

**EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN  
DE LOS ASFALTENOS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS  
Y TERMODINÁMICAS DE LA CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS  
EN CRUDOS DEL CAMPO COLORADO**

**Emiliano Ariza León**

**Ingeniero de Petróleos, Magister en Ingeniería de Hidrocarburos**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN  
DE LOS ASFALTENOS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS  
Y TERMODINÁMICAS DE LA CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS  
EN CRUDOS DEL CAMPO COLORADO**

**Emiliano Ariza León**

**Ingeniero de Petróleos, Magister en Ingeniería de Hidrocarburos**

**Tesis presentada para obtener el título de:**

*Doctor en Ingeniería Química*

**Directores:**

**Daniel Molina Velasco, Dr.**

**Arlex Chaves Guerrero, Dr.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## **DEDICATORIA**

*A mi esposa Gloria Amparo, a mis hijos Natalia Milena y Cesar Mauricio por su amor, comprensión y sacrificio durante el trasegar de la vida y proceso para alcanzar esta noble meta tan importante en mi vida.*

*A mis padres y maestros que con su enseñanza y ejemplo han dejado huella mostrándome que con esfuerzo, disciplina, paciencia, persistencia y fe se alcanzan logros nunca imaginados.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mis agradecimientos a Dios por brindarme la vida y la oportunidad de tener una hermosa familia y alcanzar nobles ideales como el conocimiento que puedo también compartir con otros.

A la Universidad Industrial de Santander, sagrada Alma Mater, en la que he realizado mi pregrado, todos mis posgrados y brindado la oportunidad de trabajar como profesor.

Al Campo Escuela Colorado, el mejor laboratorio natural para el aprendizaje y enseñanza en todas las áreas del saber, por el apoyo y oportunidad de realizar mi investigación y contribuir con las de otros estudiantes de pregrado y posgrado.

A la escuela de Ingeniería Química por su excelente formación como estudiante de doctorado y a la escuela de Ingeniería de Petróleos por darme la oportunidad de realizar mis estudios y de poder impartir enseñanza en sus aulas.

A mis directores: Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco y Dr. Arlex Chaves Guerrero por su sabiduría, dedicación y apoyo permanente para la culminación de este proyecto.

A todos mis estudiantes y demás personas de los Laboratorios de la UIS Guatiguará que contribuyeron con mi investigación.

Al Dr. Juan Diego Colegial, por su amistad e insigne consejo sobre la importancia de realizar mis estudios de doctorado.

A la Dra. Perla Balbuena de la Universidad de Texas A&M por su apoyo y enseñanzas durante mi pasantía.

Al Dr. Juan Murgich, como evaluador, por sus oportunas observaciones y sabia orientación del trabajo de investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	18
1. REVISIÓN DE ESTUDIOS SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE ASFALTENOS Y PARAFINAS E INCIDENCIA EN SU CRISTALIZACIÓN .....	20
1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO. ....	21
1.2 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS. ....	22
1.2.1 Etapas de la cristalización de parafinas.....	22
1.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINÁMICAS DE ALCANOS LINEALES. ....	27
1.4 INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS. ....	31
2. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO COLORADO .....	37
2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO COLORADO.....	37
2.1.1 Muestras de crudos y depósitos. ....	37
2.1.2 Separación de asfaltenos y maltenos de crudos y depósitos. ....	38
2.1.3 Fraccionamiento de los asfaltenos de depósitos.....	39
2.1.4 Extracción de parafinas del crudo.....	40
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y FÍSICO-QUÍMICA .....	40
2.2.1 Microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de inspección de energía de rayos X (SEM y EDS).....	40
2.2.2 Análisis Elemental .....	41
2.2.3 Espectrometría de Masas MALDI-TOF.....	41
2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.....	41
2.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). ....	42
2.2.6 Difracción de Rayos X (DRX) y Termodifracción .....	43
2.2.7 Espectroscopia RAMAN.....	43
2.2.8 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	44
2.2.9 Punto de Fluidez.....	44
2.2.10 Propiedades Reológicas .....	44
2.2.11 Destilación simulada (SIMDIS). ....	44
2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	46

2.3.1	Mínimos cuadrados parciales.....	46
2.3.2	Análisis de conglomerados. ....	46
2.3.3	Análisis de componentes principales. ....	46
3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO		
COLORADO .....		
3.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DEPÓSITOS. ....	47
3.1.1	Caracterización por SEM y EDS.....	47
3.1.2	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C. ....	47
3.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS CRUDOS. ....	51
3.2.1	Caracterización por análisis SARA.....	51
3.2.2	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C de crudos y sus maltenos. 53	
3.3	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO, DEL DEPÓSITO Y SUS FRACCIONES .....	57
3.3.1	Caracterización por análisis elemental.....	57
3.3.2	Caracterización por RMN .....	58
3.3.3	Caracterización por FTIR.....	61
3.3.4	caracterización fracciones de los asfaltenos por FTIR.....	63
3.3.5	Caracterización por DRX y RAMAN de los agregados de asfaltenos.....	65
3.4	ANÁLISIS DE LAS DIFERENCIAS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO DEL CAMPO COLORADO .....	69
3.5	CARACTERIZACIÓN DE PARAFINAS DEL CRUDO.....	71
3.5.1	Caracterización por Infrarrojo (FTIR) .....	71
3.5.2	Caracterización por RMN y por Espectrometría de masas .....	73
3.5.3	Resultados de la destilación simulada para las parafinas del crudo .....	74
3.6	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	76
4. EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO EN LA CRISTALIZACIÓN.....		
4.1	INTERACCIÓN ENTRE MALTENOS Y ASFALTENOS.....	77
4.1.1	Efecto de los asfaltenos en la temperatura de cristalización .....	81
4.1.2	Efecto de los asfaltenos en la temperatura de gel.....	82
4.1.3	Efecto de los asfaltenos en el punto de fluidez .....	85

4.1.4	Efecto de los asfaltenos en la entalpía de cristalización.....	87
4.1.5	Efecto de los asfaltenos en el esfuerzo de cedencia.....	89
4.2	VALIDACIÓN DE LA HIPÓTESIS .....	96
4.3	INTERACCIÓN ENTRE PARAFINAS Y ASFALTENOS.....	96
4.3.1	Proceso exotérmico.....	97
4.3.2	Proceso endotérmico.....	100
4.3.3	Análisis por Termodifracción.....	104
4.4	TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN Y APLICACIÓN DE RESULTADOS A POZOS DEL CAMPO COLORADO.....	108
4.4.1	Umbral de cristalización de parafinas en la producción de crudo del Campo Colorado. ..	108
4.4.2	Comparación de las temperaturas de cristalización, de gel y punto de fluidez y su efecto en el aseguramiento de flujo del Campo Colorado.....	111
5.	EFFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS Y DE SUS FRACCIONES EN LAS PROPIEDADES DE FLUJO .....	116
5.1	EFFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLUJO .....	117
5.1.1	Variación de la temperatura de cristalización y cristalización relativa con la concentración de los asfaltenos del crudo.....	117
5.1.2	Variación de la temperatura de gel con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.....	118
5.1.3	Variación del punto de fluidez con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.....	120
5.1.4	Variación del esfuerzo de cedencia con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.....	121
5.1.5	Variación de la viscosidad con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.....	122
5.2	EFFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL DEPÓSITO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLUJO.....	124
5.2.1	Variación de la temperatura de cristalización y cristalización relativa con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito.....	124
5.2.2	Variación de la temperatura de gel con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito.....	126
5.2.3	Variación del punto de fluidez con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito.....	127

5.2.4	Variación del esfuerzo de cedencia con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito .....	128
5.2.5	Variación de la viscosidad con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito .....	128
5.4	EFECTO DE LAS FRACCIONES DE ASFALTENOS DEL DEPÓSITO EN EL CRUDO. ....	132
5.4.1	Temperatura de cristalización y punto de fluidez con las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1. ....	134
5.4.2	Temperatura de cristalización y punto de fluidez con las fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1.....	136
5.5	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	138
6.	CONCLUSIONES .....	140
7.	TRABAJOS FUTUROS .....	142
	REFERENCIAS.....	143
	BIBLIOGRAFÍA .....	154
	ANEXOS .....	163

## LISTA DE TABLAS

Tabla. 1. Características de los pozos del Campo Colorado .....	37
Tabla. 2. Asfaltenos obtenidos de crudos y depósitos del Campo Colorado .....	39
Tabla.3. Fracciones de los asfaltenos del depósito .....	39
Tabla.4 Concentración de parafinas de crudos del Campo Colorado .....	40
Tabla.5 Parámetros instrumentales utilizados en las mediciones de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C .....	42
Tabla. 6 Muestras y análisis espectroscópicos y Físico-Químicos .....	45
Tabla.7 Porcentaje de carbonos de los maltenos del depósito del Campo Colorado .....	47
Tabla.8 Porcentaje de protones de los maltenos de los depósitos del Campo Colorado.....	49
Tabla.9 Análisis SARA de crudos del Campo Colorado .....	51
Tabla.10 Porcentaje de Carbonos presentes en los crudos y maltenos del Campo Colorado .....	53
Tabla.11 Porcentaje de protones presentes en los crudos y maltenos del Campo Colorado.....	54
Tabla.12 Análisis elemental de asfaltenos del Campo Colorado .....	57
Tabla. 13 Parámetros estructurales de los asfaltenos del Campo Colorado.....	59
Tabla.14 Relación CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> por FTIR de los asfaltenos. ....	62
Tabla15. Caracterización de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1 y Col-CE1 por FTIR.....	63
Tabla16. Parámetros de cristalinidad por DRX de asfaltenos de crudos y depósitos del Campo Colorado.....	66
Tabla.17 Diámetro de lámina aromática de los crudos y depósitos del Campo Colorado.....	67
Tabla.18 Correlación entre los parámetros Lc y La con Φ y Cal.....	68
Tabla. 19 Relación de la cadena alifática de las parafinas del Campo Colorado por FTIR.....	72
Tabla.20 Tipo de Protones y peso molecular de las parafinas del Campo Colorado .....	73
Tabla. 21 Protones de los asfaltenos del crudo .....	78
Tabla. 22 protones de los maltenos del crudo .....	78
Tabla. 23 Propiedades físico-químicas y termodinámicas de los crudos y maltenos .....	79
Tabla. 24 Regiones de desplazamiento químico del espectro 1 H RMN del crudo y sus fracciones	80
Tabla. 25 Comportamiento de la entalpía de cristalización con fa y n de los asfaltenos. ....	89
Tabla. 26 Características termodinámicas de muestras de parafinas con asfaltenos durante el enfriamiento. ....	98
Tabla. 27 Características termodinámicas de muestras de parafinas con asfaltenos durante el calentamiento. ....	101
Tabla. 28 Temperatura de cristalización en los diferentes escenarios .....	108
Tabla. 29 Diferencias entre las temperaturas características del proceso de cristalización por la presencia de asfaltenos en los crudos del Campo Colorado .....	113
Tabla. 30 Concentración de maltenos del crudo con fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1.....	132
Tabla. 31 Concentración de maltenos del crudo con fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1 .....	133

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de comportamiento de fases de hidrocarburos .....	21
Figura 2. Condiciones de sobresaturación de disoluciones poli-dispersas de parafinas en Coray-15 en la nucleación.....	26
Figura 3. Proceso de gelificación. a) Temperatura superior al punto de cristalización. b) Temperatura justo por debajo del punto de cristalización c) Temperatura entre el punto de cristalización y la de gel. d) Temperatura inferior a la de gel. ....	27
Figura 4. Tres posibles tipos de empaquetamiento de cadenas de moléculas: a) hexagonal, b) oblicuo c) rectangular.....	29
Figura 5. Variación del $n_c$ de cada fase sólida con la temperatura, mezcla C <sub>22</sub> -C <sub>36</sub> .....	30
Figura 6. Localización de los pozos dentro del Campo Colorado. ....	38
Figura 7. Comparación SEM de depósitos orgánicos de pozos del Campo Colorado .....	48
Figura 8. Carbonos y protones de los maltenos del depósito .....	50
Figura 9. Dendograma de los maltenos de los depósitos. ....	50
Figura 10. ACP de los maltenos de los depósitos. ....	51
Figura 11. Dendograma del SARA de crudos del Campo Colorado distribuidos por arenas productoras.....	52
Figura 12. Dendograma de los crudos del Campo Colorado. ....	55
Figura 13. Dendograma de maltenos de los crudos. ....	56
Figura 14. ACP de los maltenos de los crudos. ....	56
Figura 15. Comparación de Índice de condensación de asfaltenos de crudos y depósitos del Campo Colorado.....	60
Figura 16. Índice de condensación en función del número de carbonos aromáticos. ....	60
Figura 17. Comparación de IR de los asfaltenos de crudos del Campo Colorado .....	61
Figura 18. Comparación de IR de los asfaltenos de depósitos del Campo Colorado. ....	62
Figura 19. Comparación de FTIR de las fracciones de los asfaltenos del depósito Col-B1. ....	64
Figura 20. Comparación de FTIR de las fracciones de los asfaltenos del depósito Col-CE1.....	64
Figura 21. Parámetros cristalinos de los agregados de asfaltenos .....	65
Figura 22. Espectros Raman de los asfaltenos de crudos y depósitos. ....	67
Figura 23. Variación de la altura promedio y tamaño de la lámina aromática con los parámetros ...	68
Figura 24. Comparación de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado.....	70
Figura 25. Dendograma de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado.....	70
Figura 26. ACP de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado.....	71
Figura 27. Comparación de FTIR de las parafinas de crudos del Campo Colorado.....	72
Figura 28. Dendograma de protones de las parafinas del Campo Colorado .....	73
Figura 29. ACP de los protones de las parafinas del Campo Colorado. ....	74
Figura 30. Distribución de carbonos de las parafinas del Campo Colorado .....	75
Figura 31. Partición espectral de <sup>1</sup> H RMN acorde a las diferentes posiciones químicas. ....	79
Figura 32. a) Temperatura de cristalización de maltenos y crudos. b) Variación de la temperatura de cristalización con el contenido de asfaltenos en el crudo. ....	82
Figura 33. Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre la temperatura de cristalización .....	82

Figura 34. a) Temperatura de gel de maltenos y crudos. b) Variación de la temperatura de gel con el contenido de asfaltenos. ....	83
Figura 35. Análisis multifactorial del efecto de asfaltenos sobre el cambio en la temperatura de gel.....	84
Figura 36. a) Punto de fluidez de maltenos y crudos. b) Variación del punto de fluidez con el contenido de asfaltenos. ....	85
Figura 37. Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre el punto de fluidez. ....	86
Figura 38. a) Calor de cristalización de maltenos y crudos. b) Variación del calor de cristalización con el contenido de asfaltenos. ....	87
Figura 39. Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre la cristalización relativa de los crudos. ....	88
Figura 40. a) Esfuerzo de cedencia de maltenos y crudos. b) Variación del esfuerzo de cedencia con el contenido de asfaltenos. ....	89
Figura 41. Análisis PLS del efecto de los asfaltenos sobre el esfuerzo de cedencia.....	91
Figura 42. Viscosidad de maltenos y crudos. a) Col-BC1 y Col-BC2, b) Col-B1, Col-C1, Col-CE1 y Col-CE2. ....	92
Figura 43. a) Viscosidad maltenos y crudos. b) Variación de viscosidad con el contenido de asfaltenos a 20 °C.....	93
Figura 44. Análisis multifactorial del efecto de asfaltenos sobre el cambio en la viscosidad .....	94
Figura 45. Variación de la viscosidad de algunas familias de hidrocarburos puros. ....	94
Figura 46. Cristalización relativa de la parafina con asfaltenos respecto de la parafina. ....	98
Figura 47. Efecto de los parámetros estructurales de los asfaltenos en la cristalización de parafinas.....	99
Figura 48. Efecto de los parámetros estructurales de los asfaltenos en la cristalización relativa de crudo respecto de los maltenos .....	100
Figura 49. Comparación de termograma de parafina del crudo Col-BC1 al agregar asfaltenos del crudo y del depósito. ....	101
Figura 50. Comparación de termograma de parafina del crudo Col-BC2 al agregar asfaltenos del crudo .....	102
Figura 51. Comparación de termograma de parafina del crudo Col-B1 al agregar asfaltenos del crudo .....	102
Figura 52. Comparación de termograma de parafina del crudo Col-CE1 al agregar asfaltenos del crudo .....	103
Figura 53. Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo y del depósito Col-BC1. ....	105
Figura 54. Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-BC2 .....	105
Figura 55. Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-B1. ....	106
Figura 56. Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-CE1 .....	107
Figura 57. Comportamiento de la temperatura de cristalización entre las parafinas del crudo y del depósito. ....	109
Figura 58. Análisis multifactorial del efecto de los maltenos del crudo sobre su temperatura de cristalización. ....	110
Figura 59. Comparación de temperaturas de cristalización, temperatura de gel y de fluidez en función de la concentración de asfaltenos de los crudos del Campo Colorado. ....	112

Figura 60. Temperatura de cristalización y cristalización relativa en función de la concentración de asfaltenos para los crudos. ....	117
Figura 61. Comportamiento de la temperatura de gel de maltenos con la concentración de asfaltenos Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1. ....	119
Figura 62. Comportamiento del punto de fluidez de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-B1, Col-BC1, Col-BC2, y Col-CE1. ....	120
Figura 63. Comportamiento del esfuerzo de cedencia de maltenos con la concentración de asfaltenos Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1 a 0 °C. ....	121
Figura 64. Comportamiento de la viscosidad de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1. ....	123
Figura 65. Comportamiento de la viscosidad de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1 a 20 °C. ....	123
Figura 66. Comportamiento de la temperatura de cristalización al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	125
Figura 67. Comportamiento de la temperatura de gel al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	126
Figura 68. Comportamiento de la temperatura de fluidez al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	127
Figura 69. Comportamiento del esfuerzo de cedencia al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	128
Figura 70. Comportamiento de la Viscosidad al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	129
Figura 71. Comparación de la viscosidad a 20 °C al adicionar asfaltenos del depósito al crudo. ....	129
Figura 72. Comparación del comportamiento de las propiedades por el efecto de los asfaltenos del crudo y del depósito para crudos del Campo Colorado. ....	131
Figura 73. Comportamiento de la temperatura de cristalización de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones del depósito Col-B1. ....	134
Figura 74. Comportamiento del punto de fluidez de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1. ....	135
Figura 75. Comportamiento de la temperatura de cristalización de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones del depósito Col CE1. ....	136
Figura 76. Comportamiento del punto de fluidez de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1. ....	137

## LISTA DE ANEXOS

### ANEXO A. PROCEDIMIENTOS METODOLÓGICOS

ANEXO A.1 Extracción de asfaltenos.....	163
ANEXO A.2. Preparación del crudo representativo en el contenido de parafinas. ....	163
Anexo A.3 Procesamiento de la información de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.....	165
Anexo A.4 Procesamiento de la información Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). ....	169
Anexo A. 5 Procesamiento de la información por difracción de rayos X (DRX).....	170
Anexo A. 6 Procesamiento de la información Espectroscopía RAMAN .....	172
Anexo A.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). ....	173
Anexo A. 8 Punto de fluidez. ....	174
Anexo A. 9 Procedimiento para determinar las propiedades reológicas.....	174
Anexo A. 10 Destilación simulada (SIMDIS). ....	177
Anexo A. 11 Preparación de muestras de maltenos más asfaltenos del crudo.....	178
Anexo A. 12 Preparación de muestras de crudos más asfaltenos del depósito. ....	178
Anexo A.13 Preparación de muestras de maltenos con las fracciones de asfaltenos del depósito. .	178
ANEXO B. CONCEPTOS DE CARACTERIZACIÓN	
ANEXO B 1. Tipo de ceras parafínicas .....	179
ANEXO B 2. Termodifracción de rayos x.....	180

## RESUMEN

### TITULO:EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS SOBRE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TERMODINÁMICAS DE LA CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS EN CRUDOS DEL CAMPO COLORADO <sup>1</sup>

AUTOR: EMILIANO ARIZA LEÓN <sup>2</sup>

**Palabras claves:** depósitos orgánicos, parafinas, asfaltenos, precipitación, estructura química, concentración, espectroscopia, termodifracción, análisis multifactorial.

#### Descripción

El alcance de este trabajo fue investigar el efecto que tienen la estructura química y la concentración de los asfaltenos sobre la precipitación de parafinas en el campo Colorado. Asfaltenos de crudos y sus depósitos fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de RMN, IR, DRX y RAMAN; se demostró que la estructura molecular promedio los asfaltenos del crudo son diferente entre sí y con los de sus respectivos depósitos, también varían si el crudo proviene de una sola arena o de mezclas. Las parafinas extraídas de los crudos fueron caracterizadas por RMN, MS, IR y SimDis, mostrando que presentan diferencias en sus características.

Para evaluar el efecto de los asfaltenos en la cristalización de parafinas, se determinaron a maltenos como a sus respectivos crudos propiedades de temperatura de cristalización, punto de fluidez, temperatura de gel, esfuerzo de cedencia y viscosidad, que representan las variables dependientes. Con la información de caracterización por RMN - <sup>1</sup>H de maltenos y asfaltenos y la concentración de asfaltenos se realizó un análisis multifactorial por PLS, validando la hipótesis: los asfaltenos tienen incidencia en las propiedades termodinámicas y reológicas de cristalización del crudo. Se demostró que los asfaltenos dentro del crudo afectan de manera diferente las propiedades que los asfaltenos de los depósitos a los crudos, lo mismo ocurre con las fracciones de los asfaltenos que aportan de manera diferente a las propiedades del crudo. Los asfaltenos en interacción con las parafinas tienen diferente comportamiento que dentro del crudo. Con las temperaturas características de la cristalización del Campo Colorado: temperaturas de cristalización, gel y punto de fluidez se encontró que la severidad del problema para los pozos que producen mezclas de crudo de arenas B y C inicia en fondo, mientras que para los de B y mezclas de crudos C y E ocurre en superficie.

---

<sup>1</sup> Tesis de Doctorado.

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: Daniel Ricardo Molina Velasco, Dr. Director: Arlex Chaves Guerrero, Dr.

## ABSTRACT

**TITLE: EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE AND CONCENTRATION OF ASPHALTENES ON RHEOLOGICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES WAX CRYSTALLIZATION CRUDE OIL OF COLORADO FIELD <sup>1</sup>**

**AUTOR: EMILIANO ARIZA LEÓN <sup>2</sup>**

**Keywords:** organic deposits, wax, asphaltenes precipitation, chemical structure, crystallization, concentration, spectroscopy, thermo-diffraction, multivariate analysis.

### Description

The scope of this work was to investigate the effect of the chemical structure and concentration of asphaltenes on wax precipitation in Colorado Oilfield. Asphaltenes of deposits and crude oil were characterized by NMR spectroscopic techniques, IR, XRD and RAMAN. It showed that the average molecular structure of asphaltenes in crude oil are different each other and with their respective deposits, it also varies if oil comes from a single sand or mixtures. Waxes extracted from crude oils were characterized by NMR, MS, IR and SimDis, showing differences in their characteristics.

To evaluate the effect of asphaltenes in wax crystallization, were determined to maltenes and their respective crude oils, crystallization properties such as wax appearance temperature (WAT), pour point, gel temperature, viscosity and yield stress, representing the dependent variables. With NMR characterization information - and <sup>1</sup>H of maltenes and asphaltenes and asphaltene concentration multivariate analysis was carried out by PLS validating the hypothesis that asphaltenes have an impact on the thermodynamic and rheological properties of crystallization in crude oils. It showed that the asphaltenes from oil affect the properties differently compared with asphaltenes of deposits, fractions of asphaltenes contribute different too. Asphaltenes in interaction with paraffins have other behavior than in the crude oil.

After to evaluate the characteristic temperatures of the wax crystallization of Colorado oilfield: crystallization temperatures, gel temperature and pour point it was found that the severity of the problem for wells producing of blends crude oils sand B and C starts at bottom hole, while the producers alone B and C and blends C and E occurs near to surface.

---

<sup>1</sup> Doctoral Thesis.

<sup>2</sup> Physiochemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School.

Advisors: Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco, Ph. D Arlex Chaves Guerrero.

## INTRODUCCIÓN

En el año 2006 mediante convenio interadministrativo entre la Empresa Colombiana de Petróleos (ECOPETROL) y la Universidad Industrial de Santander (UIS) el Campo Colorado fue cedido a esta última con fines académicos y de investigación.

El Campo Colorado está localizado en la Cuenca del Valle Medio del Magdalena (VMM) en el corregimiento de Yarima (Santander), tiene reservas probadas de 128 millones de barriles de petróleo parafínico y un factor de recobro inferior al 7%. Inició la exploración en 1923 y obtuvo su mayor desarrollo en 1961 con una producción de 1700 BOPD de 75 pozos, sin embargo, esta decayó debido principalmente a la precipitación y acumulación de parafinas con cierre y abandono de pozos. Ha producido principalmente de las formaciones Mugrosa (arenas B y C) y Esmeraldas (arena E) pertenecientes al periodo terciario. Sus crudos son parafínicos, con °API entre 34° y 42° y viscosidades entre 30 y 300 cP, a 20 °C que se originaron en un ambiente de depositación marino a partir de materia orgánica marina y en menor proporción de materia orgánica transicional o continental.

El Campo Colorado históricamente ha tenido problemas severos de precipitación de parafinas, llegando hasta el abandono de pozos. En los depósitos además de parafinas, se ha encontrado sales, finos de la formación como arcilla y arena, escamas inorgánicas y asfaltenos, entre otros. Para evaluar el efecto de todos ellos sobre la precipitación de parafinas se realizó un proyecto de investigación integral, y la parte específica del efecto de los asfaltenos y su estructura química es lo que se desarrolló en esta investigación. La evidencia de haber encontrado en los depósitos concentraciones hasta del 3% m/m de asfaltenos fue lo que motivó el planteamiento de la hipótesis: *“Es posible correlacionar el efecto de la concentración y la estructura química de los asfaltenos con la precipitación de las parafinas del crudo del Campo Colorado y determinar su influencia en las propiedades del fluido tales como el punto de cristalización, el punto de fluidez y la viscosidad”*.

Esta tesis doctoral está estructurada en cinco capítulos. En el capítulo 1 se presentan conceptos sobre el comportamiento de fases, la cristalización de parafinas y sus etapas y una revisión de la literatura sobre las investigaciones que se han realizado de la influencia de los asfaltenos en la precipitación de parafinas, destacando que estas principalmente se han enfocado la disolución de los asfaltenos en mezclas de parafinas puras con hidrocarburos sintéticos alcanzando resultados no concluyentes, ya que en ciertos casos los asfaltenos no alteran las propiedades de flujo como la temperatura de cristalización, el punto de fluidez o la temperatura de gel, en algunos casos se incrementan y en otros han encontrado que disminuyen.

En el capítulo 2 se presentan los criterios utilizados para la selección de pozos y muestreo en campo de seis crudos y depósitos y los procedimientos de separación de los asfaltenos, maltenos y parafinas. Para la caracterización estructural de las muestras se utilizaron modernas técnicas de espectroscopía atómica y molecular tales como análisis elemental, SEM y EDS, RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, MALDI-TOF, FTIR, DRX, Termo-DRX y RAMAN; y técnicas

como DSC, reometría y pruebas estándar ASTM para determinar las propiedades físico – químicas y termodinámicas como temperatura de cristalización y cristalización relativa, punto de fluidez y las propiedades reológicas de temperatura de gel, esfuerzo de cedencia y viscosidad.

En el capítulo 3 se reportan los resultados de la caracterización estructural y el análisis de las diferencias y similitudes mediante técnicas estadísticas tales como análisis de conglomerados y análisis de componentes principales (ACP). Se destaca que la estructura química de los asfaltenos es particular para cada uno de los seis crudos y para sus depósitos, al igual que en las parafinas, debido a que en el campo algunos pozos producen el crudo de una sola arena tal como B o C, en otros son mezclas de crudos de arenas B y C y de C y E, lo cual altera la composición del crudo y también las características de sus fracciones.

En el capítulo 4 se reporta la correlación de la estructura química de los asfaltenos y su concentración con los cambios en las propiedades físicoquímicas y termodinámicas de maltenos y crudos mediante análisis multivariado PLS (*Partial least squares regression*) y los resultados permitieron validar la hipótesis. Además se estudió la interacción entre parafinas y asfaltenos hallando que el efecto de los asfaltenos es diferente en el crudo. También hizo parte de este capítulo la caracterización de los depósitos para entender integralmente el problema de precipitación y formación de los mismos y la comparación de las temperaturas características de la cristalización de parafinas (temperatura de cristalización, temperatura de gel y punto de fluidez) y la incidencia que tienen en el aseguramiento de flujo de los crudos de Campo Colorado.

En el capítulo 5, y con la hipótesis ya validada, se profundizó en el detalle de cómo el incremento gradual de la concentración de asfaltenos (tanto de crudo como de depósitos) afecta las propiedades físicoquímicas y termodinámicas. También se fraccionaron asfaltenos del depósito y se agregaron a los maltenos del crudo para evaluar el efecto de cada fracción encontrando que se comportan de manera diferente y no todas aportan al valor final de las propiedades del crudo.

# 1. REVISIÓN DE ESTUDIOS SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE ASFALTENOS Y PARAFÍNAS E INCIDENCIA EN SU CRISTALIZACIÓN

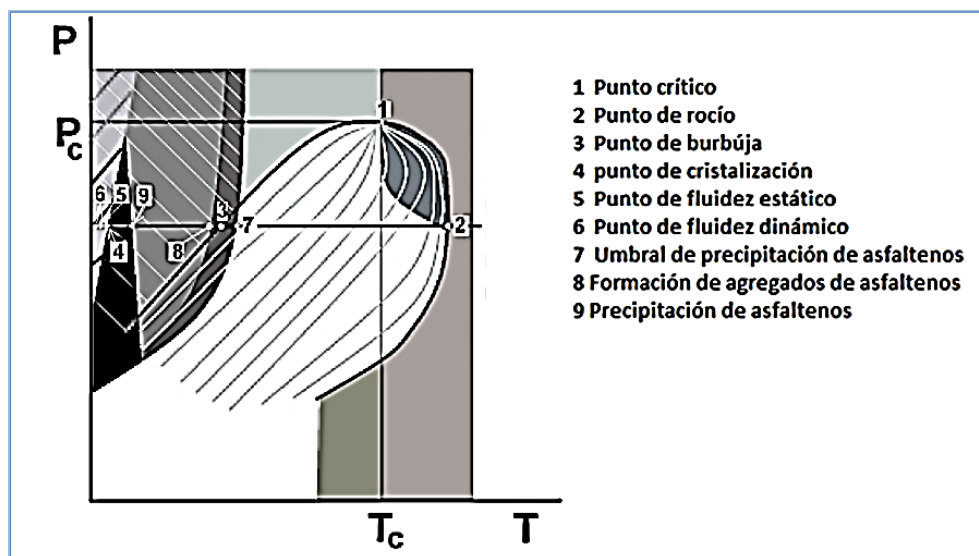
Más del 70% de los campos actuales en el ámbito mundial se consideran maduros porque han alcanzado su pico máximo de producción o están en una etapa de declinación [1]; en Colombia este porcentaje es superior teniendo en cuenta que en las dos últimas décadas solo se han encontrado yacimientos con bajas reservas. Con el tiempo la producción de un campo declina y se presentan problemas tales como arenamiento, formación de depósitos de parafinas, de asfaltenos y de escamas [5], aumento de agua y emulsiones difíciles de tratar; esto hace que el factor de recobro primario a nivel mundial esté en un promedio del 34% [2], mientras que en Colombia es inferior al 20% [3] y en el Campo Colorado es apenas del 7 % [4].

Existen diferentes tipos de yacimientos de hidrocarburos [10] que producen gas libre o asociado al crudo. Durante la producción, transporte y procesamiento del crudo pueden suceder cambios de fases tales como separación de gas, condensación y formación de sólidos (Figura 1.). La complejidad del comportamiento de fases se debe a la variedad y polidispersidad de las moléculas de los hidrocarburos en presencia de otras de diferente naturaleza [11]. En una transición de fase ocurre un cambio brusco en una o más propiedades físicas y un cambio pequeño o nulo en las variables termodinámicas intensivas, tales como la temperatura y la presión. Las transiciones de primer orden son aquellas que están asociadas con un calor latente apreciable, es decir, un compuesto intercambia con sus alrededores una cantidad fija y elevada de energía en forma de calor a presión y temperatura constante, como es el caso de cambio de fase de líquido a sólido, durante la cristalización de parafinas del petróleo.

La presencia de cristales de cera en el crudo imparte un comportamiento reológico especial, que incluye esfuerzo de cedencia, comportamiento visco-elástico, dependencia de los esfuerzos de corte del tiempo bajo estado de flujo y la formación de un fuerte gel termo-reversible, un comportamiento que dependerá de los esfuerzos de corte y de la historia térmica de la muestra [6] [7]. Investigaciones han evidenciado que crudos con temperaturas por encima del punto de cristalización, presentan un comportamiento newtoniano y por debajo de este muestran uno del tipo no newtoniano [8] [9]. En campos con problema de precipitación de parafina, el incremento del corte de agua puede ayudar a disminuir el problema de formación de depósitos debido a que el acero de la tubería es hidrofílico.

Para analizar cómo es el cambio de fases líquido-sólido y sólido-sólido, los investigadores han trabajado con mezclas binarias y ternarias de alcanos pares e impares y algunas multicomponentes, lo cual facilita el entendimiento del comportamiento para así a futuro poder avanzar a estudios más complejos con el crudo.

Figura 1. Diagrama de comportamiento de fases de hidrocarburos



Fuente: Mansoori, G. Ali. [11].

## 1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PETRÓLEO.

El petróleo producido de un yacimiento es una mezcla compleja de hidrocarburos con presencia de agua y sólidos (finos). Para facilitar el estudio, el petróleo se ha dividido en cuatro fracciones [13]: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), las cuales son definidas a partir de la solubilidad y polaridad [14]. Los aromáticos sirven como disolventes tanto para los asfaltenos como para los saturados [22] y las fracciones que son problemáticas, porque precipitan, son: las parafinas que contienen hidrocarburos pesados (C16+) pertenecientes a los saturados (alcanos lineales, ramificados y cíclicos) y los asfaltenos compuestos principalmente por anillos aromáticos y en menor proporción por cadenas alifáticas, que con cambios de presión, temperatura y composición pueden precipitar y llegar a formar depósitos orgánicos (DO). Estos depósitos pueden variar en composición desde parafina blancas hasta asfaltos negros con o sin presencia de otros materiales orgánicos y/o inorgánicos [15].

Los asfaltenos tienen una densidad entre 1,1 y 1,2 g/mL, una relación H/C de 1,0-1,2 y parámetro de solubilidad a condiciones ambientales entre 19 y 24 MPa [16].

Sobre la forma como se encuentran los asfaltenos en el crudo se tienen dos teorías: molecular y coloidal. La molecular sostiene que el proceso de floculación de asfaltenos es reversible y considera que los asfaltenos están disueltos en el crudo [17] en equilibrio líquido-líquido de los dos pseudocomponentes (crudo y asfaltenos) que se altera cuando el fluido experimenta cambios en su estado termodinámico como presión, temperatura o composición generando la precipitación de los asfaltenos [18]; otros investigadores consideran a los asfaltenos como

una fase sólida [19]. Según la coloidal [20], las moléculas de asfaltenos están rodeadas por resinas que actúan como agentes peptizantes que los mantienen en dispersión coloidal dentro del crudo, sin embargo como los asfaltenos no poseen un único anillo aromático, es posible que las resinas tengan efectos adversos en su estabilidad [21].

## **1.2 PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.**

La precipitación de parafinas durante la producción se ha atribuido principalmente al enfriamiento del crudo durante su recorrido desde la formación productora hasta su destino final. La temperatura a la cual aparecen el primer cristal de cera en el crudo se denomina punto de cristalización - wax appearance temperature (WAT) -, sin embargo como es difícil detectar esta aparición, algunos investigadores la describen como la temperatura a la cual se evidencia la formación de parafina sólida menor al 0,1% en el crudo, a una presión dada [23].

Una vez aparecen las primeras semillas o centros de nucleación de los cristales, se inicia el crecimiento de los mismos y dependiendo de las condiciones hidrodinámicas del flujo puede ocurrir depositación del material sólido. Cuando el crudo continua su recorrido y ocurre enfriamiento puede alcanzar una temperatura donde se pierde la movilidad (punto de fluidez) causando reducción del flujo y problemas operacionales.

Es importante distinguir entre precipitación y depositación de parafinas [24]. Cuando la temperatura desciende la solubilidad de la parafina en el crudo disminuye [25], y si además varían otros factores tales como la presión [26] y la composición fisicoquímica del crudo, se presenta el fenómeno de precipitación o también denominado cristalización. La depositación se refiere a la formación de una capa o fase sólida conformada principalmente por parafina y crudo ocluido sobre una superficie en contacto con el crudo, tal como los poros de la roca y la superficie interna de la tubería de producción o en las facilidades de superficie. En el caso de la tuberías, el depósito tiende a crecer o a aumentar de espesor de acuerdo con factores hidrodinámicos, de procesos difusivos de masa y energía así como de las características fisicoquímicas del crudo [27] [28].

Adicionalmente existen otros factores que influyen en la precipitación de parafinas, tales como: el peso molecular y el punto de fusión de las parafinas, la relación solvente/ soluto, y la naturaleza de la solución [29].

### **1.2.1 Etapas de la cristalización de parafinas.**

La cristalización [30], [31] se define como el proceso de formación de un cristal (estado ordenado) a partir de un estado desordenado (gas) o parcialmente ordenado (líquido). Todos los procesos de cristalización ocurren en dos etapas denominadas nucleación [32] y crecimiento [33], las cuales requieren de condiciones de sobresaturación. La nucleación de cristales está dividida en dos grupos: a) nucleación espontánea que puede ser generada bajo condiciones isotérmicas [34],[35],[36] como un evento aleatorio en la muestra y b) nucleación dependiente del tiempo, la cual puede ocurrir en condiciones no isotérmicas

[37] y bajo la influencia de un proceso de enfriamiento. Posterior a la nucleación, inicia el proceso de crecimiento hasta que la muestra alcanza un estado estable [38], conocido como aglomeración.

El proceso de precipitación (nucleación) y posterior gelificación (crecimiento y aglomeración) de parafinas es generado por variaciones fisicoquímicas (cambios composicionales) y termodinámicas (presión y temperatura) durante la producción, transporte y almacenamiento de crudos [39]. El principal factor son las caídas de temperatura por ambientes extremos como ocurre en las profundidades marinas [40]. Cuando la temperatura alcanza el límite de solubilidad de las parafinas, conocido como punto de cristalización, las fracciones más pesadas de los alcanos normales precipitan de la solución como cristales. El estudio de la cinética de cristalización de crudos parafínicos se ha convertido en un desafío, debido a que éstos presentan composiciones químicas complejas. A diferencia de los polímeros y las soluciones mono-dispersas de saturados, la composición de los crudos está basada en hidrocarburos con cadenas de longitud que varían entre 1 y potencialmente hasta más de 100 [41]. Otro problema frecuente, asociado a la complejidad de la cinética de cristalización es el hecho de que hay orgánicos adicionales que pueden precipitar simultáneamente con las parafinas, como los asfaltenos [42]. Estos compuestos pueden alterar el proceso de cristalización, particularmente en el caso de los crudos durante la producción desde yacimiento a superficie. También existe la posibilidad de que compuestos inorgánicos pueden estar presentes como impurezas [38].

