

Determinación de la Temperatura de Cristalización de Crudos Parafínicos a partir de la
Viscosidad y Espectroscopia de RMN-¹H

Alejandro Álzate Munera

Miguel Ángel Rubiano Guevara

Trabajo de grado para Optar al Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Adan Yovani León Bermúdez

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Emiliano Ariza León

Doctor en Ingeniería Química

Michell Andrey Jiménez Caballero

Químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Agradezco a Dios por tener la fortuna de ser parte de esta excelente carrera, a la cual puede acceder con un gran esfuerzo tanto personal como familiar, pude tener la oportunidad de conocer y valorar las amistades durante este trayecto universitario, también desarrollar aptitudes en un nivel tanto personal como profesional.

El presente proyecto va dirigido especialmente a mis padres María Idaly y Arturo los cuales siempre expresaron su apoyo incondicional durante todo este trayecto de mi vida universitaria incluso en los momentos de dificultades, también a mis hermanos Julián Andrés y Maritza Lorena los cuales fueron un fuerte apoyo emocional durante toda mi vida, a mi prima Gladis Elena la cual fue una gran compañera durante este proceso.

ALEJANDRO ALZATE MUNERA

Dedicatoria

A Dios por permitirme este momento en mi vida, a mis papas que han trabajado mucho para poder tener este sacrificio personal, dándome apoyo moral y su comprensión en diferentes etapas de mi vida, y el apoyo de mi familia que siempre me han impulsado a seguir adelante y no desfallecer del proceso.

A mi director y codirector que ha estado pendiente en la elaboración de este trabajo, dándome las herramientas y accesorias correctas para poder culminar mi proceso de pregrado.

A los profesores que me han brindado conocimiento en diferentes áreas de mi proceso.

MIGUEL ÁNGEL RUBIANO GUEVARA

Agradecimientos

Los autores expresan un especial agradecimientos a:

A Dios por estar siempre iluminando nuestro ser durante toda nuestra vida universitaria, darnos la oportunidad de tener nuevas experiencias llenas de gratitud en nuestras vidas. A nuestras familias por ser nuestro apoyo incondicional en nuestro trayecto personal y profesional.

A nuestro director de trabajo de grado Adan Yovani Leon Bermúdez por su valioso apoyo e incondicional sabiduría ante el desarrollo de este proyecto y muchos más aprendizajes, También a nuestros codirectores Michell Andrey Jiménez Caballero por su constante apoyo en el laboratorio y en la realización de este trabajo, y a Emiliano Ariza León por su apoyo en el proyecto.

Gracias a la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería de Petróleos por la oportunidad de permitirnos utilizar nuestro potencial y disfrutar de la mejor experiencia de la vida universitaria

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	14
1. Objetivos.....	15
1.1 <i>Objetivo General</i>	15
1.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
2. Fundamentos teóricos y estado del arte	16
2.1 <i>Clasificación y definición de las parafinas</i>	16
2.2 <i>Depósitos orgánicos</i>	17
2.2.1 Ceras parafínicas.....	19
2.2.2 Ceras microcristalinas.....	20
2.3 <i>Precipitación de parafinas</i>	21
2.3.1 Punto de fluidez	24
2.3.2 Punto de cristalización de ceras.....	24
2.3.3 Punto de fusión	25
2.3.4 Viscosidad	25
2.3.5 Punto de gel	26
2.4 <i>Factores que impactan en la depositación y precipitación de parafinas</i>	26
2.4.1 Temperatura.....	26
2.4.2 Presión	28
2.4.3 Punto de fusión de la parafina	28
2.4.4 Materias extrañas	29
2.4.5 Naturaleza de la solución.....	29

2.4.6	Aguas de formación.....	29
2.4.7	Proporción relativa del solvente- soluto	30
2.4.8	Proceso de cristalización de las parafinas.....	31
2.5	<i>Mecanismos de depositación de parafinas</i>	32
2.5.1	Difusión molecular	32
2.5.2	Difusión por corte o esfuerzo de cizalla	34
2.5.3	Movimiento browniano	35
2.6	<i>Problemas asociados a la depositación de parafinas</i>	36
2.6.1	Diferencia entre precipitación y depositación de parafinas.....	37
2.6.2	Dificultades operacionales por la depositación de parafinas.....	37
2.7	<i>Métodos de control de precipitación de parafinas</i>	39
2.8	<i>Viscosidad como método de medición del punto de nube</i>	40
2.9	<i>Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H)</i>	41
3.	Materiales y métodos	43
3.1	<i>Reactivos</i>	43
3.2	<i>Diagrama experimental</i>	44
3.3	<i>Diseño del montaje experimental</i>	45
3.4	<i>Estandarización del método de medición del punto de fluidez</i>	47
3.5	<i>Medición del punto de fluidez</i>	48
3.6	<i>Medición de la densidad de las muestras</i>	48
3.7	<i>Medición de la viscosidad de las muestras</i>	49
3.8	<i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹H)</i>	49
4.	Resultados y Análisis.....	50

4.1	<i>Determinación del punto de fluidez</i>	50
4.2	<i>Determinación de la densidad de los crudos utilizados</i>	56
4.3	<i>Determinación de la viscosidad de los crudos utilizados</i>	58
4.4	<i>Análisis de datos obtenidos por RMN-¹H</i>	65
4.5	<i>Análisis de modelos multivariados para las propiedades de viscosidad, gravedad API y temperatura de cristalización (WAT)</i>	69
	Conclusiones.....	78
	Recomendaciones	79
	Referencias bibliográficas	80
	Apéndices	84

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Compuestos orgánicos</i>	18
Tabla 2. <i>Diferencias entre las ceras parafínicas y microcristalinas</i>	21
Tabla 3. <i>Características de los depósitos de parafina en el pozo, en función de la temperatura del crudo</i>	27
Tabla 4. <i>Propiedades de los crudos</i>	43
Tabla 5. <i>Datos de estandarización del punto de fluidez</i>	50
Tabla 6. <i>Datos de toma de punto de fluidez</i>	53
Tabla 7. <i>Repetibilidad del método del punto de fluidez</i>	54
Tabla 8. <i>Densidad de crudos utilizados</i>	57
Tabla 9. <i>Toma de datos de algunos crudos a temperatura ambiente</i>	59
Tabla 10. <i>Viscosidades a diferentes temperaturas</i>	62
Tabla 11. <i>Viscosidades extrapoladas por la ecuación de Andrade</i>	64
Tabla 12. <i>Distribución de regiones del espectro RMN ¹H por tipo de hidrogeno.</i>	67
Tabla 13. <i>Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos.</i>	71
Tabla B.1 <i>Viscosidad de los crudos utilizados a diferentes temperaturas</i>	85

Tabla de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Transición del punto de fluidez</i> -----	19
Figura 2. <i>Ceras macro cristalinas y microcristalinas</i> -----	20
Figura 3. <i>Envolvente de precipitación de parafinas</i> -----	23
Figura 4. <i>Solubilidad de la parafina</i> -----	30
Figura 5. <i>Precipitación, difusión y acumulación de parafinas de en una pared de tubería</i> ---	33
Figura 6. <i>Difusión molecular en un segmento de tubería</i> -----	34
Figura 7 <i>Perfil de velocidad por corte o esfuerzo de cizalla</i> -----	35
Figura 8. <i>Deposición de parafinas por movimiento browniano</i> -----	36
Figura 9 <i>Diagrama experimental</i> -----	45
Figura 10. <i>Diagrama del sistema de medición de viscosidades</i> -----	46
Figura 11. <i>Montaje experimental del punto de fluidez</i> -----	47
Figura 12. <i>Grafica tendencia de datos de T del baño de temperatura - fluido</i> -----	52
Figura 13. <i>Medición viscosidad a temperatura ambiente</i> -----	60
Figura 14. <i>Muestras de 40 mL de crudo</i> -----	61
Figura 15. <i>Viscosidad en función de la temperatura</i> -----	63
Figura 16. <i>Espectro típico de RMN ¹H para un crudo típico colombiano.</i> -----	66
Figura 17. <i>Correlación valores calculados y experimentales de la temperatura de cristalización usando la información bibliográfica.</i> -----	69
Figura 18. <i>Correlaciones entre los valores calculados y experimentales a partir de espectroscopia RMN ¹H: A-Viscosidad, B- ° API, C- temperatura de cristalización y D punto de fluidez.</i> -----	73

Tabla de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Procedimiento para usar el viscosímetro	84
Apéndice B. Datos obtenidos de la viscosidad de crudos utilizados	85

Glosario

Calorimetría diferencial de barrido: técnica analítica encargada de medir un diferencial de calor entre la muestra observada y una referencia en función de la temperatura. Las muestras y las referencias se mantienen aproximadamente a la misma temperatura durante todo el experimento.

MestreNova: software usado para mostrar, procesar y analizar datos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y predecir espectros de RMN basados en la estructura molecular.

Punto de fluidez: temperatura más baja a la que el aceite puede seguir moviéndose, es decir la temperatura más baja a la que el aceite puede fluir.

Punto de fusión: temperatura a la cual la fase sólida cambia a líquida. La determinación del punto de fusión es la prueba de temperatura más utilizada para describir sólidos cristalinos.

Relación agua-aceite: relación entre la cantidad de gas producido y la cantidad de combustible producido en condiciones normales.

Resonancia Magnética Nuclear: espectroscopia basada en las propiedades magnéticas del núcleo atómico, a partir de la relación entre el momento magnético del núcleo y el campo magnético externo dando lugar a la generación de diferentes niveles de energía.

Statgraphics: software diseñado para ayudar en el análisis estadístico. Se puede utilizar para realizar un análisis descriptivo de una o más variables, utilizar un histograma que describa su distribución o calcular sus valores medidos.

Temperatura de aparición de cera: temperatura en donde se evapora la cera del líquido, lo que afecta su composición general.

Viscosidad: resistencia a la que deben separarse las moléculas que componen el fluido, es decir, la resistencia del fluido se rompe, y esta resistencia es provocada por las fuerzas combinadas que se oponen a las moléculas del líquido.

Resumen

Título: Determinación de la temperatura de cristalización en crudos parafínicos a partir de la viscosidad y espectroscopia de RMN- ^1H **

Autor: Alejandro Alzate-Munera, Miguel Ángel Rubiano-Guevara^{††}

Palabras Clave: Temperatura de cristalización, Punto de fluidez, Espectroscopia de RMN- ^1H , Parafinas, Viscosidad.

Descripción:

En esta investigación se generaron dos clases de modelos para establecer la temperatura de cristalización de crudos colombianos, el primero en función de las propiedades fisicoquímicas como densidad, y viscosidad. En segundo lugar, se desarrollaron los modelos mediante el uso de parámetros moleculares promedios de espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN- ^1H). Los modelos multivariados fueron desarrollados con la caracterización de 22 crudos parafínicos, con la finalidad de cubrir una amplia variedad en las propiedades fisicoquímicas de crudos. Adicionalmente, los resultados permitieron evidenciar que el punto de fluidez y la viscosidad son indicativos de pérdida de movilidad de un crudo, debido a la formación de ceras para ciertos valores de temperatura para cada tipo de crudo parafínico.

Los modelos de las propiedades como viscosidad, API, punto de fluidez y temperatura de cristalización mediante espectroscopia RMN- ^1H presentaron coeficiente *P-value* inferiores a 0.05, lo cual indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las propiedades fisicoquímicas y la información estructural química de los crudos con un nivel de confianza del 95,0 %. Así mismo, los coeficientes de R^2 superiores a 92 % muestran que los modelos desarrollados explican una alta variabilidad de las propiedades. Adicionalmente, se puede decir que los modelos desarrollados pueden funcionar como un indicador para determinar la temperatura de cristalización de crudos en cortos periodos de tiempo, y establecer un correcto control de las operaciones tanto de pozo como en superficie, para evitar la formación de cristales en las paredes de la tubería y los equipos de superficie.

** Trabajo de Grado

^{††} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. en Ingeniería Química. Codirectores: Emiliano Ariza León, Ph.D. en Ingeniería Química, y Michell Andrey Jiménez Caballero, Químico.

Abstract

Title: Determination of the crystallization temperature in paraffin crude oils from the viscosity and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy^{‡‡}

Author(s): Alejandro Alzate-Munera, Miguel Ángel Rubiano-Guevara^{§§}

Key Words: Crystallization temperature, Pour point, $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy, Paraffins, Viscosity.

Description:

In this research, two classes of models were generated to establish the crystallization temperature of Colombian crude oils, the first based on physicochemical properties such as density and viscosity. Second, models were developed by using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) average molecular parameters. Multivariate models were developed with the characterization of 22 paraffinic crudes, in order to cover a wide variety in the physicochemical properties of crudes. Additionally, the results made it possible to show that the fluidity point and viscosity are indicative of loss of mobility of a crude oil, due to the formation of waxes for certain temperature values for each type of paraffinic crude oil.

The models of the properties such as viscosity, API, pour point and crystallization temperature by means of $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy presented P-value coefficients lower than 0.05, which indicates that there is a statistically significant relationship between the physicochemical properties and the chemical structural information of crude oils with a confidence level of 95.0%. Likewise, the R^2 coefficients higher than 92 % show that the developed models explain a high variability of the properties. Additionally, it can be said that the models developed can function as an indicator to determine the crystallization temperature of crude oil in short periods of time and establish a correct control of both well and surface operations, to avoid the formation of crystals on the pipe walls and surface equipment.

^{‡‡} Degree Work

^{§§} Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Ingeniería de Petróleos. Director: Adan Yovani León Bermúdez, Ph.D. in Chemical Engineering. Codirectors: Emiliano Ariza León, Ph.D. in Chemical Engineering, and Michell Andrey Jiménez Caballero, Chemist.

Introducción

Los cambios termodinámicos y composicionales que se presentan en la migración de los fluidos de la roca generadora a la roca almacén pueden causar problemas de precipitación y depositación tanto como de materiales orgánicos pesados como de parafinas. Este problema también se observa en el transcurso de las operaciones de producción, transporte y refinación, causando daños en la formación rocosa, así como problemas operacionales y un incremento en costos, en algunos casos severos se puede llegar incluso a la pérdida del pozo (Sandoval, 2010).

El crudo parafínico es de mayor valor comercial en la industria de hidrocarburos, ya que se obtienen productos como gasolina, aceite lubricante y parafinas. Asimismo, se utiliza especialmente en la fabricación de velas, chicles, recubrimientos alimentarios, textiles, tintas, bases para la elaboración de cosméticos, entre otros. El desafío es cómo extraer, procesar y transportar este tipo de crudo del yacimiento.

El comportamiento ideal para producir crudos parafínicos debería ser que los fluidos del pozo alcancen a las instalaciones de superficie y sus destinos, como refinerías y puertos de embarque, a temperaturas superiores a su punto de cristalización. Por tal razón, en la presente investigación se buscó medir esta temperatura a 22 muestras de crudo parafínico y con esta información junto con datos de viscosidad, densidad, punto de fluidez y Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-¹H), realizar un modelo estadístico que permita determinar el punto de cristalización de una manera más rápida y eficaz.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Determinar la temperatura de cristalización de crudos parafínicos a partir de la viscosidad y espectroscopia de RMN-¹H

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar el efecto de la viscosidad y parafinicidad en la temperatura de cristalización de crudos mediante revisión bibliográfica.

Realizar el montaje para la medición de viscosidades a diferentes temperaturas en un viscosímetro rotacional.

Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los crudos colombianos estudiados mediante las técnicas contempladas como espectroscopia de RMN-¹H, viscosidad, densidad y punto de fluidez entre otras.

Analizar la relación entre la viscosidad, parámetros promedio de espectroscopía de RMN-¹H y densidad en la temperatura de cristalización en los crudos parafínicos colombianos.

2. Fundamentos teóricos y estado del arte

2.1 Clasificación y definición de las parafinas

Las parafinas son productos cerosos derivados del petróleo, la palabra se deriva del latín “*parum affinis*”, que significa que tiene poca afinidad, debido a que son una sustancia inerte y muy estable, es decir, que se encuentran en la mayoría de los reactivos químicos. Estos muestran resistencia al ataque de ácidos y bases. A su vez, forman la familia de los hidrocarburos, también conocidos como alcanos o parafinas. Estos compuestos están disponibles en longitudes de C_{18} a C_{60} , pesos moleculares entre 320-800 g/mol, sólidos a temperatura ambiente, con cadena lineal (*n*-alcano) o cadena ramificada (isoalcano) y con fórmula general de tipo C_nH_{2n+2} (Ariza, 2011).

