición de la cera debido a los efectos favorables de las fuerzas Van der Waals entre las cadenas parafínicas y los alquilos.

Siendo así, Anisuzzaman, et al. (2020), estudiaron la diferencia del efecto de los inhibidores a partir de diferentes solventes aromáticos y no aromáticos con respecto a la solubilidad de parafinas en función del porcentaje de reducción de la viscosidad encontrando que el tolueno, que es un disolvente aromático que actúa mejor que el butanol (disolvente no aromático), pese a que ambos presentaron un efecto depresivo, el nivel de certeza para usar los solventes no aromáticos es muy bajo.

Por otro parte, Coussirat, et al. (2019), analizaron el efecto de polímeros con una composición similar pero un peso molecular diferente o un peso molecular similar, pero con una composición diferente concluyendo que a un menor peso molecular más eficiencia muestra como depresor de punto de fluidez mientras a mayor peso molecular se empeoró el efecto depresivo.

Otro de los efectos estudiados fue analizado por El-Gamal, et al. (1994), revelando que el aumento del índice de polidispersidad, es decir la distribución ampliada del peso molecular, mejora

la capacidad de inhibición de parafinas, lo que indica que los polímeros con el índice de polidispersidad más alto logran la mejor depresión del punto de fluidez.

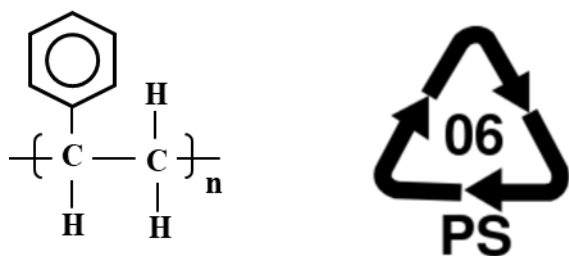
De modo que, es evidente la diversidad de estudios que han surgido a partir del uso de polímeros como depresores de punto de fluidez. Varios polímeros han sido sintetizados bajo los efectos que se esperan y como resultado interactúan de manera exitosa con los crudos paraafínicos, por otro lado, el valor agregado de uso son las bajas concentraciones a las cuales se ha encontrado que tienen un efecto depresivo lo que de manera implícita asegura que la disponibilidad y la relación costo beneficio será de utilidad para la industria, permitiendo inferir además que es un área que requiere ser estudiada y de la cual aún se requiere mayor interés e investigación.

4.2 Definición y características de poliestireno (poliestireno)

El estireno, junto con el etileno, propileno y cloruro de vinilo, es uno de los “cuatro grandes” elementos de inicio de la industria de los plásticos, puesto que reacciona con facilidad para formar polímeros y copolímeros (Barron, 1949).

El poliestireno es un tipo de polímero aromático y termoplástico, es decir, que el calor no modifica sus propiedades físicas y químicas por esto son reciclados y reutilizados fácilmente. Se obtiene como producto de la polimerización del estireno monómero, un producto petroquímico líquido. El poliestireno puede ser rígido o expandido. El poliestireno puede ser de color natural transparente, está formado por cadenas largas de $-(CH_2-CH-C_6H_5)_n-$ y su símbolo de reciclaje es No.6 (Plasti Combustibles, 2014).

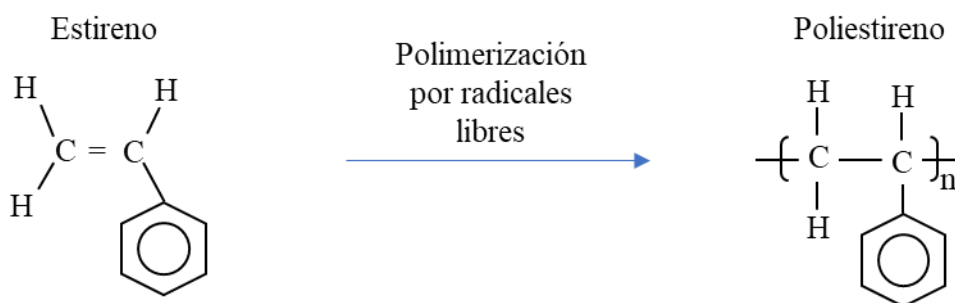
Tal como se muestra en la Figura 3, su estructura es una serie repetitiva en base al estireno monómero, por otro lado, las flechas en forma de triángulo indican que el producto plástico puede ser reciclado y el número junto a la letra es el indicativo correspondiente al poliestireno.

Figura 3*Estructura y símbolo de reciclaje del poliestireno*

Nota: Tomado de (Tecnología de los plásticos , 2011)

El poliestireno proviene del petróleo, se obtiene de una sustancia llamada estireno (monómero) la cual se polimeriza con agua y un agente expansor para obtener el poliestireno expandible o expandido (Epoliestireno), una materia prima en la industria de la transformación de los artículos para el sector de la construcción, embalaje y envase, entre otras aplicaciones diversas (Ramos & Ruiz, 1988), no sólo es catalogado como uno de los plásticos más simples sino también como un residuo de alto valor.

El proceso de polimerización del estireno plasmado en la Figura 4, se realiza en presencia de un iniciador que aumenta la velocidad de reacción y disminuye el tiempo de residencia de esta, por lo general, los peróxidos se han usado como iniciadores eficientes para el proceso, el cual inicia cuando se genera un radical libre del iniciador que polimerizará con una molécula del monómero y a partir de esta interacción inicia la etapa de propagación para la cual se comienzan a generar las cadenas del polímero.

Figura 4*Proceso de polimerización del poliestireno*

Nota: Adaptado de (Villarreal, 2005), (Tecnología de los plásticos , 2011)

El poliestireno es ampliamente usado en la industria no sólo por su economía sino por diversos factores como su resistencia al calor, bajo peso molecular que facilita su manipulación, buena resistencia, durabilidad, además se considera que es uno de los materiales plásticos más estables ante los procesos de degradación, debido al anillo de benceno que hay en su molécula (Weir, 1982).

Teniendo en cuenta el objetivo de esta investigación, Al-Sabagh, et al., 2016, estudiaron el efecto de depresores poliméricos en los crudos parafínicos a partir de pruebas de punto de fluidez y viscosidad concluyendo que la reducción de estas dos propiedades se debe a que el anillo aromático mejora la solubilidad del polímero con los asfaltenos y resinas que a su vez aumentan las interacciones entre aditivos y las parafinas contenidas en el crudo reduciendo así, la probabilidad de aglomeración de cristales de parafina.

4.2.1 Usos del poliestireno

Generalmente el poliestireno se ha encontrado en auge como consecuencia del aumento de la población mundial y la calidad de vida, es usado actualmente en diversas industrias como la

construcción, automotriz, la medicina, empaque y embalaje, tecnología, fabricación de contenedores de alimentos, juguetes, electrodomésticos, sistemas de aislamiento térmicos, dotaciones farmacéuticas, envasados, partes de automóviles, muebles, E.T.C.

Los productos transformados de poliestireno con destino a aplicaciones de contenedor de alimentos, de cosméticos y electrodomésticos, se caracterizan por tener un ciclo de vida muy corto, de forma que parte de este material acaba rápidamente como un residuo. Puede ser que se recicle, pero de forma mayoritaria tiende a ser incinerado (Centro Español del Pástico, 2001).

4.2.2 Impacto ambiental del poliestireno

El Poliestireno expandido es un polímero muy utilizado en el sector del embalaje, la importancia de su recuperación se debe principalmente a que tiene un ciclo de vida corto y ocupa mucho volumen (Samper, et al., 2008). Sin embargo, recolectar el poliestireno no es económicamente viable debido a su baja densidad, por ende, no es un tipo de desecho que sea separado y aprovechado. Por lo general, estos desechos no son biodegradables, por lo que se van acumulando por cientos de años sin un tratamiento previo en rellenos sanitarios o cuerpos de agua.

La preocupación ambiental por el poliestireno gira en torno a cuatro elementos fundamentales: la degradación lenta, la ausencia de un sustituto y la producción de residuos; su fuente de generación es el petróleo, materia prima no renovable y algunos de los insumos químicos utilizados para producirlos son nocivos para el ambiente, no obstante, durante toda la cadena de producción de este polímero se ven involucradas emisiones al medio ambiente, dentro de las cuales encontramos generación de dióxido de carbono (CO_2), responsable también del efecto invernadero.

En el caso del poliestireno (Conocido en Colombia como Icopor), adicionalmente a los daños ocasionados al ambiente, se cuestiona su uso en elementos que entran en contacto con

productos de consumo humano, al estar hecho de Benceno, un conocido cancerígeno; y de Estireno un neurotóxico y posiblemente cancerígeno (Maldonado, 2010).

4.3 Conversión del poliestireno

En la actualidad la valorización de los plásticos post-consumo se ha convertido en una herramienta estratégica, que tiene como finalidad preservar la materia prima y reducir los impactos ambientales generados en todo su ciclo de vida. Adicionalmente tiene como propósito reducir de manera significativa la cantidad de residuos plásticos que van a sitios de disposición final (Cardona, 2017).