El rol de la cinética de formación de geles parafínicos se evalúa mediante la aplicación de fundamentos de nucleación homogénea [40] y heterogénea, cristalización (modelos de Avrami y Ozawa) [38] y la teoría de gelificación [39], [42].

### 1.2.1.1 Solubilidad de las parafinas

Se ha comprobado a partir de mediciones experimentales de solubilidades por punto de cristalización que la ecuación de *Van't Hoff* [43] provee un modelo termodinámico robusto que describe la solubilidad de parafinas normales en disoluciones mono-dispersas (con solventes orgánicos). En esta relación (Ec. 1) se asume comportamiento de solubilidad ideal y se desprecian variaciones en la capacidad calorífica bajo cristalización

$$\ln\left(\frac{1}{x_{sol}}\right) = \frac{\Delta H_{disolución}}{RT} - \frac{\Delta S_{disolución}}{R} \quad \text{Ec.1}$$

$x_{sol}$ : Fracción molar soluble de parafinas normales

$\Delta H_{disolución}$ : Entalpía de la disolución  $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$

$\Delta S_{disolución}$ : Entropía de la disolución  $\left(\frac{kJ}{mol K}\right)$

Cuando la correlación de *Van't Hoff* se aplica a mediciones de solubilidad de disoluciones poli-dispersas de parafinas normales, particularmente en crudos parafínicos, no existe certeza

de los valores de  $x_{sol}$ , debido a que únicamente la fracción más pesada de las parafinas normales precipita al inicio de la etapa de nucleación, las demás (fracciones medias) permanecen en solución. Sin embargo, se puede considerar dicha fracción pesada como un pseudo-componente ( $C_{eq}$ ) de proporción constante con la distribución total de las parafinas normales [40]; al modificar la ecuación 1 se convierte en (Ec 2.)

$$\ln\left(\frac{1}{x_{sol}}\right) + \ln\left(\frac{1}{C_{eq}}\right) = \frac{\Delta H_{disolución}}{RT} - \frac{\Delta S_{disolución}}{R} \quad \text{Ec.2}$$

Dónde:

$C_{eq}$ : Fracción molar del pseudo-componente.

$x_{sol}$ : Mediciones de solubilidad basadas en la fracción molar inicial de la disolución.

### 1.2.1.2 Nucleación y Crecimiento

Para modelos de disoluciones simples (mono-dispersas), se ha comprobado que el mecanismo de nucleación es homogéneo [43]. Para el caso particular de correlaciones de nucleación en fluidos poli-dispersos (crudos parafínicos), los cálculos de sobresaturación se basan sólo en el aporte del pseudo-componente, como se definió en la correlación de *Van't Hoff*. A partir de este supuesto, dichas condiciones de sobresaturación necesarias para inducir la nucleación pueden ser descritas mediante la aplicación de la teoría de nucleación homogénea [30]. Sin embargo, la presencia de impurezas inorgánicas y asfaltenos pueden inducir al fenómeno de nucleación heterogénea y promover grados de sobresaturación inferiores.

El grado de sobresaturación  $S$  se define como:

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad \text{EC.3}$$

$C$ : Concentración de las parafinas normales en solución.

$C_{eq}$ : Concentración del pseudo-componente en equilibrio, obtenida a partir de la teoría de solubilidad de *Van't Hoff*.

Una forma general de la tasa de nucleación  $J$  (número de núcleos formados por unidad de tiempo y volumen de solución), aplicable a soluciones [44], puede ser expresado como se muestra en la Ec.4:

$$J = A \exp\left[-\frac{16\pi v^2 \sigma^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right] \quad \text{Ec.4}$$

$A$ : Factor pre-exponencial, conocido comúnmente como el factor de colisión,

$k$ : Constante de Boltzmann.

$T$ : Temperatura absoluta.

$v$ : Volumen molecular de las parafinas normales precipitadas.

$\sigma$ : Tensión superficial

$S$ : Grado de sobresaturación.

En el caso particular de la nucleación heterogénea, la velocidad de nucleación es dada por una expresión similar (Ec.5), pero se incluye un factor  $f$  [45] que representa la influencia de la tensión superficial (ángulo de mojado) entre las partículas “extrañas” a la solución (asfaltenos e impurezas) y los conglomerado de parafinas normales (soluto).

$$J = A \exp \left[ -f \frac{16\pi v^2 \sigma^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2} \right] \quad Ec. 5$$

Cuando la solución es sub-enfriada bajo una velocidad de enfriamiento constante, la tasa de nucleación incrementará con el tiempo, debido a los cambios en la temperatura y las condiciones de sobresaturación. Consecuentemente, para establecer la dependencia del punto de nucleación con la velocidad de enfriamiento (densidad de núcleos  $\rho_n$ ),  $J$  debe ser integrada en el tiempo (Ec.6), el cual es conocido como tiempo de inducción [30]:

$$\rho_n = \int_{t_{cp}}^{t_n} J dt \quad Ec. 6$$

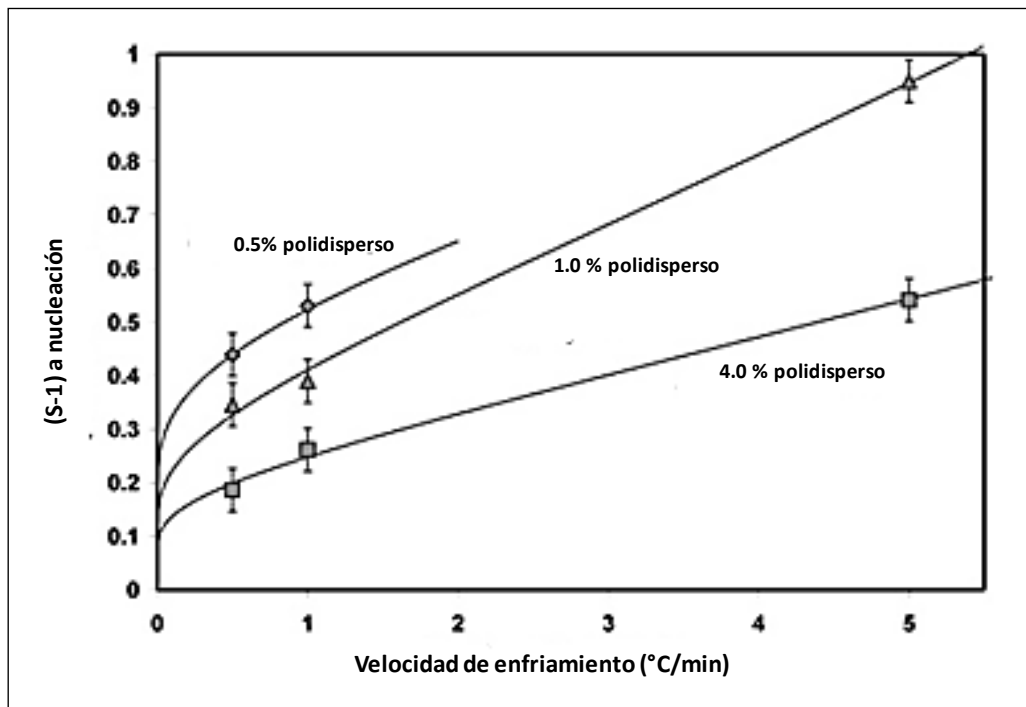
Donde  $t_{cp}$  representa el tiempo al cual la temperatura de la muestra alcanza el punto de cristalización;  $t_n$  representa el tiempo en el que la muestra inicia la nucleación. El concepto de densidad crítica de núcleos  $\rho_n^*$ , se establece para definir el inicio del proceso de nucleación.

El planteamiento anterior fue probado experimentalmente por Paso *et. al* [40] en soluciones poli-dispersas de parafinas, utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Figura 2 muestra los resultados obtenidos por estos autores.

De lo anterior se puede deducir que:

- a. Los resultados experimentales obtenidos por estos investigadores se cumplen con la teoría de nucleación homogénea y por lo tanto, también los procesos de nucleación de disoluciones poli-dispersas.
- b. Con altas concentraciones de parafinas se requieren menores grados de sobresaturación en el punto de nucleación.
- c. Elevadas tasas de enfriamiento, incrementan los grados de sobresaturación en la etapa de nucleación.

**Figura 2.** Condiciones de sobresaturación de disoluciones poli-dispersas de parafinas en Coray-15 en la nucleación.



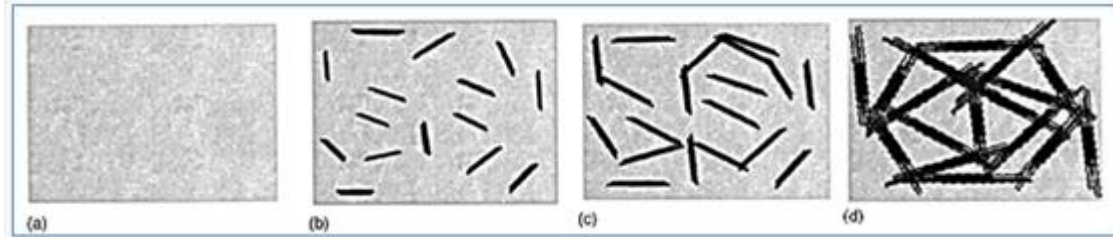
Fuente: Paso *et. al* [50]

Con base en lo anterior, se puede establecer que a medida que el grado de saturación se incrementa, las fracciones pesadas de las parafinas normales comienzan a unirse formando conglomerados (*clústeres*) dentro de la solución. No obstante, cuando se alcanza un cierto grado de saturación, los conglomerados se vuelven estables y suficientemente grandes como para poseer los elementos de una red cristalina. En este punto, estos conglomerados se vuelven núcleos, es decir partículas que pueden fijar moléculas adicionales de soluto y crecer para convertirse en cristales. Estos cristales poseen estructuras de tipo ortorrómbico [39] [46] que se superponen y entrelazan para formar una red tridimensional, debido a las fuerzas de interacción de Van der Waals. Parte del crudo queda atrapado en esta red, la cual se comporta como un gel con propiedades visco-elásticas[39],[42] y [46]. El proceso de precipitación continúa y el contenido del soluto (parafinas) aumenta con el tiempo.

Cuando el crudo está por encima de la temperatura de cristalización el fluido tiene un comportamiento reológico newtoniano o viscoso. A temperaturas inferiores aumenta la formación de cristales hasta que alcanza la gelificación (la fase sólida supera a la líquida), caracterizadas por la temperatura de gel, a partir de la cual se forman las redes cristalinas tridimensionales y en el fluido predomina el comportamiento elástico sobre el viscoso [42]. A temperaturas inferiores a la de gel se incrementan las redes cristalinas hasta que se alcanza una etapa de máxima elasticidad (sólida) y se pierde la fluidez (punto de fluidez). Una de las características de los crudos parafínicos, es justamente que al ser soluciones poli-dispersas

permite la formación de un gel lo suficientemente fuerte a temperaturas inferiores a la temperatura de gel. El proceso de gelificación se muestra en la Figura 3.

**Figura 3.** Proceso de gelificación. a) Temperatura superior al punto de cristalización. b) Temperatura justo por debajo del punto de cristalización c) Temperatura entre el punto de cristalización y la de gel. d) Temperatura inferior a la de gel.



**Fuente:** Singh P., Fogler H., Nagarajan N. [39]

Las soluciones mono-dispersas de parafinas normales de la misma longitud no forman redes cristalinas tridimensionales, es decir no ocurre gelificación, debido a que presentan superficies cristalinas ordenadas y de bordes agudos, lo que permite un mínimo contacto cristal-cristal y por tanto las interacciones entre ellos son débiles. Al contrario en una solución poli-dispersa como lo es un crudo parafínico, los cristales formados de parafinas normales presentan superficies rugosas a nano-escala, que proporcionan un contacto tipo "malla" con puntos de interacción (cristal-cristal) fuertes para formar el gel [40].

Finalmente, la muestra alcanza un estado estable en el cual la red cristalina (con un número crítico de cristales) logra cesar el flujo, denominado punto de fluidez. Sobre este punto se ha formado una estructura tridimensional estable, que le otorga propiedades elásticas al crudo y que puede cuantificarse mediante el esfuerzo de cedencia [48], [49]. Dicho esfuerzo es una propiedad que depende no sólo de la composición del crudo (contenido y tipo de parafinas y concentración de asfaltenos y resinas) también está influenciado por la historia térmica y de cizalla [50], [51]. Varios autores [52],[53], [54] coinciden en que la historia térmica es el factor más influyente sobre las propiedades reológicas, sus experimentos mostraron que bajo condiciones estáticas, cuanto más lenta es la velocidad de enfriamiento, mayor es el tamaño de los cristales y por lo tanto, la tensión de cedencia. Esta propiedad es un indicador de la resistencia mecánica de la red en procesos de restablecimiento de flujo y por lo tanto, de la energía requerida por los sistemas de bombeo [55], [56].

### **1.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMODINÁMICAS DE ALCANOS LINEALES.**

Los alcanos están conformados exclusivamente por carbonos e hidrógenos con enlaces sencillos en su estructura. La conformación geométrica de los alcanos, especialmente de los normales, que aportan el mayor contenido de los saturados en los crudos parafínicos es

simple, sin embargo las estructuras cristalinas y su polimorfismo es complejo y exhiben una amplia variedad del comportamiento de la fase sólida [58].

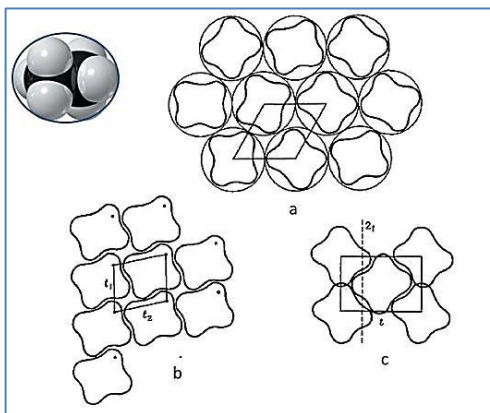
Una sustancia exhibe polimorfismo si es capaz de cristalizar en diferentes formas cristalinas que son químicamente idénticas. Cuando un soluto cristaliza se libera calor (calor de cristalización), las moléculas alcanzan un nivel de energía menor con el reticulado y la temperatura de la solución es incrementada [30].

Kitaigorodsky propuso un modelo geométrico basado en que si una molécula es delimitada por el radio de Van der Waals, un cristal puede ser representado por moléculas sólidas empaquetadas. Esto sugiere que la energía de interacción molecular es la suma de la interacción de los átomos componentes, lo cual facilita estimar las propiedades termodinámicas de los compuestos cristalinos [59]. En el caso de las parafinas, los principales elementos que las conforman son carbono (C) e hidrógeno (H) y los radios de Van der Waals ( $r_{VdW}$ ) de sus átomos son respectivamente 1,70 y 1,20 Å [60]. Así, en la interacción de moléculas de parafinas entre los átomos H-H el  $r_{VdW}$  es de 2,40 Å, en C-C de 3,40 Å y en C-H de 2,90 Å. Un empaquetamiento ideal es aquel en el que las moléculas no se suspenden en un espacio vacío ni se traslapan, y ocurre la menor rotación y traslación de las mismas.

Cada átomo tiene con respecto a otros con los que no está unido, bien sea en otra molécula o en otra parte de la misma, un tamaño efectivo demarcado por el radio de Van der Waals. A medida que se acercan dos átomos (no enlazados), aumenta la atracción entre ellos y llega al máximo justamente cuando se tocan, o sea cuando la distancia entre los núcleos es igual a la suma de los radios de Van der Waals. Si son forzados a juntarse más ocurre repulsión debida a las nubes electrónicas, muy juntas y que se repelen fuertemente al tener carga negativa. Las fuerzas tanto atractivas como repulsivas son importantes para comprender la estructura molecular, así por ejemplo en la ebullición se da la ruptura de las fuerzas de dispersión que mantienen la fase líquida. Comparando compuestos, a mayor punto de ebullición significa que mayores son las fuerzas de Van der Waals entre sus átomos; en el caso de los hidrocarburos, la mayor interacción ocurre en las cadenas lineales que en las ramificadas o cíclicas, así el pentano tiene un punto ebullición de 36,1 °C comparado con el isopentano que tiene 27,9 °C.

El coeficiente de empaquetamiento se define como la fracción en volumen de una celda unidad que está ocupada por átomos y cuando estos se consideran esferas rígidas este factor tiene un valor de 0,74. El benceno, antraceno y naftaleno en estado sólido tienen un coeficiente de empaquetamiento de 0,68 (por su forma), pero cuando cambian al estado líquido este cae a 0,58. Cada molécula de alcanos normales tienen átomos de carbono e hidrógeno que aplicando los radios de Van der Waals conforman esferas solapadas (por los enlaces covalentes); las cadenas de alcanos conforman estructuras cristalinas en capas en forma de zigzag, mientras que los ejes de las capas son paralelos entre sí. Dependiendo del arreglo geométrico del empaquetamiento (hexagonal, oblicuo, rectangular), de las moléculas en la celda unidad se dan los diferentes estructuras cristalinas tales como ortorrómbica, triclinica, monoclinica, etc) [59] ( Figura 4).

**Figura 4.** Tres posibles tipos de empaquetamiento de cadenas de moléculas: a) hexagonal, b) oblicuo c) rectangular.



**Fuente:** Adaptada de Kitaigorodsky, A. [59].

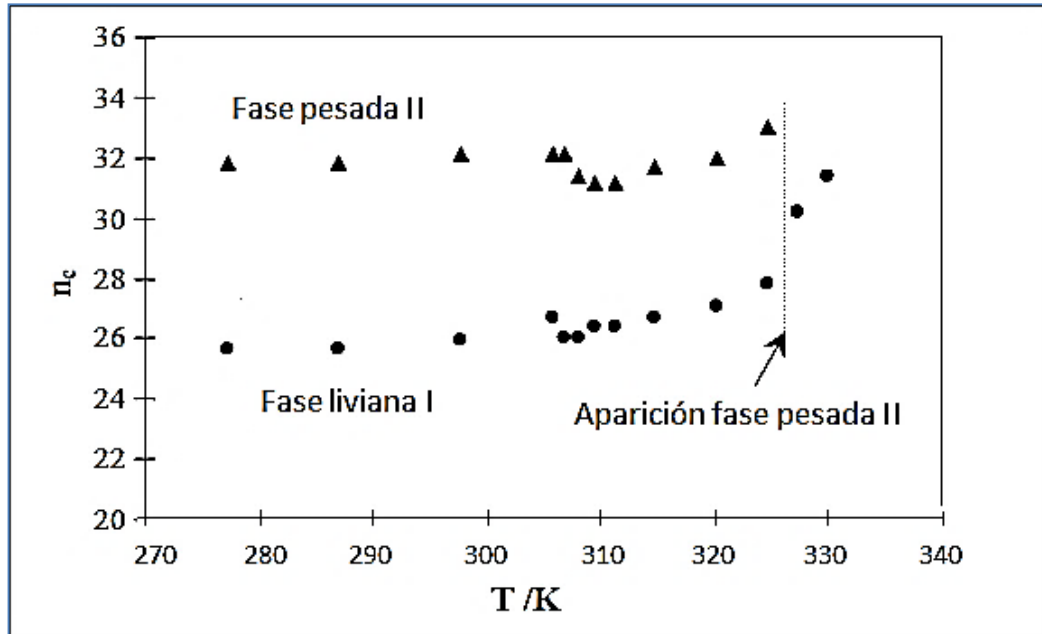
Los alcanos normales a temperaturas muy inferiores al punto de fusión presentan diferentes fases ordenadas también denominadas cristalinas: triclinicas ( $\gamma$ ) para los alcanos pares ( $8 < n < 26$ ), monoclinicas ( $\delta$ ) para los  $n \geq 26$  y ortorrómbicas ( $\beta$ ) para los impares y de  $n \geq 36$ . Al aumentar la temperatura presentan transiciones sólido-sólido y las fases ordenadas pasan a fases desordenadas llamadas “rotadoras” o meta-estables antes de alcanzar la fusión del compuesto. Para cadenas más largas se pueden presentar otras transiciones de fase ordenada a otra ordenada, pero siempre a temperaturas inferiores a la transición de fase ordenada a rotadora [61]. Las fases “rotadoras” o también denominadas fases plásticas [62] se consideran desordenadas porque presentan defectos de conformación deslocalizados que pueden afectar a cualquier posición atómica de la cadena y se pueden dar en dos situaciones: la primera por un incremento en la temperatura a una concentración determinada o la segunda por un aumento en la concentración a una temperatura definida. En el caso de fase ortorrómbica organizada RI, las moléculas son rotadas al azar alrededor de su eje un ángulo de  $\pm 90^\circ$  [58].

Existen tres tipos de transición de fases: ordenada-ordenada cuya temperatura característica es  $T_{00}$ , ordenada-desordenada con  $T_{0d}$  y desordenada-desordenada con  $T_{dd}$ , hasta llegar a la temperatura de fusión  $T_{fus}$ . La transición de fases cristalinas de ordenadas a desordenadas tipo rotador son:  $\beta$ -RI,  $\alpha$ -RII,  $\gamma$ -RIII y  $\delta$ -RIV. Estas fases presentan bandas más anchas en el difractograma de rayos-X y en una mayor proporción para cadenas largas de mezclas de alcanos que para los alcanos puros [63].

Las principales de transiciones de fase que se presentan en la cristalización de alcanos son: fase desordenada ortorrómbica que pasa al estado rotador llamado  $\beta$ -RI  $\beta$  (Fmmm); fase rotadora romboédrica ( $\alpha$ -RII-R 3 m); fase desordenada triclinica ( $\gamma$ -RIII); fase desordenada monoclinica ( $\delta$  – RIV); fase desordenada ortorrómbica de alcanos impares  $\beta'$ (Pbnm); fase ordenada ortorrómbica de alcanos impares  $\beta$ (Pbcm) y ordenada monoclinicas de alcanos impares B (Aa) y C(A<sub>2</sub>).

Técnicas tales como análisis térmico diferencial (en inglés, differential thermal analysis o DTA), calorimetría diferencial de barrido (en inglés, Differential Scanning Calorimetry o DSC) [64], DRX [65] y RMN [66] son las más utilizadas para detectar la existencia de nuevas fases en el polimorfismo de los alcanos. La mayoría de estudios de este tipo se ha realizado para mezclas binarias y ternarias; para el caso de muestras multicomponentes de n-alcanos, con una distribución del número de carbonos semejante a los que presentan los cortes de petróleo, se resaltan los de Briard et al [67][68] quienes realizaron análisis estructurales y termodinámicos por DRX y análisis térmico diferencial en función de la temperatura. Estos investigadores emplearon nueve muestras desde C<sub>23</sub>-C<sub>36</sub> (mezcla consecutiva de 15 carbonos) hasta C<sub>14</sub>-C<sub>36</sub> (23 carbonos), que fueron preparadas a partir alcanos puros los cuales fueron fundidos y mezclados y luego enfriados a temperatura ambiente. Realizaron análisis DTA y difracción de rayos X de las muestras entre 343,15 hasta 263,15 K, confirmado la presencia de diferentes soluciones cristalinas multicomponentes y el promedio de átomos de carbono por molécula ( $n_c$ ) donde se presentan. De acuerdo con los resultados y el comportamiento se definieron tres grupos: el primero correspondiente a las mezclas C<sub>22</sub>-C<sub>36</sub>, C<sub>21</sub>-C<sub>36</sub> y C<sub>20</sub>-C<sub>36</sub>; grupo 2 de C<sub>19</sub>-C<sub>36</sub> a C<sub>15</sub>-C<sub>36</sub> y el 3 con la mezcla C<sub>14</sub>-C<sub>36</sub>. Las mezclas del grupo 1 (Figura 5) presentaron dos fases, una liviana desordenada  $\alpha$ -R-II y una fase II pesada tipo romboédrica ordenada ( $\beta'$ ), las mezclas del grupo 2 presentaron 3 fases y las del grupo 3 alcanzaron 4 fases. Esto demuestra que entre mayor sea la diferencia en el número de carbonos en la mezcla habrá más fases presentes en la transición sólido-sólido.

**Figura 5.** Variación del  $n_c$  de cada fase sólida con la temperatura, mezcla C<sub>22</sub>-C<sub>36</sub>.



Fuente: Briard, A.[68]

## 1.4 INFLUENCIA DE LOS ASFALTENOS EN LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS.

Las investigaciones sobre la influencia de los asfaltenos en la precipitación de parafinas se han realizado principalmente en fluidos y mezclas de hidrocarburos sintéticos con resultados no concluyentes y en ocasiones contradictorios; en algunas se ha confirmado que la presencia de asfaltenos disminuye el punto de fluidez [42], otras reportan que lo aumentan [69] y otras que no hay ningún efecto [70].

García *et al.* [69], evaluaron el efecto de los asfaltenos en solución y floculados sobre la cristalización de parafinas de un crudo. Utilizaron asfaltenos de diferente aromaticidad y estabilidad: de un crudo operacionalmente inestable, de un crudo estable y de un depósito. Concluyeron que los asfaltenos floculados sirven como centro de nucleación e incrementan el punto de cristalización. Los asfaltenos provenientes del crudo estable (de menor aromaticidad y mayor relación H/C) son más fácilmente solubilizados que los extraídos del crudo inestable y del depósito.

Lei *et al.* [71], evaluaron el efecto de los asfaltenos agregados y dispersos sobre las propiedades del crudo. Realizaron una mezcla de dos crudos (con contenido de asfaltenos de 2,3 y 1,1 % m/m) y determinaron propiedades de los cristales parafínicos mediante microscopía óptica, la temperatura de cristalización por DSC, viscosidad y temperatura de gel por reometría. Los asfaltenos fueron separados por centrifugación y al fluido remanente (con los asfaltenos dispersos) le midieron las mismas propiedades. Este mismo procedimiento lo realizaron a diferentes tiempos (1, 12, 24 y 48 h) para evaluar el comportamiento dinámico de la mezcla. Concluyeron que los asfaltenos agregados sirven como centro de nucleación de las parafinas, debilitan las redes cristalinas, retrasan la gelificación e incrementan la viscosidad del crudo a temperaturas por debajo del punto de cristalización; mientras que los dispersos actúan como conectores entre los cristales de cera, aceleran la gelación del crudo e incrementan el esfuerzo de cedencia.

Venkatesan *et al.* [42], estudiaron el efecto de la polaridad de los asfaltenos en las propiedades reológicas de parafinas. Tres fracciones extraídas del crudo del campo Zuata en Venezuela fueron agregadas a un aceite sintético con 5% m/m de parafinas puras. Encontraron que la fracción de asfaltenos de menor polaridad ocasiona disminución del punto de gel en 4 °C y de cedencia hasta en 110 kPa del aceite comparado con la muestra sin asfaltenos.

Yang *et al.* [70], evaluaron la composición química y propiedades moleculares de cinco crudos y sus correspondientes depósitos orgánicos empleando técnicas tales como espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (en inglés, Fourier transform infrared spectroscopy o FTIR), RMN y análisis elemental CHNS/O. Tres de los depósitos tenían alto contenido de parafinas (más del 44% m/m) y se determinó que su precipitación y depositación se debió a la fracción parafínica más pesada y a los asfaltenos presentes (6,7% m/m). Los otros dos depósitos fueron de tipo asfalténico (contenido superior al 27%) y

encontraron que estos asfaltenos son menos solubles que los correspondientes al crudo. Concluyeron que los asfaltenos están como un componente ocluido en el depósito parafínico y no inciden en la precipitación de parafinas.

Kriz *et al.* [72], utilizaron un crudo parafínico desasfaltado del Mar del Norte y tres asfaltenos: de un depósito orgánico, de un crudo estable y de un crudo inestable. Inicialmente prepararon muestras con el crudo agregando la misma cantidad de asfalteno original del crudo (0,01% m/m) logrando un incremento en la temperatura de cristalización de 10 °C. A mayor concentración (0,05%) se evidenció una disminución en ésta temperatura y luego un ligero incremento con concentraciones superiores al 5%. El frágil equilibrio entre las fracciones de alto peso molecular del crudo (asfaltenos-resinas-parafinas) es un factor importante en la estabilidad del crudo. El efecto de los asfaltenos en la cristalización de parafinas depende más del grado de dispersión o floculación de ellos que del tipo o el origen de los mismos. A una concentración muy baja, los asfaltenos están bien dispersos o disueltos en la matriz del crudo y pueden interactuar con las parafinas; cuando ocurre el sobreenfriamiento del crudo, se forman y crecen los cristales de parafina dentro de los cuales pueden ser incorporados los asfaltenos hasta cuando se alcanza una concentración crítica de estos, donde la estructura cristalina se evidencia en el mayor WAT. A concentraciones ligeramente superiores a la crítica, donde la completa dispersión no se puede mantener para el resto del aceite, el frágil equilibrio se rompe y las moléculas de los asfaltenos tienden a flocular entre sí y se adhieren débilmente sobre las redes de los cristales de parafinas; por eso cuando hay un esfuerzo de corte, la estructura se rompe por los puntos débiles y cae el WAT. Con una mayor concentración de asfaltenos se crean semillas de nucleación, por lo tanto se incrementa de nuevo el WAT. La viscosidad dinámica se incrementa por la presencia del alto contenido de sólidos (asfaltenos floculados y cristales de parafinas).

Mahmoud *et al.* [73], prepararon mezclas con asfaltenos obtenidos de un crudo y los alcanos puros C<sub>20</sub>, C<sub>28</sub> y C<sub>36</sub> en concentraciones desde 10% hasta el 90% molar de parafinas para estudiar las interacciones entre ellos. En los estudios calorimétricos por DSC, a una velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/min, observaron que, en todas las mezclas, tanto con asfaltenos precipitados como con disueltos, observaron efectos exotérmicos. Este fenómeno se explica por una disolución parcial de n-alcanos al interactuar con las cadenas alifáticas laterales de los asfaltenos, el carácter casi sólido de los alcanos parcialmente inmovilizados causa el efecto de nucleación e induce la floculación de asfaltenos.

Oh *et al.* [74], estudiaron la influencia de los asfaltenos a temperaturas inferiores al punto de fluidez. Utilizaron en sus pruebas dos tipos de ceras, diferentes aceites minerales, kerosene y tolueno. Los asfaltenos fueron tomados de la tubería de producción de un pozo del campo Rangely (Colorado-USA). Encontraron que asfaltenos al 0,1% m/m causan una reducción en el punto de fluidez de hasta de 4°C. A cada concentración de asfaltenos, a medida que se disminuye la temperatura a partir del punto de fluidez, se incrementa el esfuerzo de cedencia.

Tinsley *et al.* [75], probaron diferentes polímeros para el control de parafinas. Utilizaron ceras puras, prepararon sistemas multicomponentes C<sub>20</sub> a C<sub>47</sub> en solventes y realizaron pruebas con y sin asfaltenos. Prepararon mezclas al 8% m/m de parafinas con 0,1% de

asfaltenos extraídos del crudo Shengly y cada polímero fue agregado en 0,1%. Observaron que uno de los polímeros disminuyó la temperatura de gel en 37 °C en presencia de asfaltenos. Se disminuyó el esfuerzo de cedencia de las muestras con y sin asfaltenos, siendo más efectivo en presencia de estos. En este estudio demostraron que los asfaltenos utilizados actúan como depresores del punto de gel.

Tinsley, Jhanke *et al.* [76] utilizaron una mezcla de alcanos (C<sub>10</sub> – C<sub>14</sub>) y metilnaftaleno, dos ceras comerciales y asfaltenos (H/C de 1,41) separados de un crudo altamente parafínico. En las mezclas preparadas con asfaltenos en concentraciones menores al 0,2% m/m y concentración de cera hasta el 10% m/m, observaron que la temperatura de precipitación del crudo disminuyó 2°C. Observaron también que con altas concentraciones de asfaltenos la temperatura de gel disminuyó 3 °C y el esfuerzo de cedencia en 1200 Pa porque los asfaltenos actúan como un aditivo que modifica el cristal de cera y altera su morfología.

Alcazar *et al.* [77] estudiaron tres crudos mexicanos con problemas de precipitación de orgánicos durante la producción y transporte, observaron que la presencia de asfaltenos impacta significativamente el equilibrio sólido-líquido y el comportamiento reológico de los crudos. Encontraron que el punto de fluidez y de gelificación disminuye a medida que la cantidad de asfaltenos aumenta, teniendo en cuenta que la composición de los crudos es muy similar. El crudo con mayor contenido de asfaltenos fue el de mayor temperatura de cristalización y menor punto de fluidez y de gel, lo cual se explica porque los asfaltenos perturban el crecimiento de los cristales de parafina retardando su gelificación. En otro trabajo de estos mismos investigadores publicado en el año 2012 [78], reportan que los asfaltenos extraídos de dos crudos mexicanos de pozos (con severa precipitación de ellos) y agregados en diferentes concentraciones (0 y 0,05% m/m) a una parafina comercial contribuyen con una ligera disminución del punto de cristalización y fuertemente al de fluidez; la viscosidad disminuye por la presencia de asfaltenos con mayor factor de aromaticidad (fa). La temperatura de gel disminuyó con parafinas de cadenas cortas en presencia de asfaltenos con menor factor de aromaticidad; y lo contrario sucedió con el punto de fluidez. Por otro lado los asfaltenos con mayor fa inhiben y perturban la formación de cristales de cera y son promotores de una estructura de gel menos estable.

Fang *et al.* [79], determinaron la influencia de asfaltenos y resinas sobre el punto de fluidez del crudo Sengli (°API de 30,8 y con un contenido de 2,63 24,59 18,25 % m/m de asfaltenos, resinas y parafinas respectivamente). Encontraron que el punto de fluidez del crudo sin asfaltenos se reduce en 2 °C, y sin asfaltenos ni resinas en 4°C, lo cual quiere decir que estas fracciones, especialmente los asfaltenos tiene el efecto de incrementar el punto de fluidez, contrario a otras investigaciones en donde hallaron que actúan como depresores naturales. Explicaron que dicha fracciones del crudo generan centros de nucleación contribuyendo a la formación de redes cristalinas y acelerando el proceso de pérdida de fluidez.

Zhao *et al.* [6], evaluaron diversos factores que afectan el proceso de gelación de las parafinas tales como historia térmica, historia de corte, contenido de asfaltenos y aditivos químicos. Utilizaron dodecano y xileno como solventes, parafina macro y microcristalina y asfaltenos extraídos de los crudos parafínicos Se-7-E06 y Se-7-E07. Encontraron que ocurre una disminución en el esfuerzo de cedencia al aumentar la concentración de asfaltenos debido

posiblemente a la nucleación heterogénea, adsorción o impedimento estérico. También encontraron que al incrementar los asfaltenos disminuyó la tensión superficial de una cera microcristalina disuelta en dodecano.

Marchesini *et al.* [80] en un estudio sobre la preparación de muestras para la caracterización reológica de crudos parafínicos, determinaron que se requiere previamente calentar estas muestras a temperaturas superiores al WAT (sin pasar los límites de la temperatura aplicada a los crudos en los procesos industriales) durante suficiente tiempo para borrar la historia térmica del crudo a fin de lograr disolver los asfaltenos y las resinas y así prevenir durante el enfriamiento que participen en la formación de redes de cristales, disminuyan el límite elástico *–yield stress–* y actúen como depresores naturales del punto de fluidez. Utilizaron muestras de crudo de un campo brasileño, las cuales fueron almacenadas en 12 botellas y cada una homogenizada antes de ser sometida a las pruebas reológicas.

Stachowiak *et al.* [81], por calorimetría y cromatografía inversa determinaron los coeficientes de actividad de dilución infinita de n-alcenos ( $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ) disueltos en solventes que contenían asfaltenos así: asfaltenos puros, una mezcla de 70% de asfaltenos y 30% de  $C_{36}$  y una mezcla de 30% de asfaltenos y 70% de  $C_{36}$ . Determinaron que los coeficientes de actividad de n-alcenos disueltos en asfaltenos se incrementan hasta una temperatura de 450 K y tienden a estabilizarse a temperaturas superiores, lo cual implica que la entalpía parcial de exceso de la mezcla de alcanos es cero a dicha temperatura y negativa a temperaturas inferiores. A esta temperatura ocurre una transición de fase involucrando cambios en la estructura de los agregados, debido a que las cadenas alifáticas laterales de los asfaltenos se funden. Los n-alcenos incorporados dentro de los agregados de asfaltenos podrían existir en un estado congelado y la inmovilidad de sus cadenas alifáticas serían las responsables de la pérdida de entropía y entalpía comparada con el estado líquido.

Ganeeva *et al.*, 2008 [82], estudiaron crudos y depósitos sólidos de tres campos de Rusia y encontraron que los depósitos estaban principalmente compuestos por resinas, asfaltenos y parafinas. Los crudos revelaron la presencia de una fase cristalina de hidrocarburos con un punto de fusión superior a 55 °C. Los asfaltenos de los crudos y de los depósitos fueron cuidadosamente extraídos y sometidos a estudio calorimétrico, con el cual se detectó una fase cristalina con un punto de fusión superior a 90 °C. Esta temperatura de fusión correspondería a hidrocarburos parafínicos de alto peso molecular (ceras microcristalinas); la inquietud es por qué si teóricamente los asfaltenos no tienen punto de fusión se presenta ese cambio.

Ganeeva *et al.*, 2014 [83] analizaron, por calorimetría y microscopía de polarización a temperaturas entre 30° y 200 °C, mezclas de parafina  $C_{24}$  con asfaltenos (de crudos de cinco pozos del campo Romashkino, Rusia) a diferentes concentraciones (3, 5, 7, 10 y 15% m/m). Estas mezclas fueron disueltas en benceno y crudo. Concluyeron que en los asfaltenos (tipo continental) existen fases que se evidencian por los cambios térmicos en las curvas de calor presentados entre 70° y 130 °C y entre 130° y 170 °C, y una fase como cristal líquido entre 180° y 200 °C, lo cual quiere decir que los asfaltenos agregados con un orden microscópico de corto alcance precipitan con las parafinas de alto peso molecular. El grado de cristalinidad (entalpía de fusión/entalpía de la parafina pura) para la concentración de parafina al 15% m/m sería del 15%, pero al mezclarla con asfaltenos es de 4,9%, es decir le causa una

disminución en el grado de cristalinidad del 67%; cuando esta mezcla se agregó a un crudo, bajó su cristalinidad en 16%. También hallaron que solo una fracción del flujo de calor liberado toma parte en la cristalización y el calor restante es empleado en la formación de la estructura molecular de fases ordenadas de los asfaltenos a altas temperaturas.