La producción de crudo presenta inconvenientes con la presencia de ceras parafínicas. Al inicio de la producción, si los caudales son altos, la pérdida de calor es baja al trasladarse el fluido desde el yacimiento hasta la boca de pozo. Al pasar el tiempo, el caudal disminuye y aumenta el intercambio de calor entre el fluido y el exterior (Becker,1997)

A medida que el fluido se enfría, si se excede la temperatura de aparición de la cera (WAT), la cera comienza a depositarse en forma sólida, acumulándose en las paredes de la tubería, reduciendo así el área de la tubería, el caudal y, por tanto, la producción disminuye. Los depósitos de parafina pueden causar el bloqueo parcial o total de las tuberías y afectar aún más la producción al crear problemas logísticos y pérdidas financieras (Garret Martin,2021)

Existen diferentes técnicas para prevenir o eliminar la parafina. Desde técnicas mecánicas para eliminar depósitos de tuberías hasta técnicas térmicas para la prevención directa de depósitos. Independientemente de la estrategia de producción utilizada, existe un modelo fiable para predecir la temperatura de aparición de la cera o el punto de enturbiamiento, donde

la cera adquiere un aspecto turbio en forma de nube. Existen diferentes modelos que van desde técnicas experimentales hasta modelos termodinámicos (Garret Martin,2021)

Las técnicas experimentales, si bien son necesarias también pueden requerir tiempo y equipo especial y, por lo tanto, pueden ser costosas. Además, la composición del petróleo cambia a lo largo de la vida de un pozo, por lo que los modelos que complementan los resultados de laboratorio son útiles para adaptar estos valores a las condiciones actuales. Los modelos termodinámicos y los resultados de campo no suelen coincidir (Garret Martin, 2021).

2.2 Depósitos orgánicos

La deposición orgánica es la deposición de hidrocarburos que puede ocurrir en la superficie de pozos de petróleo, oleoductos, tuberías o en instalaciones y tanques sobre el suelo. La cantidad y el tipo de lodo depende de la composición del aceite, las condiciones de presión y temperatura (Gil,2010). El petróleo se compone de cuatro grupos o fracciones de compuestos orgánicos claramente definidos: saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, también denominados SARA, los cuales se define a continuación:

Saturados: son grupos de hidrocarburos no polares, a los que pertenecen las parafinas o ceras con enlaces simples llamados alcanos. Las parafinas son depósitos orgánicos que cristalizan al enfriarse, esto puede ocurrir en reservorios, subterráneos o en la superficie. La fórmula de los alcanos es C_nH_{2n+2} (Sandoval, 2010)

Aromáticos: son hidrocarburos que contienen uno o más anillos con una estructura similar al benceno, ayuda a aumentar la solubilidad del petróleo crudo al introducir otras fracciones de líquidos (Sandoval,2010).

Resinas: son compuestos oscuros, semisólidos, altamente viscosos y de alto peso molecular. Las resinas se relacionan con los asfáltenos porque su comportamiento depende en gran medida de su presencia, ya que son moléculas altamente polares, que también actúan como estabilizadores al neutralizar las cargas (Sandoval,2010).

Asfáltenos: están formados por anillos aromáticos condensados, que contienen estructura molecular de metales como nitrógeno, oxígeno, azufre, níquel y vanadio. Son insolubles en petróleo crudo, pero se suspenden como coloides (partículas mayores de 1 μm) bajo las condiciones de temperatura y presión del yacimiento.

La Tabla 1 muestra las fórmulas moleculares empíricas, puntos de fusión y puntos de ebullición de los sedimentos orgánicos (Sandoval, 2010).

Tabla 1.

Compuestos orgánicos

Depósitos orgánicos	Formula empírica	Punto de fusión (°F)	Punto de ebullición (°F)
Parafinas	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	133,2	401,2
Parafinas ramificadas	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	69,4	383
Naftenos	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}$	118,2	413,6
	$\text{C}_{26}\text{H}_{48}$	94,1	418,1
Aromáticos	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}$	108,1	413,6
	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}$	61,5	384,8
Resinas y asfáltenos	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}$		
	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}$		

Nota: Adaptada de Studies of the Mechanism of Paraffin Deposition and Its Control. D.A.SOC SPE 384G.

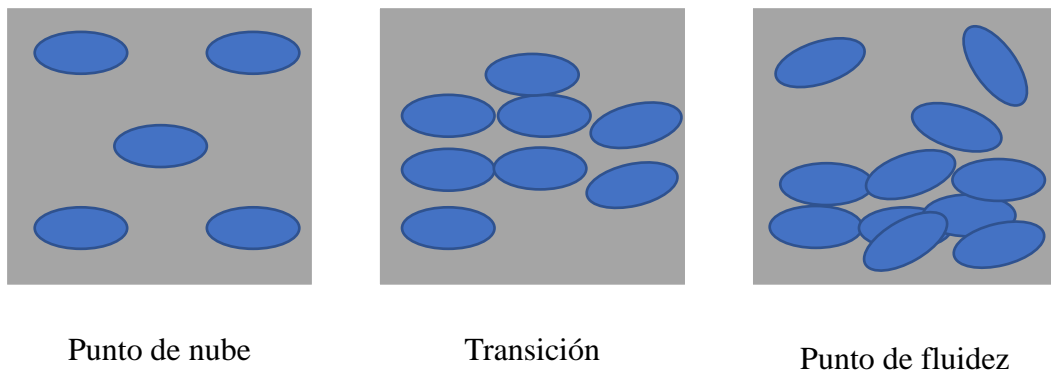
2.2.1 Ceras parafínicas

Un depósito de petróleo crudo de 40% a 60% donde solo se encuentra cera de parafina. Éstas se encuentran comprendidas por parafinas que contienen entre 18 a 30 carbonos en cadena lineal (Sandoval, 2010).

La estructura molecular resultante se llama microcristales, que tiene forma de aguja y puede causar varios problemas en las líneas de producción y formaciones de pozos cuando los aglomerados forman grandes depósitos de cera. Por lo tanto, debido a la agregación de cristales grandes habrá un aumento de la viscosidad lo que provocará la obstrucción de los poros de la formación o en algún punto del sistema de producción, dependiendo del punto de cristalización del crudo, tal como se muestra en la Figura 1 (Carvajal, 2010).

Figura 1.

Transición del punto de fluidez



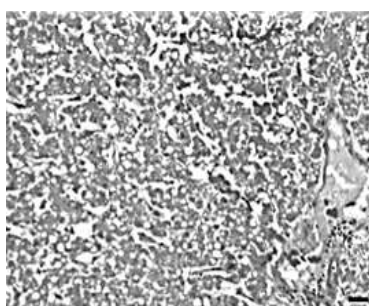
Nota: Adaptado de Rodríguez, I. y Castañeda, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluido dinámico de crudos parafínicos-fase I. En: Ciencia, Tecnología y Futuro, Vol.2 Num.2 (dic.2001). p.65-78.

2.2.2 Ceras microcristalinas

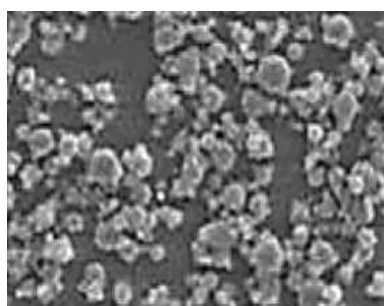
Las parafinas microcristalinas con 30-65 carbonos tienen muchas cadenas laterales e incluyen parafinas monocíclicas (naftenos en el lado parafínico). La parafina cristalina suele tener un punto de fusión de 48-60°C y presenta los siguientes tipos de cristal: de aguja, deformado y de placa (Carvajal, 2010). Los cristales hetero mórficos son cristales de forma débil que no se pueden combinar y tienden a hincharse. La estructura cristalina de las placas está compuesta enteramente por parafinas rectas o lineales. Son cristales bombeables porque sus bordes están curvados (formando una especie de nido) y se pueden agrupar como se muestra en la Figura 2 y en la Tabla 2. El punto de fusión de las ceras microcristalinas esta entre 60 – 90 °C y comúnmente se depositan en el fondo de los tanques. Las parafinas por otro lado varían en consistencia y pueden clasificar depósitos desde blandos, hasta duros y desmenuzables, con puntos de fusión entre 50 - 65 °C (Carvajal,2010).

Figura 2.

Ceras macro cristalinas y microcristalinas



Ceras macro cristalinas

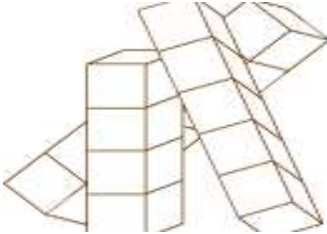
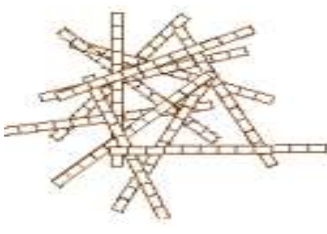


Ceras micro cristalinas

Nota: Tomada de PETROBRAS, (2010)

http://www.hotsitespetrobras.com.br/espacoconhecer//esp/images/img_Prod_12.jpg > [citado en 11 de febrero de 2010]. p. 10-12.

Tabla 2.*Diferencias entre las ceras parafínicas y microcristalinas*

Características	Cera parafínica	Cera cristalina
Tamaño del cristal		
Parafina lineal (% del depósito)	40 - 60	0 - 15
Parafina ramificada (%)	2 - 15	15 - 30
Ciclo de parafina (%)	2 - 8	65 - 70
Rango del punto de fusión (°C)	50 - 65	60 - 90
Peso molecular promedio	350 - 430	500 - 800
Número de carbono	18 - 36	30 - 60
Rango de cristalinidad (%)	80 - 90	50 - 60

Nota: Adaptado de Furqan Ul Haq, "A study on paraffin deposition and removal characteristics of Jacksonsburg-Stringtown oil, West Virginia" 1999. Universidad de Virginia.

2.3 Precipitación de parafinas

La precipitación y deposición de parafina ocurre en varias etapas de la producción de petróleo. Cuando ocurre en un yacimiento, reduce el diámetro de la garganta del poro, lo que resulta en una reducción del suministro de fluido de las formaciones productoras. En otros casos, la precipitación de parafina reduce la permeabilidad del yacimiento y, si ocurre cerca del pozo, puede causar daño a la formación y taponamiento de perforaciones.

Cuando ocurre en un sistema de producción reduce el radio efectivo de la roca fuente y baja el nivel de líquido en el sistema de almacenamiento. La precipitación de cera es causada por muchos factores, como la presión, los cambios de temperatura, los cambios en la estructura química del petróleo crudo, los diluyentes o las mezclas con otros petróleos crudos o ácidos al principio. Por otra parte, la solubilidad de la parafina en el petróleo crudo es una variable muy importante debido a que disminuye durante la precipitación debido a cambios en las propiedades termodinámicas del petróleo crudo. Los cristales precipitados suelen tener forma de aguja y, si se dispersan en aceite, no es fácil precipitarlos en la superficie, la formación de granos finos, productos de corrosión) promueven la agregación de cristales, que tienden a acumularse y causar problemas en la línea de producción (Carvajal, 2010).

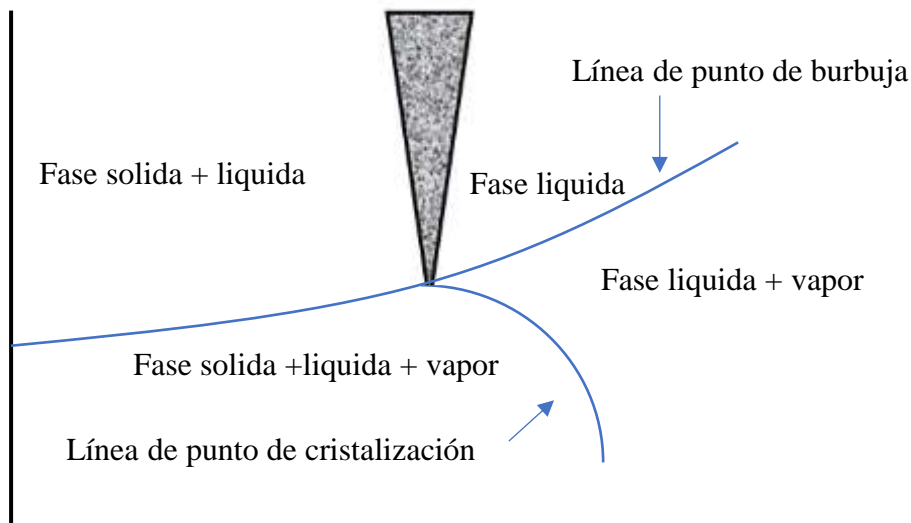
De manera similar, la razón principal de la disminución de la solubilidad de las parafinas en el petróleo crudo es la disminución de la temperatura. Esto puede ser causado por una caída en la presión cuando el petróleo crudo se acerca a la superficie o por expansión. Un GOR (relación de gas producido con respecto al petróleo producido) alto evita problemáticas de depositación de parafinas (Carvajal, 2010).

Los valores de temperatura observados asociados con la precipitación y precipitación de parafina se definen como el punto de cristalización, el cual es la temperatura a la que precipitan los primeros cristales de parafina, y el punto de migración o "punto de fluidez", que es la temperatura a la que procede la precipitación para crear cristales aglomerados. El punto de cristalización siempre es más alto que el punto de fluidez del petróleo crudo porque es una mezcla. Para la materia pura, los dos puntos serán iguales. Estos puntos se pueden determinar con cualquier presión (Kabajal, 2010).

En los yacimientos, los parámetros que afectan la actividad de parafina del petróleo crudo son la temperatura, la presión y la composición. La temperatura es la mayor fuerza que cambia el equilibrio de fase sólido-líquido. cambia el equilibrio termodinámico, la alteración de la presión no afectan la solubilidad de la parafina del petróleo, pero los componentes más livianos de la composición del petróleo crudo, como el etano, el metano, el butano y el propano, se pierden, lo que reduce en gran medida la solubilidad del petróleo. hacer. Una parafina en aceite que mejora varias propiedades, como el punto de fluidez (Barrer, K.M y Newberry, M.E, 1982).

Figura 3.

Envolvente de precipitación de parafinas



Nota: Modificado por Ariza, L. De la caracterización de crudos que es clave para diagnosticar la precipitación de parafina en: Fuentes el reventón energético, Vol 9 Num 1 (Ene/jun 2011). P 33-39.

La envolvente de precipitación de parafinas se observa en la Figura 3, en la cual se observa los puntos que permiten el cambio de fases en las ceras debido a los cambios de temperatura.

2.3.1 Punto de fluidez

El punto de fluidez, conocido como *pour point*, es la temperatura más baja a la que fluiría el aceite en condiciones normales, ya que la viscosidad creada por la cera precipitada aumenta a medida que el aceite se enfría. El comportamiento de cristalización de la parafina durante el enfriamiento depende de la formación de núcleos cristalinos y de su velocidad decrecimiento. Cuanto más baja es la temperatura, más rápida es la nucleación, pero más lento es el crecimiento de los núcleos. Así, se forman algunos cristales grandes a altas temperaturas y muchos cristales más pequeños a bajas temperaturas (Marwa, etal,2019).

En la cadena de producción de crudo uno de los indicadores de mayor importancia es el punto de fluidez, que ayuda a identificar cuando el crudo pierde su movilidad, causando pérdidas de producción y generando pérdidas económicas en términos de transporte este es un parámetro importante, ya que este permite conocer la movilidad del fluido en los oleoductos. Los cambios ocurridos en el punto de fluidez se deben a los cambios de temperatura a los que se expone la tubería y la parafina que contiene puede cristalizarse (Chavarría, 2010).