Dentro de las tecnologías desarrolladas para solucionar la problemática de desechos de plásticos se ha recurrido a cuatro tratamientos de reciclaje, que buscan reducir el volumen de estos desechos a nivel mundial.

El tratamiento primario tiene como finalidad la obtención de productos similares al original a partir de una transformación mecánica, el tratamiento secundario mediante la fusión de los desechos plásticos genera productos nuevos diferentes al original y hasta el momento es una de las técnicas con mayor aplicación, el terciario busca mediante métodos químicos o térmicos obtener materias primas es decir transformar el mismo plástico en hidrocarburos. Por último, el tratamiento cuaternario se efectúa con el fin de aprovechar la energía que genere la incineración de estos.

Dentro de los métodos de reciclaje de plásticos existentes, la pirólisis ha sido catalogada como un método de reciclaje terciario, en el cual, se busca la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos (Kaminsky

& Rossler, 1992). La pirólisis es hasta entonces, el único método considerado que puede utilizar por completo los desechos del poliestireno.

Este proceso puede ser térmico o catalítico y es una alternativa prometedora que permite la conversión de polímeros en hidrocarburos líquidos y gaseosos, además de ser un proceso con un costo relativamente bajo del que se puede obtener una amplia gama de productos. La pirólisis térmica implica la descomposición de materiales poliméricos por medio de la temperatura cuando se aplica en condiciones atmosféricas inertes. Este proceso se suele realizar a temperaturas entre 350 y 900°C, por otro lado, la pirolisis catalizada promueve estas reacciones de descomposición a temperaturas más bajas y tiempos más cortos, debido a la presencia de catalizadores que ayudan en el proceso (Almeida & Marques, 2016).

La descomposición termoquímica que se realiza en un proceso de pirólisis ocurre cuando los elementos a degradar son expuestos a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, se obtienen gases y líquidos de bajo peso molecular que fueron usados como materia prima, esto como resultado de la descomposición de los compuestos orgánicos. Por otro lado, los inorgánicos prácticamente libres e inalterados se separan y recuperan para ser reutilizados, comúnmente se obtienen tres componentes, una corriente de gas, una fase líquida y un coque también conocido como residuo.

Algunas de las variables que se deben tener presentes en un proceso de pirólisis son temperaturas y tiempos de reacción, presiones en presencia o ausencia de catalizadores y gases reactivos.

Para Sharuddin, et al. (2016), el tipo de reactor tiene un efecto importante en la mezcla de plásticos y catalizadores, tiempo de residencia, transferencia de calor y eficiencia de la reacción ,

por ende, existen diversos tipos de reactores como lo son el reactor discontinuo que trabaja bajo un sistema cerrado que no permite la entrada o salida de reactivos y productos, el semicontinuo permite la adición de reactivo y eliminación de producto al mismo tiempo, el reactor de lecho fluidizado proporciona una mayor superficie para que ocurra la reacción y el reactor de lecho cónico proporciona la capacidad de manejar una gran distribución de tamaño de partículas y diferencias de densidades de las partículas. Sin embargo, consideran que los reactores discontinuos o semicontinuos son los mejores reactores para ser utilizados en pirólisis térmica para obtener un alto rendimiento de líquido ya que los parámetros se pueden controlar fácilmente.

El reactor batch es un tipo de reactor discontinuo que trabaja en estado no estacionario, es decir, las concentraciones no cambian con el tiempo y al trabajar en un sistema cerrado su balance de masa será constante. En general, el material plástico se coloca en el reactor en ausencia de oxígeno y se calienta hasta la temperatura requerida para que los enlaces del compuesto se rompan y generen materiales líquidos, estos líquidos se convierten en gas por efecto del calor y pasan a ser enfriados y como producto de la disminución de la temperatura se obtienen los componentes principales.

4.4 Productos líquidos de pirólisis del poliestireno

El estudio de los productos obtenidos de la pirólisis del poliestireno en relación con la temperatura fueron investigados por Onwudili, et al. (2009). Los productos oleosos obtenidos de la degradación térmica del poliestireno se disolvieron en diclorometano y se analizaron para determinar su composición química. La tabla 1 muestra la lista de los principales compuestos identificados en los aceites obtenidos en relación a la temperatura.

Tabla 1

Compuestos obtenidos de la pirólisis del poliestireno respecto a la temperatura de reacción(%W/W)

Compuesto	Temperatura / Presión de funcionamiento		
	400°C; 1,14 MPa	425°C; 1,26MPa	450°C; 1,47MPa
Benceno	0.38	0.73	1.27
Tolueno	21.7	23.1	27
Etilbenceno	32.6	39.3	39
Estireno	1.09	0.8	0.39
Cumeno	10.2	9.1	9.36
Propilbenzeno	0.6	0.77	0.9
Metilestireno	1.37	0.39	0.33
Difenilmetano	0.91	0.83	1
1,2-Difeniletano	1.44	1.16	0.6
Fenilnaftaleno	0.98	1.02	1.01
1,2-Difenilbenceno	1.27	1.26	1.87
Trifenilbenceno	6.3	5.13	3.83

Nota: Adaptado de (Onwudili, et al., 2009)

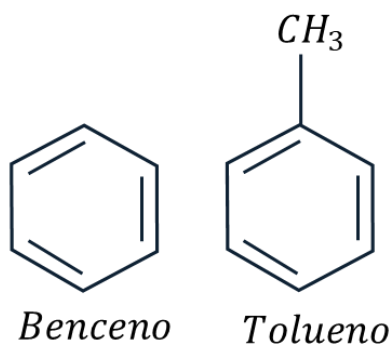
La presencia de aromáticos predomina la composición de los productos líquidos obtenidos, tales como el benceno, trifenilbenceno, tolueno y etilbenceno. Sin embargo, fue el trifenilbenceno el único compuesto de los anteriormente mencionados que con el aumento de temperatura de reacción disminuyó su porcentaje en peso; por el contrario, el benceno, tolueno y etilbenceno aumentaron su porcentaje en peso como respuesta al aumento de temperatura de reacción. Concluyeron que la temperatura óptima de reacción es de 425°C para tener un rendimiento de líquidos del 97% en peso.

Los datos obtenidos se asemejan a los obtenidos por Demirbas, 2004, quien evaluó la pirólisis del poliestireno en un reactor discontinuo a temperaturas superiores a 500°C encontrando que el rendimiento de los líquidos disminuía al 89,5% en peso. Por tanto no se recomienda que el proceso se lleve a cabo a temperaturas superiores a los 500°C para optimizar la producción de los líquidos.

Dos componentes obtenidos de la pirólisis del poliestireno, que son muy conocidos en la industria y asequibles para uso en laboratorio, por lo cual se utilizarán como depresores de punto de fluidez en la presente investigación son los hidrocarburos aromáticos benceno y el metíl benceno comúnmente llamado tolueno (Figura 5).

Figura 5

Estructura del Benceno y Tolueno



Nota: Adaptado de (Unterfvirtual, 2012)

5 Diseño experimental

5.1 Obtención de productos líquidos del poliestireno mediante pirólisis

1. El icopor o poliestireno de baja densidad es diluido en diclorometano con el fin de que se separe el polímero del gas, con relación 1:3 en peso, en un sistema de reflujo a 60° con agitación constante durante 4 horas de proceso.
2. El solvente se recupera mediante rotovaporación, con el propósito de obtener el poliestireno sólido, el cual fue sometido a proceso de secado natural durante un periodo de 72 horas..
3. La muestra sólida se lleva a etapa de molienda y tamizado hasta obtener partículas con diámetros de malla entre 40 y 80 mesh.
4. La prueba de reactividad se realizó a escala en un reactor batch construido en acero inoxidable 316 SS de 170 cm³
5. Se utilizaron 15.34 gramos de pellets de poliestireno en condiciones de pirolisis a 425 °C durante una hora de reacción
6. El reactor es presurizado a 5.5 Mpa con nitrógeno a temperatura ambiente.
7. Después del tiempo de reacción el microreactor es enfriado en un baño de agua con hielo
8. El reactor se despresurizó lentamente y los productos líquidos serán separados mediante filtración usando papel de filtro Watman 42.
9. Posteriormente, el papel de filtro se sometió al proceso de secado en un horno a 70 °C durante 24 horas con el propósito de determinar el contenido de residuos sólidos.
10. Finalmente, el rendimiento de los productos líquidos, gas y solidos obtenidos en la prueba de pirolisis se realizó por gravimetría.

Esta prueba se realizó en el reactor Batch del laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC ubicado en la sede de UIS-Guatiguará

5.2 Determinación de puntos de fluidez usando líquidos a partir del poliestireno como depresores

1. La metodología se aplicó a 2 crudos parafínicos del Campo Colorado reconocido por su problemática de precipitación y formación de depósitos de parafinas, la cual se ha tratado bajo el método térmico por inyección de aceite caliente y por el método químico con inyección de baches de químicos, pese a mantener un control sobre la deposición de parafinas, la productividad del campo es baja debido a que los mecanismos de control se han aplicado de manera temporal con el fin de prevenir el taponamiento.

Los crudos usados en las pruebas de laboratorio fueron Col-45 y Col-75.