Cunzhe *et al*; 2015 [84] utilizaron un aceite parafínico con un contenido de asfaltenos de 0,33 % m/m de 33,5 °API y 1720 cP de viscosidad, utilizaron como depresor de punto de fluidez un híbrido de nano partículas de montmorillonita con el copolímero EVA. Fueron preparadas muestras de crudo con 100 ppm del depresor calentando a 70 °C y agitando a 200 rpm durante 30 min. Determinaron temperatura de cristalización por DSC, pruebas reológicas, DRX, microscopía óptica y medida de potencial zeta ( $\xi$ ). Encontraron que probablemente el copolímero cocristaliza con las cadenas parafínicas, modificando el tamaño y forma de los cristales de parafina, mientras las nanopartículas proporcionan sitios para la nucleación heterogénea cargando los cristales de cera causando repulsión electrostática, lo cual contribuye a obstaculizar la formación de redes cristalinas mejorando la estabilidad de los cristales de parafina en el crudo y mejorando la fluidez del crudo. El punto de fluidez se disminuyó en 9 °C y una reducción en la viscosidad hasta del 81,2%.

Un trabajo similar al anterior fue realizado por Yang F. *et al*, 2015 [135] en el que utilizaron como polímero poly(octadecyl acrylate) (POA) y nano partículas de sílica. Como modelo de aceite parafínico utilizaron una cera macrocristalina (C<sub>20</sub> a C<sub>44</sub>) disuelta al 10 % m/m en dodecano. El POA fue disuelto en tolueno y luego una cantidad similar de nanosílica se dispersó en la solución y agitó con ultrasonido; se evaporó el tolueno manteniendo la relación del híbrido (POA/nanosílica: 1/1), las cuales se agregaron al aceite con parafinas a 50, 100, 200 y 500 ppm. A la mezcla se realizaron pruebas de reología, DSC y la morfología se observó mediante microscopía y comparó con los resultados para el aceite solo con la parafina disuelta. Encontraron que los mejores resultados fueron para el híbrido a 100 ppm, disminuyendo la temperatura de cristalización (en 1,6 °C) la de gel (en 4°C) y el esfuerzo de cedencia hasta en cerca de 100 Pa, evaluado a una temperatura de 18 °C. El híbrido se adhirió a los cristales creando defecto sobre la superficie ocasionando una débil interacción, además el polímero co-cristalizó con las parafinas formando una estructura compacta con cristales de gran tamaño como esferas, lo cual es adverso a la formación de redes cristalinas lo cual obstaculiza la gelación. La

Leí, 2016, [85] estudiaron el impacto del grado de dispersión de los asfaltenos en los crudos parafínicos sobre la formación de depósitos de ceras parafínicas. Asfaltenos extraídos fueron agregados a un crudo parafínico en concentraciones de 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 y 1,0 % m/m. Las muestras a una temperatura de 55 °C se agitaron a 300, 600, y 900 rpm durante 30 min. Utilizaron la microscopía electrónica para medir el grado de dispersión y la prueba de “colfinger” y DSC para evaluar el efecto de los asfaltenos dispersos en la precipitación de parafinas. Encontraron que existen dos tipos de asfaltenos: los dispersos (<2  $\mu$ m) que se encontraron a concentraciones de asfaltenos inferiores a la concentración crítica (0,3% m/m) y los agregados (>2  $\mu$ m). Los asfaltenos dispersos, o en solución, obstaculizan la difusión de las moléculas de parafinas evitando la precipitación que formen depósitos y se adhieran a las superficies. Los agregados actúan como centros de cristalización promoviendo la

cristalización, pero disminuyendo el gradiente de concentración de moléculas de parafinas y por tanto bajando la velocidad de formación de depósitos.

Roger E, *et al*, 2016 [134] evaluaron la solubilidad de los asfaltenos en crudos parafínicos. Utilizaron asfaltenos extraídos de un crudo de 7,5 °API almacenado en tanque de una refinera, utilizando la norma ASTM D 4055. Cinco crudos (31,4 a 40 °API) fueron centrifugados durante 1 h a 1500 rpm y luego filtrados; el material recuperado de la filtración se sometió a análisis. Los asfaltenos separados del crudo pesado fueron adicionados al crudo filtrado, sometidos a vibración ultrasónica y luego almacenado durante una semana en una atmósfera inerte. Este crudo fue centrifugado y filtrado con el mismo procedimiento del crudo original. También el material retenido fue recuperado y analizado, al igual que el filtrado. La separación de asfaltenos y la solubilidad se determinó mediante una columna empacada con un material inerte, usando n-heptano como fase móvil. También se utilizó una relación de diclorometano/ metanol (90/10 v/v). Se utilizaron las técnicas CHN y cromatografía de gases de alta temperatura (HTGC). Mediante microscopía óptica determinaron la presencia de parafina precipitada con presencia de asfaltenos en los crudos a temperatura ambiente. Encontraron que los materiales retenidos revelan alta presencia de parafinas (alta H/C) y asfaltenos entre 4 y 20% m/m, notando que en todos los casos se enriqueció el contenido de asfaltenos respecto del crudo original. Los asfaltenos menos solubles son los que precipitan e incorporan en los depósitos y lo hacen durante un largo periodo de tiempo, lo cual se debe al bajo poder solvente de los maltenos.

Es importante señalar que, a pesar del amplio espectro de publicaciones y artículos científicos sobre el tema, no existe aún un consenso ni acuerdo en los resultados que conlleve a generalizar sobre el efecto que producen los asfaltenos sobre la precipitación de parafinas. En algunas investigaciones se han encontrado incrementos y en otras disminuciones en las propiedades del fluido tales como el punto de cristalización, el punto de fluidez y la reología mientras que en otros estudios no han observado ningún cambio.

La compleja estructura química de los asfaltenos dificulta la generalización de la incidencia sobre la cristalización de parafinas, por lo cual es necesario realizar estudios reológicos y composicionales para cada crudo teniendo en cuenta entre otros aspectos: la concentración de asfaltenos, su naturaleza de relativa polaridad y aromaticidad y la estructura química de sus moléculas.

## 2. METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO COLORADO

En este capítulo se presenta la metodología para la selección y toma de muestras de crudos y de depósitos del Campo Colorado y los procedimientos para la separación y extracción de asfaltenos, de fracciones de asfaltenos y de parafinas. También se reportan las metodologías de caracterización por técnicas espectroscópicas, termodinámicas y físicas aplicadas a las muestras anteriores.

### 2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO COLORADO

Se planteó dentro de la propuesta de ésta investigación obtener crudo y material de depósito de al menos cuatro pozos representativos del campo. Se tuvieron en cuenta los siguientes criterios: i) pozos productores preferiblemente de una arena, ii) posibilidad de obtener muestras del respectivo depósito sólido de la tubería de producción o del contrapozo o de su tanque de almacenamiento, iii) bajo contenido de agua, iv) facilidades en cabeza de pozo para la toma de muestras y v) contar con información de los fluidos, potenciales de producción, profundidades de las arenas y temperaturas, entre otros aspectos.

#### 2.1.1 Muestras de crudos y depósitos.

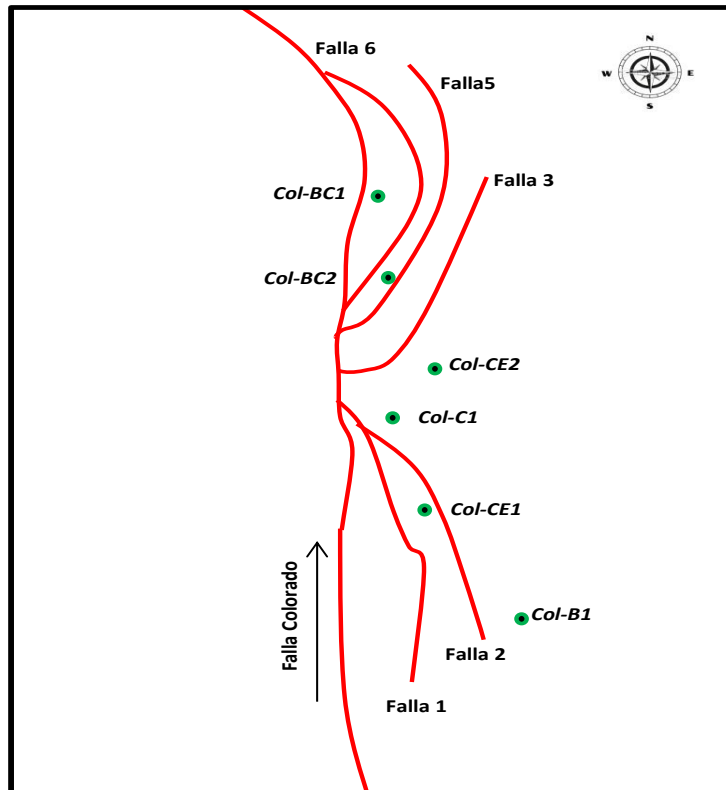
En noviembre del 2013, cuando se realizó el muestreo, el campo contaba con quince pozos que habían estado produciendo en los últimos años. Se tomaron muestras de crudo y de depósitos de seis pozos del Campo Colorado cuyas características generales se presentan en la Tabla 1. Para la presente investigación los pozos se denominaron Col-XYZ; donde Col significa del Campo Colorado, X arena productora principal, Y arena productora secundaria (si la hay) y Z el número asignado al pozo. De los pozos dos son productores de una sola arena, los demás producen simultáneamente de dos arenas.

**Tabla. 1.** Características de los pozos del Campo Colorado

Pozo	Arena(s)	Profundidad (m)	Profundidad (pies)	Temperatura fondo de pozo (°C)	Producción por arena (%vol.)	°API	Muestra depósito
Col-B1	B	640	2112	40	100	36,0	SI
Col-C1	C	1664	5540	60	100	39,0	NO
Col-BC1	B y C	1455	4802	59	21 y 79	36,5	SI
Col-BC2	B y C	1697	5600	62	53 y 47	39,0	SI
Col-CE1	C y E	1788	5900	65	68 y 32	39,0	SI
Col-CE2	C y E	1872	6178	66	71 y 29	38,2	SI

En la Figura 6 se presenta la localización de los pozos muestreados dentro del campo, lo cual evidencia que hay representatividad de diferentes zonas. El rasgo geológico estructural está conformado por una falla principal denominada Colorado que atraviesa el campo en dirección N-S y cinco fallas adicionales nombradas como 1, 2, 3, 5 y 6. En síntesis, el modelo geológico del campo se caracteriza por una falla principal o falla de Colorado con una serie de fallas inversas con planos curvos asociadas a la falla principal en donde se encuentran dos fallas hacia el sur del campo y tres fallas hacia el norte conformando bloques semicirculares [87].

**Figura 6.** Localización de los pozos dentro del Campo Colorado.



**Fuente:** Adaptado de Toloza, S. [87]

### 2.1.2 Separación de asfaltenos y maltenos de crudos y depósitos.

La extracción de asfaltenos se realizó bajo la norma ASTM-D6560-12 [88] a las muestras de crudos y depósitos reportadas en la Tabla 2 (Ver procedimiento anexo A 1).

**Tabla. 2.** Asfaltenos obtenidos de crudos y depósitos del Campo Colorado

Pozo	Arena	ASFALTENOS	
		Crudo	Depósito
		% m/m	% m/m
Col-B1	B	0,23 ± 0,02	2,4 ± 0,2
Col-C1	C	0,15 ± 0,01	-
Col-BC1	B y C	0,044 ± 0,004	0,35 ± 0,03
Col-BC2	B y C	0,0090 ± 0,0009	0,023 ± 0,002
Col-CE1	C y E	0,085 ± 0,009	1,4 ± 0,1
Col-CE2	C y E	0,075 ± 0,008	2,0 ± 0,2

### 2.1.3 Fraccionamiento de los asfaltenos de depósitos.

Con el objetivo de evaluar el efecto de las fracciones de los asfaltenos de depósitos en el crudo mediante las pruebas de temperatura de cristalización y punto de fluidez, se fraccionaron los asfaltenos de los dos depósitos que tenían el mayor porcentaje en peso de estos. Se prepararon soluciones de asfaltenos en tolueno (o diclorometano) con el porcentaje de los asfaltenos encontrados en el respectivo depósito. Para el Col-B1 fue de 2,35 % m/m y para el Col-CE1 de 1,40 %. Se utilizaron para cada solución 1000 mg de asfaltenos del depósito Col-CE1 y 350 mg del Col-B1. A la solución anterior se le adicionó n-heptano hasta completar una mezcla 50/50 tolueno/n-heptano (o diclorometano/n-heptano). La mezcla se agitó durante 1 h ± 5 min y se dejó en reposo durante 24 h. Luego se filtró al vacío utilizando papel filtro de 0,45µ. Las fracciones de los asfaltenos precipitadas y recuperadas en el filtro se denominaron TOL1 (o DCL1) y los asfaltenos disueltos en la mezcla remanente fueron recuperados mediante rotoevaporación y se nombraron como TOL2 (o DCL2). Los porcentajes recuperados de las fracciones obtenidas se muestran en la Tabla 3.

Tabla.3. Fracciones de los asfaltenos del depósito

Descripción	Asfaltenos del depósito Col-B1				Asfaltenos del depósito Col-CE1			
	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2
Asfaltenos ( % m/m)	1,2±0,1	45±5	22±2	32±3	37±4	30±3	20±2	14±1

### 2.1.4 Extracción de parafinas del crudo

Durante la producción de petróleo entre fondo de pozo y superficie se precipita y depositan parafinas, por tanto, el crudo de superficie no es representativo. Para preparar un crudo representativo en cuanto al contenido de parafinas a las condiciones de temperatura de fondo de pozo, al crudo de superficie se le adicionaron muestras del depósito (en diferentes % m/m) y se monitoreó la temperatura de cristalización por la técnica DSC de cada muestra hasta que la temperatura de cristalización no cambiara su valor a pesar de agregar más depósito. Como criterio se consideró que a la temperatura de fondo de pozo las parafinas que son solubles en el crudo tienen esa misma o inferior temperatura de cristalización. Una vez se obtuvo el crudo representativo se le separaron las parafinas requerida para realizar análisis posteriores. En la literatura no se encuentra un procedimiento para la preparación de crudo representativo de fondo de pozo, por tanto, en esta investigación se planteó y aplicó el presentado en el anexo A2. El protocolo seguido para la separación de parafinas de estos crudos con base en la norma UOP 46-85 se muestra en el anexo A2.1. En la Tabla 4 se muestra el porcentaje de parafinas obtenido.

**Tabla.4** Concentración de parafinas de crudos del Campo Colorado

Pozo	Parafinas (% m/m)
Col-B1	5,5 ± 0,1
Col-BC1	11,8 ± 0,2
Col-BC2	7,0 ± 0,1
Col-CE1	5,6 ± 0,1

## 2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y FÍSICO-QUÍMICA

A continuación, se describen las técnicas de caracterización utilizadas.

### 2.2.1 Microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de inspección de energía de rayos X (SEM y EDS).

El equipo utilizado fue un FEI QUANTA FEG 650, bajo las siguientes condiciones analíticas:

- Tipo de imagen BSE o de electrones retrodispersados
- Detector EDS EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en. Mn K $\alpha$ )

- Imagen 10  $\mu\text{m}$
- Software Génesis 1.8

Se tomaron imágenes y se evaluó la presencia de elementos presentes en los depósitos tales como Fe, Mg, Si y C, entre otros. Con la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS, realizado a un punto de la micrografía se determinó la identidad de los elementos químicos.

### **2.2.2 Análisis Elemental**

El análisis elemental de las muestras de asfaltenos se realizó en un equipo Thermo Scientific Flash 2000 series con CHNS/O Analyzer.

El análisis de las muestras consistió en realizar la oxidación completa de los componentes de la muestra a gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ ). La cuantificación se efectuó por cromatografía en el mismo equipo y las temperaturas de oxidación y reducción fueron de  $950^\circ$  y  $640^\circ\text{C}$ , respectivamente. Del análisis se pudo calcular la composición en porcentaje de carbono, hidrógeno y de los heteroátomos: nitrógeno, azufre y oxígeno.

### **2.2.3 Espectrometría de Masas MALDI-TOF**

Se empleó el equipo UltrafleXtreme, marca Bruker y se operó bajo las siguientes condiciones:

- Combinación de una velocidad real de 2 kHz en el modo TOF.
- Combinación de una velocidad de 1 kHz en el modo TOF/TOF con alto rendimiento flexibilidad.
- Rango de masas de 200 a 30000 Da.

Mediante esta prueba se determinó el peso molecular promedio de los asfaltenos que se utilizó especialmente para estimar la fórmula molecular promedio de los mismos.

El procesamiento de la información se presenta en el anexo A3.

### **2.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .**

Se empleó un espectrómetro de RMN, Bruker Avance III, de 9.4 T. Para los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se disolvieron los asfaltenos en cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$  (Merck, 99,8 % de D) a una concentración aproximada del 4% m/m y se adicionó TMS (tetrametilsilano) como

una referencia para la asignación de la escala. Para los espectros de RMN-  $^{13}\text{C}$  las muestras se disolvieron con una solución de  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  0,05M como reactivo de relajación. Las condiciones instrumentales para la toma de los espectros se reportan en la Tabla 5.

**Tabla.5** Parámetros instrumentales utilizados en las mediciones de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$

Parámetro	RMN – $^1\text{H}$	RMN – $^{13}\text{C}$
Frecuencia (MHz)	400,16	100,04
Ancho espectral (Hz)	4900,0	22400,0
Tiempo entre barridas(s)	2	20,0
Número de barridas	16	3000
Concentración de la muestra (% m/m)	4,0	20,0
Concentración del relajante (M)	0,0	0,05
Desacoplamiento de banda ancha ( $^1\text{H}$ )	OFF	ON
Temperatura (K)	300,0	300,0

En el anexo A4 se muestra el procedimiento para el procesamiento de la información obtenida por la espectroscopía RMN.

### 2.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros Infrarrojo se tomaron en un equipo marca Bruker Optik GmbH modelo Tensor – 270 FTIR, bajo las siguientes condiciones:

- Rango espectral desde 370 hasta  $7500\text{ cm}^{-1}$ .
- Celda de muestra Bruker ATR A225 equipada con un cristal de diamante y de área cuadrada de  $2 \times 2$ .
- Rango espectral de cristal de  $10000$  a  $10\text{ cm}^{-1}$  que comprende el rango espectral del infrarrojo cercano al infrarrojo lejano. Se llevó a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo.

El procedimiento para el procesamiento de la información se presenta en el anexo A5.

### 2.2.6 Difracción de Rayos X (DRX) y Termodifracción

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8Advance, con geometría DaVinci.

- **Difractogramas.** las condiciones fueron las siguientes:
  - Detector Lineal (LynxEye).
  - Rango de medición de 5-90° 2-theta; paso de 0,01526° 2-theta.
  - Rendija de divergencia de 0,6 mm, rendijas Soller primario y secundario de 2,5°.
  - Tiempo de muestreo de 0,5 segundos; tipo de barrido a pasos.
  - Radiación CuK $\alpha$ 1 a 40 (kV), 30 (mA); filtro de Níquel de 0,02 mm.

Las muestras fueron previamente pulverizadas en un mortero ágata y se colocaron en un porta muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Los difractogramas fueron procesados utilizando el software Microcal Origin 9.0. A cada espectro se le realizó la corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas. El procedimiento para el procesamiento de la información se amplía en el anexo A6.

- **Termodifracción.** Se tomaron difractogramas de las muestras de parafinas o de parafinas con asfaltenos cubriendo las temperaturas de cristalización, fusión y transición sólido-sólido (previamente determinadas para cada muestra en los análisis de DSC) para estudiar la evolución termodinámica y estructural de esas soluciones sólidas multicomponentes. A fin de dar claridad de la importancia y alcance de estas pruebas, en el anexo B2 se presenta una descripción de la interpretación cualitativa y cuantitativa de la transición de fases y el procesamiento para la termodifracción.

### 2.2.7 Espectroscopia RAMAN

Para la toma de espectros RAMAN se utilizó un equipo marca labRam HR evolution, HORIBA Scientific (YOBIN IVON) bajo las siguientes condiciones:

- Rango de 450 – 3000 cm<sup>-1</sup>.
- Tipo de láser azul, lente objetivo de 50x.
- Energía del 25%.
- Cinco acumulaciones, 15 segundos, 50 de integración y 60 de gradilla.

El procedimiento para procesar la información del espectro Raman se presenta en el anexo A7.

### **2.2.8 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se utilizó un equipo TA Instruments Inc. (EE.UU.) y los termogramas fueron obtenidos según la norma ASTM D4419-90 (2010). El procedimiento para fijar las condiciones de trabajo y determinar los termogramas se amplía en el anexo A8.

### **2.2.9 Punto de Fluides.**

Se aplicó la norma ASTM D97-12 utilizando un baño térmico circulante con enfriamiento hasta -20 °C, con el kit de prueba compuesto por un tubo de vidrio de fondo plano, tubo de cobre externo, corcho y termómetro de -30 a 150 °C con exactitud de  $\pm 1$  °C. Las pruebas se hicieron por duplicado, dando resultados dentro de este rango. El procedimiento para determinar el punto de fluides se presenta en el anexo A9.

### **2.2.10 Propiedades Reológicas**

Se utilizó un reómetro MCR-302 de Anton Paar, con geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro y provisto con un sistema Peltier para control de temperatura.

Las propiedades reológicas determinadas fueron: la temperatura de gel, el esfuerzo de cedencia (yield stress) y la viscosidad. El procedimiento para la determinación de las propiedades se presenta en el anexo A10.

### **2.2.11 Destilación simulada (SIMDIS).**

Esta prueba se realizó bajo la norma ASTM-D7169 utilizando el equipo de destilación simulada Shimatsu GC2010 plus con software simdis. El procedimiento de preparación de muestras, calibración del equipo, realización de la prueba y procesamiento de la información se muestra en el anexo A11.

Con estos resultados se evalúa la distribución del número de carbonos presentes en las parafinas extraídas de los crudos y el contenido (%m/m) y distribución de los mismos.

En la Tabla 6 se relacionan las muestras y los análisis espectroscópicos y Físico – Químicos realizados.

Tabla. 6 Muestras y análisis espectroscópicos y Físico-Químicos

Técnica	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
SEM y EDS	√											
Análisis elemental					√	√						
MALDI-TOF					√	√	√		√			
RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C		√	√	√	√	√			√			
FTIR			√		√	√	√		√			
DRX					√	√			√			
Termodrifracción											√	
RAMAN					√	√						
Análisis SARA			√									
Destilación simulada (SIMDIS)									√			
Temperatura de cristalización (DSC).	√	√	√	√				√	√	√	√	√
ΔH de cristalización (DSC)			√	√					√	√		√
Temperatura de Fusión (DSC).									√	√		
ΔH de fusión (DSC)									√	√		
Punto de fluidez			√	√				√			√	√
Temperatura de gel			√	√				√			√	√
Esfuerzo de cedencia			√	√				√			√	√
Viscosidad			√	√				√			√	√

<b>A:</b> Depósito	<b>B:</b> Maltenos del depósito	<b>C:</b> Crudo
<b>D:</b> Maltenos del crudo	<b>E:</b> Asfaltenos del crudo	<b>F:</b> Asfaltenos del depósito
<b>G:</b> Fracciones de asfaltenos depósito	<b>H:</b> Maltenos crudo+asfaltenos crudo	<b>I:</b> Parafinas
<b>J:</b> Parafinas + asfaltenos	<b>K:</b> Maltemos crudo+fracc. asfaltenos depósito	<b>L:</b> Crudo+asfaltenos depósito

## **2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.**

### **2.3.1 Mínimos cuadrados parciales.**

El procedimiento de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS – Partial Least Squares) está diseñado para construir un modelo estadístico que relaciona múltiples variables independientes con una o múltiples variables dependientes. El procedimiento se usa cuando las variables independientes son mayores que el número de observaciones y el objetivo principal es predecir las variables respuesta. Se obtienen los coeficientes estandarizados que indican la importancia de cada predictor en el modelo por su magnitud y signo, a mayor magnitud, mayor impacto sobre la variable respuesta. De otra parte, los coeficientes no estandarizados se utilizan en el modelo para realizar la predicción de la variable independiente [136]. En esta investigación se utilizó el PLS para evaluar el efecto de los asfaltenos del crudo en las propiedades de flujo del crudo (capítulo 4).

### **2.3.2 Análisis de conglomerados.**

El análisis de conglomerados (*cluster*) es una técnica multivariante que busca agrupar elementos (o variables) tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencias entre los grupos [137]. Es una técnica de análisis exploratorio de datos para resolver problemas de clasificación, que consiste en ordenar los objetos o variables en grupos de tal forma que el grado de asociación o similitud entre miembros del mismo conglomerado sea más fuerte que entre miembros de diferentes conglomerados [138]. Se parte de una matriz que contiene las observaciones de todas las variables sobre los diferentes elementos considerados; se calculan las diferencias entre dichos elementos mediante algunas de las medidas de disimilitud tal como la distancia euclidiana. Para clasificar los elementos dentro de los conglomerados se utilizan algoritmos clasificatorios tales como método de distancias mínimas (vecino más cercano) o de las distancias máximas (vecino más lejano). Los resultados se presentan en un gráfico denominado dendograma que tiene forma de árbol invertido, que permite identificar asociaciones y estructuras en los datos que nos son evidentes a priori. En el presente trabajo se utilizó esta técnica para evaluar las semejanzas entre otros de crudos, asfaltenos y parafinas.

### **2.3.3 Análisis de componentes principales.**

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística descriptiva para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos, útil para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y clasificarlas en orden de importancia. Consiste a partir de las observaciones de un grupo de variables, representar esta información con un número menor de variables construidas (componentes principales que se ordenan de mayor a menor varianza) como combinaciones lineales de las originales, de tal manera que se pueda reducir la dimensionalidad del problema a costa de una pequeña pérdida de la información [139]. Con pocas nuevas variables se puede explicar un alto porcentaje de la variabilidad. En este trabajo esta técnica se aplicó como complemento al análisis por conglomerados.

### 3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DEL CAMPO COLORADO

Este capítulo se enfoca en el análisis de la caracterización que se realizó por las diferentes técnicas termodinámicas y espectroscópicas a muestras de depósitos y sus maltenos, a los crudos y sus maltenos, a los asfaltenos y sus fracciones y parafinas. Se incluye análisis de conglomerado y ACP (análisis por componentes principales) para demostrar las similitudes y diferencias estructurales entre las muestras.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS DEPÓSITOS.

##### 3.1.1 Caracterización por SEM y EDS.

En la Figura 7 se comparan los resultados del SEM de los depósitos de los pozos Col-B1, Col-BC1, Col-BC2 y Col-CE1.

En los depósitos Col-B1 y Col-CE1 se confirma la presencia de hierro; en el Col-BC1 de Na y Cl probablemente por la halita, también de Si, Mg y Al por el contenido de arcillas. El mayor contenido de C está en el depósito del pozo Col-CE1.

##### 3.1.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

En las Tablas 7 y 8 se muestran los diferentes tipos de carbonos y protones presentes en los maltenos de los depósitos del Campo Colorado.

Tabla.7 Porcentaje de carbonos de los maltenos del depósito del Campo Colorado

Tipo de carbonos	% Carbonos de los maltenos del depósito				
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2
Car-CH <sub>3</sub>	2,59	2,52	4,27	4,39	1,95
Car-H	3,15	1,68	2,80	2,70	1,60
Caaa	1,57	1,67	2,68	2,88	0,21
Caa	4,15	1,92	3,16	3,49	1,05
Car-n	2,19	0,85	1,64	1,92	0,60
Car-alk	2,93	1,70	1,30	2,86	0,36
<b>Car</b>	<b>16,57</b>	<b>10,34</b>	<b>15,85</b>	<b>18,25</b>	<b>5,76</b>
Cs	68,50	87,48	71,74	71,64	92,91
Cn	14,93	2,18	12,40	10,11	1,33
<b>Cal</b>	<b>83,43</b>	<b>89,66</b>	<b>84,15</b>	<b>81,75</b>	<b>94,24</b>

Figura 7. Comparación SEM de depósitos orgánicos de pozos del Campo Colorado

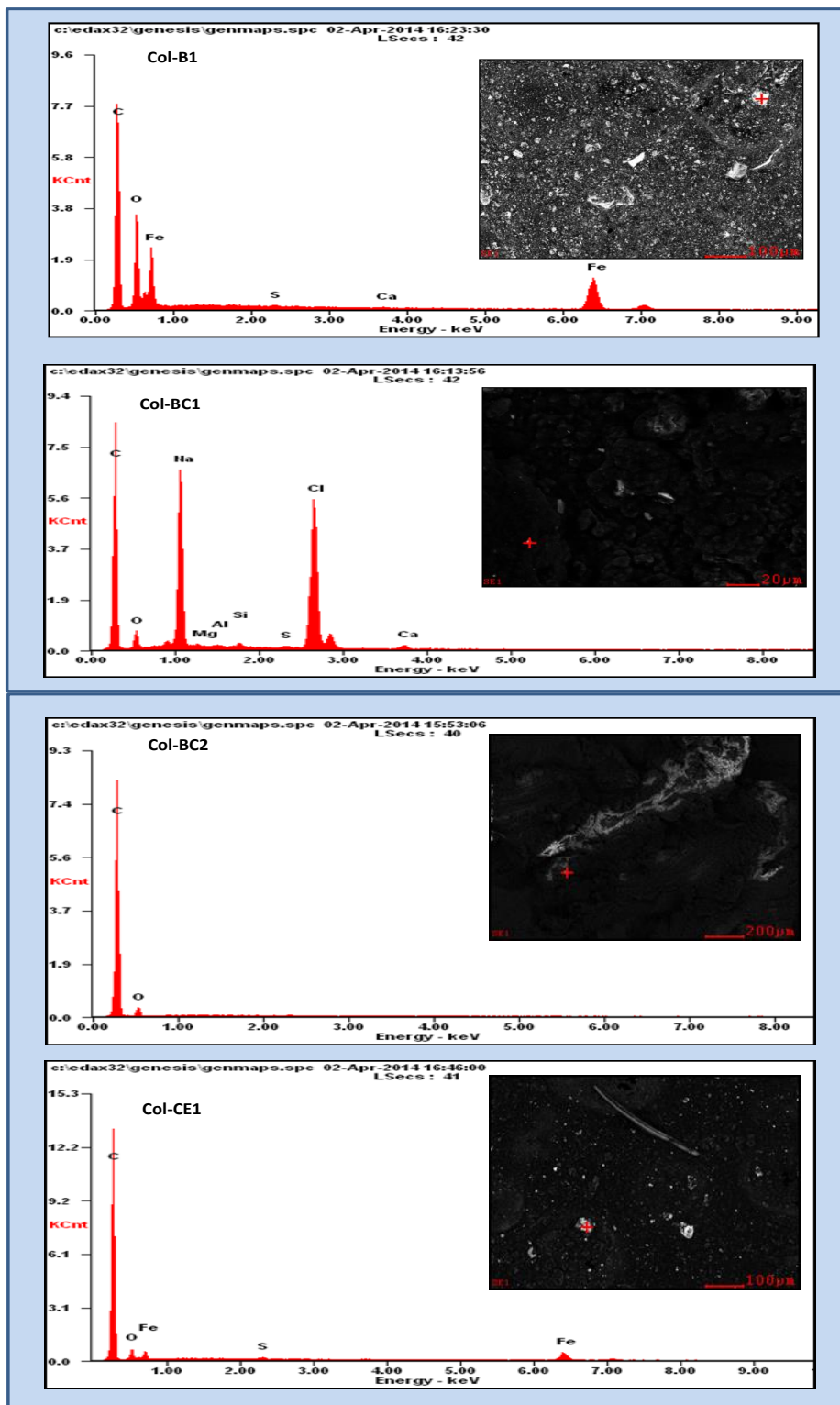


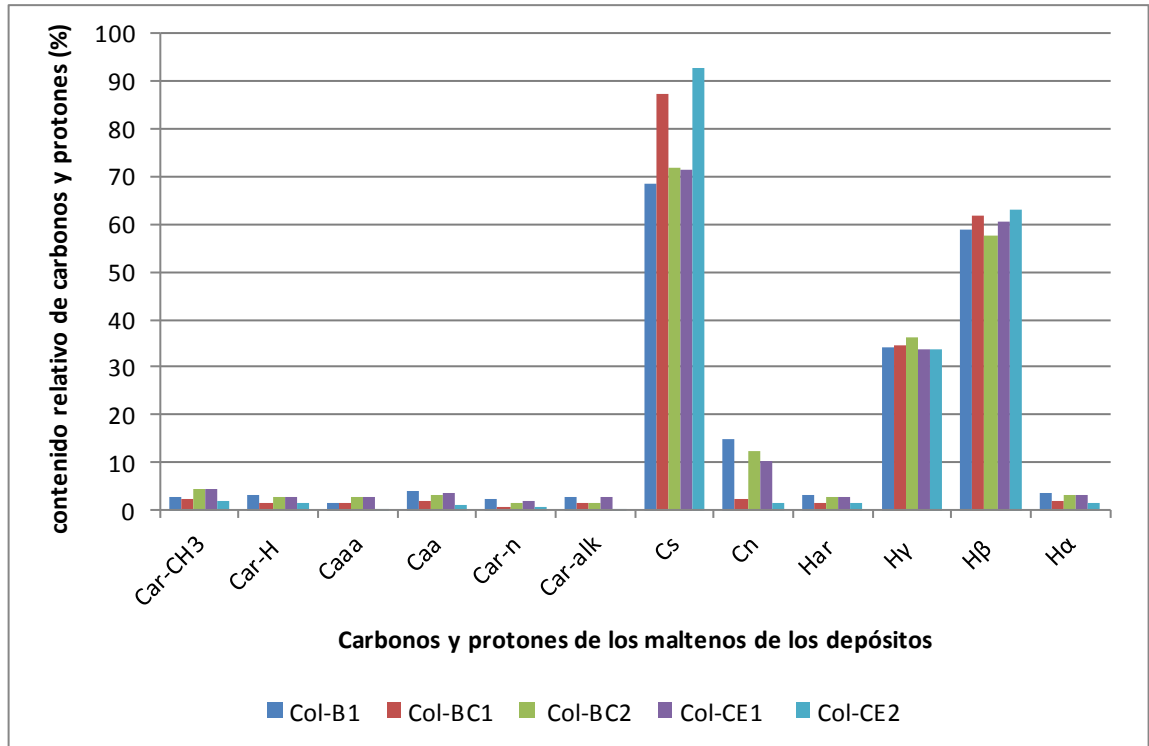
Tabla.8 Porcentaje de protones de los maltenos de los depósitos del Campo Colorado

Tipo de protones	% Protones de los maltenos del depósito				
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2
Har	3,15	1,68	2,80	2,70	1,60
H $\gamma$	34,37	34,79	36,14	33,63	33,93
H $\beta$	58,88	61,74	57,78	60,57	63,12
H $\alpha$	3,61	1,78	3,28	3,11	1,35
Hal	96,85	98,32	97,20	97,30	98,40
H $\beta$ / H $\gamma$	1,71	1,77	1,60	1,80	1,86

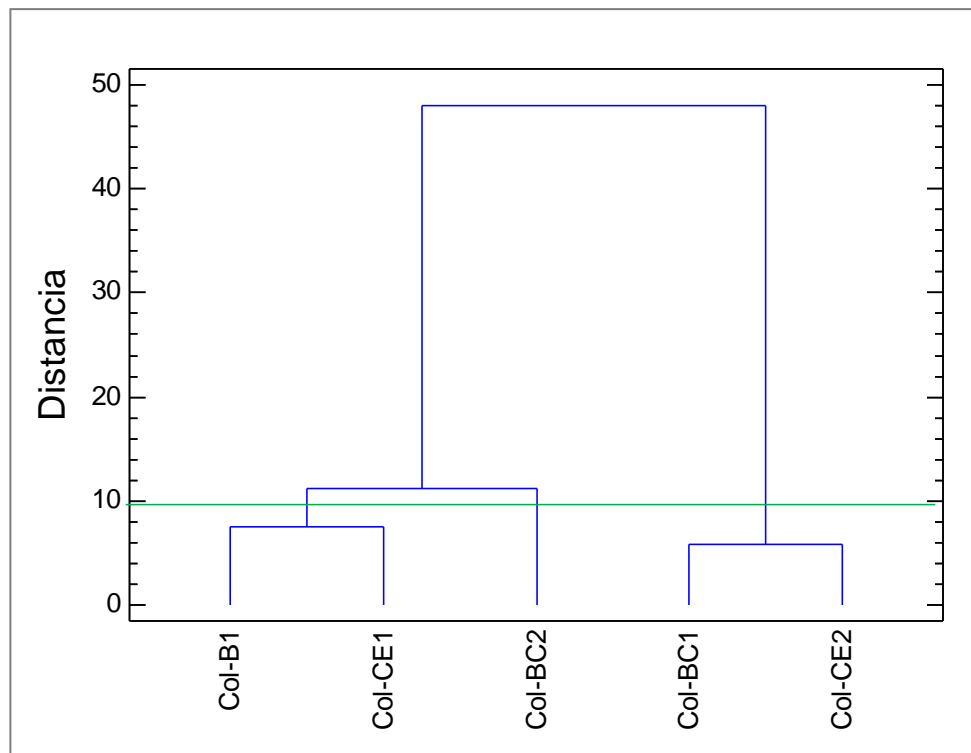
En la Figura 8 se muestra la comparación de tipos de carbonos y protones de los depósitos observando que hay diferencias entre ellos y siendo marcada en Col-CE2 y Col-BC1. Se resalta en general, el alto contenido de carbonos saturados (Cs) y de protones en posición  $\gamma$  y  $\beta$  que representan las cadenas parafínicas, con menor presencia de aromáticos y nafténicos.

Al realizar un análisis de conglomerados por el método del vecino más lejano utilizando las variables independientes Car-CH<sub>3</sub>, Car-H,Caaa,Caa,Car-n,Car-alk, Har, H $\gamma$ , H $\beta$  y H $\alpha$  (Figura 9) se halló que maltenos de los depósitos de los pozos Col-CE2 y Col-BC1 tienen características estructurales con mayor similitud, pero son diferentes con los del Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1. Lo anterior se corroboró con el análisis de componentes principales (CPA) como se presenta en la Figura 10, del cual se extrajeron dos componentes principales que en conjunto explican el 90,2% de la variabilidad en los datos originales, mostrados en un plano en el que se proyectan los nombres de los pozos y todas las variables por vectores. Se observan la características marcadas del contenido de carbonos parafínicos (Cs) y protones en posición  $\beta$  en los maltenos de los depósitos Col-CE2 y Col-BC1 y opuestamente la presencia de carbonos e hidrógenos aromáticos y de protones en posición  $\gamma$  y  $\alpha$  distinguen a los demás maltenos, con mayor influencia de Car-alk, Car-n y Caa para Col-CE1 y Col-B1 y de Car-CH<sub>3</sub>, Caaa y H $\gamma$  para Col-BC2. Se puede afirmar, que se presentan tres tipos de maltenos de los depósitos y por ende tres tipos de depósitos, que se diferencian principalmente por los carbonos parafínicos (Cs) y protones tipo  $\beta$  (cadenas lineales) de los que contienen en mayor porcentaje los carbonos aromáticos y otros protones como los  $\gamma$  (pueden ser cadenas ramificadas) y los Cn (nafténicos).