2.3.2 Punto de cristalización de ceras

El punto de cristalización de ceras es la temperatura a la que se forman los primeros cristales de soluto a una presión dada cuando la presión es atmosférica, se denomina punto de enturbiamiento o de cristalización. Este punto depende de la temperatura de saturación de sus

constituyentes y de la velocidad de enfriamiento a la que se expone la mezcla de hidrocarburos. Es necesario resaltar que, para los estudios de daños a la formación, el punto de cristalización debe realizarse en crudo vivo (Chavarria,2010).

2.3.3 Punto de fusión

El punto de fusión, conocido como *melting point*, es la temperatura a la cual una sustancia sólida pura se funde o se vuelve líquida. Para las sustancias puras el punto de fusión y el punto de cristalización o punto de enturbiamiento son los mismos, pero para las mezclas son ligeramente diferentes, en el caso de los crudos parafínicos o ceras se utiliza el punto de cristalización (Barrufet, 2004).

2.3.4 Viscosidad

Como definición la viscosidad es la resistencia del movimiento de un fluido por la atracción entre sus moléculas por lo cual está relacionada con el tipo y tamaño de sus compuestos, pudiendo variar inversamente proporcional a temperatura o proporcional a la presión (Sandoval, 2010).

La viscosidad en representación de las condiciones de presión y temperatura puede dar una indicación del comportamiento de un fluido, y el cambio en la pendiente de la curva de viscosidad con respecto a la temperatura puede indicar posibles tendencias de precipitación. (Ariza,2011).

2.3.5 Punto de gel

El punto de gel se puede representar como el cambio brusco de la viscosidad del crudo el cual sufre una gelificación esto se ve reflejado en el punto de fluidez. (Sandoval,2010).

2.4 Factores que impactan en la deposición y precipitación de parafinas

Durante la producción o extracción de hidrocarburos, los cambios en las condiciones de operación dan lugar a una serie compleja de fenómenos fisicoquímicos y termodinámicos. Estos cambios crean transiciones de fase que hacen que sus partículas (parafinas, asfáltenos y resinas) se separen y sedimenten, creando obstrucciones en el flujo. El comportamiento ideal en la producción de crudo parafínico es que los fluidos de yacimiento lleguen a la superficie a temperaturas superiores al punto de cristalización. Sin embargo, debido a una serie de factores, esto no siempre es así, por lo que es importante realizar estudios para caracterizar los fluidos a fin de identificar formas de controlar y prevenir la deposición de parafina (Bustamante, 2010)

2.4.1 Temperatura

Una disminución de la temperatura es un factor que reduce la solubilidad. La deposición de parafina ocurre cuando se excede la solubilidad en aceite. Esto ocurre en el punto donde la temperatura en el sistema está por debajo del punto de punto de nube (Salinas, 2011).

El punto de enturbiamiento se define como la temperatura a la que aparece una nube de partículas de parafina y comienza su deposición. Cuando la temperatura desciende por debajo del punto de turbidez (punto de nube), la parafina tiende a solidificarse y separarse de la parte líquida (Dávila, 2011).

Este fenómeno se sigue por la cohesión (agrupación de cristales) y la adhesión (fijación de la calidad a los sistemas de producción). Las ceras más duras (con puntos de fusión más altos) se depositan primero en las instalaciones de producción subterráneas, mientras que las ceras más blandas se depositan en las partes más frías de las instalaciones de superficie. Los factores considerados en el análisis de la temperatura global son la temperatura de la superficie de la línea de producción, la temperatura del crudo que circula a través de la tubería, el gradiente de temperatura entre la superficie de la tubería y fluido, la velocidad de flujo del petróleo y su tiempo de enfriamiento. En la Tabla 3 se observa las características de los depósitos de parafina en el pozo en función de la temperatura del crudo y el tipo de depósito resultante.

Tabla 3.

Características de los depósitos de parafina en el pozo, en función de la temperatura del crudo

Temperatura de la superficie en la tubería	Temperatura del petróleo crudo	Tipo de depósito
Por encima del punto nube	Por encima del punto de nube	No existe deposición
Por debajo del punto de nube	Por encima del punto de nube	deposición sobre la tubería de producción
Ligeramente por debajo del punto nube	Mucho mayor que la del punto de nube	

Mucho menor que la del petróleo que circula	Mucho mayor que la de la superficie de la tubería	Pequeños depósitos de alto peso molecular, alto punto de fusión, parafina dura
Por debajo del punto nube, pero más caliente que el petróleo que circula	Por debajo del punto de nube	No existe deposición

Nota: Adaptado y modificado por Shahreyar, N. Review of paraffin control and removal in oil wells using Southwestern Petroleum Short Course searchable database, (Dic.2000).

2.4.2 Presión

La descompresión también promueve la precipitación de parafina a medida que se evaporan los componentes volátiles del petróleo crudo (como el propano y el butano). Las pérdidas por terminación son generalmente pequeñas, reduciendo la solubilidad de la parafina en el crudo, expandiendo el gas y finalmente, reduciendo la cantidad total de disolvente (Amaya,2012):

2.4.3 Punto de fusión de la parafina

A una temperatura constante, a medida que aumenta el peso molecular de la cera de parafina, aumenta su punto de fusión y disminuye su solubilidad en disolventes. Esto significa que la concentración de parafina en el crudo tiene un gran efecto sobre la temperatura de fusión y, por lo tanto, sobre la temperatura de cristalización. La precipitación de parafina depende de la composición porque a medida que disminuye el peso molecular aparente de la solución,

también lo hace la temperatura de cristalización, lo que ralentiza la precipitación de parafina (Amaya, 2012)

2.4.4 Materias extrañas

Los sedimentos, sales, productos de corrosión y otros cuerpos extraños que actúan como núcleos alrededor de la parafina pueden cristalizar. Una vez que se inicia este mecanismo, tiende a inducir el crecimiento continuo de cristales. Estas partículas actúan como núcleos para la formación de cristales parafínicos grandes y pequeños, aumentando la propensión a la separación de la fase líquida y la posterior precipitación (Sandra Gil, 2010).

2.4.5 Naturaleza de la solución

En cuanto a las propiedades de la solución, se relaciona con su composición física y química, en este caso crudo. La composición del material indica la cantidad de materiales como agua, gases, plásticos, metales, productos de corrosión, materiales asfálticos coloidales, arena fina y sales. Entre otras cosas, estos actúan como centros de nucleación de pequeños cristales de parafina suspendidos en el aceite, transformándolos en partículas de mayor tamaño que pueden separarse más fácilmente del aceite., menor peso molecular) baja el punto de cristalización y favorece el flujo de hidrocarburos (Sandra Gil, 2010).

2.4.6 Aguas de formación

La solubilidad de la parafina no se ve afectada por el agua porque la parafina no es miscible con el petróleo crudo. Se ha demostrado que, si hay un problema con la deposición de parafina, el problema suele desaparecer cuando el pozo comienza a producir cantidades

significativas de agua. El agua puede ayudar a prevenir la acumulación de parafina en algunos pozos, pero no debe considerarse un tratamiento para evitar la deposición de parafina debido a la dificultad de producir petróleo y agua (Sandra Gil,2010).

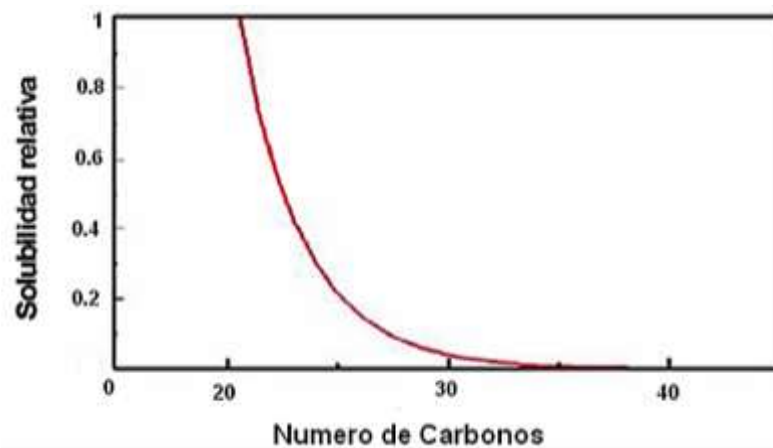
2.4.7 Proporción relativa del solvente- soluto

Cuanto mayor sea la concentración de la solución, mayor será el punto de cristalización. Los solutos son parafinas rápidas que cristalizan para formar sólidos, y los solventes son otro componente del petróleo crudo amorfo. (Sandoval, 2012)

Nenniger en 1990 analizo como se ve afectado el número de carbonos en función de la temperatura del sistema el cual logro demostrar que la solubilidad del C₄₀ disminuyo su magnitud en más de dos órdenes cuando la temperatura pasa de 50  C a 20  C. En la Figura 4se puede ver la solubilidad relativa en función del número de carbonos.

Figura 4.

Solubilidad de la parafina



Nota: Modificado por Chavarria, G. De Recent advances in wax deposition Modeling Barker Petrolite. February,2006.

Cuando hay gas presente, actúa como disolvente y reduce el punto de cristalización del petróleo crudo. El gas libre forma una barrera que ayuda a prevenir las fuerzas de atracción intermoleculares durante el paso de cristalización de la cera y también reduce las posibilidades de congelación del crudo muerto. De manera similar, las moléculas de gas en solución ocupan el espacio entre las moléculas de parafina, impidiendo la unión durante la despresurización y la recuperación del flujo (Sandoval, 2012).

2.4.8 Proceso de cristalización de las parafinas

Dentro del proceso de cristalización de las parafinas se da inicio cuando el pozo fluye, el cual establece un gradiente de presión entre el yacimiento y la cabeza de pozo esto rompe el equilibrio termodinámico, la reducción de la presión causa que se liberen los compuestos ligeros, reduciendo así la solubilidad de la parafina, de esta manera comienza la cristalización de la parafina actual. Luego al reducirse simultáneamente la temperatura del crudo se genera una red o gel de cristales de parafina. (Rodríguez, 2001)

Posterior a esto el movimiento molecular aumenta y se produce una atracción entre los cristales que comienzan a formarse, como resultado las cadenas adyacentes y las moléculas de parafina continúan uniéndose para formar cristales organizados como se puede ver en la Figura 8 iniciando la fase de nucleación por saturación de parafina. (Majeed,1990)

Finalmente se da la etapa de agregación cuando estos cristales son grandes y de tamaño estable se forma una red cristalina y la aglomeración inicia el proceso de sedimentación la cual impide el flujo del crudo. (Majeed,1990)

2.5 Mecanismos de depositación de parafinas

No hay muchos estudios sobre la investigación relacionada con la cera en los niveles de yacimiento al reducir la fuerte presión y temperatura en los equipos de tratamiento del petróleo crudo y las instalaciones de almacenamiento.

La cristalización de cera en los reservorios puede ocurrir como resultado del enfriamiento que ocurre durante el transporte de petróleo entre el yacimiento y el pozo, o como resultado de pequeñas pérdidas de material (expansión adiabática). Además, los procesos de enfriamiento del yacimiento por procesos de fracturación hidráulica, inundación o moldeo donde la temperatura del tanque no se recupera más o menos rápido pueden hacer que el yacimiento alcance el nivel WAT (temperatura de emergencia de la cera) y la cera se precipite (Rodríguez y Castañeda, 2001).

El sedimento de parafina se produce para la potencia o el mecanismo, que contiene la difusión molecular, el coupé y los movimientos marrones para los cambios termodinámicos cuando está en superficie, un gradiente de concentración deposita parafinas en la superficie por difusión molecular, y estos cristales previamente depositados son transportados por cizallamiento y difusión browniana (Sandoval, 2010).

2.5.1 *Difusión molecular*

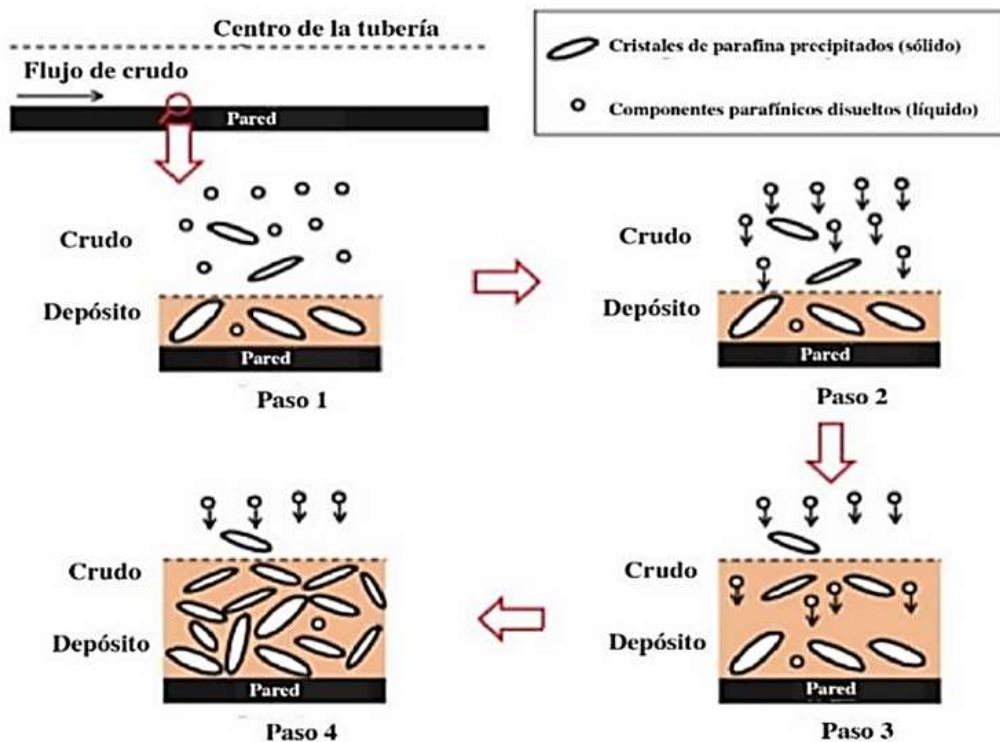
La Figura 5 muestra el mecanismo de precipitación, difusión y acumulación de parafina. Este es el mecanismo principal de Raw en su punto de cristalización. Esto se vuelve más importante en las líneas de producción a causa de los cambios de la termodinámica en las materias primas a medida que pasan por la tubería. Los cristales de parafina forman gránulos cuando el calor se transfiere a la pared del tubo (región de flujo laminar) formando un perfil de

temperatura y el gradiente de este se reduce gradualmente hasta alcanzar el equilibrio entre las fases sólida y líquida (Sandoval,2010).

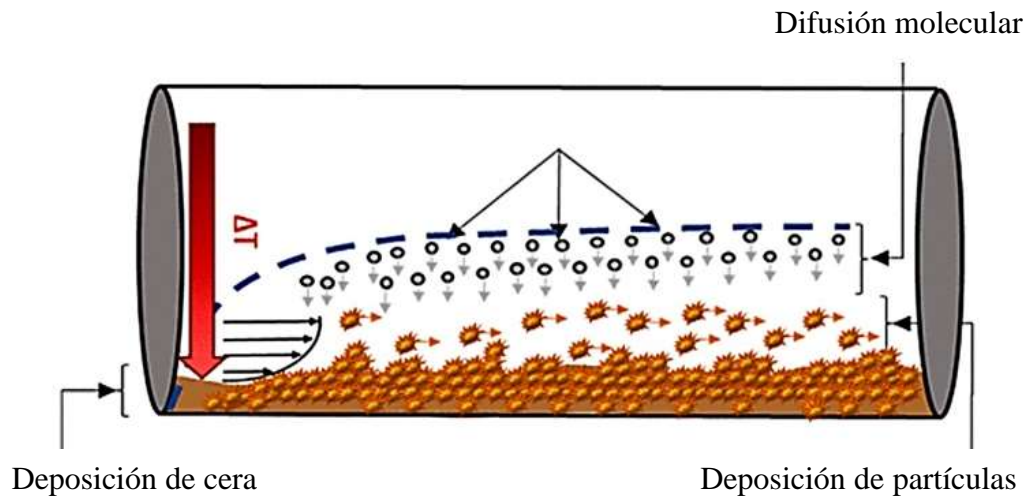
De igual forma, la Figura 5 muestra las fases o etapas que existen en la precipitación de parafina dentro de un segmento de tubería. En el primer paso de la figura se observa la precipitación de las moléculas de parafinas disueltas en el paso numero dos se genera el gradiente radial de concentración de los componentes parafínicos disueltos, en el tercer paso se acumulan los componentes parafínicos en la superficie del depósito existente, en el cuarto paso se genera la difusión interna de los componentes parafínicos en el depósito. También En la Figura 6 se puede ver el segmento de tubería con la precipitación de las parafinas.