El crudo Col-45 conocido por su latente problemática de deposición de parafinas, se clasifica como un crudo liviano, no se tienen datos del análisis SARA, sin embargo, su arena productora es la arena C del campo Colorado, la misma del pozo Colorado-11, por tanto, se toman esas fracciones como referencia y su caracterización se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Caracterización del crudo Col-45

COL-45	
° API	41.50
Punto de cristalización, °C	23
Viscosidad @30 °C, cp	4
Bs&W, % peso	0
Salinidad, ppm	150
Saturados, % peso	74.17
Aromáticos, % peso	20.63

Resinas, %peso	4.62
Asfaltenos, % peso	0.58

Nota: Adaptado de (Vaelasco & Román, 2008), (Vaelasco & Román, 2008)

El pozo Col-75 históricamente ha presentado problemas de precipitación de parafinas, evidenciado en los periódicos trabajos de remoción de parafina (Barrera & Rovira, 2014), se caracteriza por producir un crudo liviano según su gravedad API y su caracterización se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Caracterización del crudo Col-75

COL-75	
° API	39.7
Punto de cristalización, °C	25.4
Viscosidad @30 °C, cp	4
Bs&W, % peso	0.50
Salinidad, ppm	150
Saturados, % peso	61.27
Aromáticos, % peso	26.12
Resinas, %peso	12.32
Asfaltenos, % peso	0.29

Nota: Adaptado de (Barrera & Rovira, 2014), (Poveda, 2009)

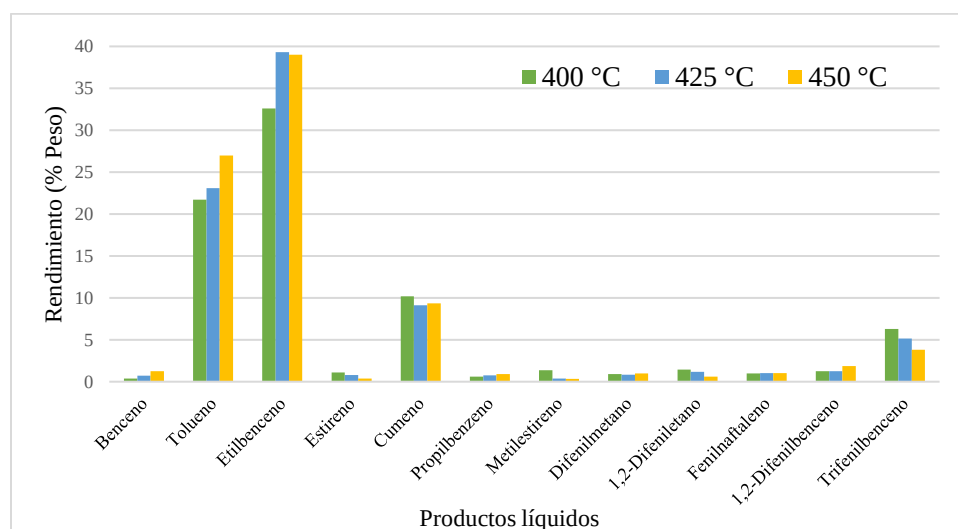
- Basados en la literatura se encuentra la composición de productos líquidos a partir de la pirólisis del poliestireno en relación con la temperatura; (Ver tabla 1), los principales compuestos incluyen etilbenceno, tolueno, cumeno, trifenilbenceno, benceno y estireno. De acuerdo a la pérdida del porcentaje en peso de líquidos obtenidos a diferentes

temperaturas de reacción se establece que las temperaturas óptimas de reacción son 400 °C, 425 °C y 500°C, para las cuales se obtiene un alto rendimiento de productos líquidos.

3. Dado que existen componentes que predominan en el líquido obtenido, también existen compuestos con concentraciones poco significativas a las temperaturas de reacción dadas (Figura 6).

Figura 6

Productos líquidos obtenidos de la pirólisis del poliestireno vs Rendimiento



4. De acuerdo a la disponibilidad y porcentaje en peso de los compuestos obtenidos en la pirólisis del poliestireno, en el presente proyecto se busca evaluar el efecto de 4 solventes que podrían ser potenciales como depresor de punto de fluidez.

Los compuestos producto de la pirólisis del poliestireno utilizados por disponibilidad para evaluar su efecto de manera individual fueron: Benceno y tolueno, dos hidrocarburos aromáticos que, según estudios realizados, como en el caso de Anisuzzaman, et al., 2020, muestran que los compuestos aromáticos actúan mejor como inhibidores que los compuestos no aromáticos para la deposición de cera y asfaltenos en el petróleo crudo

al aumentar su solubilidad en este, dentro de los solventes destacados que se pueden usar para tratar crudos parafínicos encontramos el tolueno, benceno y xileno (Adebiyi, 2020).

Luego de evaluar su funcionamiento de manera individual y con base a sus resultados se preparó una mezcla entre el tolueno y el benceno para probar su efectividad como depresor de punto de fluidez variando su concentración o relación de los compuestos.

Por otro lado, de la conversión del poliestireno en el reactor Batch a una temperatura de 425° C, se evaluó el efecto como depresor de punto de fluidez de los productos líquidos obtenidos.

5. Para el análisis de punto de fluidez se utilizaron 6 concentraciones solvente/crudo las cuales varían de 0-2,5% en volumen incluyendo la prueba del crudo muerto, las concentraciones son bajas teniendo en cuenta que el efecto depresivo de los depresores de punto de fluidez es inversamente proporcional a su concentración tal como lo demostró Ghosh & Das, 2014. Para el Benceno, tolueno, los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno y la mezcla tolueno/benceno, las pruebas de punto de fluidez se realizaron bajo la norma ASTM D97-17.

Las pruebas de punto de fluidez se realizaron con una muestra representativa de 40 ml, partiendo de las pruebas en blanco (crudos), posteriormente se evaluó cada solvente aumentando 0.5% en volumen la relación solvente/crudo hasta llegar a una relación 2,5%/97,5%.

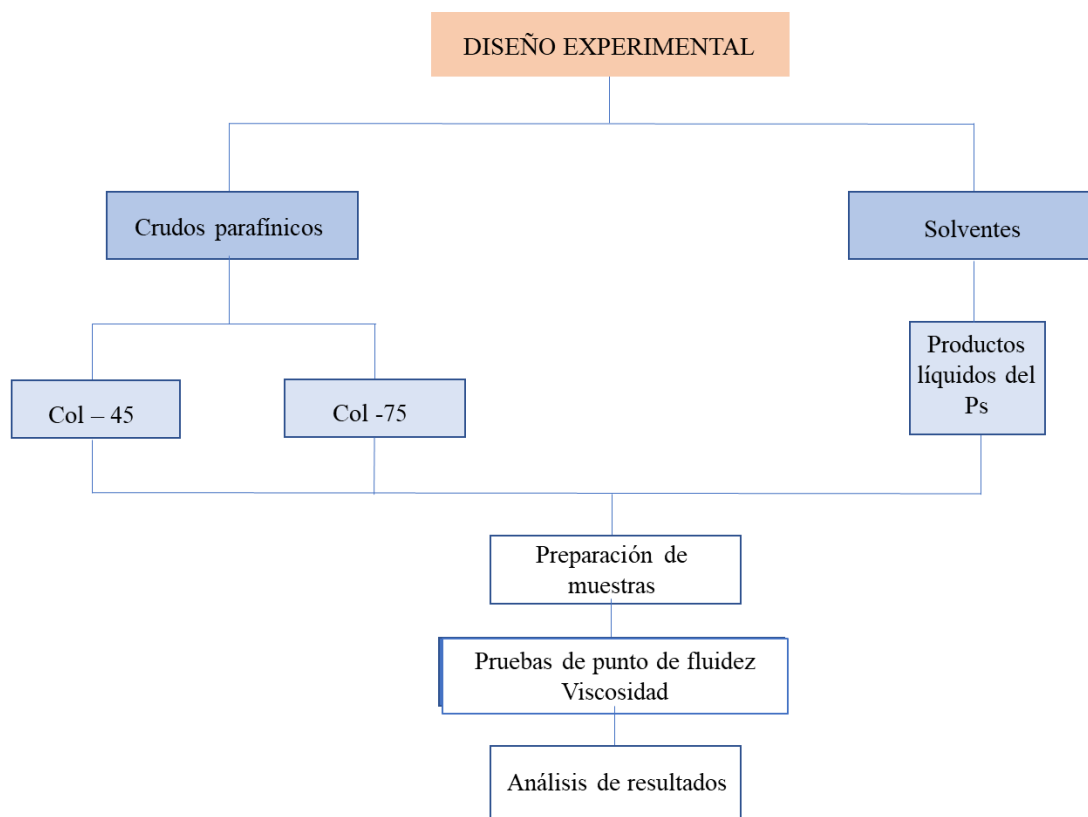
6. El precalentamiento de la muestra se realizó en un baño de temperatura mantenido a 100 ° F por un tiempo de 3 min, la muestra fue reposada 30 segundos en un baño de agua a temperatura ambiente, posteriormente se evaluó el punto de fluidez en el sistema de

enfriamiento, partiendo de 30 °C se hicieron mediciones cada 3°C, evaluando la movilidad del crudo, hasta encontrar su punto de fluidez.