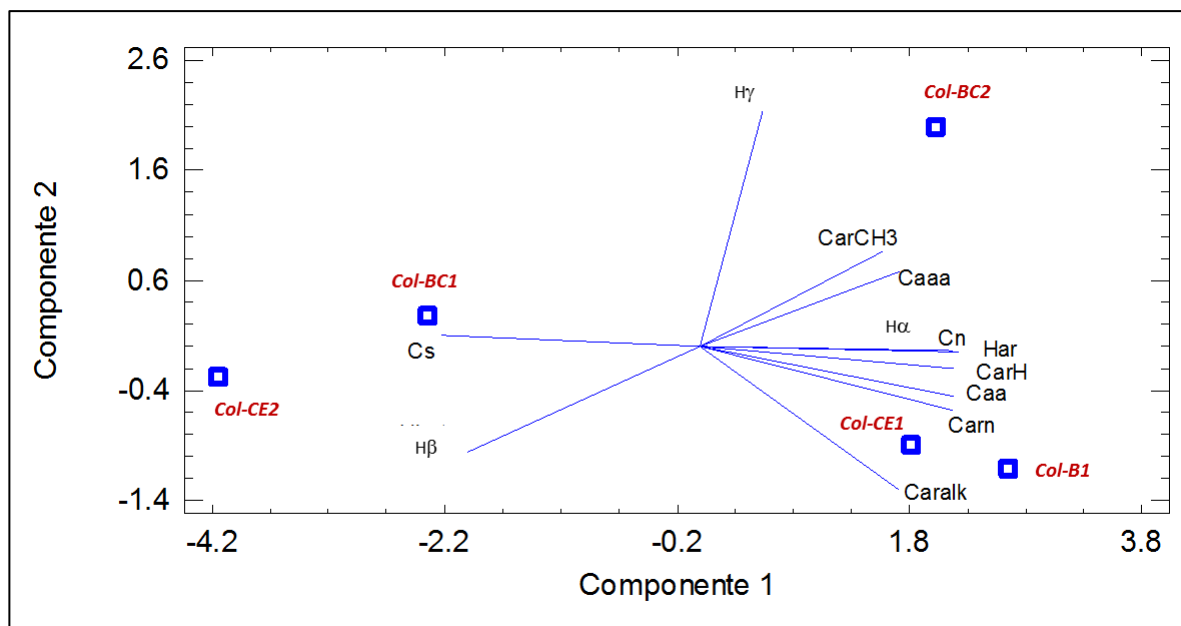
**Figura 8.** Carbonos y protones de los maltenos del depósito



**Figura 9.** Dendrograma de los maltenos de los depósitos.



**Figura 10.** ACP de los maltenos de los depósitos.



### 3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS CRUDOS.

#### 3.2.1 Caracterización por análisis SARA.

Con base en la información de un trabajo previo de Geoquímica realizado en el Campo Colorado [86], en donde se determinó el SARA a crudos de once pozos de diferentes zonas y arenas, se realizó un promedio de cada una de las fracciones por arena(s) para los productores de las arenas B, C y los que producen simultáneamente de BC y CE como se muestra en la Tabla 9.

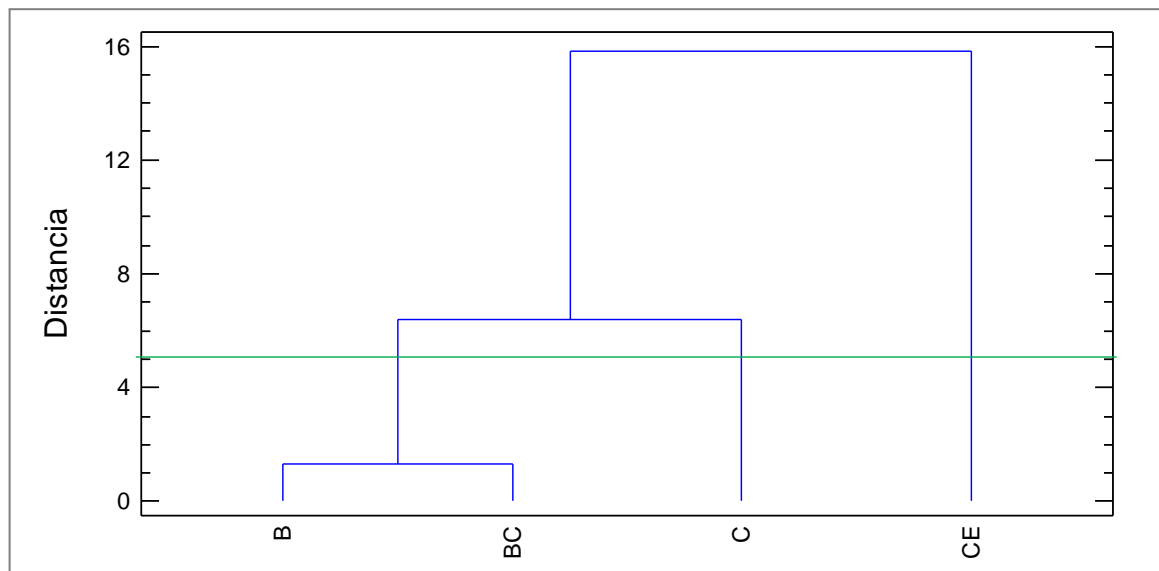
**Tabla.9** Análisis SARA de crudos del Campo Colorado

Arena	Saturados (% m/m)	Aromáticos (% m/m)	Resinas(% m/m)	Asfaltenos (% m/m)
B	65,50	18,71	15,33	0,46
C	69,70	16,20	13,47	0,64
BC	66,89	18,00	14,82	0,30
CE	75,15	11,91	12,65	0,30
Promedio	69,31	16,20	14,07	0,42

Se observa el alto contenido promedio de saturados (69,31 %) en el crudo y bajo contenido promedio de asfaltenos (0,42 %), lo cual es característico de los crudos parafínicos [140]. El valor del porcentaje de los componentes SAR de los crudos producidos como mezcla de las arenas BC está entre los valores de los producidos por las arenas B y C, y en el caso del contenido de los asfaltenos es menor, probablemente debido a que la mezcla de crudos está afectando la precipitación de asfaltenos. Aunque no se encontró un pozo que produzca crudo solamente de la arena E, los que producen de la CE tienen mayor contenido de saturados respecto a los productores de C y también el más alto contenido del campo, con lo que se puede inferir que la arena E tiene el crudo con el mayor contenido de parafínicos.

Con los porcentajes de cada uno de las fracciones SARA, se realizó un análisis de conglomerados por el método del vecino más lejano (Figura 11). Se puede observar que los crudos producidos de las arenas BC (mezclas) tienen características similares a los producidos de las arenas B y C, pero a su vez estos son distantes de los producidos como mezclas de arenas CE; la mayor disimilitud se da entre los de B (arena de menor profundidad) y los CE que producen de las arenas más profundas en el Campo Colorado, estos últimos con la mayor madurez térmica por su formación en eras geológicas más antiguas.

**Figura 11.** Dendograma del SARA de crudos del Campo Colorado distribuidos por arenas productoras.



En Figura 11 se puede observar que los crudos producidos de las arenas BC (mezclas) tienen características similares a los producidos de las arenas B y C, pero a su vez estos son distantes de los producidos como mezclas de arenas CE; la mayor distancia se da entre los de B (arena de menor profundidad) y los CE que producen de las arenas más profundas en el Campo Colorado, estos últimos con la mayor madurez térmica por su formación en eras geológicas más antiguas.

### 3.2.2 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de crudos y sus maltenos.

En la Tabla 10 se presentan los porcentajes de los tipos de carbonos de los crudos y maltenos del Campo Colorado.

**Tabla.10** Porcentaje de Carbonos presentes en los crudos y maltenos del Campo Colorado

Tipo de carbonos	% Carbonos del crudo					
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2	Col-C1
Car-CH <sub>3</sub>	5,56	4,27	5,14	5,09	4,67	4,35
Car-H	4,10	2,88	3,00	3,38	3,81	4,14
Caaa	1,27	2,39	1,75	1,92	1,77	0,94
Caa	4,05	3,24	3,23	3,69	3,38	2,81
Car-n	2,09	1,72	1,40	1,92	1,66	1,53
Car-alk	4,35	2,51	1,60	3,06	2,15	1,90
<b>Car</b>	<b>21,42</b>	<b>17,01</b>	<b>16,11</b>	<b>19,06</b>	<b>17,43</b>	<b>15,67</b>
Cs	67,29	71,78	76,49	72,25	75,13	74,29
Cn	11,28	11,21	7,39	8,69	7,44	10,05
<b>Cal</b>	<b>78,58</b>	<b>82,99</b>	<b>83,89</b>	<b>80,94</b>	<b>82,57</b>	<b>84,33</b>
Tipo de carbonos	% Carbonos de los maltenos del crudo					
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2	Col-C1
Car-CH <sub>3</sub>	4,69	4,75	4,25	4,44	2,85	4,52
Car-H	1,17	2,66	2,84	2,68	8,77	2,13
Caaa	4,65	2,13	1,72	2,62	7,67	2,54
Caa	3,68	3,06	2,75	2,79	3,44	2,97
Car-n	2,01	1,68	1,53	1,43	2,20	1,54
Car-alk	2,95	2,45	1,64	1,10	4,01	0,92
<b>Car</b>	<b>19,15</b>	<b>16,73</b>	<b>14,73</b>	<b>15,07</b>	<b>28,94</b>	<b>14,61</b>
Cs	69,94	75,44	78,03	76,62	54,34	76,85
Cn	10,91	7,83	7,24	8,31	16,72	8,54
<b>Cal</b>	<b>80,85</b>	<b>83,27</b>	<b>85,27</b>	<b>84,93</b>	<b>71,06</b>	<b>85,39</b>

Al comparar los porcentajes de carbonos de los maltenos con los de los crudos, en general se observa que ocurre una disminución en los carbonos aromáticos y un incremento en los carbonos alifáticos debido a la separación de asfaltenos que contienen en mayor proporción carbonos aromáticos; sin embargo, en el Col-CE2 ocurrió lo contrario. El de mayor porcentaje de carbonos parafínicos (Cs) tanto en el crudo como en los maltenos corresponde al Col-BC2.

Al comparar los protones de los crudos con los de sus respectivos maltenos, se observa en general una leve disminución en los protones alifáticos de aproximadamente 1%, pero para el Col-CE2 es del 7% (Tabla 11) y esto se corrobora también con la disminución del 11,5 % en los carbonos alifáticos.

**Tabla.11** Porcentaje de protones presentes en los crudos y maltenos del Campo Colorado

Tipo de protones	% Protones del crudo					
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2	Col-C1
<b>Har</b>	<b>1,27</b>	<b>2,39</b>	<b>1,75</b>	<b>1,92</b>	<b>1,77</b>	<b>0,94</b>
H <sub>γ</sub>	37,96	31,51	31,60	38,19	35,04	34,27
H <sub>β</sub>	57,78	61,35	63,82	57,10	60,16	62,68
H <sub>α</sub>	2,99	4,75	2,84	2,79	3,04	2,11
<b>Hal</b>	<b>98,73</b>	<b>97,61</b>	<b>98,25</b>	<b>98,08</b>	<b>98,23</b>	<b>99,06</b>
H <sub>β</sub> / H <sub>γ</sub>	1,52	1,95	2,02	1,50	1,72	1,83

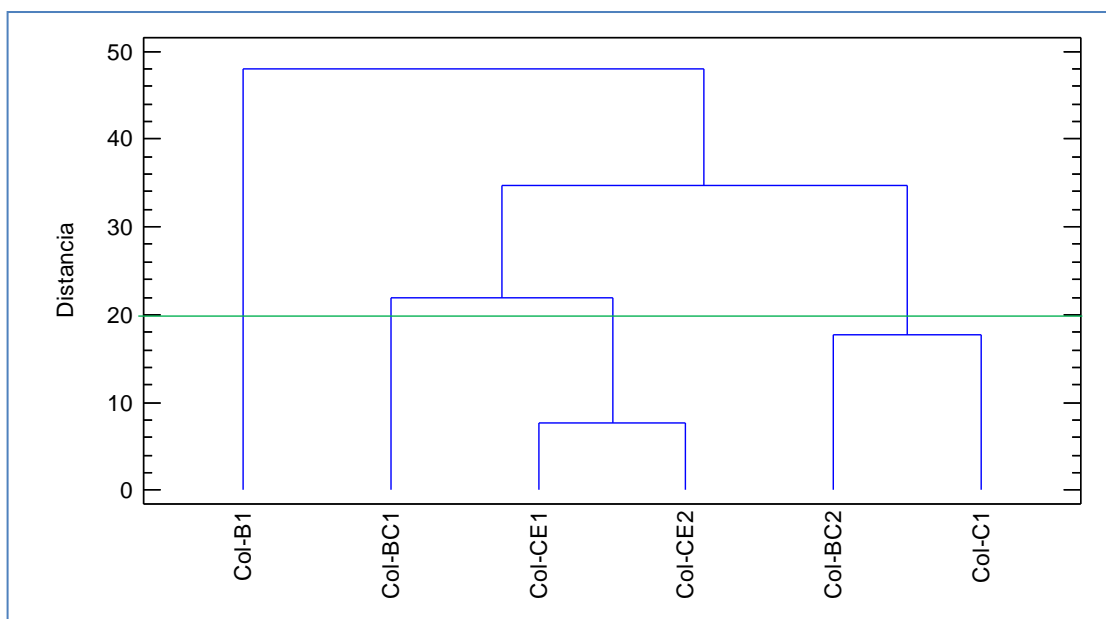
Tipo de protones	% Protones de los maltenos del crudo					
	Col-B1	Col-BC1	Col-BC2	Col-CE1	Col-CE2	Col-C1
<b>Har</b>	<b>1,17</b>	<b>2,66</b>	<b>2,84</b>	<b>2,68</b>	<b>8,77</b>	<b>2,13</b>
H <sub>γ</sub>	42,35	29,72	31,89	36,08	22,59	39,06
H <sub>β</sub>	54,82	62,90	61,97	58,16	61,83	56,45
H <sub>α</sub>	1,66	4,72	3,31	3,08	6,81	2,36
<b>Hal</b>	<b>98,83</b>	<b>97,34</b>	<b>97,16</b>	<b>97,32</b>	<b>91,23</b>	<b>97,87</b>
H <sub>β</sub> / H <sub>γ</sub>	1,29	2,12	1,94	1,61	2,74	1,45

Al realizar un análisis de conglomerados utilizando las siguientes variables independientes de Car-CH<sub>3</sub>, Car-H, Caaa, Caa, Car-n, Car-alk, Har, H<sub>γ</sub>, H<sub>β</sub> y H<sub>α</sub> por el método del vecino más lejano (Figura 12), muestra que los crudos Col-CE1 y Col-CE2 son estructuralmente similares entre sí, luego al Col-BC1 con estos y también cercano a Col-C1 y Col-BC2 y

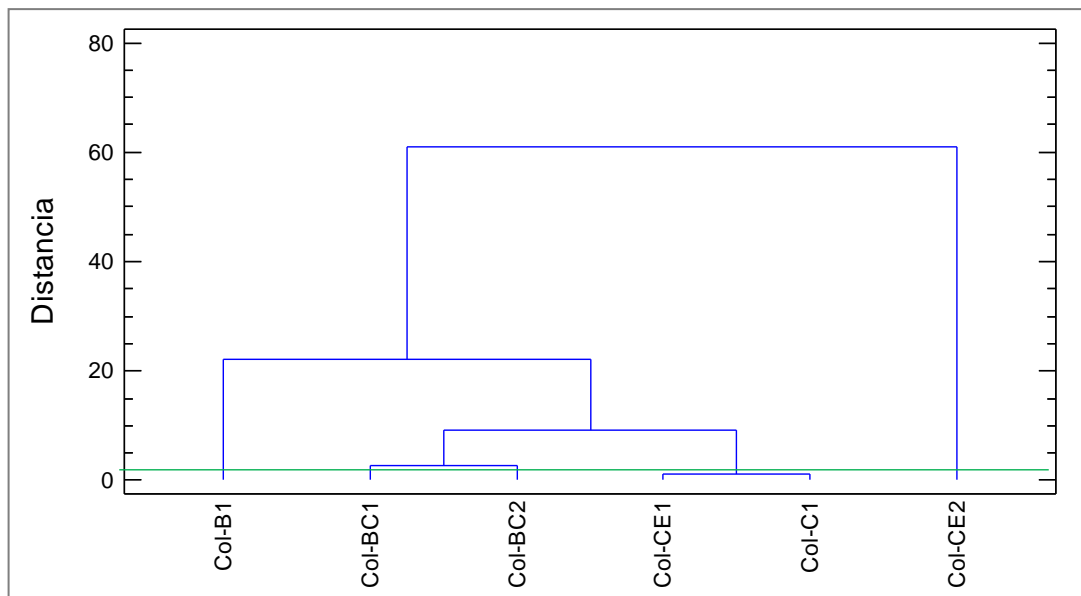
finalmente con Col-B1. La mayor diferencia se da entre los que producen de arena B con los de arenas CE, lo cual corrobora lo observado a partir del análisis de conglomerado con el SARA (Figura 11).

Para los maltenos del crudo se realizó un análisis similar al del crudo, utilizando las mismas variables y se halló el dendograma mostrado en la Figura 13 se observa que estructuralmente son similares los maltenos de Col-C1, Col-CE1, Col-BC1 y Col-BC2, muy cercano a estos está el Col-B1 y el diferente a todos es el Col-CE2. Se complementó con el análisis de componentes principales (Figura 14), donde con dos componentes se puede explicar el 93,4% de la variabilidad de los factores originales. Se observa que en los maltenos del crudo Col-CE2 influye principalmente el componente aromático representado en Car-alk, Car-H y Har; los del Col-BC1, Col-BC2 y Col-C1 se relacionan por el contenido de alifáticos (Cs y H $\beta$ ), Col-C1 por Cs y Car-CH $_3$  y otro que tiene características diferentes es el Col-B1 con presencia de carbonos catacondensados (Caa) y protones tipo  $\gamma$ .

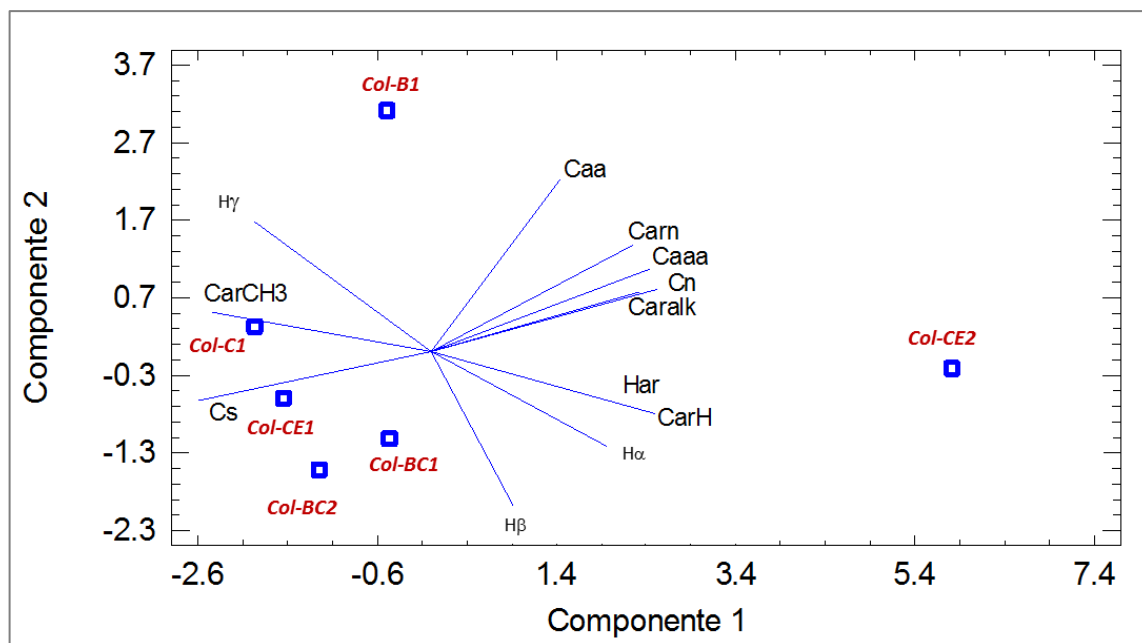
**Figura 12.** Dendograma de los crudos del Campo Colorado.



**Figura 13.** Dendrograma de maltenos de los crudos.



**Figura 14.** ACP de los maltenos de los crudos.



Se puede concluir que el Col-CE2 tiene el mayor porcentaje tanto de carbonos como de protones de tipo alifático en los maltenos del depósito y el menor en los maltenos del crudo, por tanto, es el que está perdiendo más hidrocarburos alifáticos, es decir es el pozo con la mayor tendencia a la precipitación de parafinas.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO, DEL DEPÓSITO Y SUS FRACCIONES

La caracterización de asfaltenos de los crudos y depósitos Col-B1, Col-BC1, Col-BC2, Col-CE1, Col-CE2 y Col-C1 se realizó por las técnicas: Análisis elemental, MS, IR, RMN, DRX y Raman.

#### 3.3.1 Caracterización por análisis elemental

Tabla.12 Análisis elemental de asfaltenos del Campo Colorado

Pozo	Asfalteno	Composición (% m/m)					Relaciones atómicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Col-B1	Crudo	83,7	8,2	1,2	1,8	1,7	1,18	0,012	0,016	0,0078
	Depósito*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Col-BC1	Crudo	83,4	8	1,1	2,8	1,4	1,16	0,011	0,025	0,0062
	Depósito	81	8,2	1,0	4,0	1,3	1,21	0,011	0,037	0,0061
Col-BC2	Crudo	82,3	8,1	1,1	3,2	1,3	1,18	0,011	0,029	0,0057
	Depósito	78,7	8,3	0,9	5,9	1,6	1,27	0,01	0,056	0,0074
Col-CE1	Crudo	84,2	8,3	1,0	1,9	1,4	1,18	0,01	0,017	0,0062
	Depósito	68,5	7,2	0,9	11	1,4	1,26	0,011	0,121	0,0076
Col-CE2	Crudo	76,2	7,1	1,1	3,2	1,5	1,11	0,011	0,031	0,0073
	Depósito	61,7	6,2	0,8	7,3	2,0	1,21	0,011	0,089	0,0118
Col-C1	Crudo	83,4	8,0	1,1	2,8	1,4	1,16	0,011	0,017	0,0064
	Depósito**	-	-	-	-	-	-	-	-	-

\*Resultados del Análisis Elemental del asfalteno del depósito fuera del promedio típico de la literatura.

\*\* Sin muestra de este depósito.

Los heteroátomos por molécula de los asfaltenos del crudo fueron en promedio de 5,14% m/m y del depósito de 8,47% m/m; estos valores son superiores a los reportados por Speight [90] quien argumenta son menores al 3%.

La relación H/C se define como la medida del grado de insaturación que existe en los asfaltenos, una menor relación indicará una alta aromaticidad. En los asfaltenos de los crudos

esta relación varió entre 1,11 y 1,18 y en los depósitos de 1,21 a 1,27. Klein. G *et al* [103] argumentan que la relación H/C debe ser menor para los depósitos que la de sus respectivos crudos, mientras que O/C mayor en los depósitos. Es decir, en la presente investigación los resultados concuerdan en la relación O/C, pero son contrarios en H/C. Es importante aclarar que lo reportado en estos artículos es relacionado con asfaltenos de crudos pesados.

### 3.3.2 Caracterización por RMN

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos por RMN. No se realizó reporte de los asfaltenos de los depósitos Col-B1 y Col-CE1 debido a que se presentó alta velocidad de relajación en las muestras y en los espectros se ensancharon las bandas lo cual no permitió su análisis, esto es causado, muy probablemente, por la presencia de compuestos de hierro (III) que son paramagnéticos. La presencia del hierro fue corroborada por DRX y concuerda con los resultados del análisis SEM realizado a estos mismos depósitos de donde se extrajeron los asfaltenos (Figura 7). A pesar de que se intentó separar los compuestos de hierro por diferentes técnicas y se repitieron las pruebas de RMN no se logró mejorar los resultados.

Se observaron cambios en la cantidad y distribución de los átomos de carbono y de hidrógeno de los asfaltenos. En los carbonos alifáticos (Cal), los parafínicos (Cs) están en mayor proporción que los nafténicos (Cn) y la longitud promedio de las cadenas (n) varía entre 3 y 7, siendo mayor en los asfaltenos de los crudos que en los de sus respectivos depósitos. El factor de aromaticidad (fa) varió entre 0,46 y 0,61, siendo mayor para los asfaltenos de los depósitos comparados con sus respectivos crudos, excepto en el Col-CE2. Al analizar los asfaltenos del crudo por arenas, los producidos de la arena B son relativamente más aromáticos que los de la arena C (que es más profunda); por su parte los que fueron extraídos de crudos que son mezcla de las arenas C y E son relativamente más aromáticos que los de la arena C, por eso se puede inferir que los asfaltenos de los crudos de la arena E (la más profunda del campo) son los más aromáticos. El número de anillos aromáticos (Ra) varió entre 4 y 5 y la relación Cp/Car está entre 0,74 y 0,63 y se cumple que a mayor valor, menor es el número de anillos de la molécula de asfaltenos, es decir es menos condensada. Lo anterior concuerda con el índice de condensación  $\Phi$  (0,28 a 0,37), es decir, a mayor  $\Phi$  hay mayor abundancia de carbonos internos y por tanto más número de anillos.

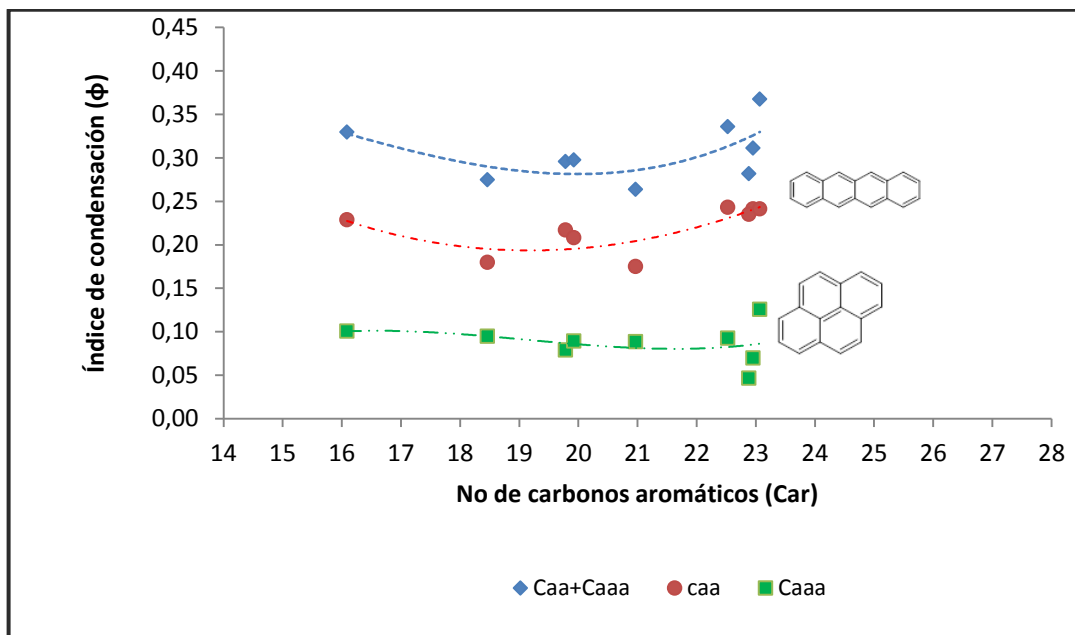
En la Figura 15 se presenta el índice de condensación ( $\Phi = (C_{aaa} + C_{aa})/C_{ar}$ ) en función del número de carbonos aromáticos, y se observa que el mayor valor se presenta en los asfaltenos con 23 carbonos aromáticos. De la Tabla 4.10, los carbonos pericondensados ( $C_{aaa}$ ) varían entre 1 y 3 y los catacondensados ( $C_{aa}$ ) entre 3 y 6, por lo tanto, el mayor aporte al índice de condensación lo hacen los carbonos aromáticos tipo catacondensados.

Tabla. 13 Parámetros estructurales de los asfaltenos del Campo Colorado

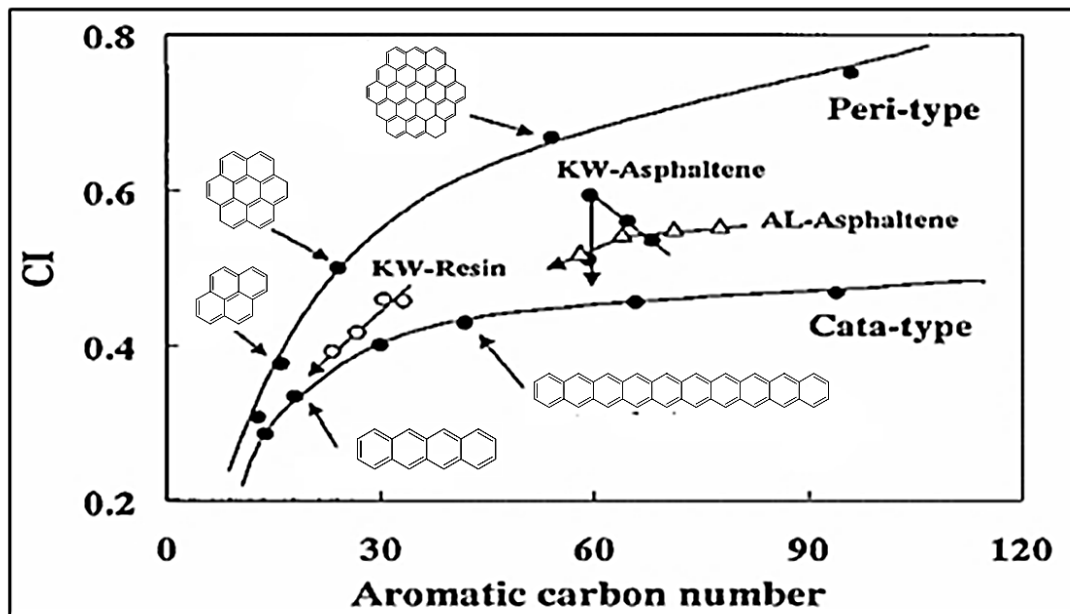
Parámetro	Asfaltenos de crudos						Asfaltenos de depósitos		
	B1	BC1	BC2	CE1	CE2	C1	BC1	B C2	CE2
<b>H</b>	48,4	46,1	47,5	45,3	41,4	45,1	51,6	51,2	37,1
<b>C</b>	41,1	39,9	40,1	38,4	37,2	39,0	42,6	40,4	30,7
<b>C<sub>al</sub></b>	18,1	18,9	21,6	18,6	14,6	19,1	19,7	17,3	14,5
<b>C<sub>ar</sub></b>	23,0	21,0	18,5	19,8	22,5	19,9	22,9	23,1	16,1
<b>H<sub>ar</sub></b>	6,5	3,9	2,7	5,2	5,4	5,4	4,0	5,3	4,2
<b>n</b>	3,9	3,9	6,7	3,8	4,0	3,2	3,1	3,8	3,3
<b>C<sub>ar-alk</sub></b>	5,3	8,5	8,1	5,6	6,1	5,6	8,5	5,6	3,9
<b>C<sub>ar-CH3</sub></b>	1,0	0,7	0,7	0,6	0,8	0,8	0,3	1,0	0,7
<b>C<sub>ar-n</sub></b>	3,1	2,3	2,0	2,5	2,7	2,3	3,1	2,6	2,0
<b>C<sub>ar-H</sub></b>	6,5	3,9	2,7	5,2	5,4	5,4	4,0	5,3	4,2
<b>C<sub>p</sub></b>	15,8	15,4	13,4	13,9	15,0	14,0	16,4	14,6	10,8
<b>C<sub>i</sub></b>	7,1	5,5	5,1	5,9	7,6	5,9	6,5	8,5	5,3
<b>C<sub>aa</sub></b>	5,5	3,7	3,3	4,3	5,5	4,1	5,4	5,6	3,7
<b>C<sub>aaa</sub></b>	1,6	1,9	1,8	1,6	2,1	1,8	1,1	2,9	1,6
<b>C<sub>s</sub></b>	9,6	13,3	16,1	14,2	11,7	15,5	9,2	15,0	11,9
<b>C<sub>n</sub></b>	8,5	5,6	5,5	4,4	2,9	3,6	10,5	2,3	2,6
<b>R<sub>a</sub></b>	5	4	4	4	5	4	4	5	4
<b>f<sub>a</sub></b>	0,56	0,53	0,46	0,52	0,61	0,51	0,54	0,57	0,53
<b>Φ</b>	0,31	0,26	0,28	0,30	0,34	0,30	0,28	0,37	0,33
<b>C<sub>p</sub>/C<sub>ar</sub></b>	0,69	0,74	0,72	0,70	0,66	0,70	0,72	0,63	0,67
<b>T<sub>ar</sub></b>	0,27	0,44	0,47	0,31	0,31	0,32	0,38	0,29	0,28

Comparando la Figura 15 y Figura 16 (donde denominan el índice de condensación aromática como CI), el bajo índice de los asfaltenos del Campo Colorado (0,28 a 0,37) revela que su parte aromática es de pocos anillos y poco policondensada.

**Figura 15.** Comparación de Índice de condensación de asfaltenos de crudos y depósitos del Campo Colorado.



**Figura 16.** Índice de condensación en función del número de carbonos aromáticos.

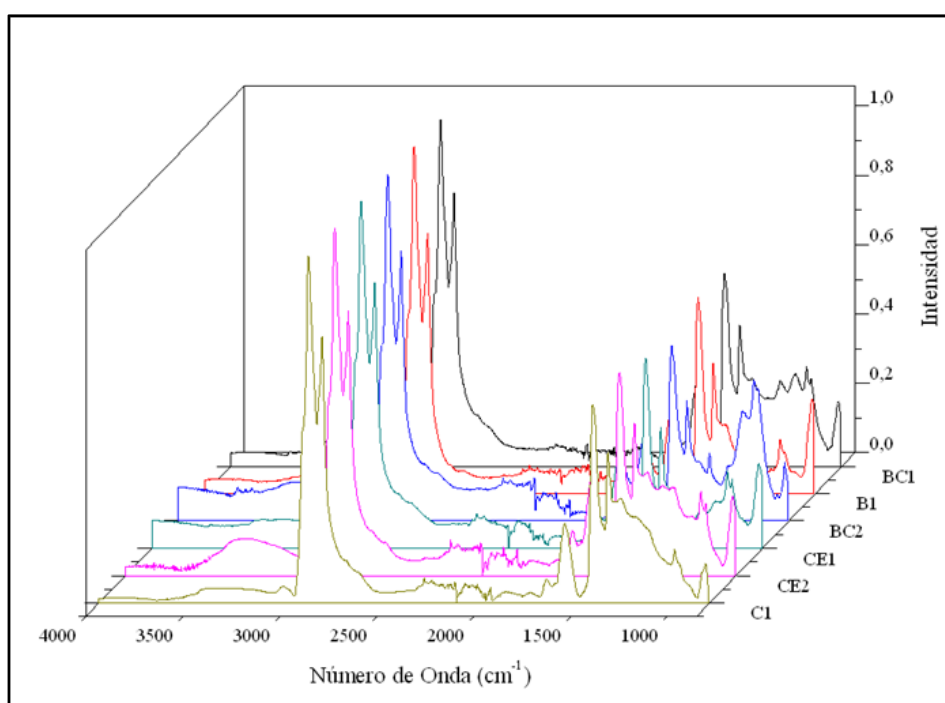


Fuente: Seki H, Kumata, F [104]

### 3.3.3 Caracterización por FTIR

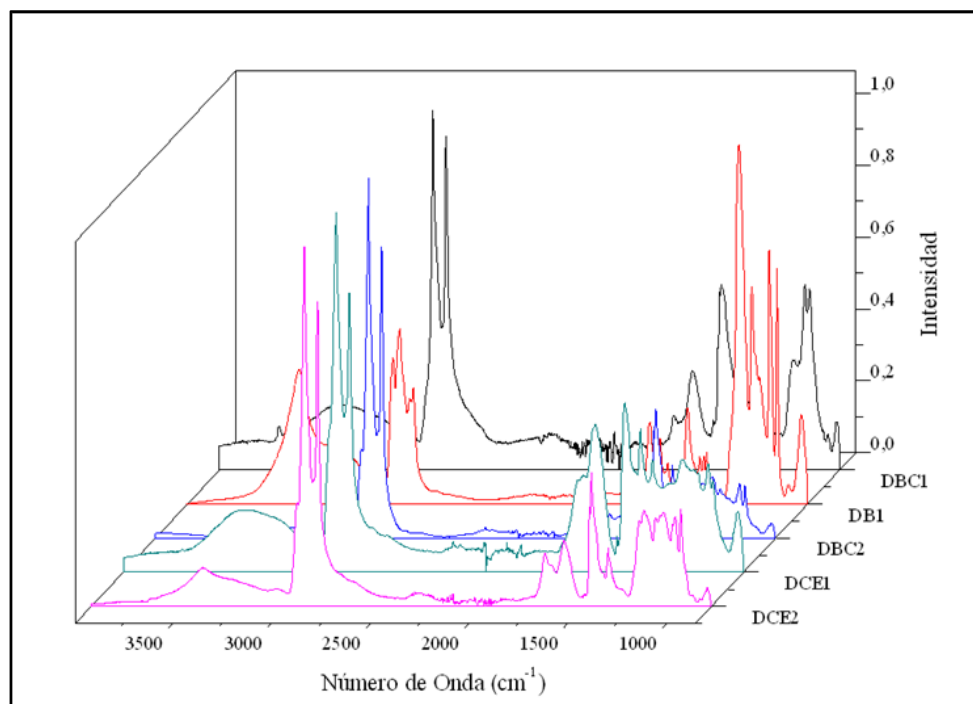
En los espectro FTIR se observaron las bandas de absorción características de los asfaltenos del Campo Colorado, tanto de los crudos (Figura 17.) como de sus depósitos (Figura 18.). Las bandas alrededor de 1441 y 1459  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a las flexiones de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . En 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda característica de la vibraciones de estiramiento de carbonos aromáticos  $\text{C}=\text{C}$ . Adicionalmente, algunos de los asfaltenos, presentaron una banda amplia entre 3500 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es inicialmente atribuida a la humedad de las muestra como lo describe Christy et al [105]; algunos autores como Delgado. J. [106] argumentan que se debe a posibles grupos oxigenados presentes en muestras con baja concentración (menores al 0,01 % m/m.).

Figura 17. Comparación de IR de los asfaltenos de crudos del Campo Colorado



La banda de absorción a 2924,5  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico de  $\text{CH}_2$  y la de 2954,7  $\text{cm}^{-1}$  del estiramiento asimétrico de  $\text{CH}_3$ . Entre 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran las que corresponden a la flexión N-H en aminas. Las bandas entre 1000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a la flexión C-H fuera del plano en anillos aromáticos. Las bandas en 2917 y 2849  $\text{cm}^{-1}$  junto con las de 1375 y 1454  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos y flexiones de los grupos metil y metileno; además, el pico cerca de los 1030,5  $\text{cm}^{-1}$  se le asigna a cualquier enlace éster o sulfóxido presente en los asfaltenos.

Figura 18. Comparación de IR de los asfaltenos de depósitos del Campo Colorado.



En general, las mayores diferencias se presentan entre los espectros de los asfaltenos de los depósitos entre sí. Esto evidencia y corrobora que los asfaltenos del Campo Colorado varían en su estructura molecular.