Figura 5.

Precipitación, difusión y acumulación de parafinas de en una pared de tubería



Nota: Adaptado de Huang et al. "A fundamental modelo f wax deposition in subsea oil pipelines", *AIChE journal*, 57.11 (2011), 2955-64.

Figura 6.*Difusión molecular en un segmento de tubería*

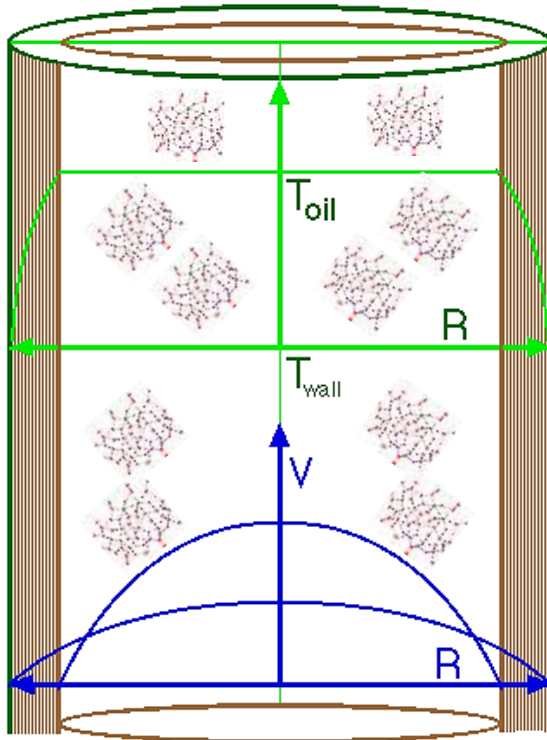
Nota: Santos, G., Daraboina, N., & Sarica, C. (2021). Dynamic Microscopic Study of Wax Deposition: Particulate Deposition. *Energy & Fuels*, 35(15), 12065–12074.

2.5.2 Difusión por corte o esfuerzo de cizalla

Las partículas de menor tamaño suspendidas al generar un movimiento en un fluido laminar tienden a seguir la dirección del fluido circundante y se mueve a una velocidad promedio. El movimiento pone resistencia en la siguiente capa. debido a la viscosidad del fluido. La dispersión por cizallamiento se produce cuando altas concentraciones de partículas chocan entre sí varias veces, lo que da como resultado un transporte lateral neto y, por lo tanto, una dispersión de partículas como se puede ver en la Figura 7. Esto ocurre cuando la temperatura del hidrocarburo se encuentra por debajo de la temperatura de cristalización. Los cristales dispersos en el petróleo crudo se cizallan en la pared del tubo donde se agregan con capas de cristales ya formadas por difusión molecular (Kulwant, 1995)

Figura 7

Perfil de velocidad por corte o esfuerzo de cizalla



Nota: Modificado por Ariza, L. De la caracterización de crudos que es clave para diagnosticar la precipitación de parafina en: Fuentes el reventón energético, Vol 9 Num 1 (Ene/jun 2011). P 33-39.

2.5.3 Movimiento browniano

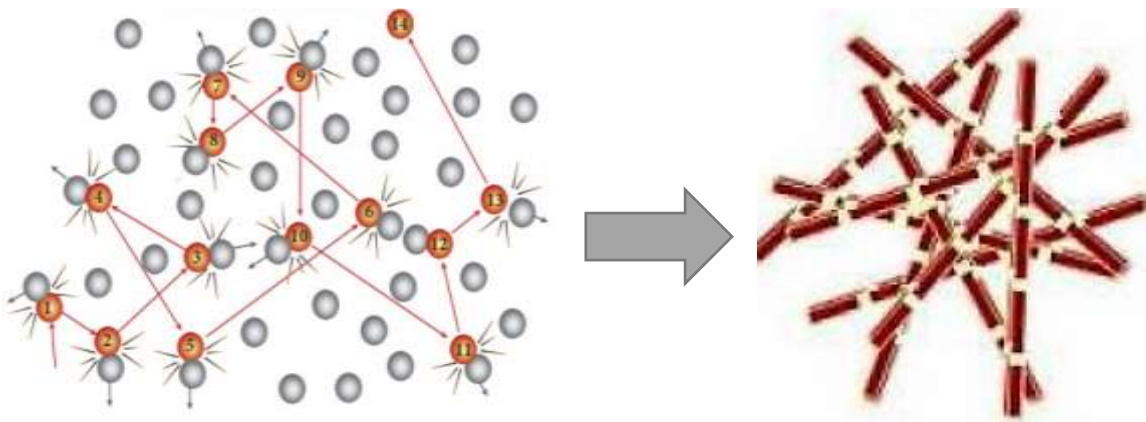
Se refiere al movimiento aleatorio de pequeñas partículas térmicamente excitadas en solución, descrito por primera vez por Robert Brown (1827). Usó un microscopio para observar el movimiento espacial y aleatorio de los granos de polen en el agua. Este fenómeno está intrínsecamente relacionado con la difusión. La difusión es un fenómeno macroscópico del movimiento browniano de moléculas a lo largo de un gradiente de concentración. Einstein

describió la razón de esta relación en 1905, y Jean Perrin proporcionó experimentos detallados que confirmaron sus predicciones (Tokmakof, 2022).

El transporte horizontal de estas partículas se induce cuando comienza la precipitación de los cristales de parafina, como se observa en la Figura 8. Dependiendo de la tasa de enfriamiento del flujo, se forman pequeños cristales de formas específicas y migran al azar para formar sedimentos que adquieren cierta consistencia (Sandoval, 2010).

Figura 8.

Deposición de parafinas por movimiento browniano



Nota: Santos, G., Daraboina, N., & Sarica, C. (2021). Dynamic Microscopic Study of Wax Deposition: Particulate Deposition. *Energy & Fuels*, 35(15), 12065–12074.

2.6 Problemas asociados a la deposición de parafinas

Dentro de las problemáticas que se pueden encontrar causadas por la deposición de parafinas se tienen que cuando ocurre precipitación en un yacimiento, puede causar sedimentación, provocando así punteo y obstrucciones, y afectando la falla de la formación.

También se pueden presentar los siguientes problemas: reducción de la producción de hidrocarburos debido al bloqueo de las zonas de flujo en la línea de producción y en la superficie, se necesita personal con habilidades especiales para investigar y gestionar el problema, cambios en las propiedades reológicas del crudo, se requiere potencia adicional para garantizar el flujo de fluido, daños en equipos subterráneos y de superficie y clausura del pozo.

2.6.1 Diferencia entre precipitación y depositación de parafinas

Se hace de suma importancia el distinguir entre precipitación y depositación de parafinas. La precipitación de la cera ocurre cuando la temperatura baja lo cual causa que la solubilidad de la cera en el crudo disminuya y se genere este fenómeno de cristalización. (Ariza-Leon et al.,2014)

La depositación es la formación de una capa la cual es principalmente formada por cera y crudo y esta se encuentra confinada en una superficie de contacto con el crudo. (Ariza-Leon et al.,2014)

2.6.2 Dificultades operacionales por la depositación de parafinas

Cuando la depositación de ceras aparece se genera un problema sumamente difícil de resolver ya que una vez que se forma el depósito de parafina se desencadena una serie de problemas operacionales tanto de producción, transporte y de yacimiento. Esto con lleva a grandes pérdidas económicas las cuales pueden llegar a ser más altas si se asocia con un gradiente de temperatura negativo lo cual hace que la red cristalina de la parafina este muy consolidada lo que genera suspender actividades de producción para realizar el mantenimiento requerido. Esta es una problemática mundial la cual puede llegar incluso a el abandono del pozo.

Un método común usado en la industria por ingenieros de producción experimentados consiste en controlar las tasas de producción, sin embargo es un método complicado ya que si la producción llegase a ser baja esto incentivaría a la aparición de los cristales de parafina debido a el enfriamiento. (Becker,1997)

La precipitación de parafinas puede causar diferentes problemáticas en yacimiento, en la cara del pozo, en las líneas de producción y de transporté, también en tanques de almacenamiento.

El problema más común debido a la precipitación de parafinas en el yacimiento son los depósitos de parafina que pueden bloquear los espacios porosos de la formación. Lo que reduce el diámetro de garganta de poro y la permeabilidad del yacimiento. Esto con lleva a el daño de la formación.

En la cara de pozo se puede presentar una disminución gradual de la permeabilidad por la acumulación de la parafina.

En la línea de producción se pueden presentar múltiples problemáticas ya que esta consta de varios equipos tanto en superficie como subterráneos los cuales son propensos a sufrir daños con la acumulación de parafina, esta acumulación también afecta los tramos de los oleoductos o segmentos de las líneas de transporte por su depositación como se muestra en la Figura 6, las parafinas son el principal problema expuesto pero también se puede encontrar la formación de cristales por agregados como los asfáltenos, estas acumulaciones en las líneas de transporte lo que causa es la reducción del diámetro efectivo del pozo.

En la línea de almacenamiento las parafinas también representan una problemática ya que estas en los tanques de almacenamiento tienden a formar sedimentos muy viscosos a

temperatura ambiente esto debido a su alto punto de fluidez. Llegando a formar incluso capaz de 10 L en el fondo del tanque, lo cual puede afectar el desempeño económico del campo.

2.7 Métodos de control de precipitación de parafinas

Con el objetivo de resolver los problemas en la producción de parafina cruda el tratamiento y la eliminación de parafina después de la formación de la red cristalina es complicado y se requiere tratamiento con agua caliente o solventes. y modificadores de cristales. Esto conduce a un mayor tiempo de inactividad del pozo, lo que genera pérdidas económicas y un mayor gasto en recursos de producción. (Marwa et al., 2019)

Dentro de los métodos utilizados más comunes encontramos el método mecánico, el cual básicamente es la eliminación de la parafina mediante un raspador o cortador o usualmente llamado Pig en la industria petrolera, lo contraproducente de este método es que se requiere del cierre del pozo o del tramo de tubería en superficie.

El método químico se basa en la eliminación de los depósitos de parafina mediante el uso de aditivos químicos los cuales son inyectados de forma cíclica los aditivos más comunes en la industria con mayor eficacia son los reguladores de cristales, los tensioactivos, dispersantes y solventes. Estos se dividen en removedores de cera y inhibidores de cera, estos evitan que las moléculas de cera se aglomeren y evite así la precipitación y depositación de estas, lo que aumenta los niveles de producción y reduce los costos de mantenimiento. (Ridzuan et al., 2020)

El método térmico es la aplicación de temperatura en la tubería manteniéndola por encima de la temperatura de aparición de la cera logrando así destruir los cristales de parafina esto se logra mediante calentadores de fondo de pozo o aumentando la temperatura mediante la inyección de fluidos o vapor (Petróleo/Agua). Es importante mencionar que al generar este incremento de energía se genera un impacto negativo al medio ambiente (Baruah, 2001).

2.8 Viscosidad como método de medición del punto de nube

La medición del punto de turbidez o punto de nube por cambio de viscosidad es una técnica utilizada por varios autores (Rønningesen et al., 1991; Erickson, Niesen y Brown, 1993).

Los líquidos muestran un comportamiento no newtoniano con la temperatura debido a la formación de cristales en suspensión. Los fluidos newtonianos presentan un comportamiento exponencial dependiente de la temperatura similar al comportamiento de Arrhenius, conocido como ecuación de Andrade, donde U es la viscosidad en cP, A y B son constantes empíricas y T es la temperatura en °R o °K.

$$U = A * e^{\frac{B}{T}} \quad (1)$$

El punto de enturbiamiento o punto de nube se detecta observando la desviación de la linealidad encontrada en los datos experimentales en un gráfico de $\ln(u)$ frente a $1/T$. La tendencia de la viscosidad con la cantidad de sólidos en una suspensión diluida viene dada por la ecuación de Einstein.

$$U = U_f * (1 + 2.5 \phi) \quad (2)$$

Para detectar un comportamiento no newtoniano, se requiere una desviación del 2,5 % de la viscosidad newtoniana del fluido. Esto corresponde a una fracción de masa cristalina del 1%. Este valor de extracto seco suele ser suficiente para determinar el punto de fluidez, pero no el punto de nube (Claudy et al., 1993).

La viscosidad del punto de turbidez o de nube no es detectable en la región de dilución. Sólo cuando la fracción volumétrica de cristales es lo suficientemente grande y la viscosidad pasa de un aumento lineal a uno exponencial, las señales lo suficientemente grande como para ser detectada.

2.9 Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H)

La Resonancia Magnética Nuclear de protones, se ha utilizado ampliamente para cuantificar el hidrógeno total o parcial desde 1958. Posteriormente esta es completada con RMN ¹³C, para caracterizar de forma estructural el petróleo, derivados, carbonos o sus fracciones a partir de espectros RMN-¹H.

Es importante destacar que se pueden citar trabajos de Williams, Knight, Brown, Ladner y Sheppard, también Clutter y Petrakis, o Rongbao, quienes utilizaron varias regiones del espectro para realizar la cuantificación y caracterización estructural. Recientemente, como parte de la base de un esquema para integrar señales de espectros de RMN de ¹H y RMN de ¹³C de tales muestras (Avella, 2012).

La técnica de caracterización de RMN -¹H y ¹³C consiste en la absorción de energía por parte de núcleos específicos de átomos cuando son sometidos a campos magnéticos de alta

intensidad y homogeneidad por lo cual es de suma importancia revisar las propiedades de los núcleos de los elementos relacionados con fenómenos mecánicos y eléctricos. (Molina,2016)

Entre los fenómenos mecánicos se encuentran el momento angular y el espín nuclear I, que son causados por el movimiento de rotación de partículas y núcleos, respectivamente. (Molina,2016)

En los fenómenos eléctricos normalmente se encuentran cargas de núcleo (+) el momento magnético ocasionado por el movimiento rotacional de un núcleo cargado y el momento eléctrico cuadrupolar en donde la carga puede estar distribuida de forma uniforme o no, contribuyen a el ensanchamiento de las señales de resonancia.

Poveda menciona algunos de los aspectos que se deben de tener en cuenta para llevar a cabo la caracterización, dentro de ella se resalta la preparación y medición de las muestras, correcta manipulación de la información y seleccionar el método adecuado para obtener los parámetros moleculares promedio (AMP's) y también es importante que para la derivación de estos parámetros es importante conocer el peso molecular promedio como también la composición elemental de la muestra. (Molina, 2016)

3. Materiales y métodos

3.1 Reactivos

En esta investigación se emplearon 22 crudos de diferentes regiones de Colombia, cuya información se puede evidenciar en la Tabla B.1.

Tabla 4.

Propiedades de los crudos

Crudos	Viscosidad @ 25 °C (cP)	Densidad @ 25 °C (g/mL)	Densidad @ 15 °C (g/mL)	Gravedad API (°)
X1	15,67	0,846	0,854	34,219
X2	9,56	0,845	0,854	34,284
X3	13,22	0,848	0,856	33,767
X4	18,75	0,847	0,855	34,062
X5	13,76	0,847	0,855	33,944
X6	35,41	0,819	0,827	39,515
X7	51,05	0,823	0,832	38,632
X8	64,28	0,818	0,826	39,719
X9	36,79	0,820	0,828	39,360
X10	9,56	0,804	0,812	42,692
X11	5,31	0,804	0,813	42,583
X12	10,48	0,805	0,814	42,427

X13	11,41	0,803	0,812	42,768
X14	10,62	0,806	0,815	42,146
X15	6,50	0,728	0,738	60,320
X16	1,36	0,741	0,751	57,002
X17	3,23	0,731	0,740	59,643
X18	9,97	0,799	0,807	43,762
X19	15,83	0,817	0,826	39,866
X20	19,29	0,827	0,836	37,859
X21	26,97	0,844	0,852	34,517
X22	16,42	0,826	0,834	38,103

Asimismo, se usaron reactivos de limpieza como varsol (99% Suquin S.A., Colombia), acetona (99.9% Merck KGaA, Alemania) y tolueno (99.9% Merck KGaA, Alemania).