En la Figura 7 se resume el diseño experimental planteado para las pruebas de punto de fluidez de los solventes escogidos como depresores de punto de fluidez con respecto a dos crudos del Campo Colorado reconocido por su latente problemática de deposición de parafinas.

Figura 7

Resumen metodología experimental punto de fluidez y viscosidad



5.3 Determinación de la viscosidad del crudo en presencia de los depresores

Se realizaron pruebas de viscosidad en el viscosímetro Saybolt Universal a las pruebas que muestren un resultado representativo en la disminución del punto de fluidez a diferentes

temperaturas, basados en que la inclusión de un depresor de punto de fluidez reduce la viscosidad del petróleo crudo a través de la disolución del cristal de cera (Ridzuan, et al., 2020). Puesto que un crudo parafínico suele presentar un aumento de su viscosidad como respuesta al aumento de cristales presentes cuando la temperatura cae por debajo de su temperatura de cristalización.

La viscosidad Saybolt se rige bajo la norma ASTM D88-19 y se basa en el principio de flujo por gravedad de un volumen determinado de líquido que pasa a través de un orificio calibrado. La viscosidad puede ser Saybolt Universal o Saybolot Furol.

Para efectos de la prueba se evaluó la viscosidad Saybolt Universal, consiste en contabilizar el tiempo de flujo (t) para que 60 ml de muestra pasen a través de un orificio universal calibrado a unas condiciones específicas. Con el tiempo registrado se puede realizar la conversión de viscosidad Saybolt Universal a viscosidad cinemática bajo las ecuaciones descritas en la Tabla 4.

Tabla 4

Conversión de viscosidad Saybolt a viscosidad cinemática

Viscosidad Saybolt	Intervalo t (seg)	Viscosidad Cinemática (cSt)
SSU	$32 < t < 100$	$0.00226 t^{-1.95} / t$
	$t > 40$	$0.00220 t - 1.35 / t$
SSF	$25 < t < 40$	$0.0224 t - 1.84 / t$
	$t > 40$	$0.0216 t - 0.6 / t$

Nota: Adaptado de (ASTM, 2017)

La metodología de las pruebas de viscosidad se describe a continuación:

1. Luego de obtener los resultados de punto de fluidez para los dos crudos con los diferentes solventes, se realizó un análisis de viscosidad de las concentraciones que presentaron un efecto depresivo en los crudos evaluados.
2. La prueba se realizó en el viscosímetro Saybolt del laboratorio de fluidos de la Universidad Industrial de Santander, se evaluó la viscosidad Saybolt Universal a tres temperaturas: Temperatura ambiente, 30° C y 50° C. El crudo Col-75 se evaluó en el orificio #2 y el crudo Col-45 se evaluará en el orificio #3 del viscosímetro Saybolt.
3. Luego de preparar los crudos con las concentraciones correspondientes, se hizo un precalentamiento en la plancha para que este tome la temperatura deseada para correr la prueba.
4. Ajustar la temperatura del viscosímetro a la deseada para correr la prueba.
5. Usar un embudo con una malla de 100 mesh para verter el crudo al viscosímetro.
6. Colocar la copa receptora debajo del orificio a usar.
7. Retirar el tapón y accionar de manera manual el cronómetro al mismo tiempo.
8. Registrar el tiempo que tarda en pasar la muestra a través del orificio.
9. Con los datos del tiempo registrados y teniendo en cuenta que la prueba se hizo para medir la viscosidad Saybolt Universal se hace la corrección de estos de acuerdo al factor de corrección de los orificios universales utilizados, los factores de corrección correspondientes se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5*Factor de corrección Orificio Saybolt Universal*

Factor de corrección	1.03640
Orificio # 2	
Factor de corrección	0.9988
Orificio # 3	

10. Con ayuda de la Tabla 4 convertir la viscosidad Saybolt a viscosidad cinemática de acuerdo al tipo de viscosidad medida y los rangos de tiempo predispuestos allí.

Las pruebas de punto de fluidez y viscosidad se realizaron en el Laboratorio de Fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander.

6 Análisis de resultados

6.1 Obtención de los productos líquidos a partir del poliestireno

La obtención de los productos líquidos a partir del poliestireno se realizó con base en la metodología y los resultados obtenidos por Onwudili, et al. (2009), para lo cual se hizo la degradación térmica del poliestireno disuelto en diclorometano y se analizó la composición de los productos hidrocarburos de la pirólisis del poliestireno a una temperatura de reacción de 425°C durante 60 minutos. Se seleccionó esta temperatura, porque es a la cual se obtuvo el mayor rendimiento de productos líquidos. Se espera que la composición representativa de estos productos sea similar a la encontrada en la investigación de Onwudili, et al. (2009), (Tabla 6).

Tabla 6

Compuestos obtenidos de la pirólisis del poliestireno a 425 °C

Compuesto	Temperatura / Presión de Funcionamiento
	425°C; 1,26MPa
Benceno	0.73
Tolueno	23.1
Etilbenceno	39.3
Estireno	0.8
Cumeno	9.1
Propilbenzeno	0.77
Metilestireno	0.39
Difenilmetano	0.83
1,2-Difeniletano	1.16
Fenilnaftaleno	1.02

1,2-Difenilbenceno	1.26
Trifenilbenceno	5.13

Nota: Adaptado de (Onwudili, et al., 2009)

La composición del etilbenceno predomina en los líquidos obtenidos, los compuestos con mayor composición seguido de este son: Tolueno, cumeno, trifenilbenceno. Es evidente que los compuestos aromáticos predominan en la composición de los productos líquidos

Adicionalmente Onwudili, et al. (2009), reportaron los rendimientos de los productos obtenidos de la degradación del poliestireno a diferentes temperaturas de reacción.

Para los productos gaseosos determinaron que su máximo rendimiento es de 2.50% en peso a 425°C, esta fracción no presento variaciones significativas con el aumento de la temperatura. Para lo sólidos, se reportó un rendimiento de aproximadamente 1% en peso y su porcentaje presentó ligeros aumentos proporcionales a la temperatura.

Por último, los líquidos a 425°C se recuperaron en un 97% en peso. Sin embargo, su rendimiento disminuye considerablemente con el aumento de la temperatura de reacción, considerando que a 450 °C se redujo al 80% en peso y a 500 °C a un 67% en peso. Dados los rendimientos obtenidos, se encuentra una relación entre los productos sólidos y líquidos obtenidos respecto a la temperatura teniendo en cuenta que el aumento de una fracción repercute en la disminución de otra.

Este resultado puede explicarse debido a la presencia de compuestos principalmente aromáticos en el producto de degradación de líquidos del poliestireno. Por tanto, existía un vínculo entre el contenido aromático del aceite y la formación de sólidos a través de la condensación de la estructura del anillo aromático (Onwudili, et al., 2009).

Considerando los resultados obtenido por Onwudili, et al. (2009), se estima que el mayor rendimiento de líquidos ocurre a 425°C. De la reacción realizada en el reactor batch a esta temperatura se obtuvieron los rendimientos mostrados en la Tabla 7, encontrando que el mayor rendimiento es para los líquidos.

Tabla 7

Rendimientos de la pirólisis del poliestireno a 425°C

Producto	Cantidad, gramos	% Peso
Gases	0.5898	3.84
Líquidos	14.6652	95.60
Sólidos	0.0850	0.55

Teniendo en cuenta las condiciones de reacción y que la diferencia de los rendimientos de los productos obtenidos es menor al 1% es posible inferir que los componentes de los productos de la pirólisis del poliestireno a 425° C sean de características similares a los que se reportaron en la literatura.

Su composición podría presentar variaciones, pero está sujeta a las variables de la reacción realizada, sin embargo, se hace su aproximación dada la similitud de los porcentajes de rendimiento obtenidos.

6.2 Evaluación de los productos líquidos del poliestireno como depresores de punto de fluidez

Los resultados de los puntos de fluidez para los crudos Col-45 y Col-75 y de estos crudos con presencia de los cuatro depresores de punto de fluidez (benceno, tolueno, mezcla

tolueno/benceno y productos líquidos obtenidos del poliestireno por pirólisis y su análisis se presentan a continuación.

Como se evidencia en la Tabla 8, el punto de fluidez del crudo Col-45 fue 18°C y fueron evaluados los 4 solventes a 5 concentraciones entre 0-2.5% en volumen.

Tabla 8

Resultados Pruebas de punto de fluidez crudo Col-45

Relaciones solvente /crudo (% vol)	COL-45			
	Solvente 1 <i>Benceno</i>	Solvente 2 <i>Tolueno</i>	Solvente 3 <i>Mezcla 70 % Tolueno / 30% Benceno</i>	Solvente 4 <i>Productos líquidos del poliestireno</i>
	Punto de fluidez (°C)			
0/100 (CRUDO)	18	18	18	18
0.5/99.5	15	15	18	15
1.0/99.0	15	15	15	15
1.5/98.5	18	15	15	15
2/98.0	18	15	15	15
2.5/97.5	18	18	15	15

Para realizar el análisis de datos, se representa gráficamente el resultado obtenido de las pruebas de punto de fluidez para el crudo Col-45 en la Figura 8, en la cual se observa el comportamiento del punto de fluidez con la adición de los diferentes solventes y la variación de su concentración.