En la Tabla 14 se muestra la relación ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ) de las cadenas alifáticas, determinado por IR mediante análisis de los espectros en las regiones de  $2924,5 \text{ cm}^{-1}$  y  $2954,7 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla.14 Relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  por FTIR de los asfaltenos.

Asfaltenos	$n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$	
	Crudo	Depósito
Col-B1	2,2	2,2
Col-BC1	2,5	1,2
Col-BC2	2,4	4,3
Col-CE1	2,2	2,0
Col-CE2	2,7	2,4
Col-C1	2,5	---

Según los resultados de la Tabla 14 los asfaltenos de los crudos presentan una relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  de la cadena alifática similar y en promedio de 2,4. En los depósitos, el promedio también es de 2,4, sin embargo, hay una diferencia notable en los asfaltenos del depósito Col-BC1 de 1,2 (menor relación) y del depósito Col-BC2 con la mayor relación de 4,3 probablemente debido que sus cadenas alifáticas son las más cortas y las más largas, respectivamente. Estos datos se corroboran con la longitud promedio de las cadenas alifáticas (n) obtenidos por RMN (ver Tabla 13) cuyos valores son 3,1 y 3,8, respectivamente y que efectivamente son los valores menor y mayor. También la mayor variación de la relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  se observa en los asfaltenos de los depósitos, lo que significa que entre ellos la variación a nivel estructural es mayor que en los de los crudos

### 3.3.4 caracterización fracciones de los asfaltenos por FTIR.

Las fracciones de cada uno de los asfaltenos de los depósitos Col-B1 y Col-CE1 fueron caracterizadas por infrarrojo se presenta en la Tabla 15.

Desafortunadamente los espectros por resonancia magnética nuclear no se pudieron analizar, debido a un ensanchamiento de las bandas que representan relajamiento de los carbonos por la presencia de núcleos paramagnéticos de compuestos de hierro.

**Tabla15.** Caracterización de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1 y Col-CE1 por FTIR

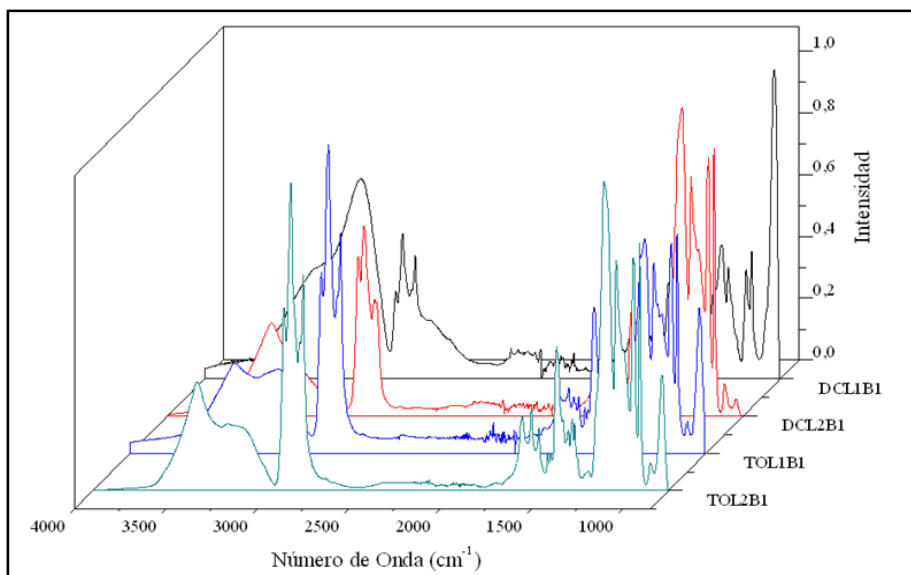
Descripción	Asfaltenos del depósito				Asfaltenos del depósito				
	Col-B1				Col-CE1				
Fracción	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2	
<b>Fraciones (% m/m)</b>	1,2±0,1	45±5	22±2	32±3	37±4	30±3	20±2	14±1	13,5
<b>Relación nCH2/mCH3</b>	2,3	1,9	2,6	0,5		2,1	1,9	2,4	2,1

Se observa para Col-B1 (Figura 19) las mismas bandas de absorción características de los asfaltenos. Los picos en 2924,5 y 2954,7  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos simétrico  $\text{CH}_2$  y asimétrico  $\text{CH}_3$ , respectivamente, que tienen una menor intensidad en las fracciones DCL1 y DCL2 en comparación con las fracciones TOL1 y TOL2. De las otras bandas características se destacan los picos entre 1000 y 500  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la flexión C-H fuera del plano en anillos con sustituyentes alquilo, los cuales poseen una variación en la intensidad, siendo la de mayor intensidad la fracción DCL1 y de menor la fracción DCL2.

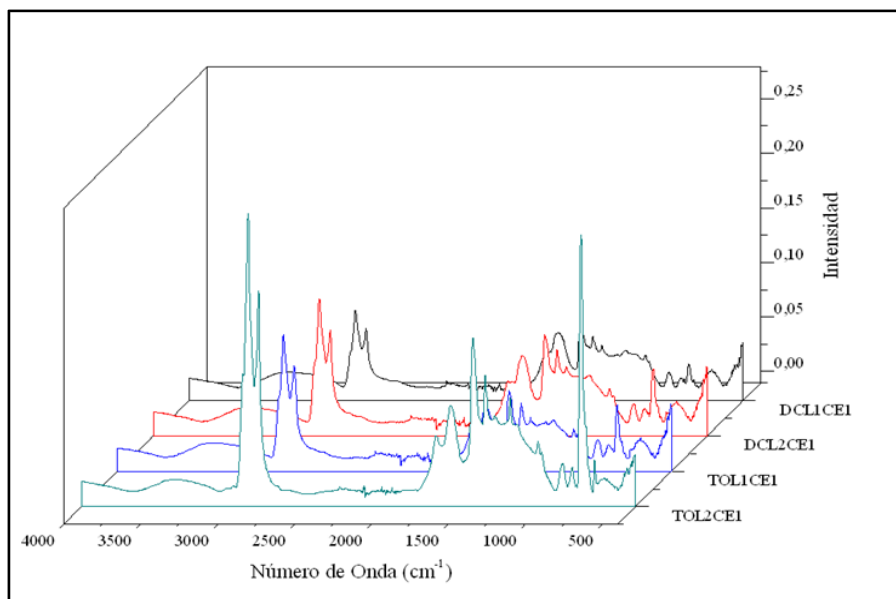
Las fracciones de los asfaltenos del depósito Col-CE1 (Figura 20) presentaron las mismas bandas de absorción, 2924,5 y 2954,7  $\text{cm}^{-1}$ , que en las fracciones del Col-B1, con la de mayor intensidad en la fracción TOL2. Las bandas en el rango de 500–1500  $\text{cm}^{-1}$ , con menor intensidad, siendo la mayor para TOL2, que corresponde a deformaciones de sustitución de los anillos aromáticos.

A partir de los espectros FTIR se determinó la relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  de cada una de las fracciones de los asfaltenos de los depósitos Col-B1 y Col-CE1 como se presentó en la Tabla 15 se observa que la mayor relación la presenta DCL1 y la menor para la menos en DCL2 del Col-B1. Al comparar entre cada una de las fracciones de los dos asfaltenos, las relaciones tienen valores cercanos al promedio de 2,0, excepto para la fracción polar DCL2 (0,5) de los asfaltenos del depósito Col-B1, probablemente porque contiene alcanos ramificados.

**Figura 19.** Comparación de FTIR de las fracciones de los asfaltenos del depósito Col-B1.



**Figura 20.** Comparación de FTIR de las fracciones de los asfaltenos del depósito Col-CE1.



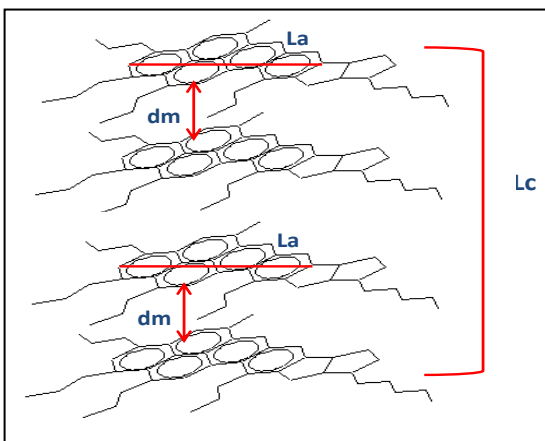
Los espectros IR de las fracciones de los asfaltenos de estos dos depósitos muestran entre ellas variaciones significativas de las bandas características; de otra parte, al comparar el mismo tipo de fracción, por ejemplo, TOL1 del Col-B1 con su homóloga del Col-CE1. Lo anterior significa que los asfaltenos de estos depósitos tienen diferentes características estructurales.

### 3.3.5 Caracterización por DRX y RAMAN de los agregados de asfaltenos.

Los difractogramas de rayos X de los asfaltenos del petróleo indican que algunos agregados de ellos están presentes ordenadamente y presentan planos cristalinos. Debido a las dispersiones y un bajo grado de cristalinidad el ensanchamiento de los picos es significativo y esto indica que sólo una fracción de los asfaltenos presenta apilamiento de sus anillos aromáticos, comportamiento deducido a partir del coque y del grafito [141]. Lo anterior indica que solamente una fracción de carbonos aromáticos se encuentra en estructuras capaces de formar apilamiento de microcristales y el resto de los asfaltenos forman un sistema amorfo que no se puede detectarse por rayos X.

En el presente trabajo mediante la técnica DRX se determinaron los parámetros de cristalización de los agregados: distancia interlaminar ( $dm$ ), espesor promedio de los agregados ( $Lc$ ) y número de láminas por agregado ( $Me$ ). En la Figura 21 se ilustran estos parámetros cristalinicos de los agregados de asfaltenos. Por la técnica RAMAN se halló el tamaño o diámetro promedio de la lámina aromática ( $La$ ) siguiendo la metodología presentada en el anexo A6.

**Figura 21.** Parámetros cristalinicos de los agregados de asfaltenos



#### - Difracción de rayos-X

Los resultados de los parámetros de cristalinidad se encuentran reportados en la Tabla 16. No fue posible determinar los parámetros de los asfaltenos del crudo Col-BC2 y Col-C1 y de los asfaltenos de los depósitos Col-B1, Col-BC1, Col-CE1 y Col-CE2 debido a que son

amorfo, lo cual se evidenció en los difractogramas por la falta de bandas definidas que son típicas de los agregados de asfaltenos.

Tabla16. Parámetros de cristalinidad por DRX de asfaltenos de crudos y depósitos del Campo Colorado

Parámetros de cristalinidad	Símbolo	Crudo	Crudo	Depósito	Crudo	Crudo
		Col-BC1	Col-CE1	Col-BC2	Col-B1	Col-CE2
Distancia interlaminar (Å)	<b>dm</b>	3,5	3,5	3,7	3,5	3,5
Espesor promedio de los agregados (Å)	<b>Lc</b>	8,5	8,5	13,9	26,1	28,3
Número de láminas aromáticas	<b>Me</b>	3,4	3,4	4,7	8,5	9,2

En general la distancia interlaminar (dm) tiene valores en un rango de 3,5 Å para los asfaltenos de los crudos y de 3,7 para el depósito. La altura de la lámina aromática (Lc) varió, siendo mayor para los asfaltenos de los crudos Col-B1 y Col-CE2. Estos resultados están dentro de los rangos reportados por Speight [107] y Shirokoff [108].

#### - Espectropía RAMAN

El espectro RAMAN para un simple cristal de grafito muestra una línea a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para otros materiales policristalinos como los grafitos comerciales y carbones presenta otra línea a  $1355\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad es inversamente proporcional al tamaño del cristal **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].

Investigadores han adoptado esta técnica para determinar el tamaño de la lámina aromática de los asfalteno teniendo especial cuidado en la integración de la intensidad de los picos G y D1 y que el pico G aparezca entre  $1570$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  [96] y [145].

Debido a que RAMAN tiene la ventaja sobre DRX que puede observar los asfaltenos agregados ya sean cristalinos y/o amorfo; esto permitió tomar esta propiedad a todos los asfaltenos en estudio. En la Figura 22 se presentan los espectros RAMAN para crudos y depósitos y los resultados cuantitativos se muestran en la Tabla 17. El tamaño de la lámina aromática de los asfaltenos está en un rango de 12,4 a 19,4 Å, para cuatro a cinco anillos, siendo en promedio mayor para los asfaltenos de los crudos que de los depósitos, con 16,5 Å y de 15 Å, respectivamente. Abdallah. W [96] mostró que en las investigaciones se han encontrado diferentes resultados, tales como: varían desde 15,2 hasta 19,0 Å, con aproximadamente siete a ocho anillos condensados aromáticos; 10 Å para dos a tres anillos; de 11 a 17 Å en los asfaltenos extraídos de crudos de Argelia. Por otra técnica como fluorescencia polarizada también se han encontrado diámetros hasta de 21 Å.

La aparición del pico G dentro de los espectros RAMAN para los asfaltenos analizados se presentó en un rango entre  $1575$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  y el FWHM entre  $50$  y  $80\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 22.** Espectros Raman de los asfaltenos de crudos y depósitos.

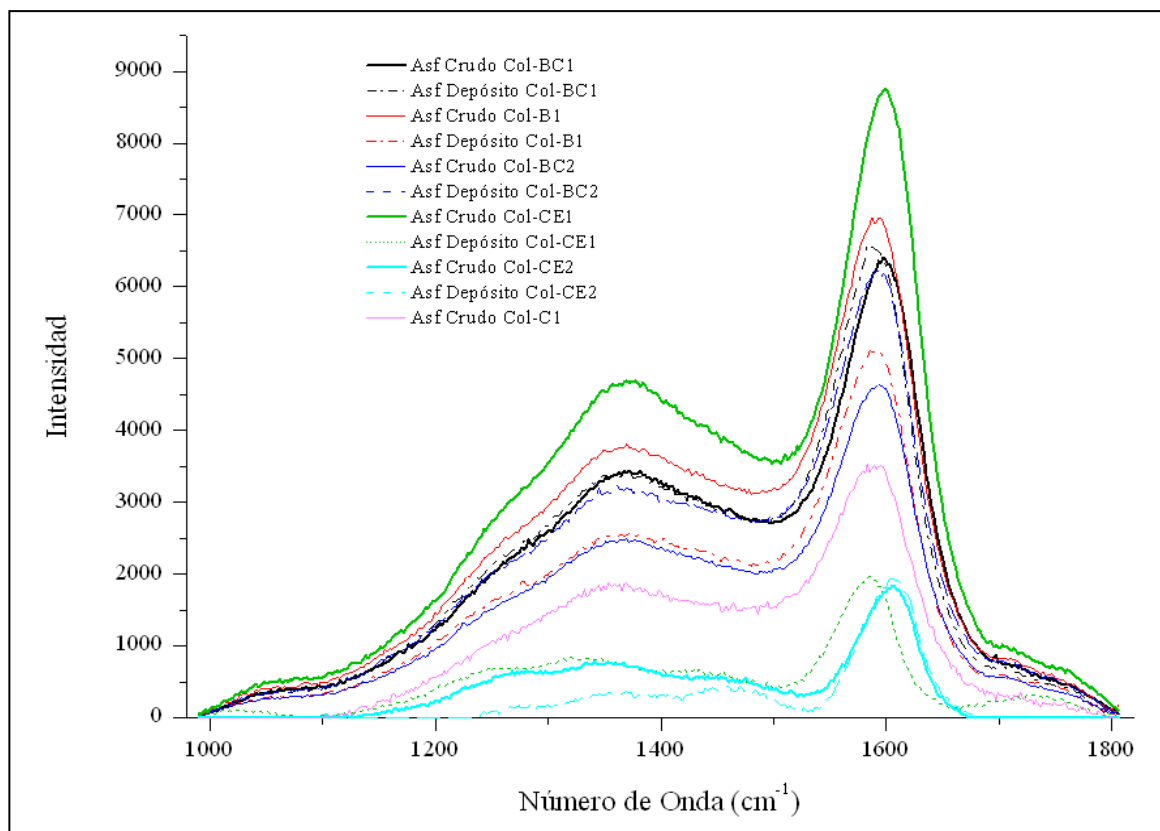


Tabla.17 Diámetro de lámina aromática de los crudos y depósitos del Campo Colorado.

Asfaltenos	La (Å)	
	Crudo	Depósito
<b>Col-B1</b>	16,5	12,4
<b>Col-BC1</b>	14,7	14,3
<b>Col-BC2</b>	15,3	13,9
<b>Col-CE1</b>	13,6	17,0
<b>Col-CE2</b>	19,4	17,4
<b>Col-C1</b>	19,8	---

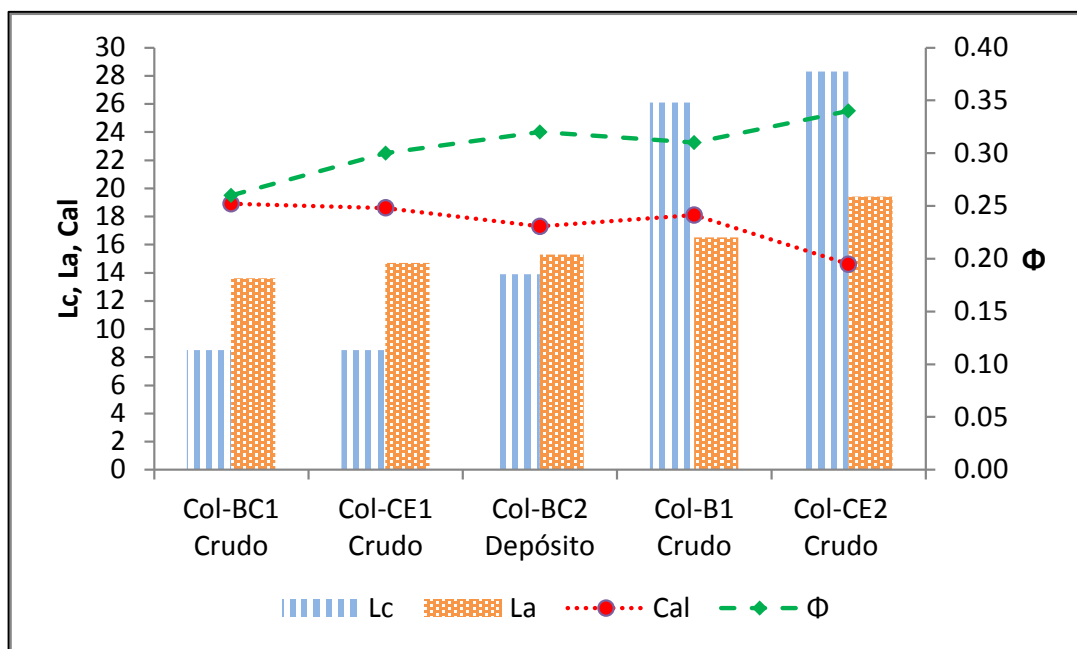
En la Tabla 18 y Figura 23 se muestran los parámetros de cristalinidad en función del índice de condensación y de los carbonos alifáticos ( $\Phi$  y Cal, de la Tabla 16). El espesor promedio de los agregados ( $L_c$ ) se incrementa con el índice de condensación probablemente debido a

que a mayor  $\Phi$ , mayor es el área planar lo cual facilita la interacción tipo pi-pi y la formación de estos agregados; por el contrario, a mayor Cal, mayor dificultad para que los anillos aromáticos se acomoden ya que sus cadenas parafínicas y especialmente sus anillos nafténicos impedirán su interacción, por tanto, el espesor es menor. El tamaño o diámetro planar (La), determinado por RAMAN también aumenta con el  $\Phi$ , lo cual significa que a mayor cantidad de carbonos catacondensados y/o pericondensados respecto del total de carbonos aromáticos, mayor será su tamaño.

Tabla.18 Correlación entre los parámetros Lc y La con  $\Phi$  y Cal

Parámetro	Crudo	Crudo	Depósito	Crudo	Crudo
	Col-BC1	Col-CE1	Col-BC2	Col-B1	Col-CE2
Lc	8,50	8,50	13,90	26,10	28,30
La	13,60	14,70	15,30	16,50	19,40
$\Phi$	0,26	0,30	0,32	0,31	0,34
Cal	18,90	18,60	17,30	18,10	14,60

Figura 23. Variación de la altura promedio y tamaño de la lámina aromática con los parámetros  $\Phi$  y Cal determinados por RMN.



Los asfaltenos del crudo Col-CE2 presentan el mayor La, el mayor Lc y el mayor  $\Phi$  y el menor contenido de Cal (Tabla 18), lo cual lo confirman como el más aromático de los asfaltenos del Campo Colorado estudiados en la presente investigación.

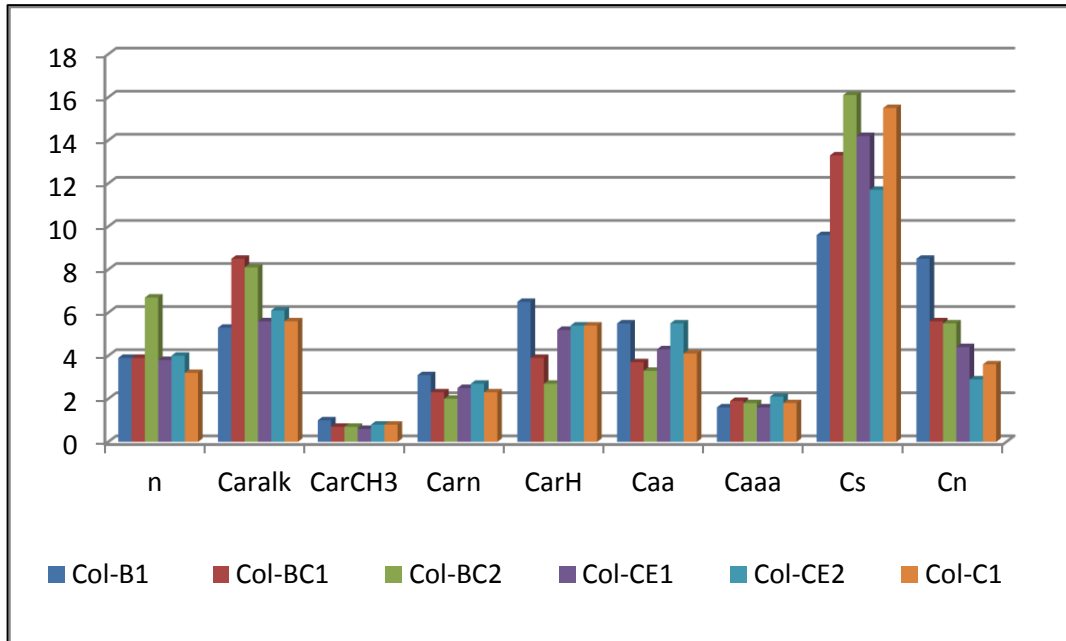
### **3.4 ANÁLISIS DE LAS DIFERENCIAS DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO DEL CAMPO COLORADO**

Se tomaron de la Tabla 13 los AMP's de los asfaltenos y se compararon observando que existen diferencias estructurales entre ellos (Figura 24).

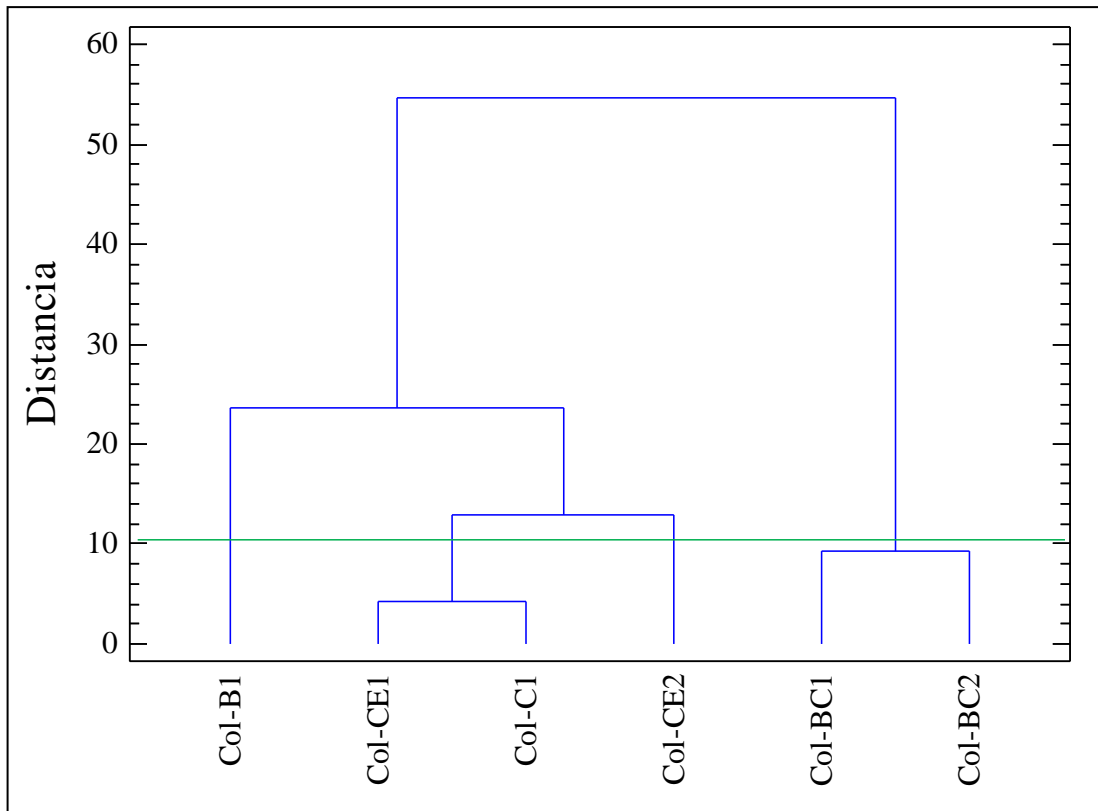
Para corroborar esta afirmación se realizó un análisis de conglomerados por el método del vecino más lejano, utilizando los AMP's como las variables independientes, y de ellas las que no se correlacionan entresí: n, Cs, Cn, Car-alk, Car-CH<sub>3</sub>, Car-n, Car-H, Caaa y Caa. Los resultados se muestran en el dendograma de la Figura 25 donde se observa que los asfaltenos del Col-BC1 son estructuralmente similares a Col-BC2 y estos a Col-B1, los cuales son próximos a Col-CE2; los asfaltenos con mayores diferencias respecto a los demás son Col-CE1 y Col-C1.

Al hacer el análisis por componentes principales (ACP) utilizando los mismos AMP's para el análisis de conglomerado, se encontró que dos componentes mantienen el 75 % de la información para explicar la variabilidad en los datos que se presentan en la Figura 26 se observa que los asfaltenos Col-BC1 y Col-BC2 se destacan por la mayor presencia de carbonos alifáticos en su estructura (Cs, Car-alk) y por la mayor longitud de las cadenas alifáticas promedio (n) el Col-BC2. En contraste el Col-B1 se distingue por la parte aromática en especial por la presencia de Car-CH<sub>3</sub> además de los carbonos alifáticos tipo nafténicos (Cn); el Col-CE2 también está influenciado por los carbonos peri condensados (Caaa). En los asfaltenos Col-CE1 y Col-C1, los valores de sus AMP's están más o menos en el promedio de los analizados porque están cerca del valor cero el componente principal 1 (Figura 26).

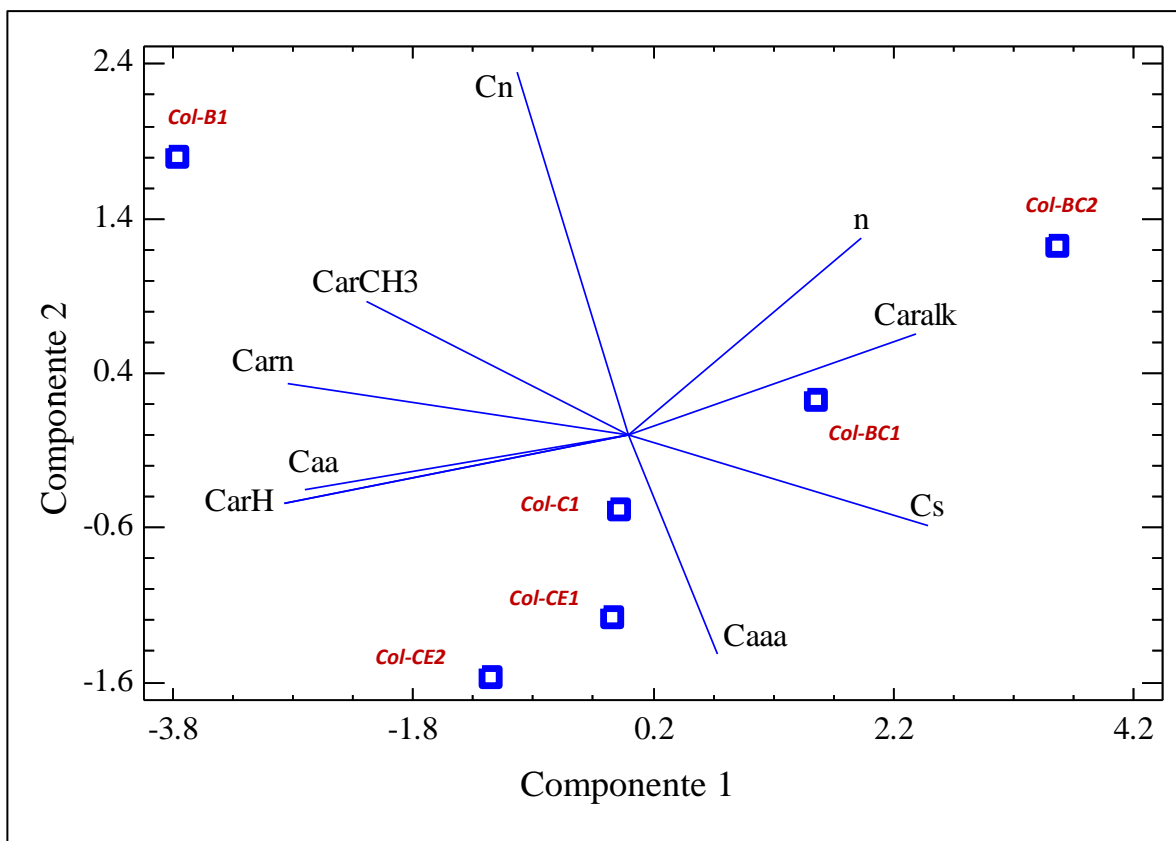
**Figura 24.** Comparación de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado



**Figura 25.** Dendograma de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado.



**Figura 26.** ACP de AMP's de los asfaltenos del crudo del Campo Colorado.



### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE PARAFINAS DEL CRUDO

Las parafinas separadas de los cuatro crudos Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1 que se denominaron PC-BC1, PC-BC2, PC-B1 y PC-CE1, respectivamente, fueron caracterizadas mediante espectroscopia MS, IR y RMN y SimDis (destilación simulada).

#### 3.5.1 Caracterización por Infrarrojo (FTIR)

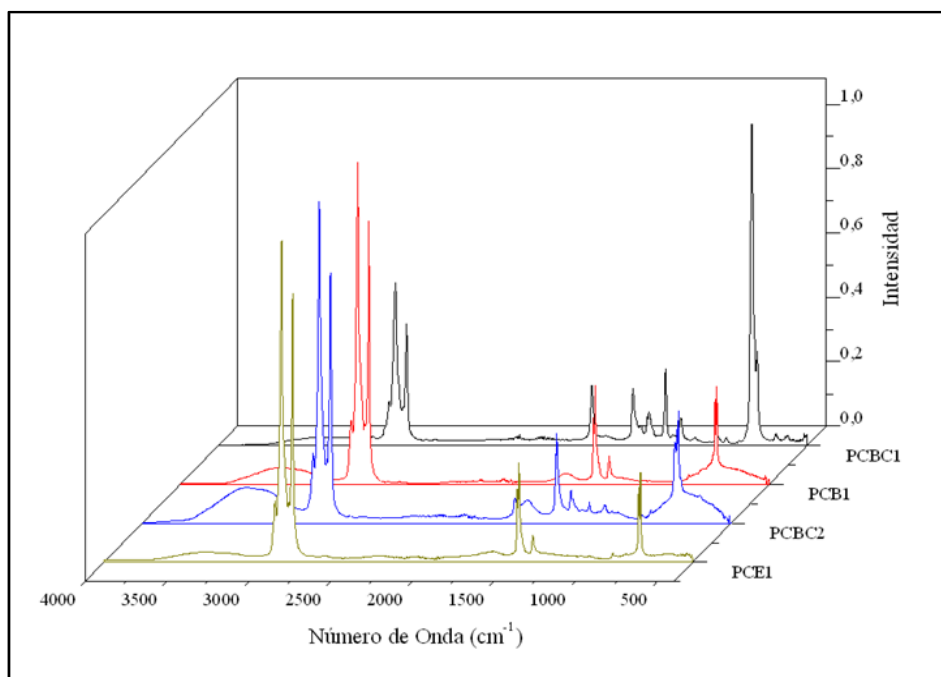
En las parafinas del pozo Col-BC1 se presenta la menor relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ . Esta relación proporciona información sobre la linealidad de la cadena hidrocarbonada, a mayor valor más lineal [98]. Bajo este criterio, la linealidad en su orden de menor a mayor es: PC-BC1, PC-B1, PC-CE1, PC-BC2. Estas relaciones también se determinaron por RMN (ver punto 3.4.2).

En la Figura 27 se muestran los espectros de infrarrojo de parafinas del Campo Colorado. Las bandas entre  $2847$  y  $2917 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico

del CH<sub>2</sub>, y la banda de 2954 cm<sup>-1</sup> al estiramiento asimétrico de CH<sub>3</sub>; la banda de 1069 cm<sup>-1</sup> con una intensidad menor, al estiramiento simétrico C-C, y cerca de 1472 cm<sup>-1</sup>, a una flexión CH<sub>2</sub>. La relación promedio de las cadenas CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> para las parafinas se determinó por IR mediante una distribución Gaussiana, cuyos resultados se presentan en la Tabla 19.

La parafina del pozo Col-BC1 presenta la menor relación CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>. Esta relación proporciona información sobre la linealidad de la cadena hidrocarbonada, a mayor valor más lineal [98]. Bajo este criterio, la linealidad en su orden de menor a mayor es: PC-BC1, PC-B1, PC-CE1, PC-BC2. Estas relaciones también se determinaron por RMN (ver punto 3.3.2).

**Figura 27.** Comparación de FTIR de las parafinas de crudos del Campo Colorado.



**Tabla. 19** Relación de la cadena alifática de las parafinas del Campo Colorado por FTIR

Parafinas	nCH <sub>2</sub> /mCH <sub>3</sub>
PC-B1	12,1
PC-BC1	6,8
PC-BC2	15,7
PC-CE1	14,5

### 3.5.2 Caracterización por RMN y por Espectrometría de masas

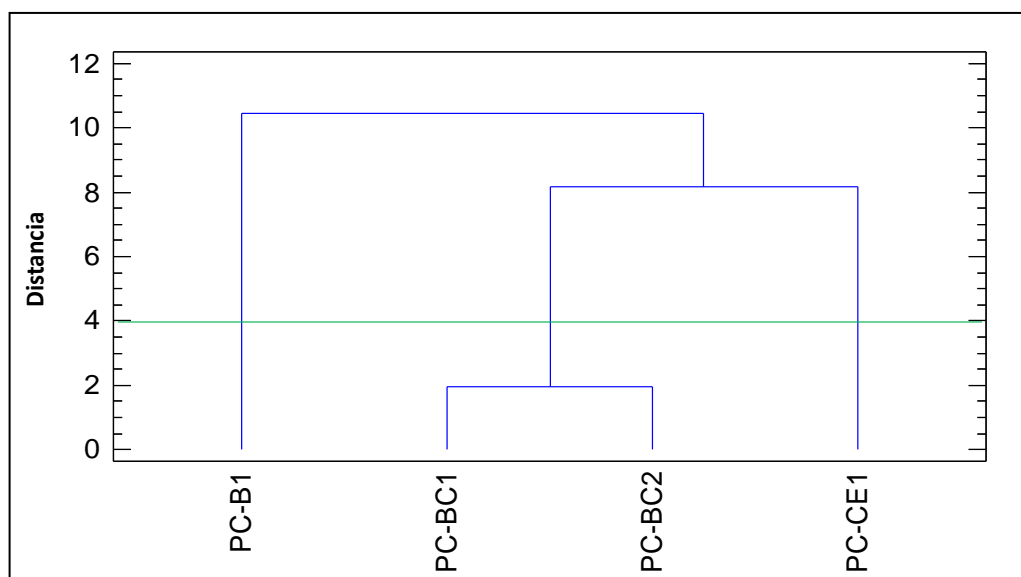
Los pesos moleculares de las parafinas son similares, excepto para la parafina PC-B1 cuyo valor es menor que el promedio (Tabla 20). Los resultados de 300-800 g/mol están del orden de pesos moleculares de parafinas reportado por Allen, T [110]. Los porcentajes de hidrógenos por RMN  $^1\text{H}$  de las parafinas se reportan en la Tabla.20

Tabla.20 Tipo de Protones y peso molecular de las parafinas del Campo Colorado

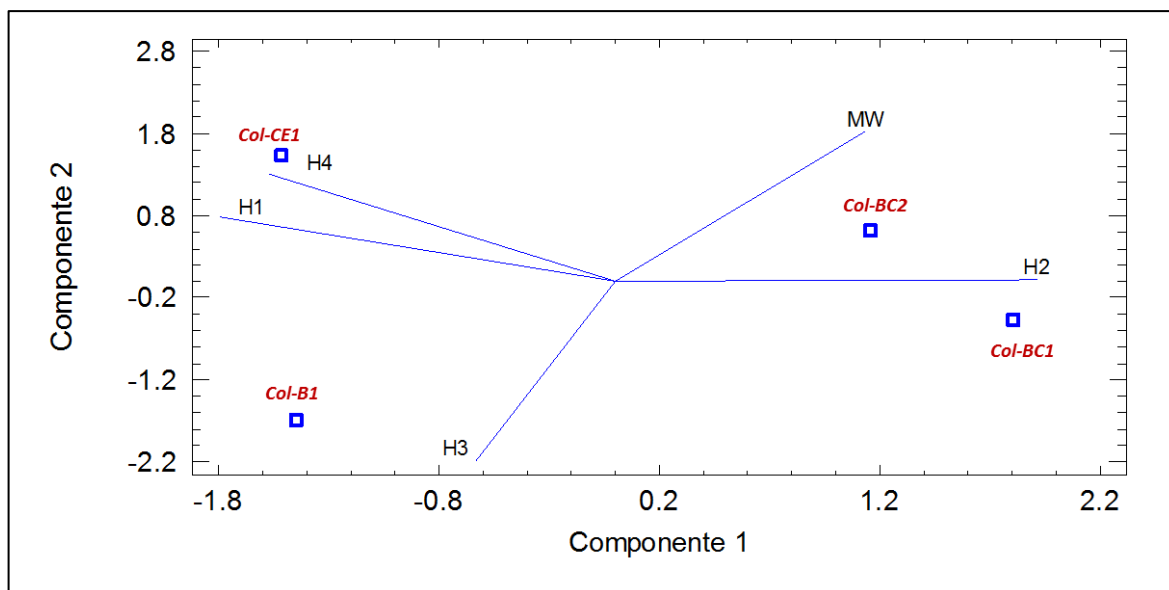
Descripción	Representación	Hidrógenos (% m/m)			
		PC-B1	PC-BC1	PC-BC2	PC-CE1
Tipo $\text{CH}_3$	H3	18,4	15,2	13,1	13,3
Tipo $\text{CH}_2$	H2	72,9	82,9	81,6	72,5
Tipo $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (ciclo-alcanos)	H1	5,7	1,5	2,7	8,6
Tipo $\text{CH}$	H4	2,9	0,3	2,5	5,6
$(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	H2/H3	4,0	5,4	6,2	5,5
Peso molecular (g/mol)	$M_w$	832,9	880,2	880,6	878,4

Las parafinas PC-BC1 y PC-BC2 son estructuralmente similares entre sí y diferentes con las del PC-CE1 y PC-B1 como se observa en el dendograma (Figura 28.).