3.2 Diagrama experimental

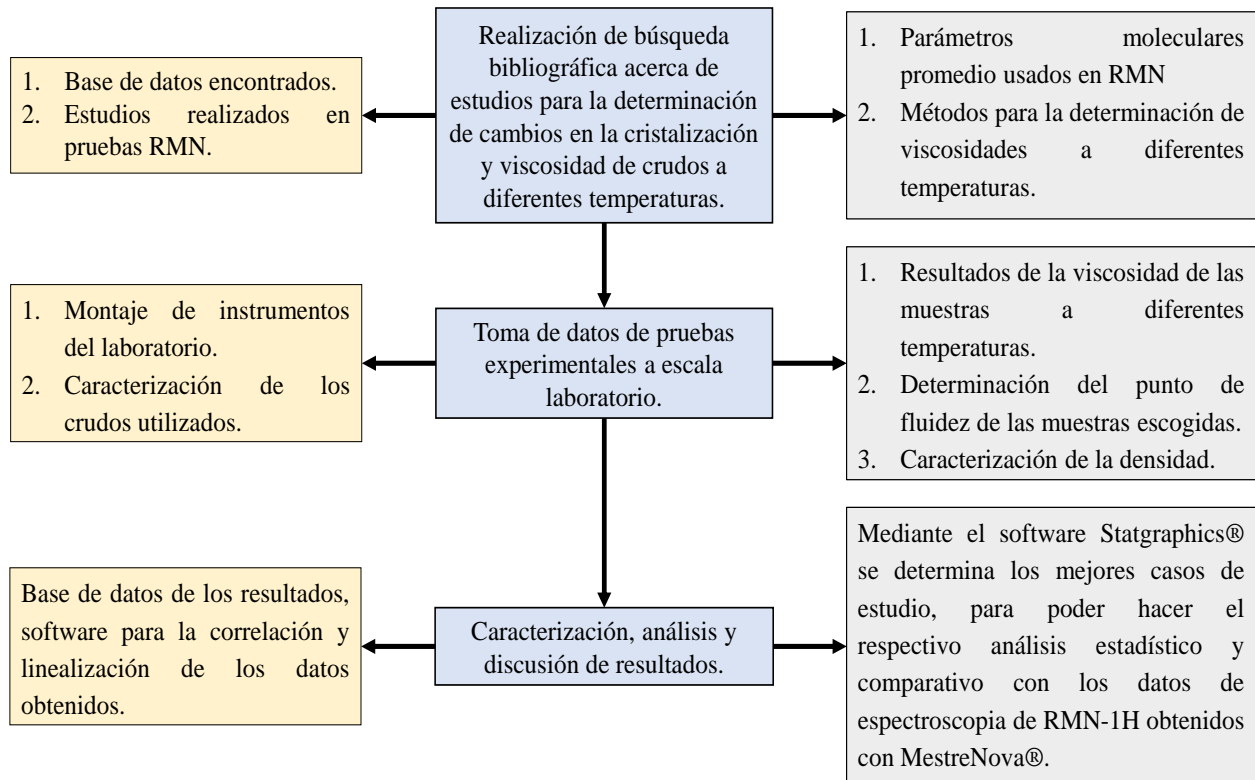
El proyecto consta de tres fases concerniente a una revisión bibliográfica, a un diseño experimental y finalmente, el análisis y modelamiento de datos, tal como se muestra en la Figura

9. En la primera fase, se realizó el estudio bibliográfico con el fin de desarrollar bases de referencia para el desarrollo conceptual del proyecto de investigación. En cambio, en la segunda fase se contempló el diseño y montaje de los equipos, así como la toma de datos de los diferentes crudos colombianos. Finalmente, en la tercera fase se desarrollaron modelos estadísticos utilizando parámetros moleculares promedio provenientes de Espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear de protones (RMN-¹H) para relacionar las propiedades

fisicoquímicas del petróleo crudo con sus propiedades químicas, como el punto de fluidez y la viscosidad.

Figura 9

Diagrama experimental



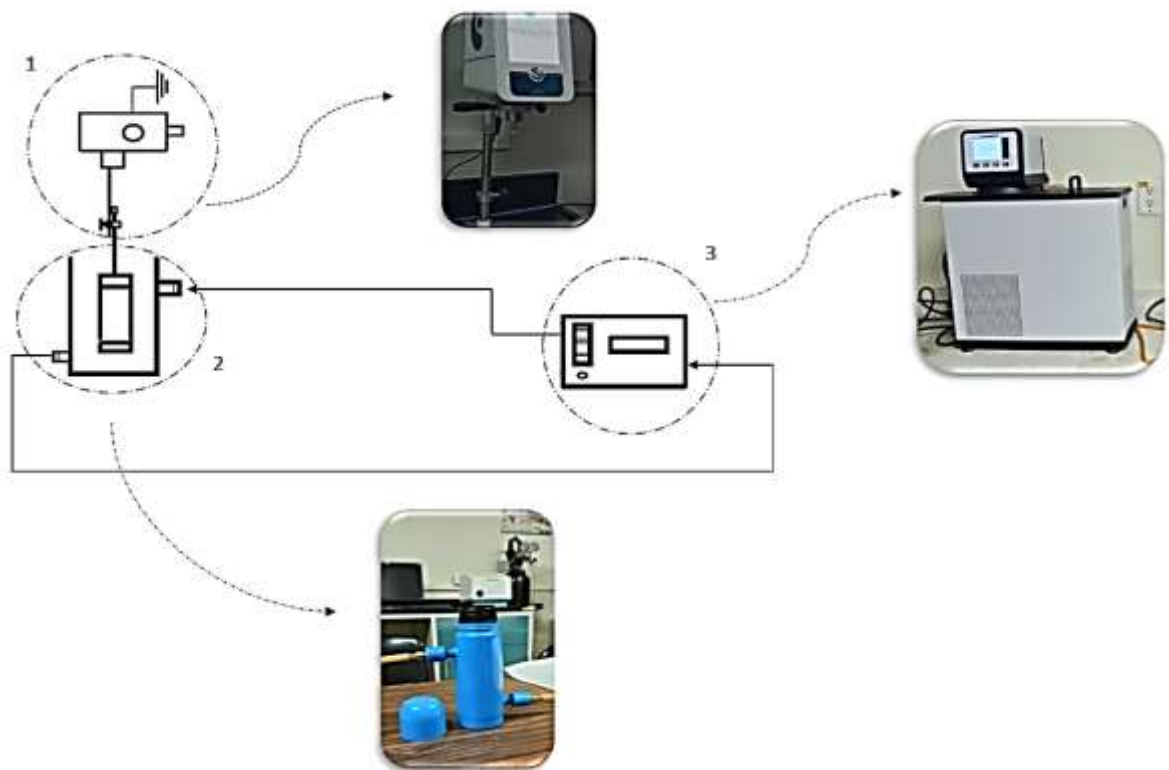
3.3 Diseño del montaje experimental

Partiendo de la necesidad de realizar las pruebas de punto de fluidez y viscosidad a diferentes temperaturas, se diseñó un equipo complementario para hacer uso del viscosímetro rotacional *FIRST PRO-PLUS*® (Lamy Rheology©, Francia), el cual debe de usar se con el procedimiento de uso indicado en el Apéndice A, esto tiene la finalidad de lograr las mediciones a diferentes condiciones de temperatura. Este equipo se basa en los mismos principios operacionales de la chaqueta de circulación SVP 65® (Lamy Rheology©, Francia), con la cual

se logró asociar esta chaqueta junto al equipo de baño de temperatura, permitiendo un control de alto rendimiento para una mayor precisión y rango de temperatura entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. permitiendo así la toma de las viscosidades de los crudos a diferentes temperaturas con la finalidad de realizar el estudio de estos. Este equipo fue adaptado a un baño de circulación refrigerado con una solución de propilenglicol y con controlador de temperatura VWR AD07R-20-V12E® (VWR International, EE. UU.). En la Figura 10 se puede ver el diagrama del sistema de medición.

Figura 10.

Diagrama del sistema de medición de viscosidades



Nota: (1) Viscosímetro rotacional, (2) Chaqueta de calentamiento para la circulación del fluido, (3) Equipo de baño de temperatura VWR AD07R-20-V12E® (VWR International, EE. UU.)

3.4 Estandarización del método de medición del punto de fluidez

Para llevar a cabo la estandarización del método de medición del punto de fluidez, se realizó el montaje experimental con ayuda de una termocupla para determinar la temperatura mostrada por el baño térmico y así, compararla directamente con la temperatura del fluido. El fluido de estandarización utilizado fue aceite mineral, el cual soportaba condiciones de altas y bajas temperaturas sin tener pérdidas de volatibilidad o puntos de cristalización.

Para la estandarización de este método, se tomaron 25 puntos de temperatura partiendo desde los 26°C y llegando hasta los -10°C, donde se dejó el baño térmico a una temperatura constante durante cinco minutos. Luego de que el equipo llegara a las distintas temperaturas escogidas, se dejó estabilizar el aceite mineral por 20 minutos, con el fin de tener la temperatura propia del fluido a la temperatura del baño térmico. Finalmente, se correlacionaron ambas temperaturas mediante una regresión lineal simple, para estandarizar así este método.

Figura 11.

Montaje experimental del punto de fluidez.



3.5 Medición del punto de fluidez

Para la determinación del punto de fluidez, se tomaron los mismos 25 puntos de temperatura de la Sección 3.4, donde se dejó el baño térmico a una temperatura constante durante cinco minutos. Luego de que el equipo llegara a dichas temperaturas, se dejó estabilizar el fluido por 20 minutos, con el fin de tener la temperatura propia del fluido a la temperatura del baño térmico. Finalmente, se observaba si la muestra continuaba fluyendo o estaba en estado sólido, confirmándose el valor del punto de fluidez.

3.6 Medición de la densidad de las muestras

Para la medición de la densidad absoluta de los fluidos, se utilizó un picnómetro de 25 ml, el cual fue pesado inicialmente vacío y posteriormente lleno del fluido estudiado. Esto permitió calcular la densidad absoluta mediante el cociente entre la diferencia de la masa del fluido y el volumen del picnómetro, tal como se muestra en la Ecuación (3), en donde M_{o+p} es la masa del picnómetro lleno, M_p es la masa del picnómetro y V es el volumen dado por el picnómetro.

$$\rho_{oil} = \frac{m_{o+p} - m_p}{V} \quad (3)$$

Obteniendo estas densidades se procede a calcular sus respectivas densidades estándar las cuales están dadas a una temperatura de 15 °C o 60 °F. Estas densidades son obtenidas de la Tabla ASTM 53A, con el fin de calcular la gravedad API de cada uno de los crudos, la cual se obtiene mediante la Ecuación (4), donde SG es la gravedad específica del aceite.

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (4)$$

3.7 Medición de la viscosidad de las muestras

Para la medición de las viscosidades de los crudos se utilizó el viscosímetro rotacional *FIRST PRO-PLUS*® (Lamy Rheology©, Francia) y el husillo R-6. Inicialmente, se tomaron las viscosidades a temperatura ambiente (25 °C) con 10 repeticiones de cada una de las muestras para lograr reportar al valor promedio y su respectiva desviación estándar. Luego de ello, se midieron las viscosidades a 35 °C y 50 °C, con el fin de conocer el comportamiento de estos crudos a diferentes temperaturas.

3.8 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protones (RMN ¹H)

Los espectros ¹H fueron analizados con el equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker Avance III HD 400 MHz (9.4 T) (Bruker Corporation©, EE. UU.). La muestra se disolvió en cloroformo deuterado (grado de deuteración mínimo 99.8% D, Merck KGaA, Alemania) (CDCl₃) en una relación de volumen entre muestra/disolvente de 1:20, utilizando el tetrametilsilano (TMS) como patrón de referencia interno para la calibración de los desplazamientos químicos. Los espectros obtenidos fueron procesados y analizados con la ayuda del software MestReNova x64 14.3.1 (Mestrelab Research©, España).

4. Resultados y Análisis

4.1 Determinación del punto de fluidez

Para la determinación del punto de fluidez, se tomaron 25 puntos de temperatura partiendo desde los 26°C y llegando hasta los -10°C, tal como se muestra en la Tabla 5, considerándose este rango como el más adecuado para poder definir la fluidez a los crudos.

Tabla 5.

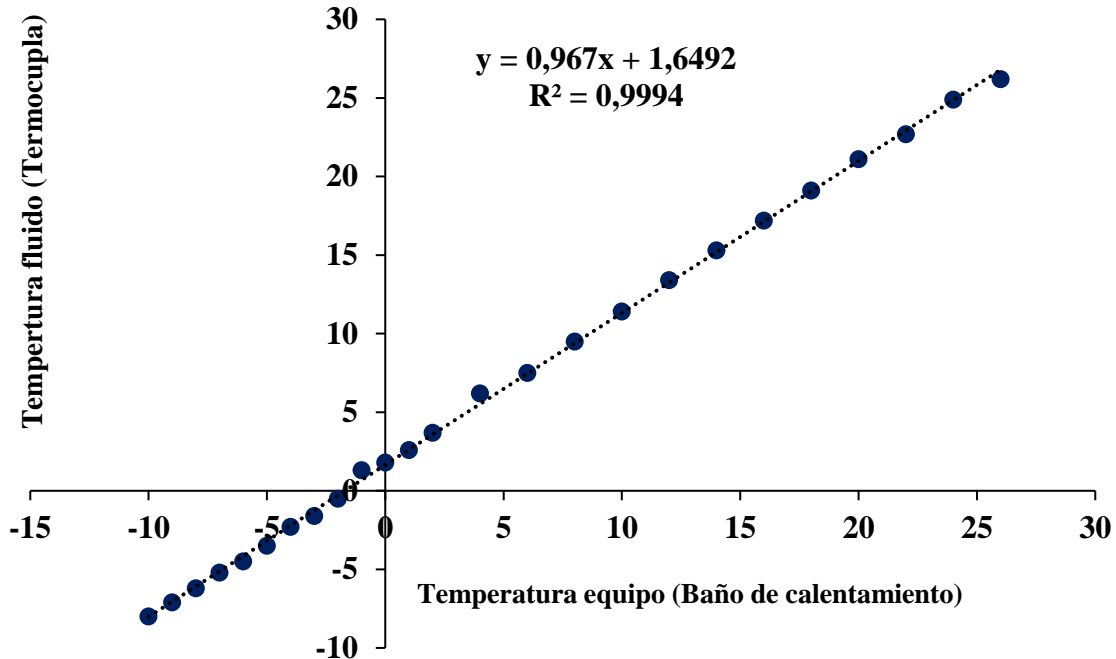
Datos de estandarización del punto de fluidez

Punto	Temperatura del baño de calentamiento (°C)	Temperatura del fluido (°C)
1	26	26,2
2	24	24,9
3	22	22,7
4	20	21,1
5	18	19,1
6	16	17,2
7	14	15,3
8	12	13,4
9	10	11,4
10	8	9,5
11	6	7,5
12	4	6,2

13	2	3,7
14	1	2,6
15	0	1,8
16	-1	1,3
17	-2	-0,5
18	-3	-1,6
19	-4	-2,3
20	-5	-3,5
21	-6	-4,5
22	-7	-5,2
23	-8	-6,2
24	-9	-7,1
25	-10	-8

Figura 12.

Grafica tendencia de datos de T del baño de temperatura - fluido



En la Figura 12 se observa la tendencia de los datos obtenidos de las temperaturas medidas por el baño de calentamiento y las temperaturas alcanzadas del fluido en la camisa térmica del viscosímetro las cuales fueron medidas por la termocupla, se representa la ecuación de la recta con la finalidad de hallar la nueva temperatura estandarizada.

$$y = 0,967x + 1,6492 \quad (5)$$

En donde X es la temperatura del equipo y, Y la nueva variable de temperatura estandarizada por medio de esta ecuación se logra definir el método de medición. Con un coeficiente de R^2 del 0.09994 el cual indica la confiabilidad del método. La correlación

desarrollada permitirá sintonizar exactamente la temperatura entre el baño de calentamiento y la requerida en las pruebas de viscosidad.