El primer solvente en ser evaluado fue el benceno, el cual, a la mínima concentración, es decir, 0.5% en volumen mostró un efecto en la depresión de punto de fluidez manteniéndolo hasta la siguiente concentración evaluada (1% en vol). Sin embargo, para las concentraciones siguientes 1.5, 2 y 2.5 % en volumen el efecto depresivo no es estable y retorna al punto de fluidez del crudo.

Un efecto similar ocurre con el tolueno pues con la mínima concentración logra reducir el punto de fluidez en 3° C y mantenerlo con las concentraciones de 0.5%, 1%, 1.5% y 2 % en volumen, por último, al adicionar tolueno al 2.5% en volumen vuelve a aumentar su punto de fluidez al valor inicial del crudo muerto.

A partir de los resultados obtenidos se evidencia que el tolueno mantiene un efecto de depresor de punto de fluidez a bajas concentraciones como se esperaba de acuerdo a los datos de la literatura expuestos por Anisuzzaman, et al., 2020, investigación bajo la que dedujeron que el tolueno puede actuar como inhibidor para la deposición de parafinas y asfaltenos. Con la finalidad de corroborar el efecto de los solventes, se procedió a evaluar una mezcla entre tolueno y benceno en una proporción 70% en volumen y 30% en volumen respectivamente, esta mezcla se denomina Solvente 3 y es usado a las mismas concentraciones anteriores.

Sin embargo, para esta mezcla, el punto de fluidez no disminuyó a la concentración mínima de 0.5% en volumen, pero mostró su efecto depresivo de 3 °C que se mantiene a las demás concentraciones.

Como solvente 4 para el crudo Col-45 se usaron los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno, mostrando un efecto depresivo desde la menor concentración utilizada de 0,5% en volumen y mantuvo el punto de fluidez 3°C debajo del punto del crudo a las concentraciones 1%, 1.5%, 2%, 2.5% en volumen, mostrando que estos subproductos del poliestireno actúan como un depresor que a baja concentración logra disminuir el punto de fluidez en 3°C.

Es posible que el carbón alquílico asociado al benceno por parte del tolueno presenta mejores efectos de dilución. Los resultados presentan tendencias cercanas a los resultados

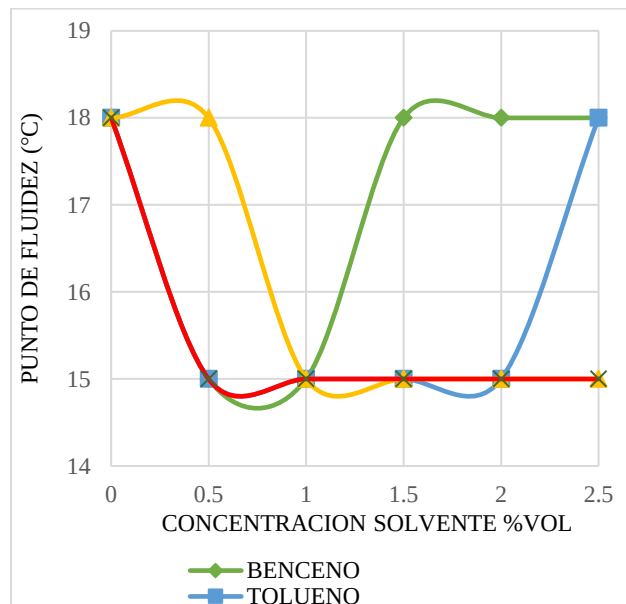
reportados por Anisuzzaman, et al. (2020), para la cual definieron que la solubilidad del crudo en presencia del tolueno mejora debido a los anillos aromáticos que lo componen.

Su comportamiento podría obedecer, por ende, al parámetro de solubilidad, tal como lo mostraron Hao, et al. (2019), donde reportaron que el tolueno redujo significativamente la viscosidad y solubilidad del crudo con su adición al encontrar una compatibilidad de la longitud de la cadena alquílica aumentando la interacción de este con la parafina.

Lo cual indica que no todos los compuestos aromáticos son eficientes, puede gobernar el número de carbonos alifáticos, es decir, las cadenas lineales o ramificadas de las cadenas alquílicas, lo cual corrobora lo previsto por Moriceau, et al. (2019), cuando analizaron la eficiencia de un depresor de punto de fluidez y concluyeron que a mayor número de cadenas alquílicas se facilitan los mecanismos de actuación de este y es evidente en las propiedades reológicas del crudo bajo su adición.

Figura 8

Concentración solvente vs punto de fluidez para el crudo COL-45



En general, el benceno y el tolueno mostraron un efecto depresivo desde la menor concentración lo que significa que las cantidades que se deben disponer para su uso como depresor de punto de fluidez son mínimas.

Sin embargo, con el aumento de la relación solvente crudo, no se mantiene la reducción del punto de fluidez, este efecto corrobora la teoría anteriormente expuesta para la cual, la eficiencia del depresor del punto de fluidez aumenta con la adición de pequeñas concentraciones poliméricas y disminuye con el aumento de la concentración del polímero.

Este comportamiento podría explicarse considerando la solvatación del aceite, es decir, existe una interacción entre las moléculas del disolvente, con las del soluto. Teniendo en cuenta el análisis SARA del crudo Col-45 existe una mayor fracción de saturados que puede interactuar con

los productos líquidos y tal como lo reportó Ghosh & Das (2014), la reducción del poder de solvatación se hace evidente cuando aumenta la concentración de dichos productos.

Para el caso de la mezcla tolueno/benceno, puede asumirse que el benceno al tener un menor efecto depresivo con respecto al tolueno disminuye por ende su eficiencia, pese a que el tolueno es usado como solvente de depósitos de parafina con bajas concentraciones en su aplicación, este tipo de mezcla puede no ser atractiva como depresor de punto de fluidez debido a que presenta efecto depresivo con una concentración más alta que la presentada por los compuestos de manera individual. Además de limitarse por la disponibilidad y costo de los dos solventes, sin embargo, podría evaluarse una proporción diferente y su viabilidad económica en futuras investigaciones.

Los productos líquidos extraídos del poliestireno presentan un buen comportamiento para este crudo, pues actúan como depresor de punto de fluidez desde la mínima concentración a la cual se realizó la prueba y mantienen la reducción del punto de fluidez incluso con el aumento de su proporción en el crudo. Por tanto, se corrobora que a mayor contenido de carbonos alifáticos en los componentes de los líquidos mayor es su comportamiento como depresores de punto de fluidez, tal como es el caso del poliestireno.

Además, es un producto obtenido directamente de la pirólisis del poliestireno, lo que resulta ser factible para la industria petrolera, no solo por el aprovechamiento de este compuesto que se tiene como residuo, sino también como una solución a la problemática ambiental que presenta la industria de los plásticos.

Lo anterior muestra que a bajas concentraciones estos depresores de punto de fluidez logran resultados al disminuir el punto de fluidez y que es necesario tomar la concentración óptima para evitar que el tratamiento no logre el efecto adecuado.

Su comportamiento podría atribuirse al alto contenido de saturados, por lo que el solvente tiene un mayor campo para desencadenar su efecto depresivo además estos son los encargados de que su punto de fluidez sea alto.

La metodología aplicada al crudo Col-75 fue la misma que se aplicó en el crudo Colorado-45, los resultados se evidencian en la Tabla 9, en la cual se determina que el punto de fluidez del crudo es de 15°C.

Tabla 9

Resultados Pruebas de punto de fluidez crudo Col-75

COL-75				
Relaciones solvente /crudo (% vol)	Solvente 1 <i>Benceno</i>	Solvente 2 <i>Tolueno</i>	Solvente 3 <i>Mezcla 70 % Tolueno / 30% Benceno</i>	Solvente 4 <i>Productos líquidos del poliestireno</i>
	Punto de fluidez (°C)			
0/100 (CRUDO)	15	15	15	15
0.5/99.5	15	12	15	15
1.0/99.0	15	12	12	15
1.5/98.5	15	15	15	15
2/98.0	12	12	15	15
2.5/97.5	12	12	15	15

Los datos obtenidos de punto de fluidez para el crudo Col-75 se presentan en la figura 9.

El primer solvente evaluado fue el benceno, para las concentraciones de 0.5%, 1% y 1.5% no presentó ningún cambio con respecto al punto de fluidez del crudo muerto, sin embargo, para

las dos últimas concentraciones 2 y 2.5% presentó un efecto depresivo al disminuir en 3°C el punto de fluidez.

Posteriormente se probó el tolueno, el cual presenta efecto de depresión a la mínima concentración (0.5% en volumen) y al igual que en el crudo Col-45 logra mantener 3°C debajo del punto de fluidez del crudo a la siguiente concentración que es de 1%, sin embargo, a la concentración de 1.5% vuelve a tener su punto de fluidez inicial y al aumentar la concentración a 2% y 2.5% en volumen el punto de fluidez vuelve a disminuir en 3°C el punto de fluidez.