Figura 28. Dendograma de protones de las parafinas del Campo Colorado



**Figura 29.** ACP de los protones de las parafinas del Campo Colorado.



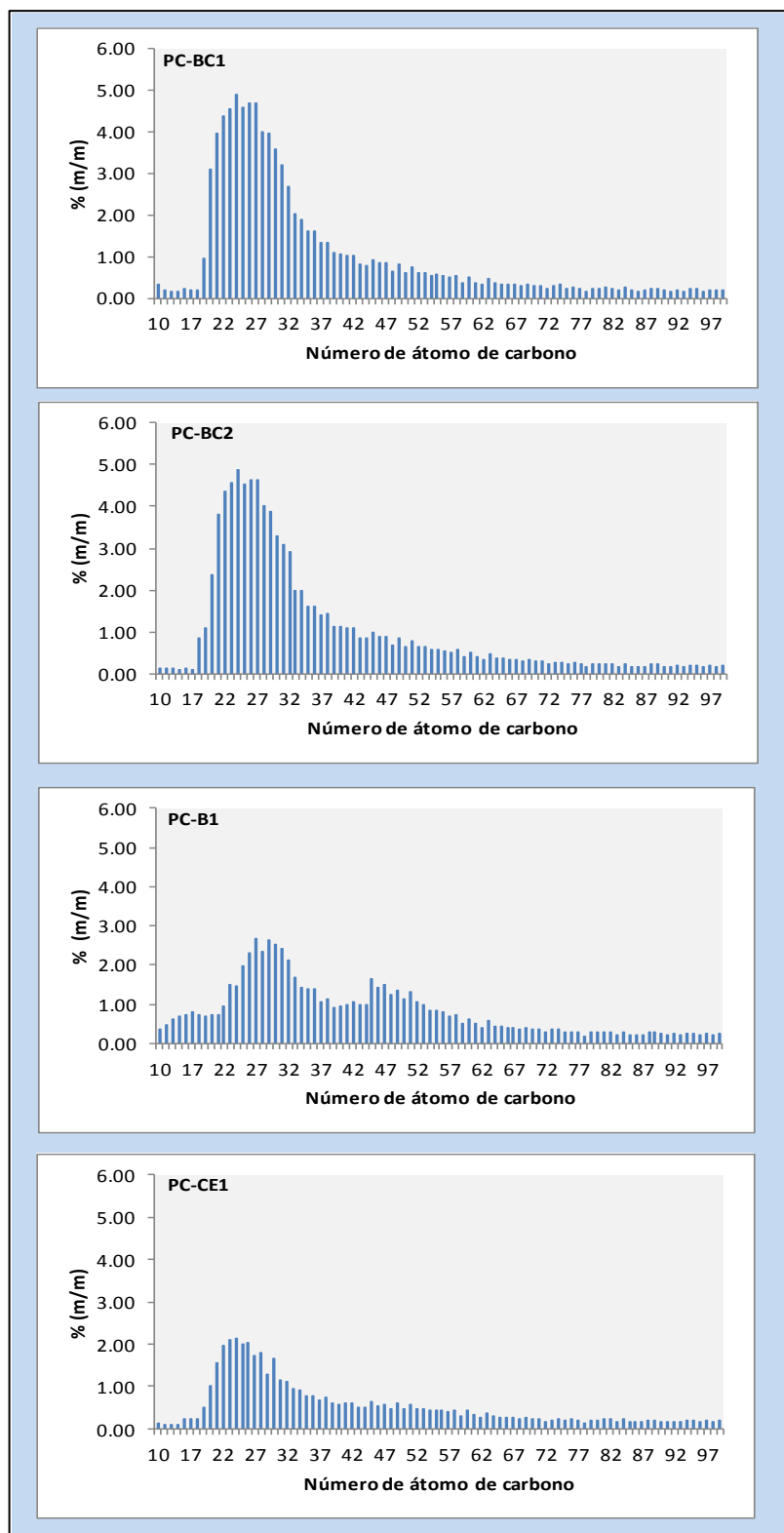
### 3.5.3 Resultados de la destilación simulada para las parafinas del crudo

La distribución del número de carbonos para las cuatro parafinas se determinó mediante destilación simulada bajo las norma ASTM D7169, es de tipo logarítmica y se muestran en la Figura 30.

La PC-B1 presentó una distribución bimodal con ceras macrocristalinas de  $C_{21}$ - $C_{37}$  de 30,5% y de ceras microcristalinas de  $C_{38}$ - $C_{60}$  de 23,7 % m/m, la recuperación a 720 °C fue del 73,36% m/m. por su parte en la parafina del crudo PC-CE1 la recuperación a esta temperatura fue de 48,28 % m/m con la mayor distribución  $C_{18}$ - $C_{60}$  de 38,2% m/m. En la parafina PC-BC1 la recuperación a 720 °C fue del 91,4% m/m y la mayor distribución se presentó para el rango entre  $C_{18}$ - $C_{60}$  con el 79,5% m/m, para el PC-BC2 fue similar con 90,58% recuperado y de 79,8 % en este mismo rango de carbonos.

Las parafinas de los pozos Col-BC1 y Col-BC2 tienen el mayor contenido de alcanos lineales, las del Col-B1 y Col-CE1 las de mayor grado de ramificación y con mayor abundancia de cicloalcanos. Este grado de ramificación concuerda con los resultados encontrados por Martos *et al* [111]. En cuanto a la distribución del número de carbonos, basados en Mackenzie F. [112] es bimodal para las parafinas pertenecientes al pozo de menor profundidad (Col-B1) lo cual desde el punto de vista Geoquímico sugiere que el yacimiento de donde proviene el crudo está cerca de la roca generadora, mientras que las otras tres parafinas con distribución monomodal y de tipo macrocristalinas pertenecen a crudos producidos de mayor profundidad y que probablemente se encuentran a grandes distancias de su roca generadora y durante la migración precipitaron sus ceras microcristalinas.

**Figura 30.** Distribución de carbonos de las parafinas del Campo Colorado



### 3.6 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.

En el análisis de conglomerados del SARA de los crudos del Campo Colorado se encontró que existen tres grupos: los que producen de la arena B (más superficial), los de la arena C y los menos semejantes que son los que producen de arenas CE (más profundos). Similares resultados se observaron al realizar el análisis de conglomerados a partir de los carbonos y protones determinador por RMN.

La información de RMN analizada por conglomerados y ACP, permitió observar que los asfaltenos también son estructuralmente diferentes; los de los crudos producidos de los pozos de arena BC son más disimiles con los de arenas CE, los primeros tienen mayor contenido de carbonos alifáticos y los segundos de aromáticos.

Las parafinas tienen un peso molecular alrededor de 880 g/mol, presentan una distribución de carbonos de tipo logarítmica, resaltando que la PC-B1 es multimodal, es decir presenta parafinas macro y micro cristalinas. Las parafinas de los pozos Col-BC1 y Col-BC2 tienen el mayor contenido de alcanos lineales, las del Col-B1 y Col-CE1 las de mayor grado de ramificación y con mayor abundancia de cicloalcanos. El pozo Col-CE2 tiene el mayor porcentaje de carbonos y protones alifáticos en los maltenos de los depósitos que en los maltenos de su crudo, con lo cual se puede decir que tiene un problema severo de precipitación de parafinas y posible formación de depósitos de parafinas, lo cual es congruente con los reportes de trabajos de varilleo realizados en el Campo Colorado. Además, contrario a la generalidad de los demás pozos evaluados, los asfaltenos de su depósito tienen menor factor de aromaticidad que los del crudo. El análisis por conglomerados y ACP de las parafinas es congruente con los crudos de la cual provienen.

## 4. EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO EN LA CRISTALIZACIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la influencia de la estructura química de los asfaltenos y de su concentración sobre las diferentes etapas de la cristalización: inicio de la cristalización (temperatura de cristalización-WAT), crecimiento de los cristales (temperatura de gel) y punto de fluidez, también sobre las propiedades relacionadas con la cristalización como la entalpía de cristalización, el esfuerzo de cedencia y la viscosidad. Para demostrar su influencia se recurrió a dos estrategias: la primera fue determinar las propiedades mencionadas tanto de los crudos como de sus respectivos maltenos para cuantificar la influencia promotora o inhibidora de los asfaltenos, y la segunda, fue utilizar métodos quimiométricos, como PLS, para demostrar la correlación entre la estructura química de los asfaltenos y los maltenos con las propiedades de cristalización de los crudos.

### 4.1 INTERACCIÓN ENTRE MALTENOS Y ASFALTENOS

El efecto de la estructura química de los asfaltenos y de su concentración sobre las propiedades indicadoras de la cristalización de las parafinas del crudo se determinó mediante análisis multivariado PLS (*Partial least squares regression*). Las variables independientes fueron los diferentes tipos de protones determinados por RMN-<sup>1</sup>H, tanto de los asfaltenos (AH1... AH12) y la concentración de asfaltenos (Coasf) presentados en la Tabla 21, como de los maltenos (MH1...MH12), Tabla 22. Las variables dependientes fueron las propiedades físico – químicas del crudo: punto de cristalización (Tc), temperatura de gel (Tgel), punto de fluidez (TF), esfuerzo de cedencia (EC), viscosidad a 20 °C (Vis) y entalpía de cristalización ( $\Delta H$ ).

Mediante PLS se generaron modelos con diferente número de componentes. Para seleccionar el mejor modelo se realizó una validación cruzada dejando un componente fuera a la vez (*leave one out*) hasta que el modelo cumplió con un valor-P <0.05 y R<sup>2</sup> superior al 0,95.

Para determinar cada variable dependiente se planteó como hipótesis nula ( $H_0$ ) que todos los coeficientes de ajuste no estandarizados correspondientes a las variables independientes  $a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n = 0$ . También se fijó un nivel de significancia mayor de 0,05.

**Tabla. 21** Protones de los asfaltenos del crudo

<b>% Protones de los asfaltenos</b>													
<b>Crudo</b>	<b>Coasf (%m/m)</b>	<b>AH12</b>	<b>AH11</b>	<b>AH10</b>	<b>AH9</b>	<b>AH8</b>	<b>AH7</b>	<b>AH6</b>	<b>AH5</b>	<b>AH4</b>	<b>AH3</b>	<b>AH2</b>	<b>AH1</b>
<b>Col-BC2</b>	0,009	0,42	1,04	3,75	4,00	2,39	3,71	9,02	4,15	3,64	6,32	47,55	13,99
<b>Col-BC1</b>	0,044	0,41	1,14	4,38	4,50	1,95	2,99	11,07	5,11	4,35	6,37	42,93	14,79
<b>Col-CE2</b>	0,075	0,57	1,59	5,61	3,51	1,53	2,95	11,98	4,48	4,20	6,41	42,22	14,94
<b>Col-CE1</b>	0,085	0,45	1,26	4,51	4,06	1,90	3,63	10,61	4,66	3,66	5,77	43,60	15,89
<b>Col-C1</b>	0,150	0,42	1,27	4,72	3,35	1,00	2,77	11,82	5,37	4,36	6,07	42,80	16,06
<b>Col-B1</b>	0,227	0,46	1,33	5,18	4,10	1,82	2,74	10,54	4,42	3,32	4,97	46,03	15,10

**Tabla. 22** protones de los maltenos del crudo

<b>% Protones de los maltenos</b>													
<b>Crudo</b>	<b>MH12</b>	<b>MH11</b>	<b>MH10</b>	<b>MH9</b>	<b>MH8</b>	<b>MH7</b>	<b>MH6</b>	<b>MH5</b>	<b>MH4</b>	<b>MH3</b>	<b>MH2</b>	<b>MH1</b>	
<b>Col-BC2</b>	0,03	0,12	1,11	1,36	0,29	0,40	2,76	2,05	0,98	2,58	59,66	28,66	
<b>Col-BC1</b>	0,02	0,12	1,16	1,37	0,31	0,43	3,04	1,97	1,06	2,71	59,99	27,82	
<b>Col-CE2</b>	0,08	0,22	1,44	1,31	0,53	0,56	3,24	1,66	1,07	2,69	60,73	26,48	
<b>Col-CE1</b>	0,02	0,13	1,21	1,37	0,31	0,46	3,25	1,99	1,13	2,82	59,93	27,37	
<b>Col-C1</b>	0,07	0,24	1,48	1,27	0,49	0,56	3,77	1,57	1,23	2,98	61,82	24,51	
<b>Col-B1</b>	0,10	0,27	1,57	1,56	0,56	0,57	3,83	1,89	1,23	2,97	58,88	26,60	

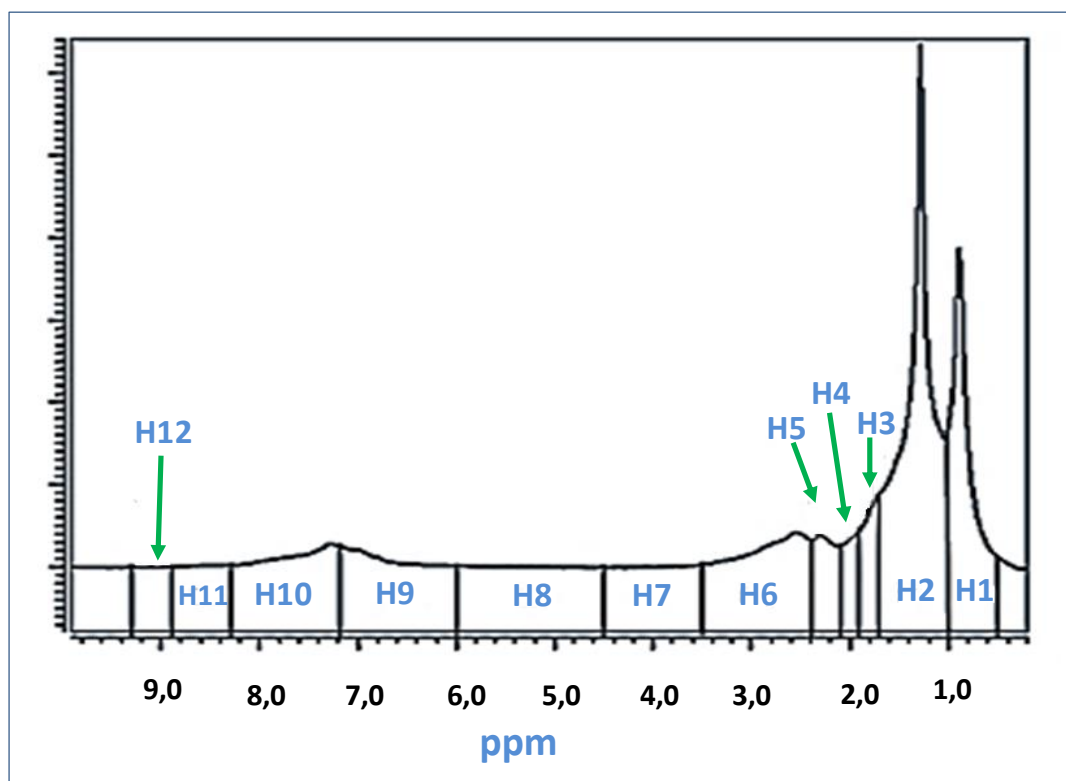
La propiedades fisico-químicas y termodinámicas de los crudos y de los respectivos maltenos fueron la base para el análisis del cambio en cada propiedad por la presencia de asfaltenos y para el análisis PLS, sus resultados se presentan en la Tabla 23. La M se refiere a los maltenos.

**Tabla. 23** Propiedades fisico-químicas y termodinámicas de los crudos y maltenos

Crudo	Tc (°C)	TcM (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta HM$ (J/g)	TF (°C)	TFM (°C)	Tgel (°C)	TgelM (°C)	EC (Pa)	ECM (Pa)	Vis (cP)	visM (cP)
<b>Col-BC2</b>	58,20	64,20	10,05	15,20	15,00	9,00	59,00	18,90	37,20	3,50	67,60	38,10
<b>Col-BC1</b>	60,50	59,90	9,3	10,40	9,00	6,00	54,00	20,00	13,80	6,30	75,10	26,00
<b>Col-CE2</b>	28,90	27,00	8,20	7,70	0,00	-12,00	24,00	23,00	84,80	71,90	90,30	99,60
<b>Col-CE1</b>	27,10	28,60	7,90	7,10	9,00	-9,00	18,00	23,00	13,30	19,40	30,00	178,00
<b>Col-C1</b>	28,90	28,00	6,90	7,00	6,00	-3,00	23,90	26,20	28,50	62,60	299,00	587,00
<b>Col-B1</b>	20,80	25,50	4,96	4,60	9,00	0,00	3,00	23,00	1,00	24,00	46,40	118,00

Un espectro típico de RMN-<sup>1</sup>H de un crudo y las áreas de integración usadas en el presente trabajo se muestran en la Figura 31, Molina, D. Uribe. U, Murgich. J. [113] . La asignación estructural correspondiente a los tipos de protones, su nomenclatura y áreas de integración (porcentaje relativo) en RMN-1H se presentan en Tabla 24, (Molina, *et al.* (2014))[114].

**Figura 31.** Partición espectral de <sup>1</sup>H RMN acorde a las diferentes posiciones químicas.



Fuente: Molina *et al* [113]

**Tabla. 24** Regiones de desplazamiento químico del espectro 1 H RMN del crudo y sus fracciones

Desplazamiento Químico (ppm)	Nomenclatura	Descripción Tipo de hidrógeno	Tipo de hidrógeno
0,5 - 1,0	H1	CH <sub>3</sub> de <i>n</i> y de iso-paranifas.  Hidrógenos $\gamma$ y más de cadenas alifáticas unidas a sistemas aromáticos.	
1,0 - 1,7	H2	CH <sub>2</sub> de <i>n</i> y de iso-paranifas. CH de iso-parafinas.  CH y CH <sub>2</sub> de naftenos.  Hidrógenos $\beta$ de cadenas alifáticas unidas a sistemas aromáticos.	
1,7 - 1,9	H3	CH y CH <sub>2</sub> de naftenos.  $\beta$ -CH y $\beta$ -CH <sub>2</sub> a sistemas aromáticos.	
1,9 - 2,1	H4	$\alpha$ -CH <sub>2</sub> a olefinas $\text{CH}_3\text{-C=O}$	
2,1 - 2,4	H5	$\alpha$ -CH <sub>3</sub> a aromáticos	
2,4 - 3,5	H6	$\alpha$ -CH y $\alpha$ -CH <sub>2</sub> a aromáticos	
3,5 - 4,5	H7	Puente CH <sub>2</sub> o CH	
4,5 - 6,0	H8	CH y CH <sub>2</sub> olefinas.	
6,0 - 7,2	H9	CH de anillos monoaromáticos.	
7,2 - 8,3	H10	CH de anillos diaromáticos y de alguno tri y tetra aromáticos.	
8,3 - 8,9	H11	CH de anillos tri y tetra aromáticos.	
8,9 - 9,3	H12	CH de alguno tetra aromáticos.	

**Fuente:** Adaptada de Molina, *et al* [113].

#### 4.1.1 Efecto de los asfaltenos en la temperatura de cristalización

Los resultados de las temperatura de cristalización, tanto de los maltenos como de los crudos, se reportan en la Figura 32a. Se observan dos tendencias: la primera, para los crudos que se producen de una mezcla proveniente de las arenas B y C y cuya temperatura de cristalización varía alrededor de 62 °C y la segunda, para los producidos de arenas B, de C y de la mezcla de C y E, cuya temperatura promedio es de 26 °C. Los cambios en la temperatura de cristalización entre maltenos y crudo ( $\Delta T_c$ ), debidos a la presencia de asfaltenos, oscilaron entre - 4,7 °C y 1,9 °C (Figura 32b). Lo anterior significa que los asfaltenos del Campo Colorado influyen en la temperatura de cristalización del crudo, algunos como depresores ( $T_c$  maltenos >  $T_c$  de crudos) y otros como promotores, y no hay una tendencia definida con la concentración.

En la Figura 33 se indican los coeficientes de regresión estandarizados obtenidos por PLS, que representan la magnitud y sentido del efecto de las variables dependientes sobre la temperatura de cristalización del crudo. Se puede observar que los asfaltenos influyen en el inicio de la cristalización y los protones que más afectan son los tipo  $CH_3$  (AH1), y de ellos, probablemente los que más afectan con tendencia a impedir la nucleación son los presentes en los iso alcanos; también los que hacen parte de las cadenas alifáticas que forman puentes entre anillos aromáticos (AH7) y en los protones aromáticos de anillos di y tri (AH10 y AH11). Los protones tipo  $CH_2$  de las cadenas alifáticas (AH2) contribuyen a la nucleación de cristales y probablemente por sus largas longitudes de cadenas son las mayores responsables del umbral de precipitación de parafinas. Ayudan también como centro de nucleación los protones presentes en las cadenas alifáticas unidas a los anillos aromáticos de los asfaltenos entre ellos AH3, AH4 y AH5.

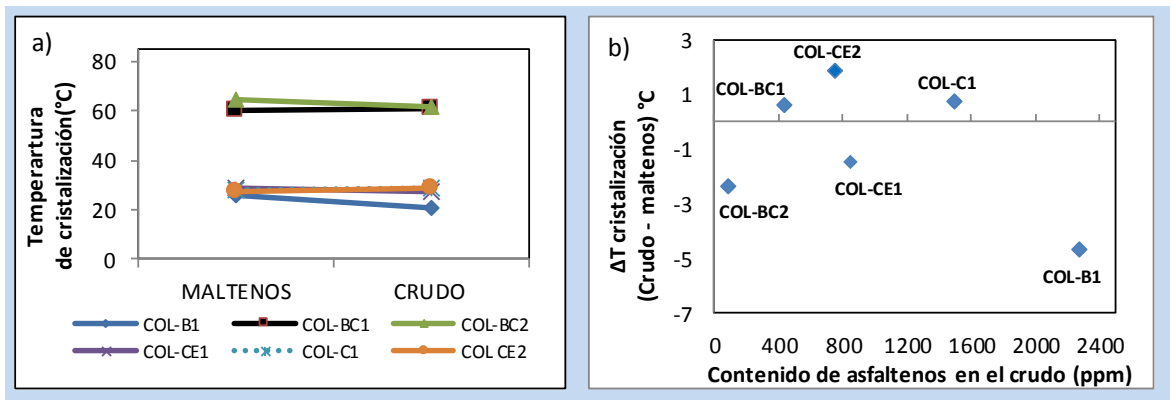
La concentración de asfaltenos (coasf) contribuye a impedir el inicio de la cristalización, probablemente las cadenas alifáticas se unen a los primeros cristales de parafinas pero la parte aromática de sus respectivas moléculas de asfaltenos impide que sigan creciendo, es decir, que nuevas parafinas se adhieran a los cristales ya formados.

Los protones de los maltenos (MH1 a MH11) presentados en la Figura 33, en general son inhibidores del punto de cristalización, solamente los MH1 y MH2, asociados a las cadenas alifáticas (n e iso) son promotoras del inicio de la cristalización ya que representan la mayor fracción del crudo del Campo Colorado que en promedio del 63% son compuestos saturados que aportan la materia prima de la cristalización y por supuesto para iniciar la nucleación, pero también están presentes naftenos (MH3), olefinas (MH4) y estructuras aromáticas probablemente de las resinas y aromáticos (parte solvente del crudo) como las que tienen los protones MH6, MH7 y MH10, que tienden a impedir el inicio de la nucleación.

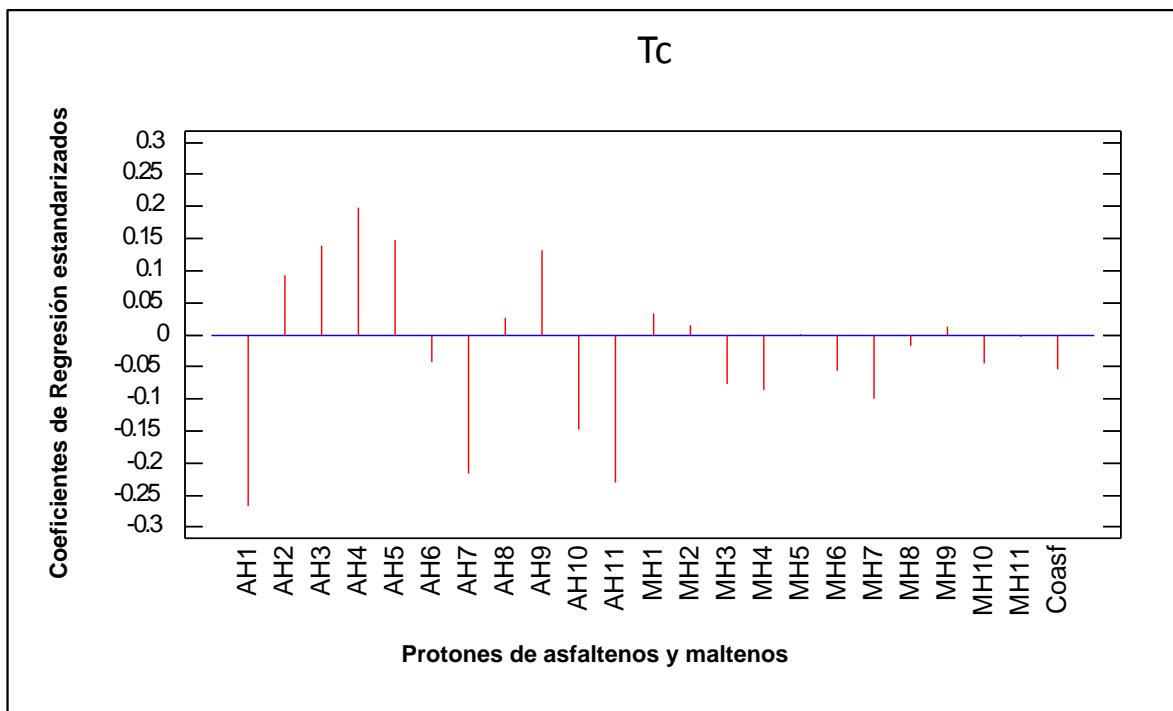
Los hidrocarburos no saturados como los alquenos (olefinas) se encuentran en el crudo solo en unos pocos casos especiales en crudos con bajo contenido de azufre como los de Pensilvania (0,42% m/m) [142], [143]. El crudo Col-B1 del Campo Colorado que tiene el mayor porcentaje de protones MH4 en los maltenos (Tabla 22) al que pertenecen las olefinas

(Tabla 24) tiene 0,20 % m/m de azufre [144]; por tanto es probable que los crudos del Campo Colorado tengan en su composición alquenos (olefinas). Sin embargo, este tipo de protones también podría reflejar la presencia de cetonas (Tabla 24).

**Figura 32.** a) Temperatura de cristalización de maltenos y crudos. b) Variación de la temperatura de cristalización con el contenido de asfaltenos en el crudo.



**Figura 33.** Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre la temperatura de cristalización

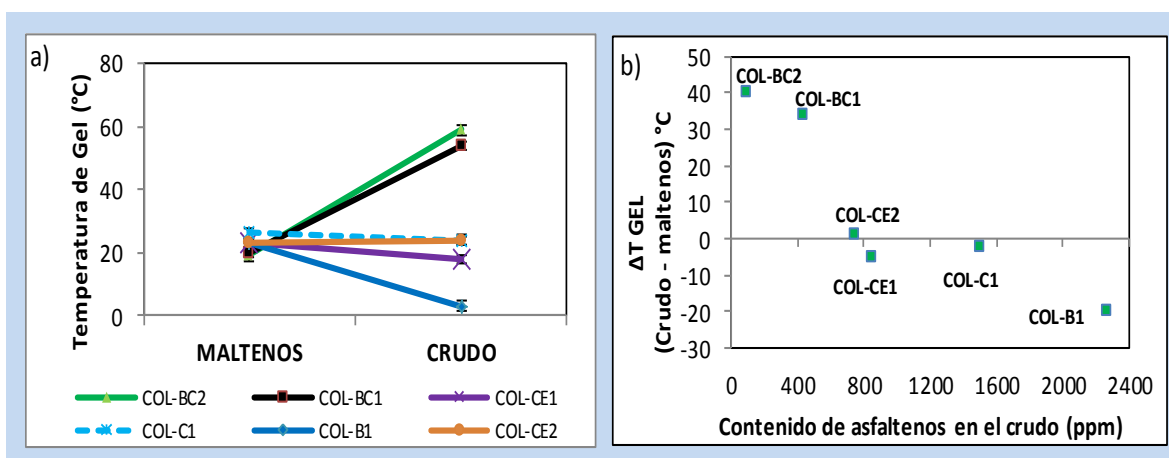


#### 4.1.2 Efecto de los asfaltenos en la temperatura de gel

La temperatura de gel de todos los maltenos presentó un valor similar y en promedio de 22 °C, mientras que en los crudos ocurrió una gran variación que oscila entre 3 y 59 °C (Figura

34a). La diferencia de la temperatura de gel entre crudos y maltenos en función de la concentración de asfaltenos (Figura 34 b) se puede analizar en tres grupos: el primero, a bajas concentraciones presentó un alto incremento hasta de 40 °C; el segundo grupo a concentraciones intermedias, mostró cambios leves que oscilaron entre -5 °C y 1° y el tercero grupo un cambio de -20 °C para la mayor concentración de asfaltenos de los crudos del Campo Colorado utilizados en esta investigación. En general se puede observar la clara tendencia de que al aumentar la concentración de asfaltenos en los crudos del Campo Colorado, disminuye el cambio en la temperatura de gel, es decir los asfaltenos tienden a ser inhibidores de esta propiedad.

**Figura 34.** a) Temperatura de gel de maltenos y crudos. b) Variación de la temperatura de gel con el contenido de asfaltenos.



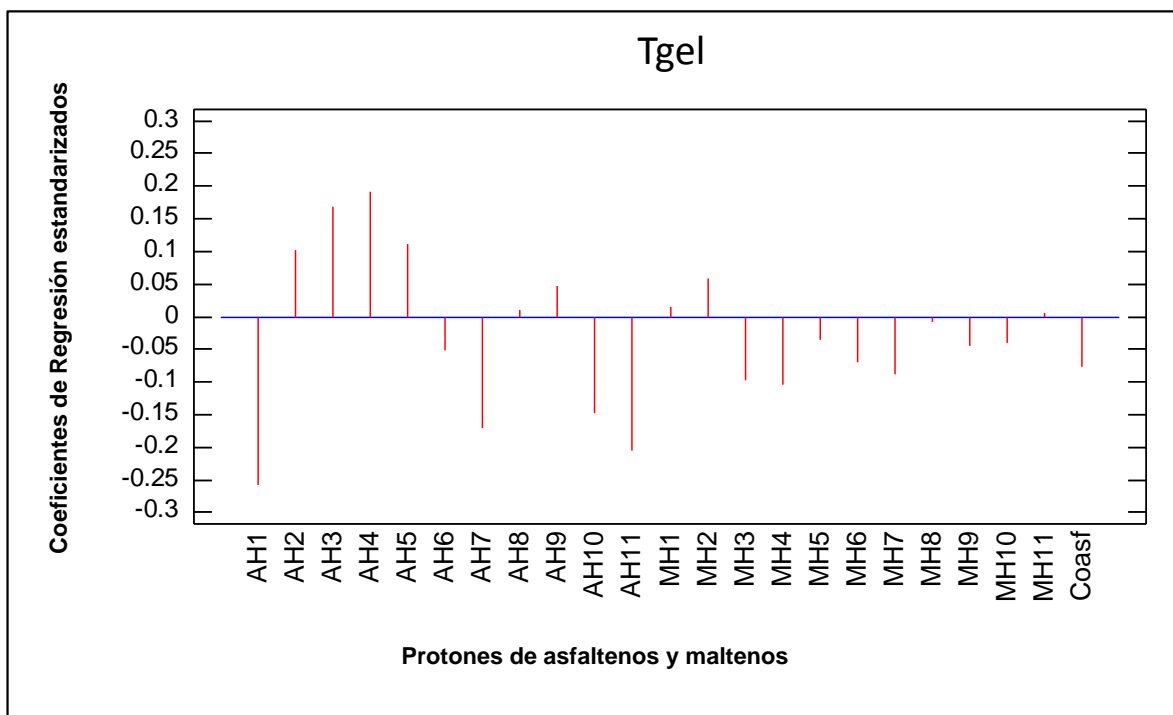
La temperatura a la cual se forma el gel, además de ser función de la historia térmica y de la historia de corte, es afectada por la composición del crudo; por tanto la concentración de asfaltenos está contribuyendo al cambio en esta propiedad y en general presenta un carácter promotor a bajas concentraciones que se va perdiendo a medida que ésta aumenta, probablemente debido a que la presencia de asfaltenos causa una débil interacción con los cristales de parafina que es interrumpida y desestabilizada por el constante corte a que es sometida la muestra mientras se enfría; a altas concentraciones su efecto es inverso como se corrobora con el índice negativo de su coeficiente de regresión evaluado por PLS y que se analiza a continuación.

El análisis por PLS (Figura 35) corrobora la tendencia de la concentración de asfaltenos (Coasf) a favorecer el carácter depresor de la temperatura de gel a la cual también contribuyen los protones tipo CH<sub>3</sub> presentes en las cadenas de los iso alcanos (AH1), los protones tipo CH y CH<sub>2</sub> que forman puentes (AH7) y los anillos di y tri aromáticos (AH10 y AH11); esto sucede por la interferencia de los grupos funcionales de los asfaltenos que contienen estos protones, tanto con los cristales que se están formando como con los que están creciendo, ocasionando que el crudo sometido a enfriamiento mantenga por un mayor rango de temperatura un comportamiento reológico de carácter viscoso. La presencia en los asfaltenos de cadenas alifáticas largas que son afines a las parafinas (AH2, AH3, AH4 y AH5) aportan a la formación y crecimiento de los cristales para aumentar la fase sólida y así lograr la

formación del gel, es decir alcanzar la temperatura de gel, por debajo de la cual el comportamiento reológico es predominantemente viscoelástico.

El efecto de los maltenos (saturados, aromáticos y resinas) en la temperatura de gel tiene un comportamiento similar al presentado en la temperatura de cristalización, evidenciado en la mayor fracción del crudo (los saturados) que tienen las cadenas de  $n$  alcanos (protones MH1 y MH2) que aportan la materia prima de la cristalización para el crecimiento de los cristales, por el contrario existen los naftenos (MH3), olefinas (MH4) y estructuras aromáticas probablemente de las resinas y aromáticos como las que tienen protones MH6, MH7 y MH10, que tienden a impedir el crecimiento de los mismos y retrasar la formación del gel, que está representado en la transición del dominio viscoso al dominio viscoelástico (predominantemente sólido) durante el enfriamiento.

**Figura 35.** Análisis multifactorial del efecto de asfaltenos sobre el cambio en la temperatura de gel

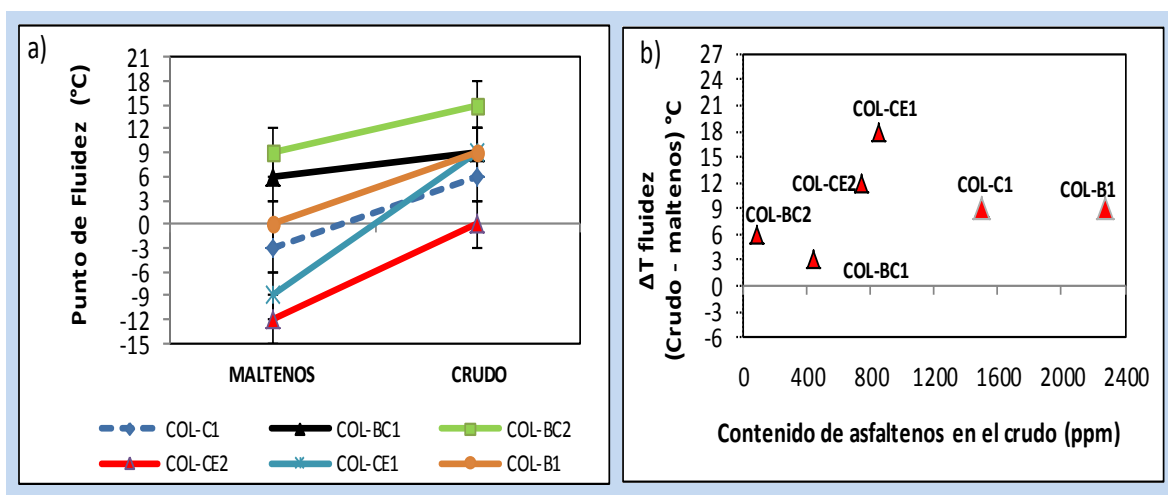


Alcazar y Buenrostro [78] reportan que al variar la concentración de asfaltenos (de 0,03% a 0,05% m/m), agregados en una solución de decano, o-xileno y 5% m/m de parafina comercial, encontraron una disminución en cerca de 14 °C en la temperatura de gel cuando utilizaron los asfaltenos de mayor aromaticidad ( $f_a = 0,67$ ), por tanto indicaron que la naturaleza química de los asfaltenos juega un papel muy importante en el comportamiento del gel, pero los autores no mostraron el efecto de los demás parámetros estructurales de los asfaltenos. En la presente investigación la temperatura de gel para un rango de concentraciones similares se incrementó cerca de 35 °C y a mayores concentraciones (0,227 % m/m) disminuyó en 20 °C, lo cual difiere de la del trabajo de Alcazar y Buenrostro, probablemente por la naturaleza y origen de los asfaltenos.

### 4.1.3 Efecto de los asfaltenos en el punto de fluidez

Como se puede observar en la Figura 36.a el punto de fluidez de los maltenos siempre fue inferior al de sus respectivos crudos del Campo Colorado. Sus valores oscilan entre -12 y 9 °C para los maltenos y entre 0° y 15 °C para los crudos.

Figura 36. a) Punto de fluidez de maltenos y crudos. b) Variación del punto de fluidez con el contenido de asfaltenos.



El cambio en el punto de fluidez entre maltenos y crudos es positivo para todos los utilizados en este trabajo, lo cual significa que los asfaltenos del Campo Colorado son promotores del punto de fluidez. Al evaluar este cambio en función de la concentración de asfaltenos, como se observa en la Figura 36.b, no es clara la influencia ni su tendencia sobre el punto de fluidez.