Tabla 6.

Datos de toma de punto de fluidez

Tipo de crudo	T °C, equipo	T °C, crudo-estandarizada	Termocupla	Fluidez	% Error
X1	25	25,8232	26	Fluye	0,6802
	24	24,8562	25,2	Fluye	1,3643
	23	23,8892	24,3	Fluye	1,6904
	22	22,9223	23,2	No fluye	1,1971
	21	21,9553	22,3	No fluye	1,5456
X7	25	25,8232	26	Fluye	0,6802
	24	24,8562	25,2	Fluye	1,3643
	23	23,8892	24,4	No fluye	2,0933
	22	22,9223	23,2	No fluye	1,1971
	21	21,9553	22,3	No fluye	1,5456

En la Tabla 6 se presenta los datos tomados para determinar la temperatura del punto de fluidez para dos tipos de crudos (X1 y X7) en donde se observan porcentajes de error poco significativos entre los 0.68 y 1.6 Este procedimiento es realizado a cada uno de los 22 crudos, posterior a esto para comprobar la consistencia del método se procedió a realizar el método 2 veces más a 4 crudos seleccionados de forma aleatoria, para basar así el método en la repetibilidad estadística el cual nos indica la similitud entre los resultados de pruebas independientes

obtenidos en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y usando el mismo método en el mismo material de prueba.

Tabla 7.

Repetibilidad del método del punto de fluidez

Tipo de crudo	Tequipo	T crudo	Termocupla	Fluidez	% Error
estandarizado					
X14	25	25,823	25,9	Fluye	0,2967
	24	24,856	24,9	Fluye	0,1759
	23	23,889	23,9	Fluye	0,0450
	22	22,922	23	Fluye	0,3379
	21	21,955	22,2	Fluye	1,1022
	20	20,988	21	No fluye	0,0554
	19	20,021	20,1	No fluye	0,3910
X14	24	24,856	25,2	Fluye	1,3643
	23	23,889	24,3	Fluye	1,6904
	22	22,922	23,9	Fluye	4,0909
	21	21,955	22,2	Fluye	1,1022
	20	20,988	21,1	Fluye	0,5291
	19	20,021	20,2	Fluye	0,8841
	18	19,054	19,2	No fluye	0,7581
X7	26	26,790	27	Fluye	0,7773
	25	25,823	25,9	Fluye	0,2967
	24	24,856	25	No fluye	0,5752

	23	23,889	24,2	No fluye	1,2841
	22	22,922	23	No fluye	0,3379
X7	26	26,790	26,9	Fluye	0,4085
	25	25,823	26		0,6802
	24	24,856	25,1	No fluye	0,9713
	23	23,889	24,1	No fluye	0,8745
	22	22,922	23	No fluye	0,3379
X2	13	14,220	14,5	Fluye	1,9335
	12	13,253	13,4	Fluye	1,0994
	11	12,286	12,5	No fluye	1,7142
	10	11,319	11,4	No fluye	0,7126
	9	10,352	10,5	No fluye	1,4114
X2	13	14,220	14,5	Fluye	1,9335
	12	13,253	13,4	Fluye	1,0994
	11	12,286	12,4	No fluye	0,9216
	10	11,319	11,4	No fluye	0,7126
	9	10,352	10,5	No fluye	1,4114
X20	23	23,889	24,1	Fluye	0,8745
	22	22,922	23,1	Fluye	0,7693
	21	21,955	22,2	Fluye	1,1022
	20	20,988	21	No fluye	0,0554
	19	20,021	20,2	No fluye	0,8841
	18	19,054	19,1	No fluye	0,2385

	17	18,087	18,3	No fluye	1,1613
X20	23	23,889	23,9	Fluye	0,0450
	22	22,922	23,1	Fluye	0,7693
	21	21,955	22,2	Fluye	1,1022
	20	20,988	21,1	No fluye	0,5291
	19	20,021	20,2	No fluye	0,8841
	18	19,054	19,1	No fluye	0,2385
	17	18,087	18,3	No fluye	1,1613

En la Tabla 7 se puede observar que la metodología no presenta errores significativos entre sus datos por lo cual se procedió a calcular la repetibilidad estadística. La repetibilidad se relaciona con la desviación estándar la cual se calcula por medio de la Ecuación (6), donde X_i es el dato inicial, X es la media, n es el número total de datos y S es la desviación estándar.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X)^2}{n - 1}} \quad (6)$$

Partiendo de esto se encuentran desviaciones estándar entre los 0.27 y 0.43 lo que nos indica las pocas variaciones encontradas en los resultados. Con lo cual se muestra la efectividad y confiabilidad del método de medición.

4.2 Determinación de la densidad de los crudos utilizados

Como se menciona anteriormente con la ayuda del picnómetro y con la ecuación (3) se logra determinar la densidad de los crudos mencionados en el trabajo teniendo en cuenta la

temperatura a la que estos fueron tomados la cual fue de 26.5 °C, esta temperatura fue tomada con ayuda de la termocupla mencionada en la Figura 11. En la Tabla 8 se observa las mediciones de las densidades de los 22 crudos para la cual se emplea la ecuación (6) con la finalidad de obtener los cálculos correctamente.

Tabla 8.

Densidad de crudos utilizados

Volumen picnómetro (mL)	25	
Peso picnómetro (gr)	24,2353	
	Peso	
Crudos	picnómetro + crudo (gr)	Densidad (gr/ml)
Crudo X8	44,686	0,818028
Crudo X7	44,8205	0,823408
Crudo X6	44,712	0,819068
Crudo X9	44,7317	0,819856
Crudo X14	44,3947	0,806376
Crudo X11	44,3436	0,804332
Crudo X12	44,3618	0,80506
Crudo X10	44,3309	0,803824
Crudo X13	44,322	0,803468
Crudo X3	45,44	0,848188
Crudo X4	45,4001	0,846592

Crudo X5	45,4172	0,847276
Crudo X2	45,3708	0,84542
Crudo X1	45,3792	0,845756
Crudo X15	44,20442	0,7987648
Crudo X16	44,8853	0,826
Crudo X17	44,917	0,827268
Crudo X18	44,6683	0,81732
Crudo X19	45,3408	0,84422
Crudo X20	42,4421	0,728272
Crudo X21	42,5074	0,730884
Crudo X22	42,771	0,741428

4.3 Determinación de la viscosidad de los crudos utilizados

Para la medición de las viscosidades se dispone de los crudos, el viscosímetro rotacional *FIRST PRO-PLUS* y el husillo previamente seleccionado el cual se puede ver mencionado en la Tabla 10.

En el primer paso se toman las viscosidades a una temperatura ambiente. El viscosímetro rotacional nos indica la temperatura del fluido ver Figura 13, y permite seleccionar tanto la velocidad en revoluciones por minuto (rpm) como el tiempo de medición deseado. En el proyecto se toman 10 repeticiones de cada una de las muestras con la finalidad de lograr reportar al valor promedio.

Tabla 9.*Toma de datos de algunos crudos a temperatura ambiente*

Husillo R-6	Viscosidad	Desviación
Tipo de crudo	Promedio	Estándar
X8	34,643	0,6950
X11	4,9178	0,4707
X21	27.774	0.2429
X18	6,2989	0,17155

En Tabla 9 se pueden ver los datos de viscosidad tomados a 4 crudos diferentes en los cuales se observa que sus propiedades son diferentes, lo cual se evidencia con su viscosidad donde se tienen crudos con viscosidades de 36.643 cp. y crudos con viscosidades de 6.2989 cp., sin dejar estos de ser crudos parafínicos. Adicionalmente.

Estas viscosidades son las viscosidades promedio tomadas de 10 corridas de la toma de datos y se muestran las desviaciones estándar para cada crudo las cuales se pueden calcular con ayuda de la ecuación (6).

Figura 13.

Medición viscosidad a temperatura ambiente



Figura 14.

Muestras de 40 mL de crudo

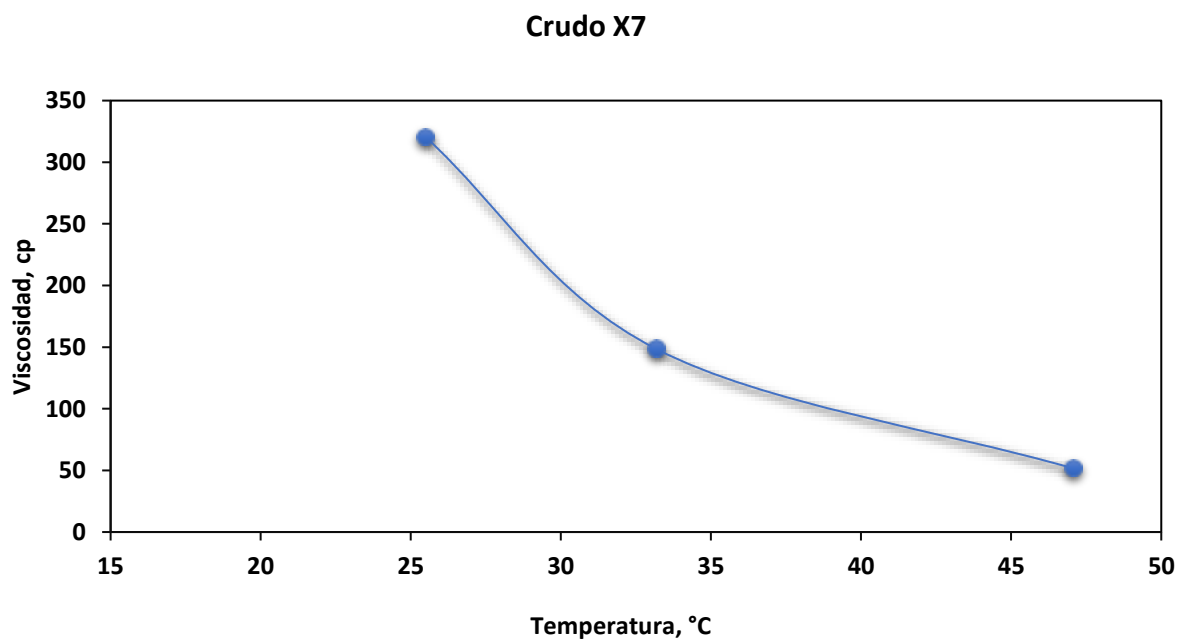
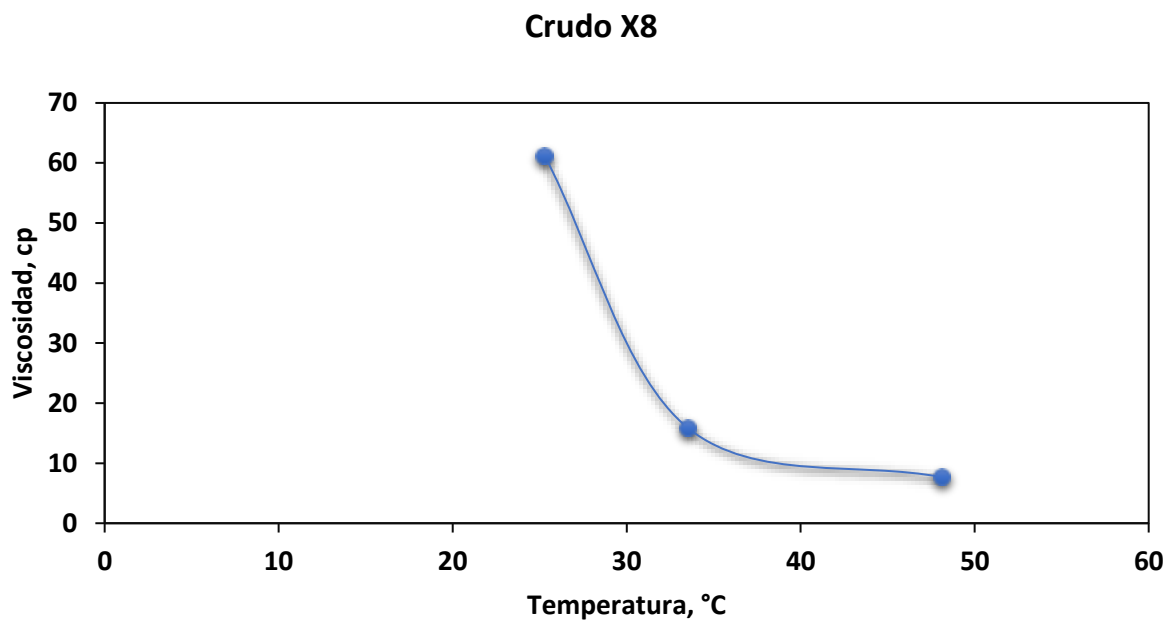


Después de tener las mediciones de las viscosidades a temperatura ambiente se procedió al montaje del equipo mostrado en la Figura 11 sin la termocupla, con el cual se lleva a cabo la toma de las viscosidades a diferentes temperaturas como se puede ver en la Tabla B.1 en las que se decide tomar temperaturas de 35 °C y 50 °C, aproximando a las condiciones de yacimiento, pero teniendo cuidado de no tener perdidas en las muestras de sus componentes volátiles. Se obtiene los siguientes datos:

Tabla 10.*Viscosidades a diferentes temperaturas*

Husillo R-6	Viscosidad	Desviación	Viscosidad Promedio	Desviación
Tipo de crudo	Promedio (cp.)	Estándar	(cp.) / 50°C	Estándar
	/ 35°C			
X9	14,47	0,30	6,66	0,21
X11	3,37	0,51	2,68	0,37
X5	148,23	0,33	51,47	24,87
X20	11,86	0,57	3,99	0,42
X11	3,37	0,51	2,68	0,37

En la tabla Tabla 10 se puede observar que se repite la metodología realizada en la Tabla 9 donde se reporta el valor promedio de las 10 mediciones basando así el método en la repetibilidad estadística y observando desviaciones estándar particularmente bajas, lo cual indica una buena medición, las temperaturas se logran gracias al baño de temperatura y son medidas mediante el sensor de alta precisión del equipo observando así un gradiente máximo de temperatura (∇T) de 2.2°. Luego, se procedió al análisis gráfico de viscosidad con respecto a las temperaturas, el cual se realiza con las temperaturas y valores promedios de viscosidad.

Figura 15.*Viscosidad en función de la temperatura*

Partiendo de que los líquidos son fluidos incompresibles se puede evidenciar en la Figura 15, los estudios de flujo en los fluidos que mencionan la dependencia de la temperatura con respecto a la viscosidad en donde un líquido es sometido a un cambio de temperatura se puede ver el cambio en su viscosidad, en estos crudos se observa el cambio considerablemente notable de aumento de temperatura con la reducción de la viscosidad, siendo más notoria la reducción de viscosidad en el crudo.

Posterior a este análisis se procede a calcular las viscosidades a temperaturas exactas de 25 °C, 35 °C y 50 °C como se mencionó anteriormente, esto se logra con la ayuda de la ecuación de Andrade, ecuación (1) la cual presenta un comportamiento exponencial dependiente de la temperatura (Tabla 11).

Tabla 11.