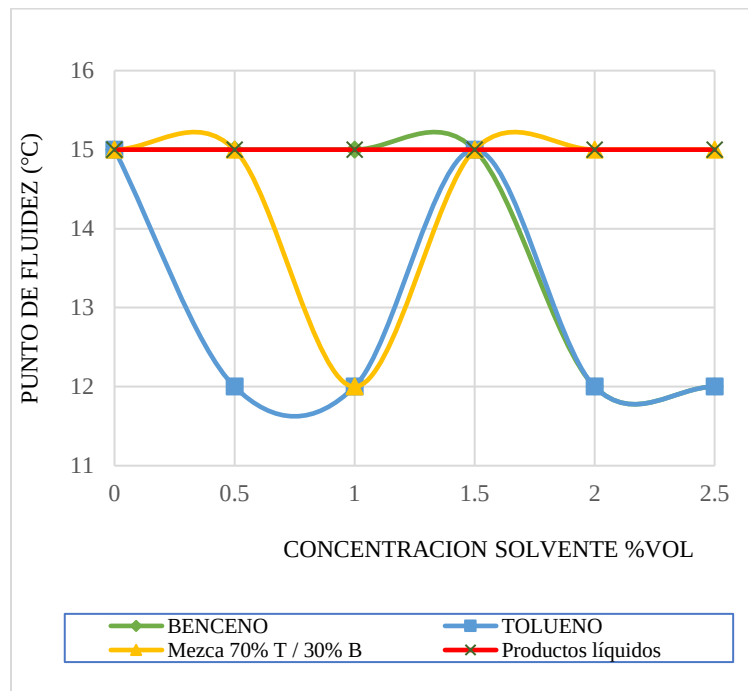
De nuevo se evidencia que el tolueno tuvo un mejor comportamiento depresivo y, por ende, se evaluó la mezcla 70% tolueno / 30% benceno, sin embargo, solo presenta comportamiento depresivo cuando se agrega la mezcla a una concentración de 1% en volumen logrando disminuir el punto de fluidez 3°C.

Al evaluar los productos líquidos de la pirólisis del poliestireno, no logra generar un cambio del punto de fluidez del crudo a ninguna de las concentraciones.

En general, el comportamiento de los solventes evaluados es muy inestable al interactuar con el crudo Col-75, el tolueno es el solvente que tienen un mejor comportamiento depresivo a la menor concentración (0.5%)

Figura 9

Concentración solvente vs punto de fluidez para el crudo COL-75



Al revisar el efecto que tiene los productos líquidos del poliestireno en el punto de fluidez de los crudos, se observa un comportamiento depresor en el Col-45 que tiene un mayor porcentaje de saturados (74.17% en peso) comparado con el Col-75(61.27% en peso) en el cual no se presentan cambios, lo cual probablemente se deba a que los productos líquidos del poliestireno que son primordialmente aromáticos causen mayor interferencia en donde haya mayor cantidad de cadenas parafínicas. Lo anterior infiere que se requiere conocer con mayor detalle la estructura química molecular del crudo, en especial la composición y tipo de saturados presentes (alcanos lineales y ramificados, cicloalcanos) para evaluar la interacción con los depresores poliméricos como el poliestireno.

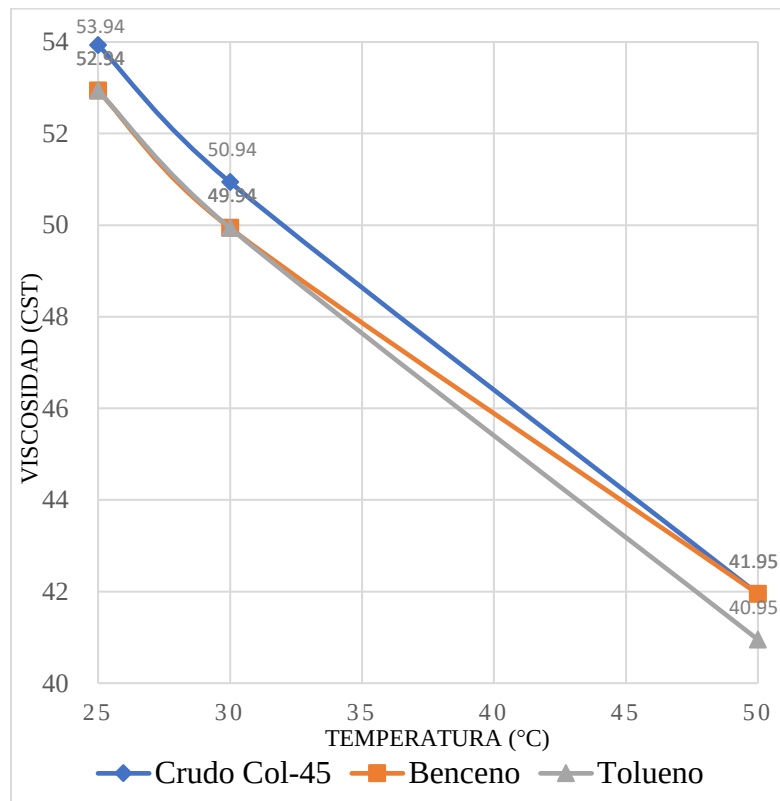
Finalmente, a partir de los resultados se puede deducir que los compuestos evaluados como depresores en esta investigación, presentan selectividades diferentes, lo cual indica que la inducción para mejorar las propiedades fisicoquímicas depende de la naturaleza de los depresores y los crudos en estudio.

6.3 Evaluación de la viscosidad del crudo en presencia de los depresores

En esta sección, se midió la viscosidad de los dos crudos Col-75 y Col-45 y con la concentración a la cual se encontró la mayor reducción del punto de fluidez, es decir cuando la relación solvente / crudo es 0.5/99.5.

Es necesario aclarar que la viscosidad de los crudos con la adición de productos líquidos del poliestireno no se realizó debido a la cantidad que se tenía disponible de estos, pues se obtuvieron 7 ml que fueron utilizados en las pruebas de punto de fluidez.

Los datos de viscosidad cinemática reportados en las pruebas para el crudo Col-45 se muestran en la Figura 10.

Figura 10*Temperatura Vs Viscosidad Crudo Col-45*

Para el análisis del comportamiento de la viscosidad del crudo Col -45 en la Figura 10 se observa que a una misma temperatura las viscosidades disminuyen con la adición de los solventes, tanto el tolueno como el benceno logran disminuir la viscosidad a la temperatura ambiente y a 30 °C. Sin embargo, con el aumento de la temperatura, es decir, cuando se alcanzan los 50 °C el benceno no logra una reducción en el valor de la viscosidad, por otro lado, el tolueno si logra reducirla a estas condiciones.

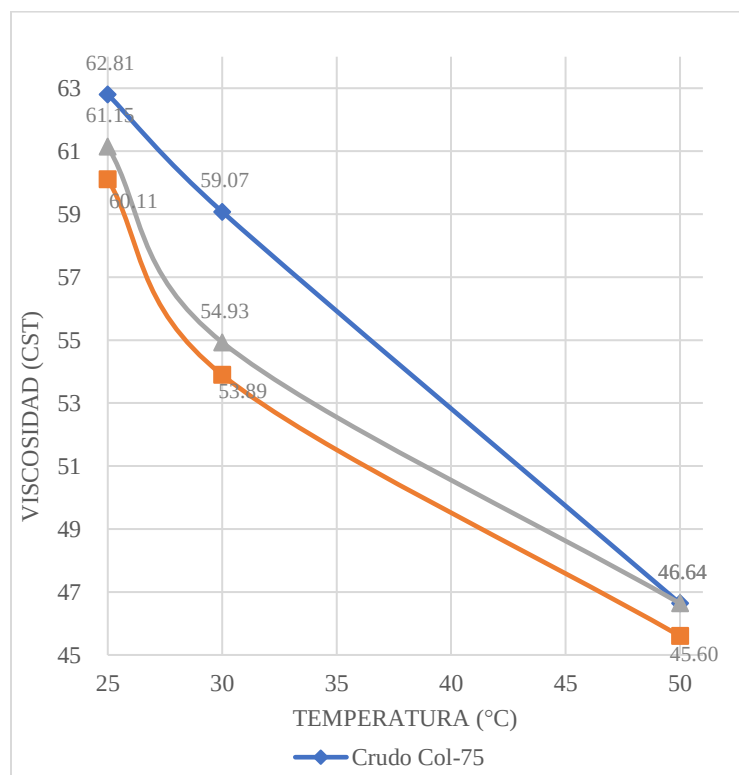
Lo cual comprueba que su eficiencia es baja a altas temperaturas, tal como lo mostraron Ghosh & Das (2014), debido a que las moléculas que conforman a los solventes pasan de estar como una estructura apretada a una abierta. Este aumento de volumen provoca un aumento de la

viscosidad de la mezcla y compensa la reducción normal de la viscosidad del aceite al aumentar la temperatura, perdiendo la interacción que se tenía con el crudo.

Los datos reportados de viscosidad cinemática para el crudo Col-75 se muestran en la Figura 11.