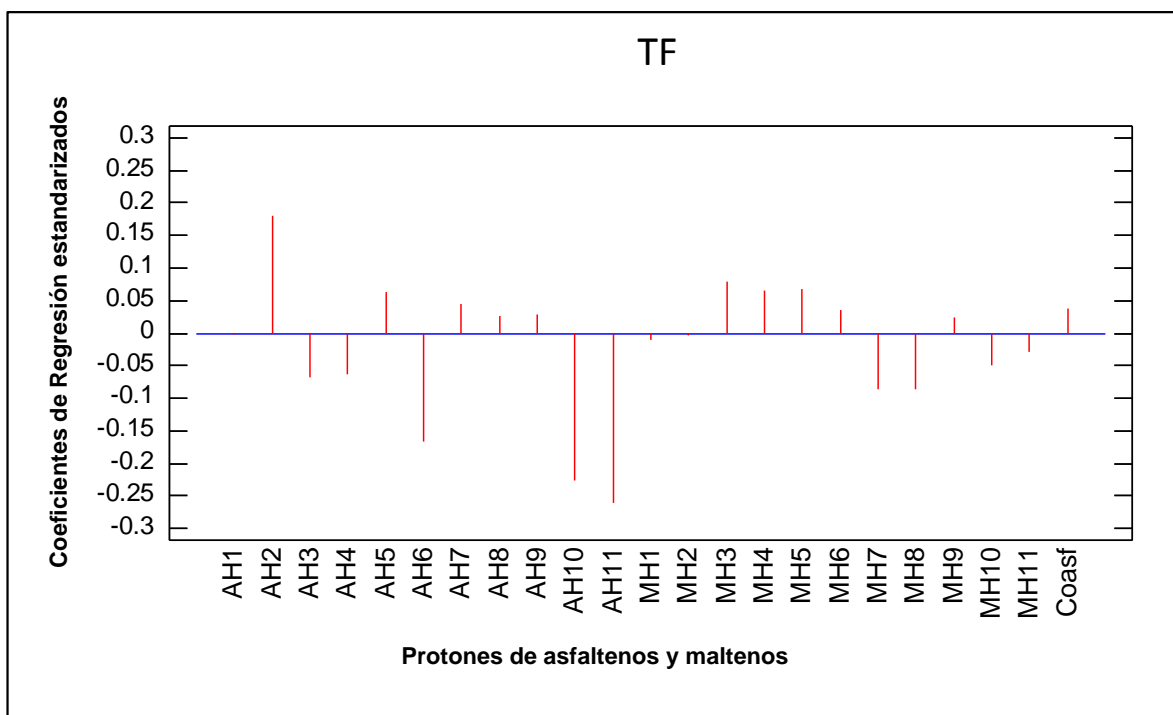
Los resultados por PLS (Figura 37) muestran que los protones de los asfaltenos que más aportan al aumento del punto de fluidez del crudo son los correspondientes a AH2 ya que probablemente las cadenas alifáticas que los contienen, que son las más largas, primero interactúan con los compuestos parafínicos y pasan a ser parte de la red cristalina desde el inicio de la cristalización. Los AH5, AH7, AH8 y AH9 que están unidos a anillos aromáticos mediante cadenas alifáticas (cadenas similares a las parafinas) también aumentan el punto de fluidez, probablemente porque dichas cadenas se entrelazan con las compuestos parafínicos desde el inicio de la cristalización, pero consecuentemente sus anillos quedaron atrapados en la red cristalina (AH10 y AH11) desfavoreciendo la temperatura de fluidez. La presencia de protones AH3, AH4 y AH6, también contribuyen negativamente, probablemente porque pertenecen a cadenas cortas que unidas a anillos aromáticos causan impedimento estérico y dificultan la interacción con los cristales de parafina que están creciendo y que están formando redes de cristales.

Se resalta que los protones presentes en CH<sub>3</sub> de cadenas de *n* e iso parafinas y los protones en posición  $\gamma$  y más (AH1) de asfaltenos no influyen en el punto de fluidez, probablemente

porque como son las cadenas más largas de los asfaltenos ya son parte de la red cristalina como se mencionó en el punto de cristalización.

En los maltenos, los protones de las cadenas alifáticas (MH1 y MH2) no tienen ninguna influencia sobre el punto de fluidez debido a que como son las cadenas más largas, y muy probablemente pertenecientes a los alcanos, a esta temperatura ya han cristalizado, mientras que los correspondientes a MH3, MH4, MH5 y MH6 que probablemente son los protones de las cadenas alifáticas cortas, de cicloalcanos y resinas están todavía en solución y en proceso de cristalización a temperaturas cercanas al punto de fluidez, entonces ellas contribuyen al incremento de esta propiedad. Los protones MH7, que conforman las cadenas cortas unidas a anillos aromáticos de las resinas, y los MH8 de alquenos, al igual que los protones de anillos aromáticos (MH10 y MH11) contribuyen a la perturbación del orden del sistema y a retrasar el alcance de la temperatura de no flujo.

**Figura 37.** Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre el punto de fluidez.



El balance final del impacto de los asfaltenos es un incremento en el punto de fluidez, a lo cual contribuye la concentración (Coasf) debido a que con un incremento de esta se tiene mayor material cristizable y también amorfo que finalmente contribuye a la cesación del flujo. El incremento en el punto de fluidez ocasionado por los asfaltenos en los crudos del Campo Colorado es acorde con los resultados de Fang *et al* [79], y contrario a lo expresado entre otros investigadores por Venkatesan *et al* [42], y Alcazar *et al* [78], quienes concluyeron en sus trabajos que los asfaltenos actúan como depresores naturales del punto de fluidez.

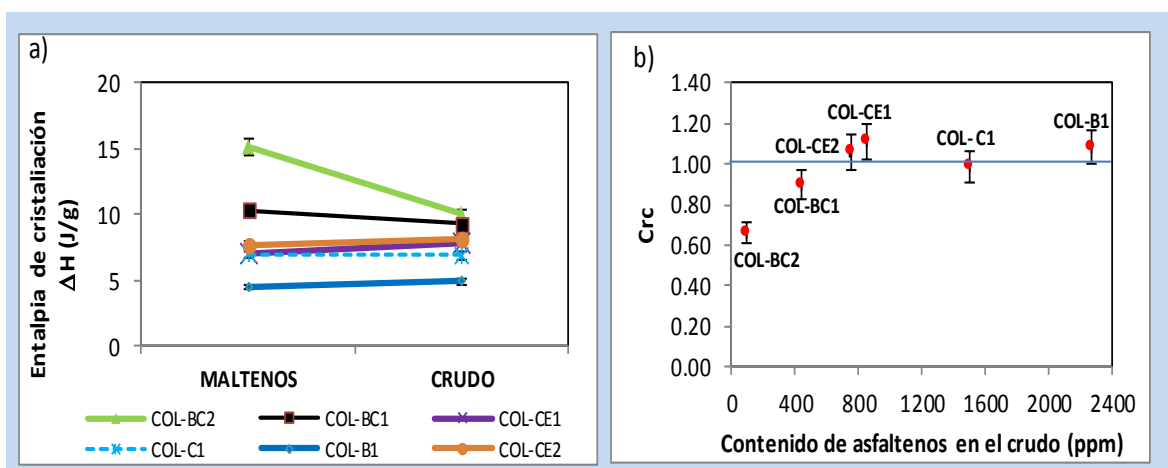
#### 4.1.4 Efecto de los asfaltenos en la entalpía de cristalización

En la Figura 38.a la entalpía o calor de cristalización entre maltenos y crudos varía y los valores están entre 4,56 y 15,60 J/g para los maltenos y desde 4,96 hasta 10,05 J/g en los crudos. Para observar el efecto de los asfaltenos sobre la entalpía de cristalización se evaluó por DSC para los crudos y sus respectivos maltenos el cambio de entalpía,  $\Delta H$  (Tabla 23), como el área bajo la curva de los picos entre la temperatura de cristalización y  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que representa la cantidad de sólidos precipitados. En este trabajo se definió la cristalización relativa  $C_{rc}$  como:

$$C_{rc} = \frac{\Delta H \text{ de cristalización del crudo}}{\Delta H \text{ de cristalización de maltenos}} \quad \text{Ec. 7}$$

Un valor de  $C_{rc}$  de 1,0 significa que no hay efecto de los asfaltenos, menor que 1,0 que ellos disminuyen la entalpía de cristalización y mayor a 1,0 que estos contribuyen a incrementarla. La  $C_{rc}$  en función de la concentración de asfaltenos se presenta en la Figura 38b en la que no se observa una tendencia de los asfaltenos a promover o inhibir la cristalización.

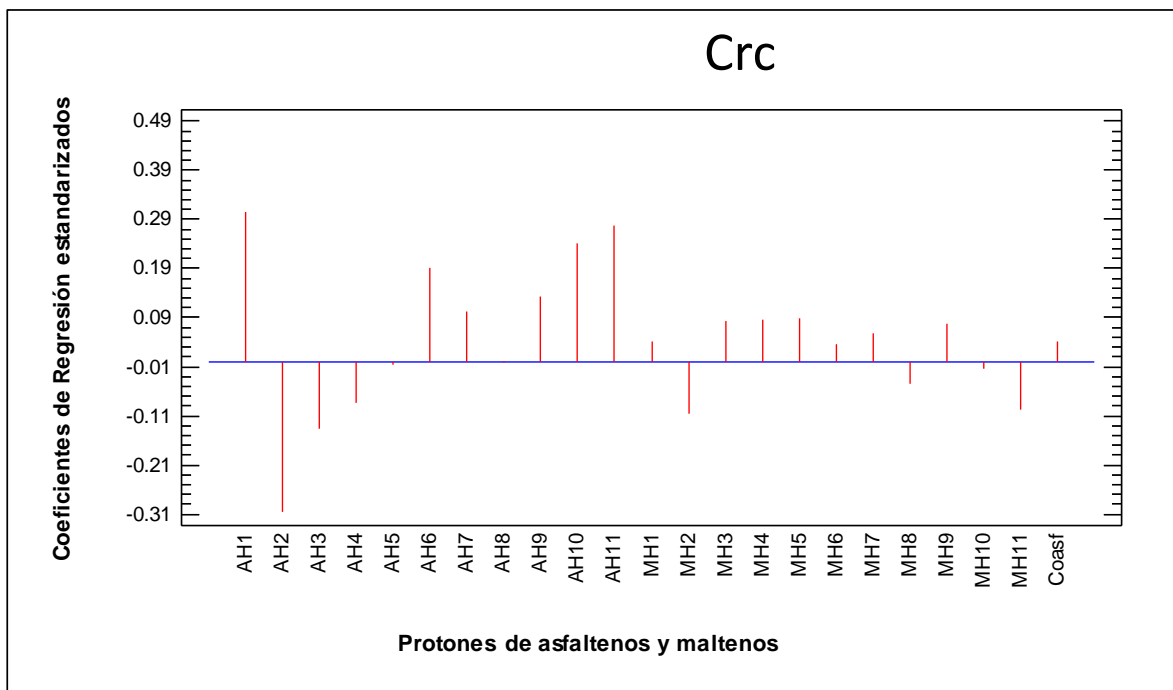
**Figura 38.** a) Calor de cristalización de maltenos y crudos. b) Variación del calor de cristalización con el contenido de asfaltenos.



Los resultados del análisis PLS del efecto de los asfaltenos, a través de sus protones (AH1 a AH11), sobre la entalpía de cristalización relativa del crudo ( $C_{rc}$ ) se muestran en la Figura 39, en la cual se puede observar que principalmente los protones tipo AH2, que representan las cadenas alifáticas de los asfaltenos y que son de menor longitud que la de los saturados en los maltenos, contribuyen de manera negativa, mientras que el AH1, a los que pertenecen los  $\text{CH}_3$  en posición más allá de  $\gamma$  y metilos unidos a las cadenas alifáticas, posiblemente tipo iso, junto con los protones aromáticos (AH9, AH10 y AH11) afectan de manera positiva el  $C_{rc}$  porque probablemente forman centros de nucleación que favorecen la cristalización aumentando la energía que se requiere liberar durante el enfriamiento. En los maltenos los protones MH1 a MH11 representan a los compuestos saturados, aromáticos y resinas. En la

Figura 39 se observa que el decremento en la energía de cristalización está favorecida por los protones MH2 y MH11 (aromático), por el contrario favorecen el incremento en la energía MH1, MH3 Y MH5.

**Figura 39.** Análisis PLS del efecto de asfaltenos sobre la cristalización relativa de los crudos.



La concentración de asfaltenos (Coasf) impacta leve pero positivamente, en el calor de cristalización a pesar de que su porcentaje (% m/m) en estos crudos del Campo Colorado es muy bajo, además los asfaltenos son preferentemente amorfos y su presencia en general causa interferencia espacial entre las cadenas de parafinas creando desorden.

Alcazar y Buenrostro[116] prepararon dos muestras con diferente factor de aromaticidad de los asfaltenos: una mezcla de parafinas C<sub>24</sub> (15% m/m) y C<sub>28</sub> (10% m/m) en solvente (37,5% de decano y 37% de xileno) con 0,5% de asfaltenos con un fa de 0,50 y otra con 0,67. Con los análisis por DSC hallaron que en presencia de los asfaltenos con menor aromaticidad y de cadenas alifáticas más largas se incrementó el calor de cristalización de las parafinas utilizadas en el experimento; por el contrario los asfaltenos más aromáticos con cadenas alifáticas cortas inhibieron la cristalización debido a la formación de una fase desordenada disminuyendo el calor de cristalización. Al comparar pares de asfaltenos del crudo del Campo Colorado con los parámetros moleculares de factor de aromaticidad (fa) y longitud promedio de las cadenas alifáticas (n) (Tabla 25), se evidenció que solo el 53% de las parejas posibles cumple con la premisa de Alcazar y Buenrostro, de que los de menor fa y mayor n son los que contribuyen al incremento del ΔH. Lo anterior quiere decir que influyen otros factores además del fa y n y que con solo éstos no se puede generalizar o explicar el comportamiento de la cristalización.

**Tabla. 25** Comportamiento de la entalpía de cristalización con fa y n de los asfaltenos.

Crudo	fa	n	$\Delta H$ (J/g)
Col-BC2	0,46	6,7	10,05
Col-BC1	0,53	3,9	9,40
Col-CE2	0,61	4,0	8,20
Col-CE1	0,52	3,8	7,90
Col-C1	0,51	3,2	6,95
Col-B1	0,56	3,9	4,96

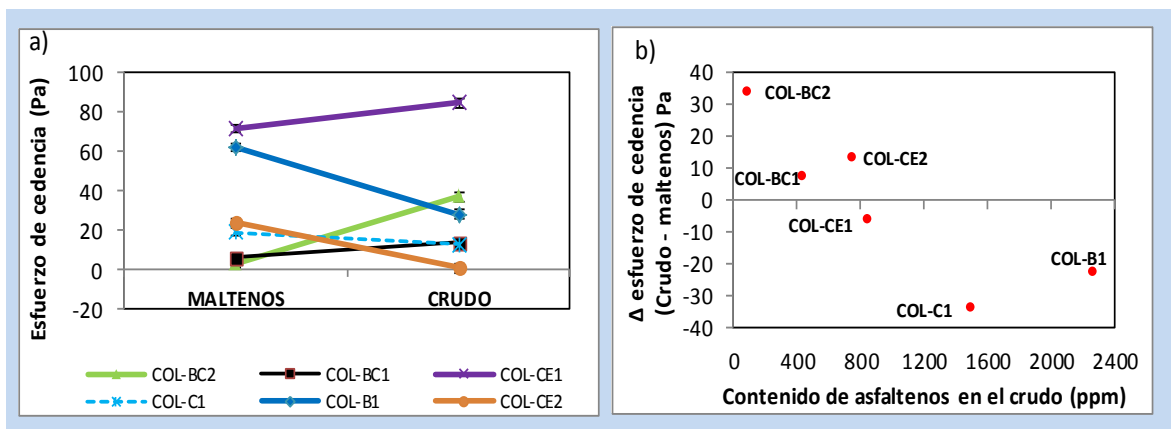
n: longitud promedio de las cadenas alifáticas por RMN.

fa: factor de aromaticidad

#### 4.1.5 Efecto de los asfaltenos en el esfuerzo de cedencia.

Para los maltenos de los crudos del Campo Colorado, el esfuerzo de cedencia oscila entre 3,5 y 71,9 Pa, mientras que para crudos oscila entre 0,9 y 84,8 Pa (Figura 40a). El comportamiento del cambio en el esfuerzo de cedencia ( $\Delta EC$ ) con la concentración de asfaltenos de los crudos es cualitativamente similar al de la variación de la temperatura de gel (Figura 40b). Inicia con un valor positivo en el cambio entre maltenos y crudos a bajas concentraciones de asfaltenos y a medida que esta se incrementa va disminuyendo el  $\Delta EC$  y se vuelve negativo. Esta variabilidad sugiere que la estructura química de los asfaltenos tiene también un papel importante en este comportamiento.

**Figura 40.** a) Esfuerzo de cedencia de maltenos y crudos. b) Variación del esfuerzo de cedencia con el contenido de asfaltenos.



Bai y Zhang [117] en su trabajo evaluaron el comportamiento en el esfuerzo de cedencia (*yield stress*) con el número de carbonos en las cadenas parafínicas y con el tamaño de los cristales que se forman. Encontraron que parafinas con alta longitud de la cadena tienen menor interacción porque los cristales formados son de tamaño pequeño y por tanto su esfuerzo de cedencia es menor comparado con las de menor longitud.

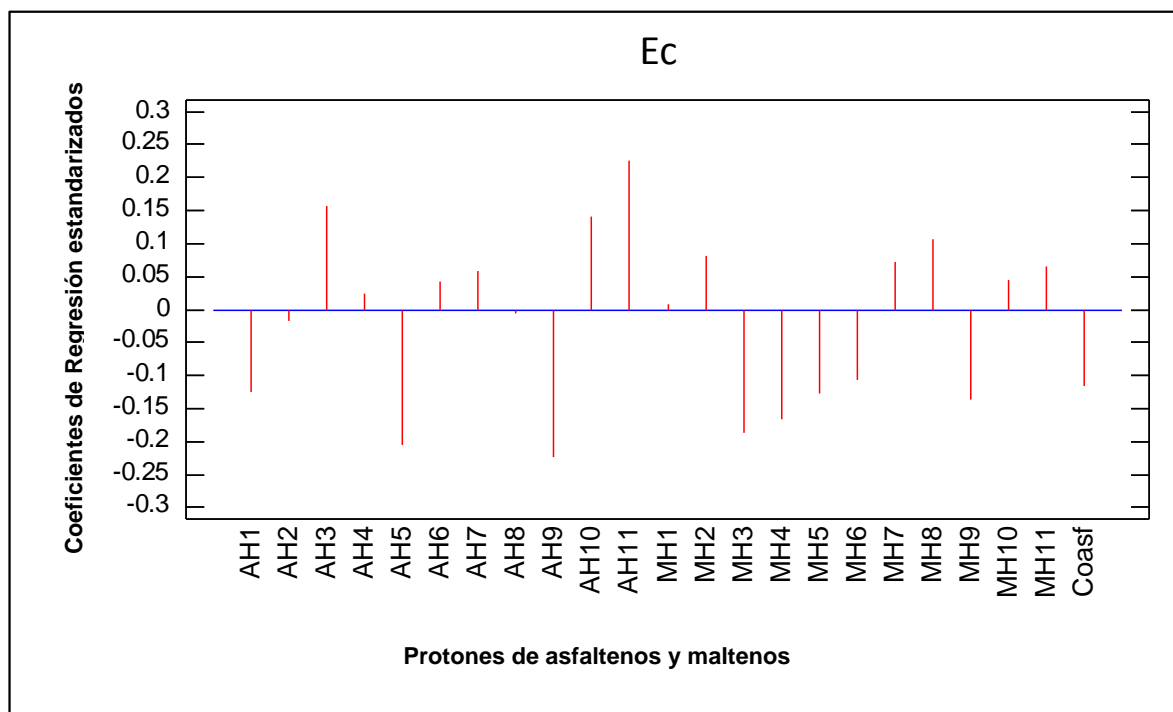
Para el presente trabajo los resultados del análisis PLS del efecto de los asfaltenos sobre el esfuerzo de cedencia del crudo se muestran en la Figura 41. Se observa que los protones tipo AH1, AH5 y AH9 contribuyen al debilitamiento de la interacción entre los cristales cuando es aplicado el esfuerzo de corte facilitando el rompimiento de la estructura. Lo anterior se podría explicar porque probablemente los CH<sub>3</sub> que son los metilos unidos a las cadenas alifáticas de los asfaltenos, los CH<sub>3</sub> α a los anillos aromáticos (AH5) y los de CH en anillos monoaromáticos (AH9) contribuyen negativamente al esfuerzo de cedencia probablemente porque su configuración facilita el contacto con las cadenas parafínicas.

De otra parte, los AH3, AH4, AH6 y AH7, es decir aquellos que tienen protones CH y CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas, al igual que los presentes en anillos diaromáticos o triaromáticos (AH10 y AH11), por la relativa alta área superficial de los anillos forman fuertes interacciones con las parafinas, lo cual genera dificultad cuando el sistema de cristales se somete a corte, requiriendo de un esfuerzo mayor para poder debilitarlo y que pueda ocurrir flujo, es decir el esfuerzo de cedencia es mayor. Esto se puede explicar con los resultados de la presente investigación debido a que un aumento en el índice de condensación, resulta en mayor diámetro de la lámina aromática (La, determinada por Raman) y por ende mayor área de contacto facilitando la formación de conglomerados de asfaltenos por las fuerzas de atracción pi-pi o adherencia de las cadenas parafínicas.

En los maltenos tienen un impacto negativo sobre Esfuerzo de cedencia (EC) especialmente los protones MH3, MH4, MH5, MH6, MH9 que pertenecen a las moléculas de los naftenos, probablemente olefinas unidas a anillos aromáticos y también aromáticos de un solo anillo (MH9) porque están inmersos en las redes cristalinas formadas por los alcanos creando desorden y facilitando la deformación ante el esfuerzo y en consecuencia cediendo fácilmente. De otra parte, los protones presentes en *n* e iso alcanos de cadenas largas (MH1 y MH2) que conforman las grandes redes cristalinas, los que pertenecen a las cadenas unidas a anillos aromáticos (MH7), los de los alquenos y de anillos aromáticos probablemente de resinas o solventes aromáticos (MH10 y MH11) dificultan el rompimiento y por tanto contribuyen positivamente con EC.

La concentración de asfaltenos causa un impacto negativo sobre el esfuerzo de cedencia, porque con un aumento será mayor la intercalación de sus moléculas entre los cristales, disminuyendo el área de contacto entre las moléculas cristalizadas facilitando la cedencia del material cristalizado.

**Figura 41.** Análisis PLS del efecto de los asfaltenos sobre el esfuerzo de cedencia



Alcazar y Buenrostro [78] emplearon en su investigación muestras de las mismas características que para la prueba de temperatura de gel (fluido sintético) utilizaron la parafina denominada “B” con una concentración de 0,05% m/m. Ellos determinaron el *yield stress* (*EC*) enfriando a 5°C/min hasta diferentes temperaturas por debajo de la de gel y aplicaron una rampa de esfuerzo de +5 Pa/min. A 0 °C encontraron una disminución en el esfuerzo de cedencia de 9 Pa entre la solución de parafina y la mezcla de ésta con asfaltenos de menor aromaticidad, y de 13 Pa con la mezcla de parafinas y asfaltenos de naturaleza más aromática. Este comportamiento es similar al encontrado en el presente trabajo de investigación, pero si asociamos la aromaticidad por la presencia y número de anillos, específicamente los policondensados (di, tri, tetra) son los que contribuyen positivamente al esfuerzo de cedencia, más que la relación de carbonos aromáticos a carbonos totales (fa) que conforman los asfaltenos.

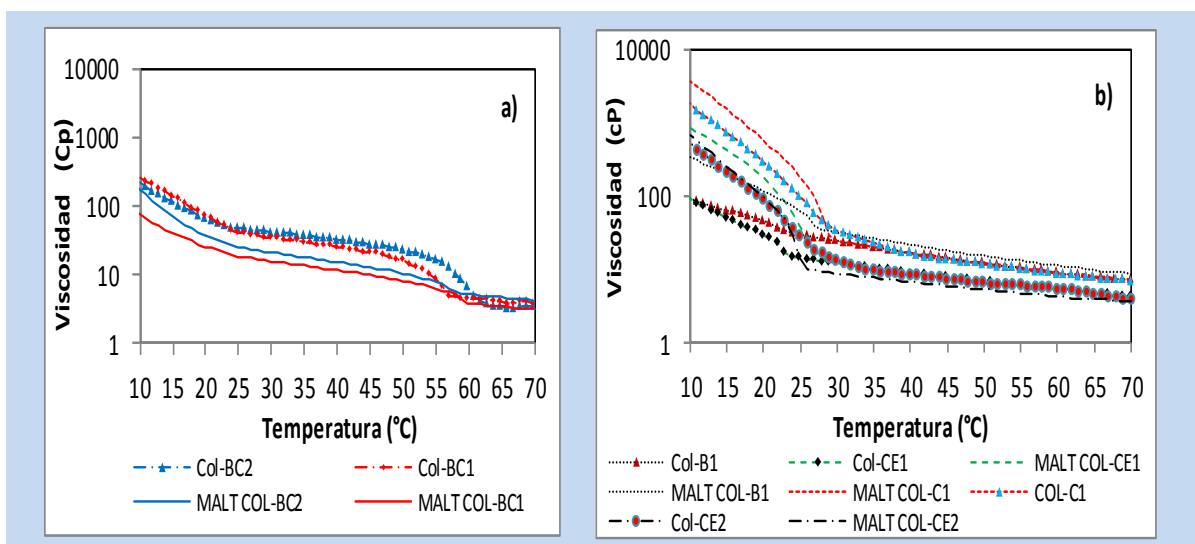
#### 4.1.6 Efecto de los asfaltenos en el comportamiento de la viscosidad.

La viscosidad de los maltenos y de los crudos en función de la temperatura tiene dos patrones de tendencia como se muestra en la Figura 42. En los crudos Col-BC1 y Col-BC2 que producen de mezclas de crudos de las arena B y C (Figura 42a) a temperaturas superiores a la temperatura de cristalización (promedio de 60 °C) la diferencia en la viscosidad en promedio es de 4 cP; cuando ocurre el enfriamiento a temperaturas inferiores a la de cristalización se presenta un incremento gradual en la viscosidad con una tendencia similar para los dos crudos y con valor mayor al de sus respectivos maltenos, es decir los asfaltenos

contribuyen al incremento en la viscosidad del crudo y el comportamiento es no newtoniano. En el crudo Col-BC1 la viscosidad cambia desde 4 cP a una temperatura de 60 °C hasta 75 cP a 20 °C.

En el segundo grupo (Figura 42b) están los crudos producidos de las arenas B, los de C y mezclas de C y E, en los que el punto de cristalización es bajo (promedio 29 °C); se observó que para temperaturas entre 70 °C y la temperatura de cristalización la viscosidad de los crudos y sus respectivos maltenos es mayor para Col-B1 y Col-C1, lo cual coincide con los crudos de mayor concentración de asfaltenos. El incremento de viscosidad en este rango de temperatura es de entre 9 cP a 40 cP. En general a temperaturas inferiores a la de cristalización ocurre un incremento considerable en la viscosidad siendo mayor para los maltenos del Col-C1 cuyo valor cambia desde 40 cP a 29 °C hasta 587 cP a 20 °C. Este grupo se caracteriza porque los maltenos tienen mayor viscosidad que los crudos, por tanto, los asfaltenos tienen un carácter depresor de la viscosidad.

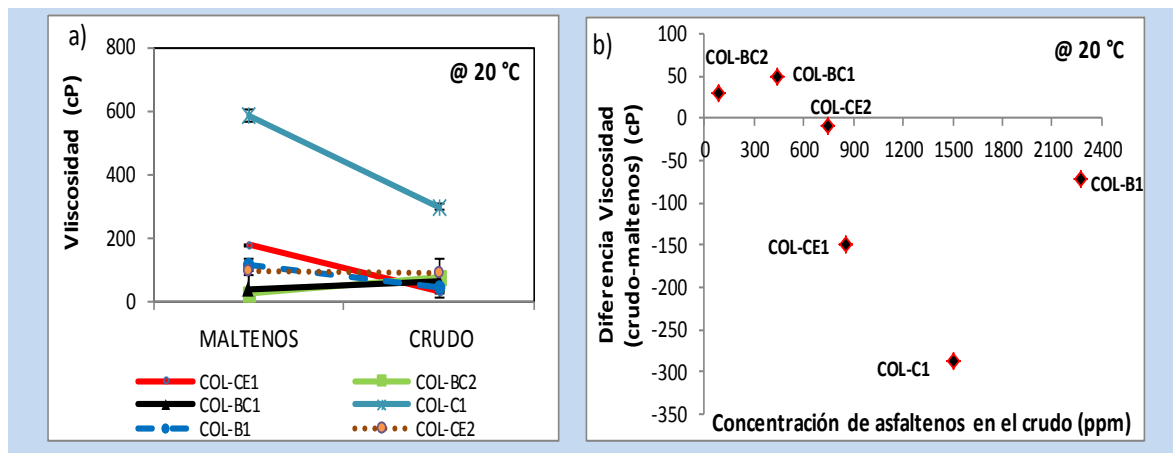
**Figura 42.** Viscosidad de maltenos y crudos. a) Col-BC1 y Col-BC2, b) Col-B1, Col-C1, Col-CE1 y Col-CE2.



Para observar el comportamiento de la viscosidad entre maltenos y crudos isotérmicamente, se tomó como base 20 °C porque es una temperatura ambiente promedio baja del Campo Colorado y también está por debajo de la temperatura de gel. La viscosidad en función de la concentración de los asfaltenos se presenta en la Figura 43, donde se observa que los crudos con contenido bajo de asfaltenos (Col-BC1 y Col-BC2) presentaron un leve incremento en la diferencia de viscosidad de 29,5 a 49 cP, respectivamente (Figura 43b). Para los demás el cambio fue negativo, es decir tienen mayor viscosidad los maltenos que el crudo y sus valores son muy diferentes entre sí: para el Col-CE2 de -9,3 cP, el Col-CE1 de -148 cP, Col-C1 de -288 cP y para el Col-B1 que es el de mayor concentración de asfaltenos (2270 ppm) un cambio en la viscosidad de -71,6 cP.

La viscosidad es función del contenido de sólidos y por tanto se debería incrementar con el aumento en la concentración de asfaltenos, lo cual no sucede siempre, esto indica que la estructura química de los asfaltenos cumple un rol importante en esta propiedad del crudo.

**Figura 43.**a)Viscosidad maltenos y crudos. b)Variación de viscosidad con el contenido de asfaltenos a 20 °C.

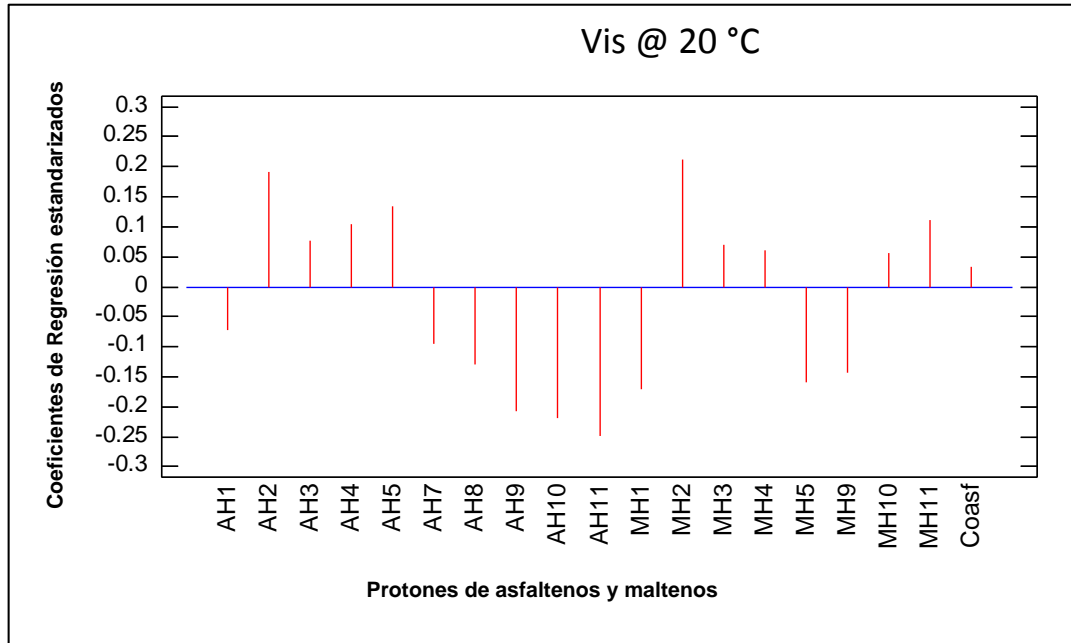


El análisis PLS (Figura 44) del efecto de los asfaltenos en la viscosidad del crudo, a 20 °C, muestra que en general la parte alifática contribuye a aumentar la viscosidad y la parte aromática a disminuirla. Las cadenas alifáticas más largas de  $n$  parafinas que hacen parte de los asfaltenos y a las que pertenecen los protones AH2 y AH3 tienden a aumentar la viscosidad, lo mismo los protones tipo  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> unidos a olefinas (AH4) y de CH<sub>3</sub> unidos a anillos (AH5); mientras que los protones que pertenecen a las iso-alcenos (AH1) y a los anillos aromáticos (MH9, MH10 Y MH11) contribuyen a la disminución de la viscosidad del crudo, crean interferencia entre las cadenas parafínicas facilitando el flujo. Lo anterior ocurre probablemente porque para una misma concentración en volumen de sólidos que está dentro del líquido, la viscosidad aumenta en mayor proporción para partículas alargadas porque se pueden acomodar fácilmente dejando mínimo espacio para el movimiento, comparado con partículas que tienden a la esfericidad [128]. La concentración de asfaltenos solo por el aumento en los sólidos contribuye positivamente, pero leve a la viscosidad del crudo.

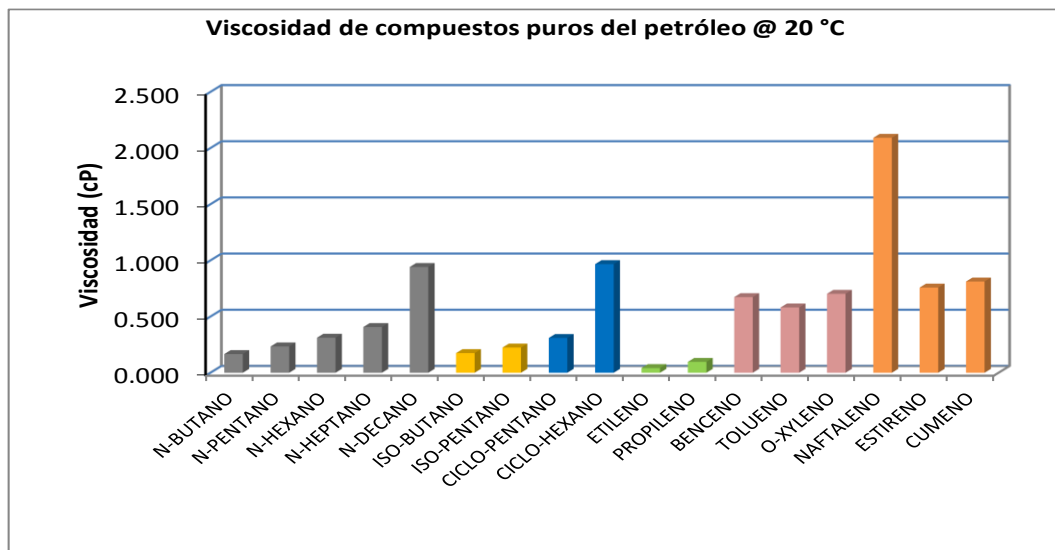
Los resultados de PLS obtenidos en este trabajo para el efecto de los maltenos son semejantes con los reportados para hidrocarburos puros. En la Figura 45 se presentan los valores de viscosidad de familias de alcanos, iso-alcenos, naftenos y aromáticos, los cuales fueron determinados a partir de los datos tomados de Riazi, M. R [127]. y calculados con la correlación DIPPR 101. Se encontró que para una temperatura de 20 °C, con las cadenas de  $n$ -parafinas (C<sub>4</sub>,C<sub>5</sub>,C<sub>6</sub>,C<sub>7</sub> y C<sub>10</sub>) la viscosidad aumenta con el número de carbonos, similar a lo encontrado con el PLS para los protones MH2 (Figura 44), igual que con la presencia de cicloparafinas (C<sub>5</sub>,C<sub>6</sub>) y olefinas (C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>) concordante con los protones MH3 y MH4,

respectivamente; de igual manera, probablemente aportan los aromáticos como las resinas presentes en los maltenos (estireno y cumeno) que están representadas en los protones MH10 y MH11. Hacen efecto contrario los protones presentes en los iso-alcenos (AH1) que se relacionan con las viscosidades de estos componentes puros (C<sub>4</sub>,C<sub>5</sub>) y también los anillos monoaromáticos con o sin grupos metilo (MH5 y MH9) que corresponderían al benceno, tolueno y xileno que son solventes en el crudo.

**Figura 44.** Análisis multifactorial del efecto de asfaltenos sobre el cambio en la viscosidad



**Figura 45.** Variación de la viscosidad de algunas familias de hidrocarburos puros.



Como el comportamiento de las curvas de viscosidad entre maltenos y crudos se mantiene gradual a temperaturas inferiores a 20 °C, se puede inferir que para temperaturas inferiores a las cuales ocurre el crecimiento de los cristales, el análisis y explicación del efecto de los asfaltenos sobre la viscosidad del crudo se cumple.

La viscosidad de un fluido no sólo depende de la relación entre el esfuerzo y la velocidad de corte, sino también de propiedades moleculares como lo planteó Eyring es su teoría de viscosidad, la cual se expresa matemáticamente en la ecuación 8.

$$\eta = \left(\frac{\delta}{a}\right)^2 \frac{Nh}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \quad Ec. 8$$

Donde  $\delta$  es la distancia entre capas de moléculas en un fluido,  $a$  es la distancia entre una molécula y un sitio adyacente que se encuentra vacío,  $N$  el número de Avogadro,  $h$  la constante de Planck,  $V$  volumen molar del líquido,  $\Delta G_0$  energía libre de activación,  $T$  la temperatura absoluta y  $R$  la constante universal de los gases. Esta teoría afirma que en un líquido las moléculas están en una estructura tipo jaula y el espacio libre entre ellas no es suficiente para moverse libremente, para que esto ocurra primero las moléculas circundantes deben moverse a los huecos o sitios vacantes para que se cree el espacio y así la molécula entre.