Viscosidades extrapoladas por la ecuación de Andrade

d	Viscosidades		
	25 °C	35 °C	50 °C
X1	15,669	7,353	2,58
X2	9,563	4,901	1,943
X3	13,216	6,588	2,513
X4	18,746	4,592	0,655
X5	13,761	4,708	1,067
X6	35,408	11,176	2,266
X7	51,048	8,683	0,748
X8	64,283	12,549	1,308

X9	36,785	11,499	2,3
X10	9,563	4,901	1,943
X11	5,307	3,201	1,59
X12	10,475	6,983	3,984
X13	11,413	7,646	4,393
X14	10,623	5,562	2,272
X15	6,497	6,101	5,85
X16	1,362	0,724	0,301
X17	3,2281	1,55	0,566
X18	9,972	6,264	3,292
X19	15,834	11,766	7,801
X20	19,293	10,874	4,918
X21	26,972	15,352	7,038
X22	16,418	7,899	2,87

4.4 Análisis de datos obtenidos por RMN-¹H

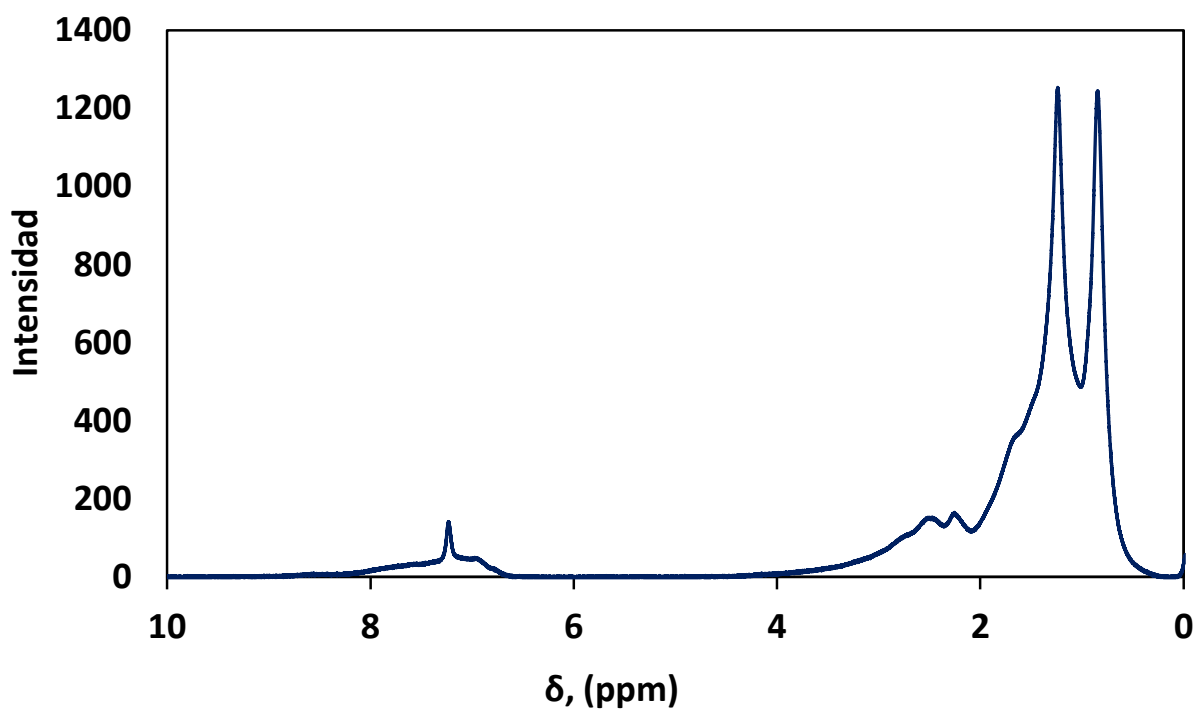
Con el propósito de obtener el modelamiento óptimo fueron seleccionados del listado anterior de crudos 22 de ellos los cuales cumplían con las características y propiedades adecuadas para el tratamiento de datos.

Las propiedades fisicoquímicas de los crudos sean livianos o pesados están relacionadas con su composición química. Por otra parte, aunque los crudos están constituidos por una gran variedad de componentes, es difícil realizar su análisis por componentes individuales. Por tanto, para analizar las propiedades fisicoquímicas de los crudos colombianos seleccionados como

viscosidad, densidad, punto de fluidez y temperatura de cristalización, se aplica el análisis de parámetros moleculares promedio, usando la técnica de espectroscopia de RMN- ^1H . La Figura 16 se muestra un espectro de RMN- ^1H . típico para un crudo colombiano.

Figura 16.

Espectro típico de RMN ^1H para un crudo típico colombiano.



Con la finalidad de poder comprender e identificar los cambios estructurales promedio de los crudos, en este trabajo los espectros de RMN ^1H se dividieron en 12 regiones por tipo de hidrogeno como se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12.*Distribución de regiones del espectro RMN ¹H por tipo de hidrogeno.*

Desplazamiento		
químico (ppm)	Nomenclatura	Tipo de hidrógeno
0,5-1,0	H1	γ CH ₃ de parafinas, hidrógenos parafínicos, algunos Nafténicos y CH ₂
1,0-1,7	H2	β CH ₂ , y algunos β CH; hidrógenos parafínicos β aromáticos
1,7-1,9	H3	CH y CH ₂ de naftenos; primordialmente β -CH y β -CH ₂ a sistemas aromáticos
1,9-2,1	H4	α CH ₂ de olefinas
2,1-2,4	H5	α -CH ₃ a carbonos aromáticos
2,4-3,5	H6	α -CH y α -CH ₂ a carbonos aromáticos
3,5-4,5	H7	Puente CH ₂ o CH
4,5-6,0	H8	CH y CH ₂ de olefinas
6,0-7,2	H9	CH de anillos mono-aromáticos
7,2-8,3	H10	Di aromáticos, algunos tri y tetra aromáticos
8,3-8,9	H11	Algunos tri y tetra aromáticos
8,9-9,3	H12	Algunos tetra aromáticos

Nota: Esta tabla fue adaptada de “Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from colombian crude oils” (p.186), por Molina V et al. (2010), Fuel,89.

Las señales se agruparon en cuatro grupos principales, por desplazamientos químicos (δ) en los intervalos de 0–1,0, 1,0–2,0, 2,0–4,0 y 6,5–9,0 ppm, correspondientes a protones alifáticos en las posiciones α (H_α), β (H_β), y γ (H_γ), y a los protones del anillo aromático (H_{ar}), respectivamente. El tratamiento de los datos se realizó siguiendo la metodología propuesta de León et al., 2020.

En esta investigación se generaron los modelos de las propiedades fisicoquímicas de viscosidad, densidad, punto de fluidez y temperatura de cristalización en función de los parámetros por tipo de hidrogeno con la información detallada de los espectros RMN 1H . Las ecuaciones (7), (8) y (9) describen la expresión matemática para determinar el número promedio de carbonos alifáticos en cadenas alquílicas, el número de anillos sustituidos y el factor de aromaticidad, respectivamente.

$$n = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha} \quad (7)$$

$$r = \left[0.25 \left(4.12 + \frac{H_\gamma}{H_\beta} \right) - 1 \right] \left[\frac{n-1}{2} \right] \quad (8)$$

$$f_a = \frac{H_{ar}}{H_{ar} + H_{al}} \quad (9)$$

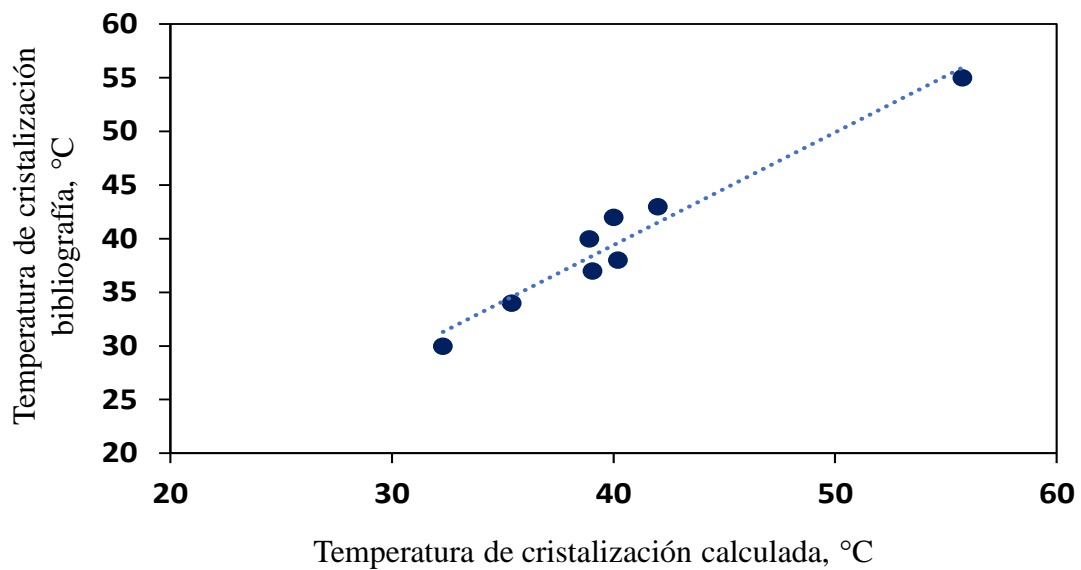
4.5 Análisis de modelos multivariados para las propiedades de viscosidad, gravedad API y temperatura de cristalización (WAT)

En este trabajo no fue posible medir la temperatura de cristalización para los crudos colombianos seleccionados debido a problemas técnicos que presentó el equipo en el laboratorio. Por tanto, para construir la medición de esta prueba se seleccionaron 8 muestras de crudos colombianos previamente caracterizadas por otros autores (Molina et al., 2017). A continuación, se muestra la correlación reconstruida en función de la densidad (d , g/ml) y viscosidad (μ , cp):

$$T_c = 152.124 - 166.937.d + 3.879.\mu \quad (10)$$

Figura 17.

Correlación valores calculados y experimentales de la temperatura de cristalización usando la información bibliográfica.



La Figura 17, muestra el comportamiento de los datos de la temperatura de cristalización tanto observada como predicha donde se puede ver un alto nivel de tendencia en la similitud de los datos, esto con el propósito de ajustar un modelo de regresión lineal múltiple para describir la relación entre la temperatura de cristalización (WAT) con las propiedades de densidad y viscosidad.

La correlación o ecuación 10 presento un coeficiente ajustado R^2 de 0.9618, y el parámetro estadístico *P-Value* fue de 0.0003. A partir de los resultados se puede indicar que la correlación es estadísticamente significativa para relacionar la información con un 95 % de confiabilidad. Por otra parte, con la correlación obtenida se determinó la temperatura de cristalización para los 22 crudos del proyecto, para el cual se obtuvieron valores en el intervalo comprendido entre 13.3 y 53.2 °C, con un valor promedio de 27.6 °C.

Ahora en esta sección se presentan las correlaciones de las propiedades fisicoquímicas como viscosidad (@ 50 °C), °API, temperatura de cristalización, a partir de la información de espectroscopia. Para cada una de las correlaciones establecidas se seleccionaron los parámetros mediante el modo de selección de modelos, con el software *Statgraphics* versión libre. La Tabla 13, muestra los coeficientes de las correlaciones y parámetros estadísticos obtenidos en este trabajo.

Tabla 13.

Parámetros estadísticos para las correlaciones de propiedades fisicoquímicas de crudos colombianos.

Parámetros estadísticos	Viscosidad 50°C	° API	Temperatura de cristalización, °C	Punto de fluidez, ° K
Constante	-186,104	122,189	-864,523	364,161
H1	2,242	-2,152	9,998	-3,197
H2	1,848		8,936	-35,400
H3				7,768
H4		11,276		
H5	-2,311			7,635
H6	2,719	-10,892	7,502	
H7		18,195		8,614
H9			-3,784	
H10	5,049		22,905	
H11		-51,012		
P-Value	0,0001	0,00005	0,0003	0,0001
R²	92,05	93,82	96,37	97,8

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades fisicoquímicas evaluadas para los crudos colombianos dependen de la estructura molecular promedio o naturaleza del tipo de

hidrogeno. En este caso, la viscosidad medida a 50 °C se correlaciona principalmente con los hidrógenos alifáticos H1, H2, H5 y H6, y con el hidrogeno aromático correspondiente a estructuras poli aromáticas H10. Por otra parte, la gravedad °API y la temperatura de cristalización, aunque dependen de otros parámetros, los resultados muestran que las correlaciones obtenidas también presentan contribuciones de hidrogeno tipo alifático y aromático.

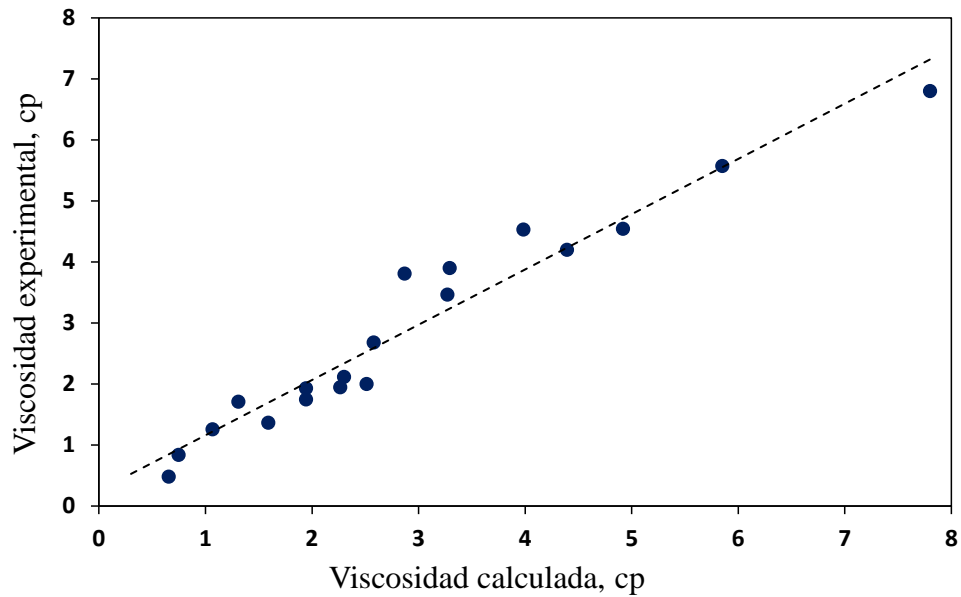
Los modelos de las correlaciones también presentaron coeficiente *P-value* inferiores a 0.05, lo cual indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables dependientes e independientes con un nivel de confianza del 0.95. Así mismo, los coeficientes de R^2 superiores a 0.938 indican que las correlaciones desarrolladas explican una alta variabilidad de las propiedades de viscosidad, °API y temperatura de cristalización.

Los resultados reportados en la Figura 18 permiten evidenciar los valores calculados por las correlaciones y los valores medidos experimentalmente para las propiedades de viscosidad, °API y temperatura de cristalización en los crudos bajo estudio, presentan tendencias aceptables. Lo anterior indica que la información obtenida de los espectros de RMN ^1H es suficiente para construir buenos modelos, y al mismo tiempo permite relacionar las propiedades fisicoquímicas con la estructura molecular de los crudos.

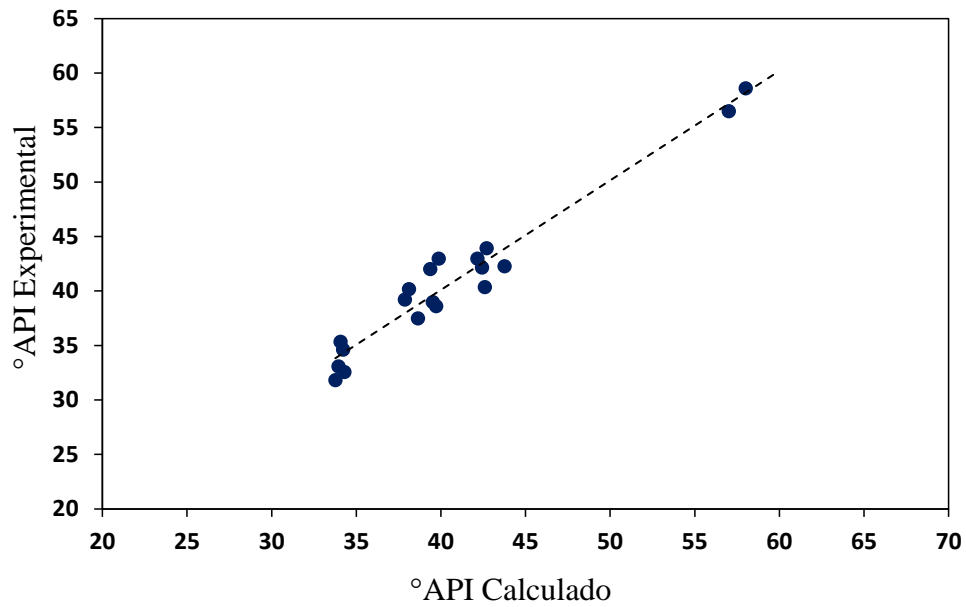
Figura 18.