Figura 11

Temperatura Vs Viscosidad Crudo Col-75



Como es de esperarse un depresor de punto de fluidez debe presentar variaciones en la viscosidad del crudo a la misma temperatura. Para el caso del tolueno y el benceno ambos lograron mantener una viscosidad más baja a 25 y 30° C siendo eficientes a bajas temperaturas; sin embargo, con el aumento de temperatura es decir a 50°C la disminución de la viscosidad del crudo con el benceno no es muy significativa y la del tolueno fue nula con respecto a la del crudo.

Lo anterior permite corroborar el análisis realizado para el crudo Col-45, cuando la temperatura se incrementa el depresor de punto de fluidez, en este caso los solventes, pierden su efecto y la disminución de la viscosidad se atribuye a la temperatura.

En general el comportamiento de la viscosidad con la adición de solventes fue el esperado, con base en los resultados reportados por otros autores Pedersen & Rønningsen (2003), donde se sugiere que los datos de viscosidad obtenidos con los inhibidores demuestran que de alguna manera se obstaculizan las moléculas de parafina, pero en este caso con bajas concentraciones de los depresores de punto de fluidez no tienen un efecto significativo.

7 Conclusiones

El punto de fluidez es un indicativo de la pérdida de movilidad de un crudo, su control se ha hecho indispensable en la obtención de crudos parafínicos, por ende, los depresores de punto de fluidez están ganando importancia como método preventivo para la formación de depósitos de parafinas debido a la facilidad de su uso y efectividad.

Dentro de los tipos de depresores de punto de fluidez usados se encuentran copolímeros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos, depresores de base biológica. Sin embargo, su uso requiere de un estudio adecuado de su estructura, mecanismo, peso molecular, naturaleza del crudo ya que no actúan de manera universal.

La pirólisis del poliestireno en el reactor batch a 425° C mostró un alto rendimiento de los líquidos obtenidos (95.6% en peso), para los cuales en su composición predominan los compuestos aromáticos. El uso de productos líquidos obtenidos a partir de poliestireno como depresores de punto de fluidez ha sido un tema de investigación con balance positivo en su aplicación, pues ha sido posible comprobar que estos productos tienen un efecto depresivo a bajas concentraciones debido a la interacción que existe entre su estructura y naturaleza de los crudos parafínicos.

Los productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis del poliestireno mostraron un buen comportamiento como depresores de punto de fluidez en el crudo Col-45 al disminuir en 3°C su punto de fluidez desde la mínima concentración probada (0.5% en vol). Para el crudo Col-75 no se evidencia un comportamiento depresivo de los productos líquidos usados como depresores de punto de fluidez, su comportamiento se atribuye a la disminución del porcentaje de saturados presentes (61.27% en peso) con respecto al Col-45.

En general, se reporta una disminución de las propiedades de punto de fluidez y viscosidad de los crudos Col-45 y Col-75 tal como se esperaba, con base en los datos reportados en literatura esto se interpreta como una interacción que existe entre las parafinas y los depresores de punto de fluidez poliméricos que se ven influenciados por la similitud de la estructura de la parafina y de la cadena alquílica del depresor, la naturaleza del crudo basado en su análisis SARA y la naturaleza de los solventes usados.

8 Recomendaciones

Extender pruebas de punto de fluidez para otros crudos del Campo Colorado a fin de evaluar la concentración que se puede implementar acorde a las características de los crudos.

Realizar pruebas de viscosidad a los crudos tratados con los líquidos obtenidos a partir de la pirólisis del poliestireno con el fin de evaluar su comportamiento como depresores de punto de fluidez.

Caracterizar con técnicas analíticas los productos líquidos obtenidos a partir del poliestireno, con la finalidad de evaluar su composición y analizar su comportamiento frente a los crudos parafínicos.

A fin de optimizar la aplicación de los líquidos como depresores de punto de fluidez, se recomienda realizar pruebas de punto de fluidez a menores concentraciones con repetibilidad, para determinar rangos factibles de su aplicación.

Para conocer la viabilidad económica del uso de productos líquidos a partir de la pirólisis del poliestireno como depresores de punto de fluidez, se recomienda hacer un análisis financiero a las condiciones óptimas encontradas.

Bibliografía

- Acevedo Alvarez , V., 2010. *Predicción de envoltantes de precipitación de parafinas bajo la presencia de inhibidores químicos y naturales*. México: Tesis UNAM.
- Adebiyi, F., 2020. Paraffin wax precipitation/deposition and mitigating measures in oil and gas industry: a review. *Petroleum science and technology*, 38(221), pp. 962-971.
- Ahmad, I. y otros, 2014. Polyethylene Into Premium Oil Products. *International Journal of Green Energy* , Volumen 12, pp. 663-671.
- Almeida, D. & Marques, M. d. F., 2016. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 26(1), pp. 44-51.
- Al-Sabagh, A. y otros, 2013. Synthesis of phthalimide and succinimide copolymers and their evaluation as flow improvers for an Egyptian waxy crude oil. *Egyptian Journal of Petroleum*, Volumen 22, pp. 381-393.
- Al-Sabagh, A. M. y otros, 2016. Synergistic Effect Between Surfactants and Polyacrylates-Maleicanhydride Copolymes to Improve The Flow Properties of Waxy Crude Oil. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Volumen 38, pp. 1055-1062.
- Amaya, M., Martínez Galindo, R., Ariza Leon, E. & Baraja Ferreira, C., 2012. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafinas en la tubería de producción en el crudo del campo escuela Colorado. *Fuentes: El Reventón Energético*, 10(1), pp. 5-12.
- Anisuzzaman, S. M., Krishnaiah, D. & Prathaban, S. N., 2020. Comparative Study on Inhibitors Comprising Aromatic and Non-Aromatic Solvents towards Flow Assurance of Crude Oil. *Pertanika Journals.Science & Technology*, 28(1), pp. 369-384.

Anon., 2015. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier. *Journal of Petroleum Exploration and Production*, Volumen 5, pp. 391-401.

Arandes, J. M., Bilbao, J. & Valerio, D. L., 2004. RECICLADO DE RESIDUOS PLÁSTICOS. *Revista Iberoamericana de Polímeros* , 5(1), pp. 28-45.

Ariza, E., 2011. De la caracterización de crudos qué es clave para diagnosticar la precipitación de parafinas. *Revista Fuentes El reventón energético*, 9(1), p. 34/39.

Ashbaugh, H. S. y otros, 2005. Interaction of Paraffin Wax Gels with Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers. *Energy Fuels*, 19(1), pp. 138-144.

ASTM, I., 2017. *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. Designation: D97.*

ASTM, I., 2019. *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. Designation: D88.*

Bagri, R. & Williams, P. T., 2002. Catalytic pyrolysis of polyethylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volumen 63, pp. 29-41.

Barrera, J. D. & Rovira, S. C., 2014. *Influencia del agua de formación en la precipitación de parafinas en el crudo del campo escuela Colorado*. Tesis de pregrado ed. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander .

Barrios, E. M., 2008. *POLÍMEROS EN LA INDUSTRIA VENEZOLANA COMENTARIOS SOBRE SU QUÍMICA Y APLICACIONES*. Venezuela: Escuela de Polímeros Mérida.

Barron, H., 1949. *Modern Plastics*, Londres: Chapman and may, Ltd..

Baruah, B., 2001. *Investigation of an advanced technique to select an optimal inhibition and removal method of paraffin deposition in oil wells*. Texas: Tesis de grado.

Becker, J., 1997. *CRUDE OIL WAXES, EMULSIONS AND ASPHALTENES*. Tulsa: PennWell .

Bustamante, B. P., 1994. La degradación de los plásticos. *Revista Universidad EAFIT*, 30(94), pp. 67-86.

Candelo Aguilar , A. F. & Carvajal Cifuentes, B. M., 2010. *ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MÉTODOS DE CONTROL DE PARAFINAS PARA APLICACIÓN EN EL CAMPO COLORADO*. BUCARAMANAGA: s.n.

Cao, D., Li, C., Yang, F. & Li, H., 2017. Effect of drag reducer and pour point depressant on the wax deposition of crude oil pipeline. *Petroleum Science and Technology*, 35(12), pp. 1277-1284.

Cardona, K. R., 2017. *ANÁLISIS DEL RECICLAJE QUÍMICO COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LA VALORIZACIÓN Y DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS PLÁSTICOS L DE RESIDUOS PLÁSTICOS*. Bogotá: Universidad Militar La Nueva Granada. Tesis.

Centro Español del Pástico, 2001. *El sector de los plásticos, estadísticas, situación, perspectivas*. s.l.:s.n.

CHU, L.-H., CHIU, W.-Y., CHEN, C.-H. & TSENG, H.-C., 1999. A Modified Rheological Model of Viscosities for BR-SBS Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(1), pp. 39-46.

Coussirat, V., Amarilla, F., Peruzzo, P. J. & Cortizo, M. S., 2019. Dioctyl fumarate-co-vinyl benzoate copolymers preparation and their performance as flow improvers in waxy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volumen 182.

Demirbas, A., 2004. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(1), pp. 97-102.

Díaz, A., 2020. *Statista*. [En línea]

Available at: shorturl.at/chyQ8

[Último acceso: 3 1 2021].

El-Gamal, I., 1998. Combined effects of shear and flow improvers: the optimum solution for handling waxy crudes below pour point. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volumen 135, pp. 283-291.

El-Gamal, I. & Al-Sabbagh, A., 1995. Polymeric additives for improving the flow properties of waxy distillate fuels and crudes. *Fuel*, Volumen 73, pp. 743-750.

El-Gamal, I., Atta, A. & Al-Sabbagh, A., 1997. Polimeric Structures as Cold Flow Improvers for Waxy Residual Fuel Oil. *Fuel*, 76(14/15), pp. 1471-1478.

El-Gamal, I., Ghuiba, F., El-Batanoney, M. & S.Gobiel, 1994. Synthesis and evaluation of acrylate polymers for improving flow properties of waxy crudes. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(1), pp. 9-19.

El-Gamal, I. M. & Al-Sabbagh, A. M., 1996. Polymeric additives for improving the flow properties of waxy distillate fuels and crudes. *Fuel*, Volumen 75, pp. 743-750.

El-Gamal, I. M., El-Batanoney, M. H. & Ghuiba, F. M., 1993. *Synthesis and evaluation of some acrylate polymers as pour point depressants for waxy crude oils*. s.l., Al-Azhar Engineering International Conference.

El-Gamal, I. M., El-Eman, N. & El-Sayed, A. A., 1991. Flow improvers in GPY-3 waxy crude oil.. *J. Technol*, Volumen 29, pp. 584-588.

Elganidi, I., Elarbe, B. S. & Abdullah, N., 2019. *Characterization of a novel terpolymer containing maleic anhydride-co-stearyl methacrylate-co-benhely acrylate for wax inhibition application*. Kuantan, Pahang, Malaysia, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 1st ProSES Symposium .

Fasano, A., Fusi, L. & Correra, S., 2004. *Mathematical Models for Waxy Crude Oils*. 39 ed. Netherlands: KluwerAcademic Publishers.

Ghosh, P. & Das, M., 2014. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – synthesis and characterization. *Journal of Petroleum Science & Engineering* , Volumen 119, pp. 79-84.

Hammer, B. A. G. y otros, 2015. The Polar Side of Polyphenylene Dendrimers. *Chemical Society Reviews*, 44(12), pp. 4072-4090.

Hao, L. Z., Al-Salim, H. S. & Ridzuan, d. N., 2019. A Review of the Mechanism and Role of Wax Inhibitors in the Wax Deposition and Precipitation. *Pertanika Journal. Science & Technology*, 27(1), pp. 499-526.

Hemant, P. S., Kiranbala & Bharambe‡, D. P., 2008. Performance-Based Designing of Wax Crystal Growth Inhibitors. *Energy & Fuels*, Volumen 22, pp. 3930-3938.

Jang, Y. y otros, 2007. Wax inhibition by comb-like polymers: Support of the incorporation - perturbation mechanism from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical ChemistryB*, 111(46), pp. 173-179.

Kaminsky, W., B.Schelesselmann & Simon, C., 1996. Thermal degradation of mixed plastic waste to aromatics and gas. *Polymer Degradation and Stability*, 53(2), pp. 189-197.

Kaminsky, W. & Rossler, H., 1992. Olefins from wastes. *CHEMTECH*, 22(2), p. 108.

Kima, S.-S. & Kim, S., 2004. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 98, pp. 53-60.

Kok, M. V., 2014. The Effect of Pour Point Depressant on the Flow Behavior of Crude Oils. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(2), pp. 167-172.

Li, N. y otros, 2017. Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil. *Journal of Dispersion Science and Technology*, pp. 17-44.

Machado, A. L. C. & Lucas, E. F., 2002. Influence of ethylene-co-vinyl acetate copolymers on the flow properties of wax synthetic systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(6), pp. 1337-1348.

Majeed, B., 1990. Model calculates wax deposition for N.Sea oils. *Oil & Ga Journal*, 88(25), pp. 63-69.

Maldonado, A. T., 2010. *La complejidad de la problemática ambiental de los residuos plásticos: una aproximación al análisis narrativo de política pública en Bogotá*. Bogotá: Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia.

Marwa., M. y otros, 2019. Occurrence and Characterization of Paraffin Wax Formed in Developing Wells and Pipelines. *Energies*, Volumen 12, pp. 1-23.

Moriceau, G. y otros, 2019. Well-Defined Alkyl Functional Poly(Styrene-co-Maleic Anhydride) Architectures as Pour Point and Viscosity Modifiers for Lubricating Oil. *Energy Fuels*, Volumen 33, pp. 7257-7264.

Ochoa, I. O., López Arteaga, S., Ariza León, E. & Ferreira, B., 2011. Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo Colorado. *ION*, 24(2), pp. 51-56.

Onwudili, J. A., Insura, N. & Williams, P. T., 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 293-303.

Pedersen, K. S. & Rønningsen, H. P., 2003. Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy. *Energy & Fuels*, Volumen 17, pp. 321-328.

Pérez, J. P. G., 2014. La industrial del plástico en México y el mundo. *Comercio exterior*, 64(5), pp. 6-9.

Plasti Combustibles, 2014. *Gestión sostenible de residuos plásticos. Cierre del ciclo de vida de los plásticos dentro de la cadena petróleo-Plástico*. s.l.:s.n.

Poveda, M. D., 2009. *Diseño de un Tratamiento Químico para Remover Depósitos Orgánicos a Nivel de la Cara de la Formación*. Aplicación Campo Colorado. Bucaramanga: s.n.

Ramos, M. A. & Ruiz, R. D. M., 1988. *Ingheniería de los materiales plásticos*. Madrid: Díaz de santos.

Richter, D. y otros, 1997. Polymer aggregates with crystalline cores: the system polyethylene-poly (ethylenepropylene). *Macromolecules*, Volumen 30, pp. 1053-1068.

Ridzuan, N., Subramanie, P. & Uyop, M., 2020. Effect of pour point depressant (PDD) and the nanoparticles on the wax deposition, viscosity and shear stress for Malasyan crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 38(20), pp. 929-935.

Ridzuan, N., Subramanie, P. & Uyop, M. F., 2020. Effect of pour point depressant (PPD) and the nanoparticles on the wax deposition, viscosity and shear stress for Malaysian crude oil. *Petroleum Science and Technology* , pp. 1-7.

Ridzuan, N., Subramanie, P. & Uyop, M. F., 2020. Effect of pour point depressant (PPD) and the nanoparticles on the wax deposition, viscosity and shear stress for Malaysian crude oil. *Petroleum Science and Technology*, Volumen 38, pp. 929-935.

Rodríguez, L. & Castañeda, M., 2001. Estudio comparativo de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-Fase 1. *Ciencia, Tecnología y Futuro* , 2(2), pp. 65-79.

Samper, M., Rico, M., Ferrandiz, S. & López, J., 2008. *Reducción y caracterización del residuo de poliestireno expandido*. s.l.: I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos .

Sharuddin, S. D. A., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W. & Aroua, M. K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, Volumen 115, pp. 308-326.

Sivakumar, P. y otros, 2018. Flow improvers for assured flow of crude oil in midstream pipeline-A review. *Journal of petroleum Science and Engineering*, p. 24/30.

Tecnología de los plásticos , 2011. *Blog dedicado a los materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado*. [En línea] Available at: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/06/poliestireno.html> [Último acceso: 03 12 2020].

Theyab, M. A. & Diaz, P., 2016. Experimental study of wax deposition in pipeline – effect of inhibitor and spiral flow. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, 5(3), pp. 174-181.

Unterfvirtual, 2012. *Benceno y aromaticidad*, s.l.: materiales.untrefvirtual.

Vaelasco, D. M. C. & Román, J. M. H., 2008. *Procedimientos metodológicos para la cacterización de fluidos de campos maduros.Aplicación a los fluidos del Campo Colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Tesis.

Villarreal, C. d. A., 2005. *Síntesis de oligómeros de PS funcionalizados con grupos peroxídicos a partir de un iniciador cíclico multifuncional: Potencial aplicación en la síntesis de IPNs parcialmente termodisociables..* Saltillo, Coahuila : Centro de Investigación en Química Aplicada.Tesis .

Walton, A. G., 1965. Nucleation of Crystals from Solution. *Science, New Series*, 148(3670), pp. 601-607.

Wei, B., 2015. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, Volumen 5, pp. 391-401.

Weir, A., 1982. *Photo-oxidate reactions of polystyrene and of ring substituted polystyrenes..* London: Applied Science Publishers.

Wu, Y. N. G. Y. F. L. C. D. G., 2010. Modified maleic anhydric co.polymer as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology. *Energy Fuels*, Volumen 26, pp. 995-1001.

Yang, F. y otros, 2015. Hydrophilic Nanoparticles Facilitate Wax Inhibition. *Energy Fuels* , 29(3), pp. 1368-1374.

Yang, F. y otros, 2015. Polymeric Wax Inhibitors and Pour Point Depressants for Waxy Crude Oils: A Critical Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Volumen 36, pp. 213-225.