Correlaciones entre los valores calculados y experimentales a partir de espectroscopia RMN

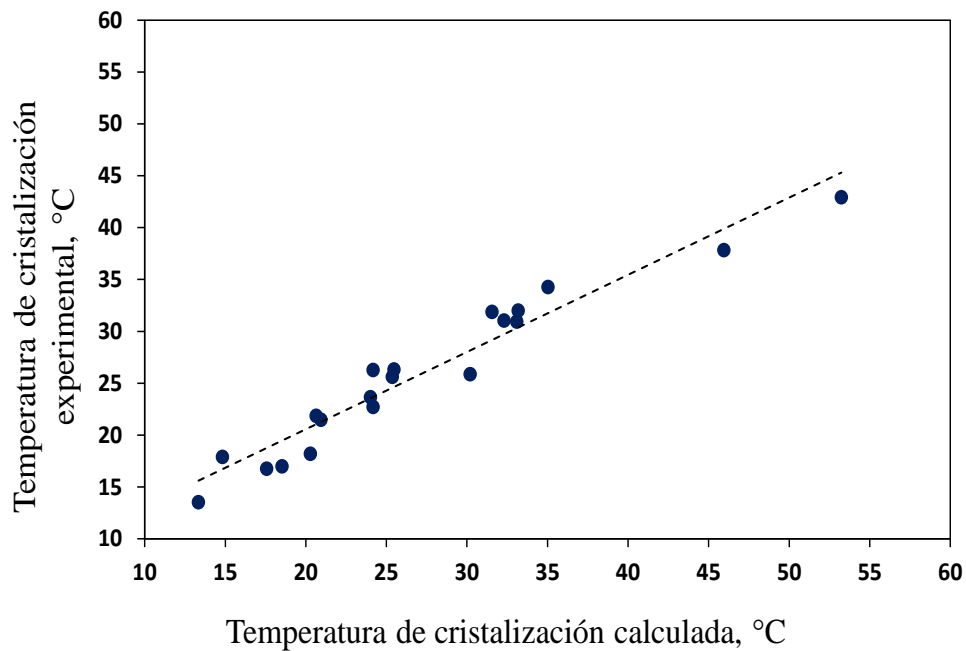
¹H: A-Viscosidad, B- °API, C- temperatura de cristalización y D punto de fluidez.



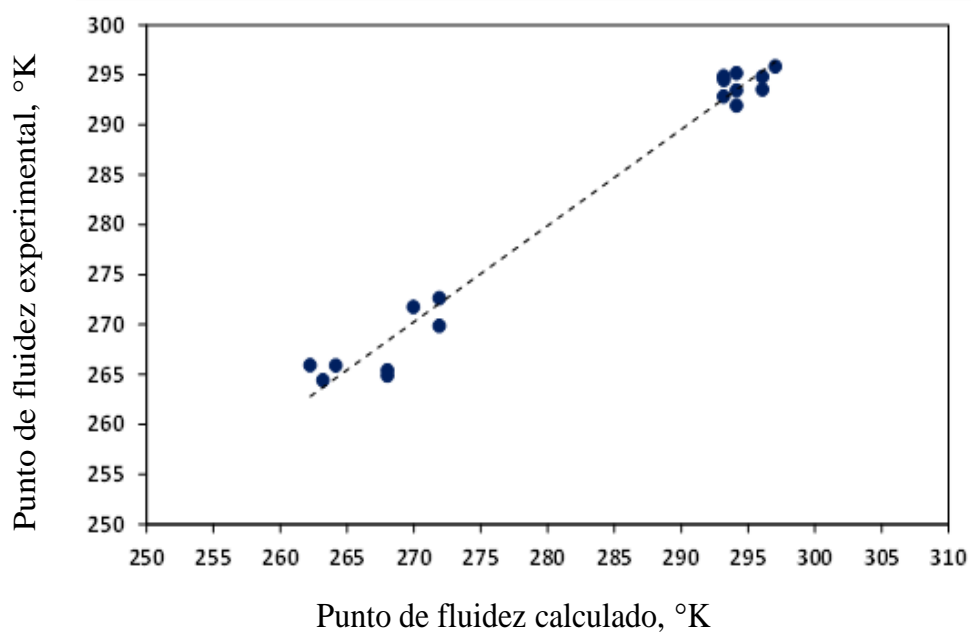
A



B



C



D

Para la correlación entre los valores calculados y experimentales de la gravedad API, teniendo en cuenta la estrecha relación entre la densidad se presentaron los datos de densidades calculadas de forma experimental y se llevaron a condiciones estándar de 15 °C o 60 °F con ayuda de las tablas ASTM 53A, la cual se basa en la corrección observada de la densidad a diferentes temperaturas con respecto a la densidad estándar como también se basa en la corrección de volumen a 15 °C con respecto a la densidad estándar. Donde también se presenta una corrección de lectura con respecto a la expansión térmica del vidrio.

$$HYC = i - 0.00001278 (t - 60^{\circ}F) - 0.000000062(t - 60^{\circ}F)^2 \quad (11)$$

La anterior correlación es una de las correlaciones presentadas en las tablas las cuales permiten realizar la corrección de la densidad, y permitir el cálculo de las gravedades API. En el modelado, se puede asumir que la leve desviación de los puntos con respecto a la línea se debe a las limitaciones propias del modelo. La regresión del modelo describe la relación entre los grados API y 5 variables de hidrógenos independientes con los cuales se obtiene la siguiente correlación.

$$\begin{aligned} API = 122.189 - 2.15189 * H1 + 11.2759 * H4 - 10.8919 * H6 \\ + 18.1945 * H7 - 51.0123 * H11 \end{aligned} \quad (12)$$

Al determinar si se podía simplificar el modelo, se observó que el valor de *P-value* más alto entre las variables independientes era 0.0032, perteneciente a H7. Dado que el valor p es inferior a 0,05, este término es estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 0.95

Por lo tanto, se decidió no eliminar ninguna variable del modelo. En el modelado, la viscosidad del flujo es directamente proporcional a la densidad Ecuación (13), por lo que está relacionada con la fricción entre capas de fluido en un estado estratificado y la transferencia de cantidad de movimiento a nivel molecular. Los resultados experimentales mostraron que al aumentar la temperatura se reduce significativamente la viscosidad, lo que corresponde al comportamiento de esta propiedad en los líquidos.

$$V = -186.104 + 2.2424 * H1 + 1.84844 * H2 - 2.31086 * H5 + 2.71945 * H6 + 5.04854 * H10 \quad (13)$$

El punto de fluidez Ecuación (14), por otro lado, siempre ha sido un indicador importante en la cadena de producción del petróleo, considerando que la medición de esta propiedad asegura que el crudo no pierda su movilidad, causando pérdidas económicas al requerir mantenimiento o provocando una parada total de la producción

$$Pf = 364.165 - 3.19662 * H1 + 7.76783 * H3 - 35.3997 * H4 + 7.6347 * H5 + 8.61382 * H7 \quad (14)$$

Estos modelos de correlación presentan en la tabla *ANOVA* valores inferiores de *P-value* de 0.05 lo cual indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables dependientes e independientes con un nivel de confianza del 0.95. Así mismo, los coeficientes

de R^2 superiores a 0.94 indican que las correlaciones desarrolladas explican una alta variabilidad de la propiedad del punto de fluidez.

También se muestra en la Figura 18 el alto nivel de tendencia de los datos con respecto a la temperatura del punto de fluidez, se encuentran dos grupos de datos en los cuales tenemos temperaturas de punto de fluidez altas como bajas, lo cual se le puede atribuir a la naturaleza del tipo del hidrogeno de cada crudo y a su estructura molecular promedio.

Los parámetros estadísticos y la relación entre los valores calculados por las correlaciones y los valores medidos experimentalmente para las propiedades de viscosidad, °API y temperatura de cristalización en los crudos bajo estudio, presentan tendencias aceptables como se observa en las Figura 18 A, Figura 18 B y Figura 18 C. Lo anterior indica que la información obtenida de los espectros de RMN ^1H es suficiente para construir buenos modelos, y al mismo tiempo permite relacionar las propiedades fisicoquímicas con la estructura molecular de los crudos. Adicionalmente, se puede decir que los modelos desarrollados pueden funcionar como un indicador para determinar la temperatura de cristalización y las propiedades de los crudos en cortos periodos de tiempo, y al mismo tiempo logran establecer un acercamiento al correcto control de las operaciones tanto de pozo como en superficie, para evitar la formación de cristales y formación de ceras en las paredes de la tubería y los equipos de superficie.

Conclusiones

Para el presente trabajo de investigación se tienen las siguientes conclusiones:

La medición de las propiedades fisicoquímicas como °API y viscosidad de los crudos seleccionados en este trabajo y su relación con la correlación reconstruida con la información bibliográfica la cual fue previamente caracterizada por los autores (Molina et al., 2017), permitió estimar temperaturas de cristalización en un intervalo comprendido entre 13.3 a 53.2 °C, con un valor promedio de 27.6 °C.

El empleo de la técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN-¹H y el tratamiento de su información permitió el desarrollo de modelos de regresión múltiple, como método alternativo en la predicción de las propiedades fisicoquímicas de crudos parafínicos colombianos como °API, viscosidad, punto de fluidez y temperatura de cristalización. Así mismo, el parámetro de correlación R^2 superior a 0.94 y los valores de *P-value* inferiores a 0.05 indican que existe una relación estadísticamente significativa entre las propiedades fisicoquímicas y la información estructural química de los crudos con un nivel de confianza del 0.95

Recomendaciones

Considerando el potencial de la técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN-¹H en el desarrollo de modelos de propiedades fisicoquímicas de los crudos parafínicos, se recomienda ampliar el número de muestras de crudos parafínicos y el análisis de otras propiedades fisicoquímicas, para encontrar un modelo de gran rigurosidad y que pueda ser aplicado como herramienta futura en los laboratorios de la Escuela de ingeniería de Petróleos y la Universidad Industrial de Santander.

Se recomienda complementar los estudios con otras técnicas analíticas, como la técnica de espectroscopia de infrarrojo FTIR ATR, para el desarrollo de modelos alternativos de caracterización y relación de las propiedades fisicoquímicas de los crudos parafínicos con su estructura química.

Referencias bibliográficas

- 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.
- Addison, G. E. (1984). *paraffin control more cost-effective*. <https://doi.org/10.2118/13391-ms>
- 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 Copolymers 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 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.*
- Atta-ur-rahman, Choudhary, M., & Atia-tul-Wahab. (2016). creating nmr signals. in *solving problems with nmr spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-411589-7.00002->
- Avella, E., Gómez, S., & Fierro, R. (2012). DETERMINACIÓN RÁPIDA Y PRECISA DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN MEZCLAS DE HIDROCARBUROS POR RMN 1H. *Revista Colombiana de Química*, 41(1), 7-30.
- 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.
- Chavarria Gil, S. D. P. G., & Sandoval, A. N. S. (2010). *EVALUACIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN POR PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS Y ASFALTENOS EN EL CAMPO COLORADO*. Tangara uis. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2010/134754.pdf>
- Gabriel Santos, Nagu Daraboina, Cem Sarica. Investigation of influence of wall temperature on particulate deposition using novel dynamic microscopic setup. *fuel* **2022**, 329, 125326.
- Haoran Zhu, Yun Lei, Chuanxian Li, Ho Yao, Fei Yang, Shuangshuang Li, Haoping Peng Pengfei yu. Experimental and mechanism investigation on flowability and wax deposition of waxy crude oil with dissolved ch4 by pressurized laboratory apparatus. *Fuel* **2023**, 343, 127907.
- León, A. Y., Guzmán M, A., Picón, H., Laverde C, D., & Molina V, D. (2020). Reactivity of vacuum residues by thermogravimetric analysis and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Energy & Fuels*, 34(8), 9231-9242.
- Nagu Daraboina, Ahmed ALHOSANI, 2021. Particulate deposition modeling for predicting paraffin thickness in flowlines: application of data analytics for model parameters. *industrial & engineering chemistry research* **2021**, 60 (43), 15793-15804.
- MOLINA, D. M. A. SEPARACIÓN, FRACCIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE RESINAS DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.
- Pake, G. (1950). Fundamentals of nuclear magnetic resonance absorption. i. *american journal of physics*, 18(7), 438–452. <https://doi.org/10.1119/1.1932628>

- Rivera, S. C. R. L. (2019). *Uso de productos líquidos obtenidos a partir de la conversión del poliestireno como depresores del punto de fluidez en crudos parafínicos*. Tangara uis.
- Sandor, M., Cheng, Y., & Chen, S. (2016). Improved correlations for heavy-oil viscosity prediction with nmr. *journal of petroleum science and engineering*, 147, 416–426.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.004>
- Santos, G., Daraboina, N., & Sarica, C. (2021). Dynamic Microscopic Study of Wax Deposition: Particulate Deposition. *Energy & Fuels*, 35(15), 12065–12074.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01684>
- Wang, B., & Dong, L. (1995). *Paraffin characteristics of waxy crude oils in china and the methods of paraffin removal and inhibition*. <https://doi.org/10.2118/29954-ms>
- Wang, Zhenjun, Fang, R., & Guo, H. (2020). Advances in ultrasonic production units for enhanced oil recovery in china. *ultrasonics sonochemistry*, 60(March 2019), 104791.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104791>
- Wang, Zhenjun, & Yin, C. (2018). Reprint of state-of-the-art on ultrasonic oil production technique for eor in china. *ultrasonics sonochemistry*, 40(pt b), 201–207.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.050>
- Wang, Zhiqi, Wang, H., & Guo, Q. (2006). effect of ultrasonic treatment on the properties of petroleum coke oil slurry. *energy and fuels*, 20 (5), 1959–1964.
- 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.

Apéndices

Apéndice A. Procedimiento para usar el viscosímetro

En el laboratorio para el cálculo de la viscosidad a diferentes temperaturas se decide hacer un montaje en el cual la temperatura se mantenga constante, se realizaron varias pruebas para determinar mediante una correlación que husillo utilizar, en cada prueba de viscosidad se ubicó el husillo R6 en el viscosímetro, se procede al ajuste del motor, el cambio de husillo, el tiempo de cada medición que se realizó de 60 s y la velocidad a la que se realizó la prueba era de 300 rpm, en cada muestra utilizaron 40 ml de crudo, se deja reposar por 15 minutos para tener una estabilización térmica. Luego procedemos a tomar la viscosidad, en el cual se hace varias veces hasta observar una variación con pocos cambios, se toman 5 medidas para obtener un valor promedio en la viscosidad.

Luego se procede al desmonte se retira el husillo elevando el viscosímetro, se realizó el procedimiento de la limpieza al husillo, utilizando el solvente y el papel de limpieza para poder retirar los residuos. Luego de la limpieza con el solvente se procede a secar para poder realizar las diferentes medidas de cada muestra.

Apéndice B. Datos obtenidos de la viscosidad de crudos utilizados

Se tomaron 5 repeticiones de cada muestra, se hizo una extrapolación con la Ecuación de Andrade (1) con la finalidad de obtener una viscosidad en la temperatura exacta ya que en el equipo se tomaban las temperaturas con deltas cercanos a la temperatura deseada, pero por la disipación de esta no era posible medir las de forma exacta. Por esta razón se usa la ecuación de Andrade (

Tabla B.1

Viscosidad de los crudos utilizados a diferentes temperaturas

Crudo	Viscosidad (cP)		
	25 °C	35 °C	50 °C
X1	15,669	7,353	2,58
X2	9,563	4,901	1,943
X3	13,216	6,588	2,513
X4	18,746	4,592	0,655
X5	13,761	4,708	1,067
X6	35,408	11,176	2,266
X7	51,048	8,683	0,748
X8	64,283	12,549	1,308
X9	36,785	11,499	2,3
X10	9,563	4,901	1,943

X11	5,307	3,201	1,59
X12	10,475	6,983	3,984
X13	11,413	7,646	4,393
X14	10,623	5,562	2,272
X15	6,497	6,101	5,85
X16	1,362	0,724	0,301
X17	3,2281	1,55	0,566
X18	9,972	6,264	3,292
X19	15,834	11,766	7,801
X20	19,293	10,874	4,918
X21	26,972	15,352	7,038
X22	16,418	7,899	2,87