Como lo describe Bryan. J *et al* [121] en fluidos viscosos como el bitumen que están compuestos de moléculas de alto peso molecular y estructuras químicas que contienen anillos, cadenas ramificadas y grupos funcionales, el movimiento de estas moléculas es difícil y requiere suficiente energía para vencer las fuerzas atractivas de sus moléculas vecinas y poder crear los espacios, para lo cual son necesarios altos esfuerzos de corte que generen la energía de activación necesaria para que se produzca el flujo,

Basados en estos conceptos, en un medio complejo como el crudo a condiciones de velocidad de corte y temperatura constante donde se encuentran los maltenos que están constituidos por moléculas de diferente peso y estructura molecular tales como cadenas lineales, ramificadas, anillos aromáticos y diferentes grupos funcionales son difíciles las condiciones para el flujo, además están los asfaltenos con sus características químicas y estructurales. De acuerdo a los resultados del análisis PLS (Figura 44) sobre el efecto de los asfaltenos en la viscosidad, un incremento en su concentración y con cadenas lineales (afines a las parafinas) facilita que se entremezclen y co-cristalicen formando una fuerte interacción generando dificultad para el movimiento. Por el contrario, la presencia de anillos policondensados facilitan el movimiento.

Los resultados encontrados en la presente investigación concuerdan con los de Alcazar y Buenrostro [115], aclarando que ellos utilizaron un aceite sintético (solventes y parafinas comerciales) agregando asfaltenos con un factor de aromaticidad de 0,50 y 0,67. En sus experimentos encontraron que para una muestra con las mismas condiciones de concentración de asfaltenos, temperatura (14 °C), tasa de corte y tipo de parafinas la

viscosidad disminuyó con la presencia de los asfaltenos y en mayor proporción con los de mayor factor de aromaticidad.

## 4.2 VALIDACIÓN DE LA HIPÓTESIS

La hipótesis que se planteó para la presente investigación fue: *“Es posible correlacionar el efecto de la concentración y la estructura química de los asfaltenos con la precipitación de las parafinas del crudo del Campo Colorado y determinar su influencia en las propiedades del fluido tales como el punto de cristalización, el punto de fluidez y la viscosidad”*.

Como se mencionó al inicio de este capítulo, para determinar cada variable dependiente se planteó como hipótesis nula ( $H_0$ ) que todos los coeficientes de ajuste no estandarizados correspondientes a las variables independientes fueran iguales a cero (0):  $a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n = 0$ . También se fijó un nivel de significancia superior a 0,05.

Después del análisis PLS realizado para los 6 crudos y las 23 variables independientes de los protones de asfaltenos y maltenos incluyendo la concentración de asfaltenos de cada crudo, los modelos para cada una de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas (variables dependientes) de temperatura de cristalización, temperatura de gel, punto de fluidez, calor de cristalización, esfuerzo de cedencia y viscosidad mostraron que no todos los coeficientes  $a_1 = a_2 = a_3 = \dots = a_n = 0$ , es decir se rechaza la hipótesis nula, además los resultados estadísticos del valor-p son inferiores al 0,05, con lo cual se puede demostrar el nivel de significancia evidenciando que los resultados no son producto del azar, es decir que la estructura química y concentración de los asfaltenos de los crudos del Campo Colorado inciden en las propiedades de flujo mencionadas que están relacionadas con la cristalización de parafinas.

## 4.3 INTERACCIÓN ENTRE PARAFINAS Y ASFALTENOS.

Según García *et al* [118] los crudos son mezclas extremadamente complejas por la cantidad de compuestos diferentes que tienen, pero en general se acepta que de ellos los que cristalizan, precipitan y forman depósitos son principalmente los n-alcanos,

Por lo anterior, en la presente investigación se separaron las parafinas de los maltenos y posteriormente se le agregaron asfaltenos para estudiar la interacción parafinas-asfaltenos. Los asfaltenos fueron agregados a la parafina a la misma concentración encontrada en cada crudo (%parafinas, Tabla 26). El análisis se realizó para los crudos Co1-BC1 y Col-BC2 que fueron los que presentaron la cristalización relativa (Crc) menor a 1,0 y para Col-B1 y Col-CE1 con Crc mayor a 1,0. El procedimiento para la separación de parafinas y la preparación de muestras de parafinas y asfaltenos se presenta en el anexo B.

Para determinar el efecto, tanto de la temperatura como de los asfaltenos, en el comportamiento termodinámico y estructural de la cristalización de las parafinas se determinaron por DSC las temperaturas características de la cristalización: el punto de cristalización, el pico máximo de fusión, el de fusión y la de transición sólido-sólido, y luego

se realizó termodifracción de rayos X cubriendo estas mismas temperaturas. La evaluación se hizo para el enfriamiento y el calentamiento.

En el presente estudio la parafina se denotó como PC-X, donde PC es la parafina del crudo y X es el nombre del pozo. Se definieron las siguientes ecuaciones:

$$T_{fr} = \frac{T_f (\text{parafinas} + \text{asfaltenos})}{T_f \text{ parafinas}} \quad Ec. 9$$

$$T_{crp} = \frac{T_c (\text{parafinas} + \text{asfaltenos})}{T_c \text{ parafinas}} \quad Ec. 10$$

$$Fr = \frac{\Delta H \text{ de fusión} (\text{parafinas} + \text{asfaltenos})}{\Delta H \text{ de fusión de parafinas}} \quad Ec. 11$$

$$C_{rp} = \frac{\Delta H \text{ de cristalización} (\text{parafinas} + \text{asfaltenos})}{\Delta H \text{ de cristalización de parafinas}} \quad Ec. 12$$

Donde,  $T_f$ : temperatura de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_c$ : la de cristalización ( $^{\circ}\text{C}$ ).

$T_{fr}$ : temperatura de fusión relativa.

$T_{crp}$ : la temperatura de cristalización relativa a las parafinas.

$\Delta H$ : entalpía (J/g)

Fr: fusión relativa.

$C_{rp}$ : cristalización relativa a las parafinas.

En las propiedades relativas un valor de 1,0 significa que los asfaltenos no tienen efecto; mayor a 1,0 que favorecen la cristalización o la fusión; y menor a 1,0 que la desfavorecen o inhiben. La entalpía de cristalización está relacionada con la cantidad de material que precipita, mientras que el de fusión con el que funde.

#### 4.3.1 Proceso exotérmico.

En la Tabla 26 se presentan los resultados de las temperaturas características y los cambios de entalpía durante el enfriamiento. En cuanto a la temperatura de cristalización en la parafina agregando asfaltenos con respecto a la parafina ( $T_{crp}$ ), cuyos resultados se presentan en la Figura 46, se observa que 6 de las 9 muestras evaluadas no presentaron cambio ( $T_{crp}=1,0$ ) y las muestras restantes obtuvieron valores de 1,01, 1,02 y 0,91 (equivale a una disminución de  $5^{\circ}\text{C}$ ). El comportamiento de la  $T_{fr}$  fue similar y solo se presentaron dos valores diferentes de 1,0 siendo el menor 0,81 (PC-CE1), que equivale a un descenso de  $8,2^{\circ}\text{C}$  y que coincide con la muestra que obtuvo el menor valor de  $T_{crp}$ . Se presentaron transiciones sólido-sólido,

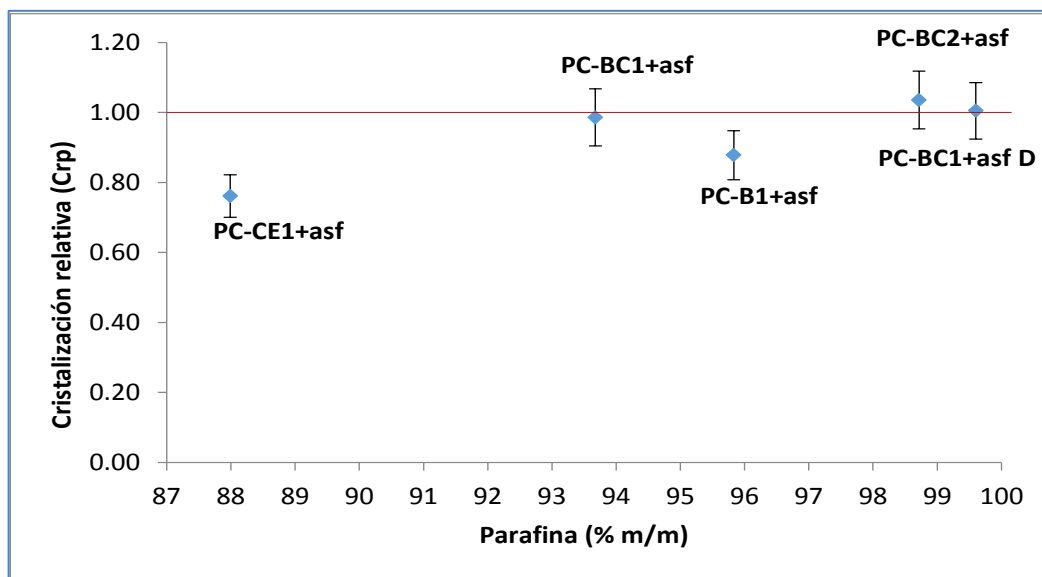
bien definidas para PC-B1 y PC-CE1, pero al agregar asfaltenos esta transición no se observó para PC-CE1.

**Tabla. 26** Características termodinámicas de muestras de parafinas con asfaltenos durante el enfriamiento.

Descripción Muestra	%parafina (%m/m)	Tc (°C)	Tcrp	$\Delta H$ cristalización (J/g)	Crp	T pico máximo (°C)	Tf (°C)	Tfr	Transición sólido - sólido (°C)
PC-BC1	100,00	50,70	1,00	130,10	1,00	45,10	33,00	1,00	30,80-16,20
PC-BC1 + asf Col-BC1	93,70	50,60	1,00	128,20	0,99	44,70	33,00	1,00	30,80-15,00
PC-BC1+ asf DCol-BC1	99,60	50,90	1,00	130,60	1,00	48,60	33,00	1,00	30,80-16,90
PC-BC2	100,00	49,60	1,00	144,50	1,00	44,00	33,00	1,00	30,00-15,4,00
PC-BC2+ Asf Col-BC2	98,70	50,70	1,02	149,60	1,04	44,60	33,00	1,00	30,00-11,50
PC-B1	100,00	80,10	1,00	107,30	1,00	79,80	58,00	1,00	53,60-33,70
PC-B1+ asf Col-B1	95,80	80,60	1,01	94,20	0,88	79,40	58,40	1,01	54,60-34,50
PC-CE1	100,00	55,30	1,00	130,0	1,00	51,40	44,20	1,00	42,80-31,80
PC-CE1 + *asf Col-CE1	88,00	50,30	0,91	98,90	0,76	45,60	36,00	0,81	NA

ASF DCol : asfaltenos del depósito \*ASF Col : asfaltenos del crudo representativo ASF Col : asfaltenos del crudo NA: No aparece

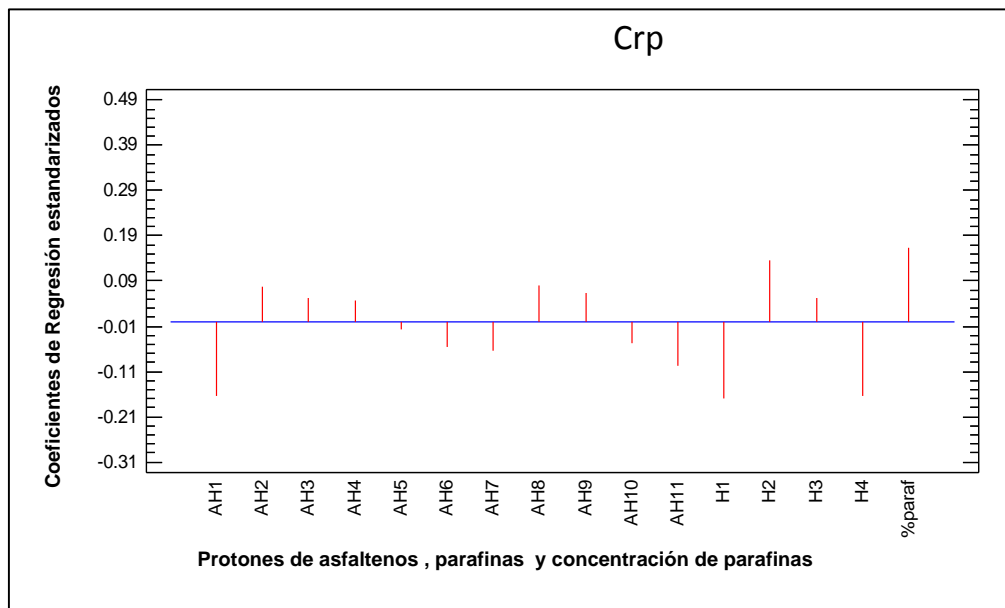
**Figura 46.** Cristalización relativa de la parafina con asfaltenos respecto de la parafina.



Se realizó un análisis PLS para determinar el efecto de los asfaltenos en la cristalización de parafinas (Crp) utilizando como variables independientes los porcentajes de los tipos de

protones de los asfaltenos, AH1 a AH11 (tomado de la Tabla 21), el porcentaje de parafinas (%paraf) y los porcentajes de protones de las parafinas determinadas por RMN correspondientes a los cicloalcanos (H1), grupo metil (H2), grupo metilo (H3) e isoalcanos (H4). Los resultados se muestran en la Figura 47. Se realizó un análisis similar para el efecto en la fusión relativa (Fr), encontrando resultados similares en cuanto a orden y magnitud de los coeficientes a los determinados para Crp.

**Figura 47.** Efecto de los parámetros estructurales de los asfaltenos en la cristalización de parafinas.

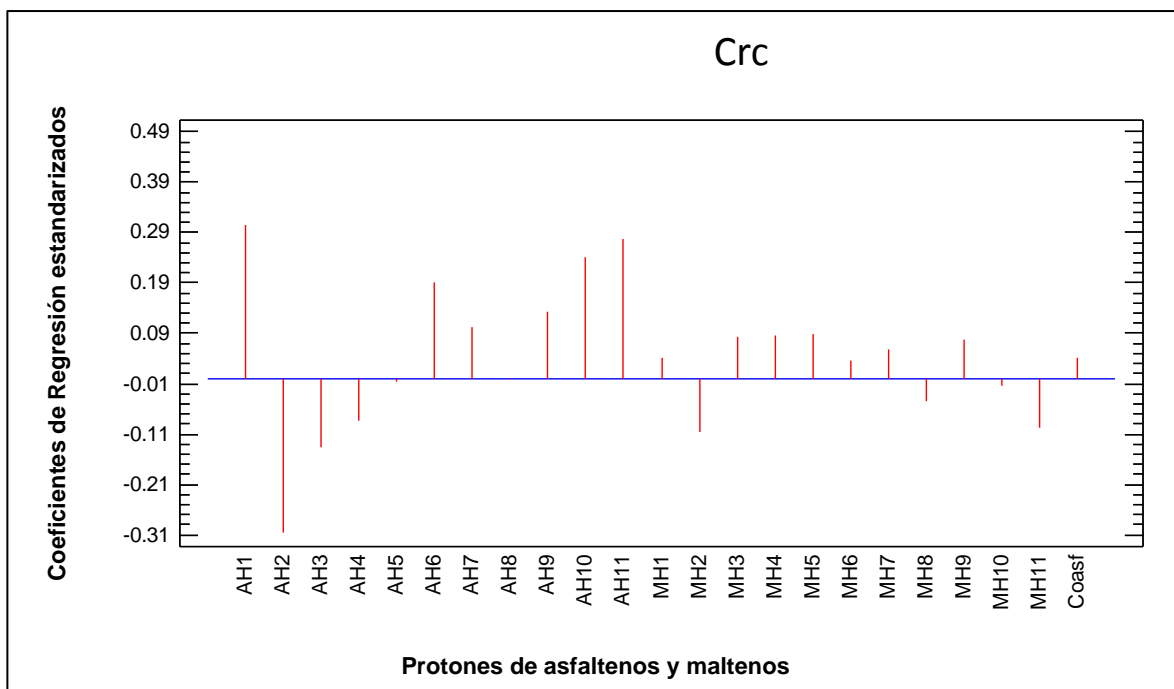


Se observa (Figura 47) que el mayor efecto positivo en la cristalización lo produce la concentración de parafinas (% paraf) y el aporte de los alcanos lineales (protones H2 y H3); también contribuyen los protones que hacen parte de las cadenas alifáticas de los asfaltenos (AH2 Y AH3), presencia de olefinas (AH8) y grupos CH presentes en anillos monoaromáticos (AH9). Por el contrario, contribuyen a disminuir a la cristalización relativa los isoalcanos (H4) y cicloalcanos (H1) de las parafinas y por los asfaltenos principalmente los CH<sub>3</sub> de los isoalcanos (AH1) y los protones pertenecientes a anillos aromáticos condensados (AH10 Y AH11), lo cual ocurre debido a que estructura molecular crea impedimento estérico dificultando la interacción con los alcanos lineales.

Al tomar como referencia asfaltenos con menor contenido de protones H10 y H11, en anillos di, tri, tetra aromáticos, y alto contenido en protones AH2, especialmente tipo CH<sub>2</sub> presentes en cadenas alifáticas, los resultados del presente trabajo coinciden con los encontrados por Alcazar y Buenrostro [78], quienes concluyeron que las parafinas en presencia de asfaltenos con menor factor de aromaticidad y de cadenas alifáticas más largas incrementaron el calor de cristalización y por el contrario los asfaltenos más aromáticos con cadenas alifáticas cortas inhibieron la cristalización debido a la formación de una fase desordenada disminuyendo el calor de cristalización.

También se realizó el PLS para la cristalización relativa del crudo (Crc), es decir cuando están interactuando maltenos con asfaltenos(Figura 48).

Figura 48. Efecto de los parámetros estructurales de los asfaltenos en la cristalización relativa de crudo respecto de los maltenos



Comparando las Figuras 47 y 48 se observa que el impacto de las variables predictoras de los asfaltenos (AH1 – AH11) sobre la cristalización se invierten en signo y magnitud, excepto en los protones tipo  $\alpha$ -CH3 unidos a anillos aromático (AH5) con coeficiente casi cero y los CarH en anillos monoaromáticos (AH9). El efecto contrario de los asfaltenos en la interacción con las parafinas respecto del observado en la interacción con los maltenos significa que probablemente otros factores están incidiendo tales como la presencia de aromáticos y resinas en el crudo.

Por lo expuesto anteriormente, se puede concluir que un análisis de la incidencia de los asfaltenos en la cristalización de parafinas cuando se hace con aceites sintéticos (asfaltenos en soluciones de mezclas de parafinas comerciales y solventes alifático y/o aromáticos) es solo un acercamiento para conocer la interacción de estas dos fracciones del crudo y su efecto en la cristalización, pero no representa a cabalidad el fenómeno que ocurre dentro del crudo, es decir en presencia de las demás fracciones.

#### 4.3.2 Proceso endotérmico.

En la Tabla 27 se presentan las temperaturas características y los cambios de entalpía durante el calentamiento. Los termogramas de cada una de las cuatro parafinas se presentan en las

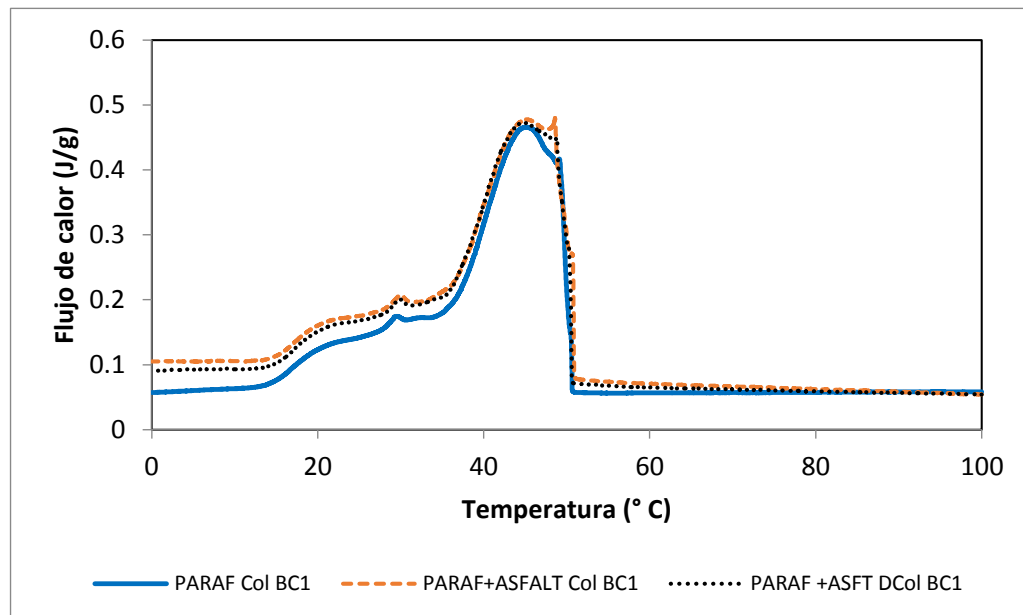
Figuras 49 a 52 y se compara su comportamiento termodinámico al agregarle los asfaltenos del crudo respectivo.

**Tabla. 27** Características termodinámicas de muestras de parafinas con asfaltenos durante el calentamiento.

Descripción Muestra	parafina (%m/m)	Tf (°C)	Tfr	$\Delta H$ fusión (J/g)	Fr	T pico máximo (°C)	Tc (°C)	Tcrp	Transición sólido - sólido (°C)
PC-BC1	100,00	34,80	1,00	114,90	1,00	48,00	52,20	1,00	15,80-30,20
PC-BC1 + asf Col-BC1	93,70	34,60	0,99	116,60	1,01	48,00	52,20	1,00	14,90-30,10
PC-BC1+ asf DCol-BC1	99,60	34,10	0,98	114,10	0,99	47,80	52,20	1,00	17,20-30,20
PC-BC2	100,00	32,30	1,00	127,20	1,00	47,30	51,10	1,00	15,20-30,20
PC-BC2+Asf Col-BC2	98,70	33,40	1,03	140,90	1,11	47,90	51,50	1,01	11,90-30,20
PC-B1	100,00	71,60	1,00	88,30	1,00	81,00	82,40	1,00	33,80-50,60
PC-B1+ asf Col-B1	95,80	71,00	0,99	80,00	0,91	81,10	83,40	1,01	34,70-50,70
PC-CE1	100,00	42,00	1,00	100,00	1,00	54,40	56,60	1,00	32,40-40,90
PC-CE1 + *asf Col-CE1	88,00	31,20	0,74	80,90	0,81	48,50	52,30	0,92	NA

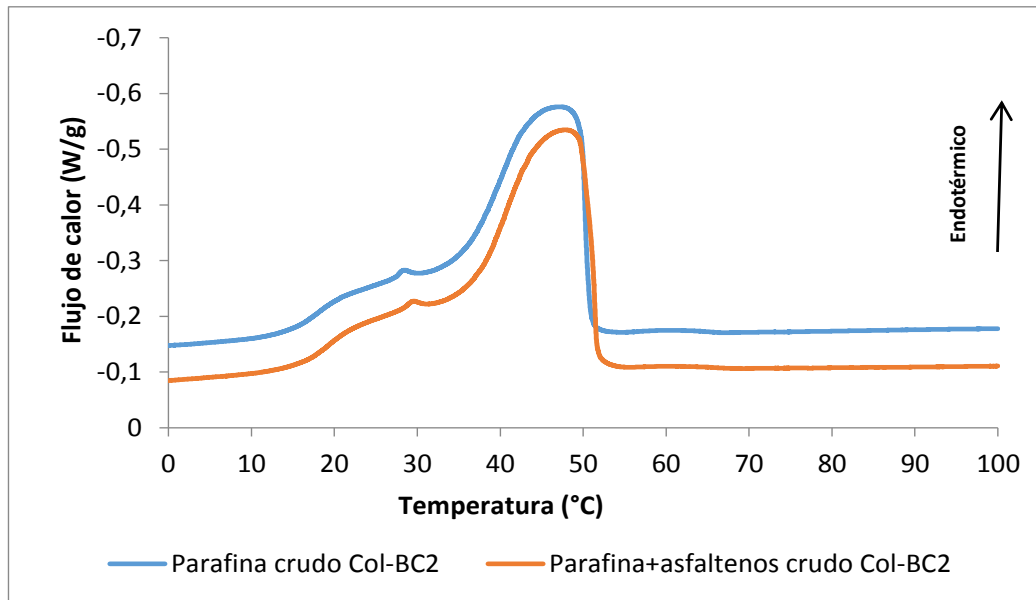
ASF DCol : asfaltenos del depósito \*ASF Col : asfaltenos del crudo representativo ASF Col : asfaltenos del crudo NA: No aparece

**Figura 49.** Comparación de termograma de parafina del crudo Col-BC1al agregar asfaltenos del crudo y del depósito.

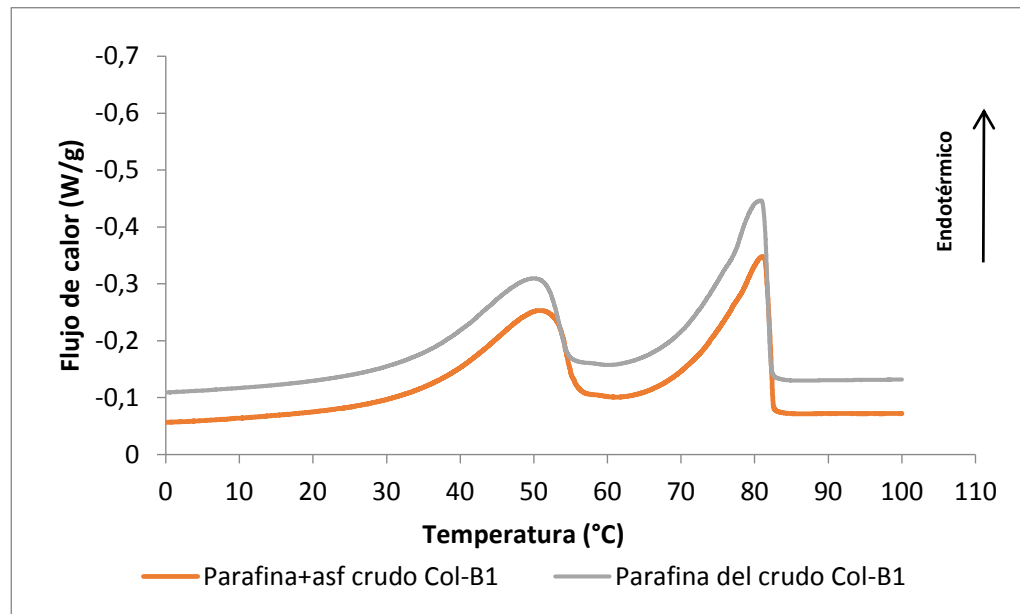


Solo para la parafina PC-BC1 se agregaron asfaltenos tanto del crudo como del depósito pero no se observaron diferencias significativas entre ellos sobre el cambio en las propiedades (Figura 49.).

**Figura 50.** Comparación de termograma de parafina del crudo Col-BC2 al agregar asfaltenos del crudo

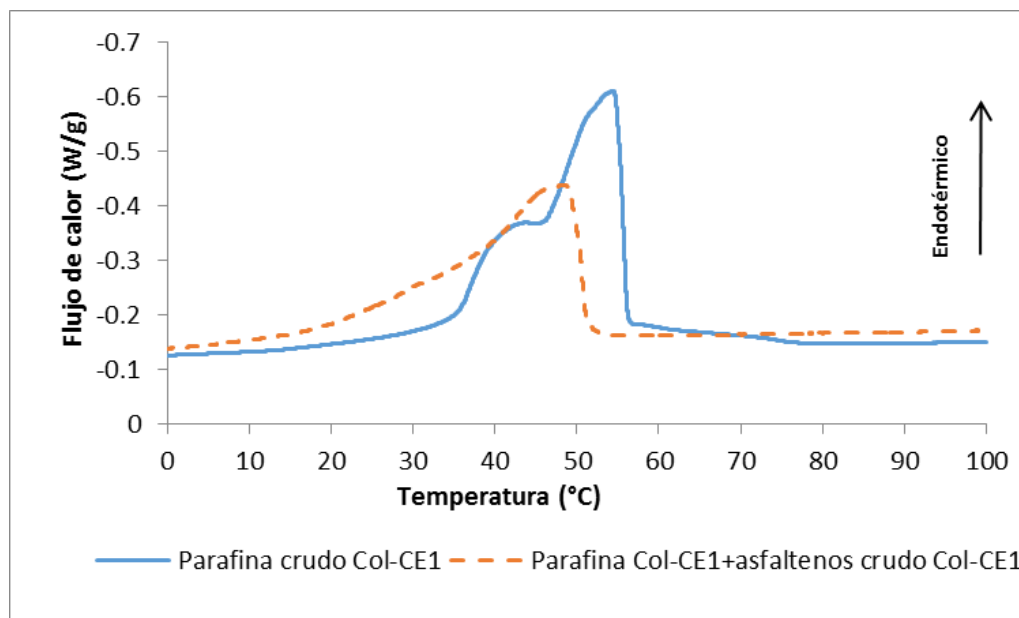


**Figura 51.** Comparación de termograma de parafina del crudo Col-B1 al agregar asfaltenos del crudo



En general se observaron cambios significativos por la adición de asfaltenos en las muestras de parafinas PC-CE1 y en la PC-CB2. En las muestras de parafinas (PC-CE1) como se observa en la Tabla 27, ocurrió disminución en las siguientes propiedades: un Fr de 0,81(decremento de 19,1 J/g), Tfr a 0,74 (disminución de 10,8 °C en la temperatura de fusión), un Tcrp de 0,92 (disminución de 4,3 °C en la temperatura de cristalización). Al contrario, en PC-BC2 se presentó incremento en Fr de 1,11 (13,7 J/g), Tfr (1,3) y Tcrp (1,01).

**Figura 52.** Comparación de termograma de parafina del crudo Col-CE1 al agregar asfaltenos del crudo



Al comparar los porcentajes de protones de las parafinas (Tabla 20) y los asfaltenos (Tabla 21) se observa que las parafinas PC-CE1 tienen mayor contenido de iso y cicloalcanos (H4 y H1) y menor contenido de cadenas lineales (H2) que las parafinas PC-BC2; en los asfaltenos el porcentaje de protones AH2 y AH3 (cadenas lineales) son menores y el porcentaje de AH1 (cicloalcanos), de AH10 y AH11 (anillos aromáticos) son mayores en los asfaltenos Col-CE1 que en Col-BC2.

Las cadenas lineales, tanto de parafinas como de asfaltenos, contribuyen a la conformación de un sistema cristalino ordenado que requiere de mayor energía para alcanzar la temperatura de fusión y de cristalización; por su parte la presencia de isoalcanos, cicloalcanos y anillos aromáticos por su forma estructural contribuyen a un sistema más desordenado requiriendo de menor energía de fusión. Por tanto, de acuerdo a las características de las muestras de parafinas en interacción con asfaltenos respecto de las parafinas, el Fr, Tfr y Tcpr disminuyen para Col-CE1 y aumentan para Col-BC2. Al analizar las características en el modelo de PLS para Crp (Figura 47.), que es similar al de Fr, se puede corroborar esta afirmación.

En la interacción entre parafinas y asfaltenos se encontró que los resultados del análisis de cristalización relativa entre parafinas y asfaltenos de tipo endotérmico son similares con el exotérmico, pero es contrario al hallado entre maltenos y crudos en donde se observó que los asfaltenos del Col-CE1 incrementaron el grado de cristalización, mientras los del Col-BC2 lo disminuyeron, lo cual significa que probablemente otros factores están incidiendo en el efecto de los asfaltenos tales como la presencia de aromáticos y resinas en el crudo.

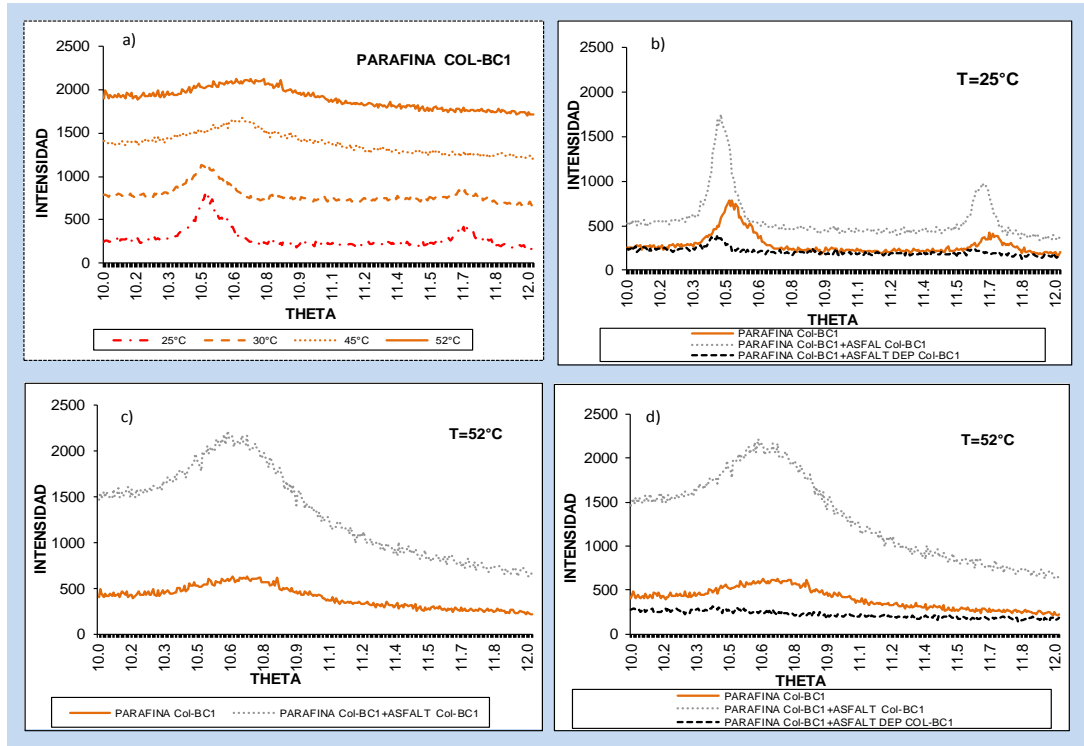
### 4.3.3 Análisis por Termodifracción.

Las muestras de parafinas y de parafinas con asfaltenos que fueron evaluadas por DSC, también fueron analizadas por difracción de rayos-X a diferentes temperaturas entre 25 °C y la respectiva temperatura de cristalización con el fin de evaluar la transición de fases de las parafinas y el efecto de los asfaltenos en las mismas. En la región de Bragg de 10 a 12° se analizaron las transiciones de fases durante el calentamiento. No fue posible determinar los parámetros moleculares  $a$ ,  $b$  y  $c$  debido a que los difractogramas no se pudieron mejorar utilizando el software especializado, porque la parafina pura de referencia para la comparación no es representativa de la mezcla de multicomponentes de las parafinas en estudio, además hay presencia de amorfos lo cual dificulta el análisis. Por tal motivo se realizó el análisis cualitativo descrito por Dirand *et al.*, [99] y Briard *et al.*, [67] el cual se fundamenta en la comparación del comportamiento con el incremento de temperatura, en este caso de las muestras de parafinas con asfaltenos con respecto a las parafinas. En el anexo B se presenta una descripción metodológica para la interpretación de la termodifracción.

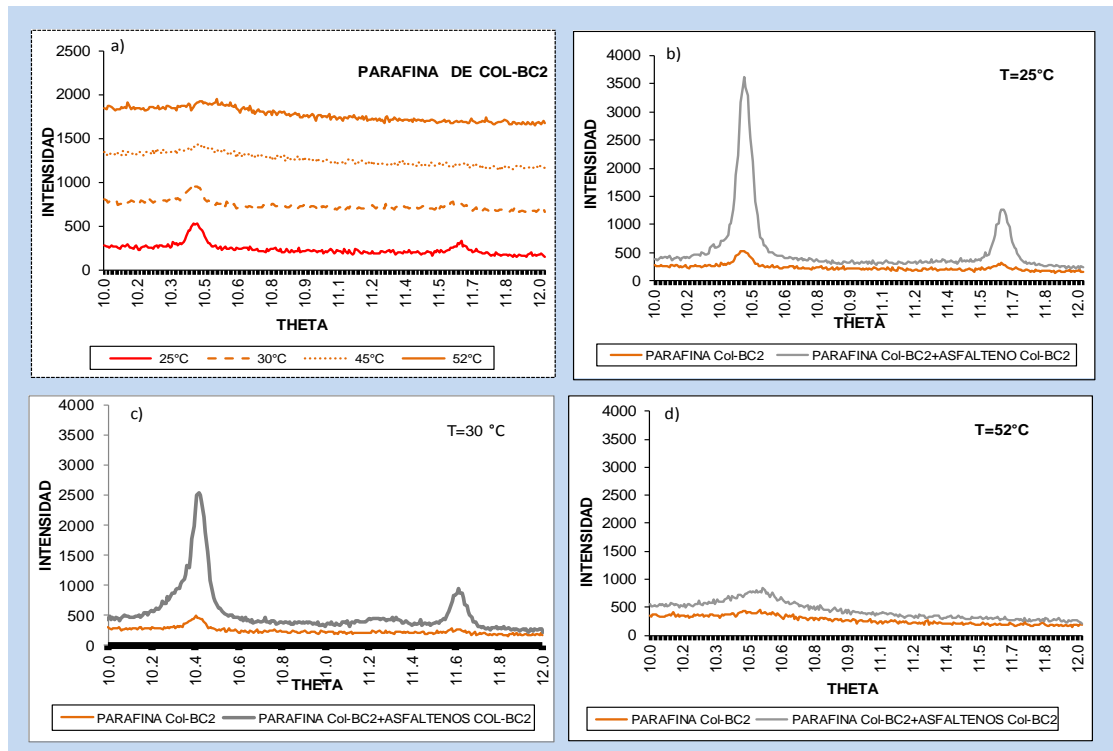
El difractograma (Figura 53a) a 25 °C, de la parafina del Col-BC1, presenta dos bandas características de la fase ortorrómbica centrada en las caras  $\beta$  (Fmmm): la que se encuentra entre 11,6 y 11,8° corresponde a la banda de difracción (020) y el de 10,3 a 10,7° a (111). Con el aumento en la temperatura la banda (020) tiene un desplazamiento a menor  $\Theta$  que corresponde al estado rotador ortorrómbico  $\beta$ -RI (Fmmm). A una temperatura cercana a la de cristalización, estas dos bandas se superponen, disminuye la intensidad de la banda lo cual es propio de la transición de fase romboédrica  $\alpha$ -RII ( $\bar{R}3m$ ). Cuando a esta parafina se le agregaron asfaltenos del crudo (Figura 53b), se observó un desplazamiento a menor  $\Theta$  de las bandas respecto a la parafina y se incrementó la cristalización; y al agregar asfaltenos del depósito se disminuyó la cristalinidad. Este comportamiento refleja que los asfaltenos han modificado la estructura cristalina de las parafinas. A una temperatura de 52 °C que corresponde al punto de cristalización de la parafina Col-BC1, no se observan las bandas (020) y (111) en la parafina con asfaltenos del depósito y en la que se agregaron asfaltenos del crudo la banda (111) tiene mejor relación S/N (Figura 53.) que la misma banda de la parafina, lo cual significa que estos asfaltenos incrementaron la cristalización.

Para la parafina del Col-BC2 (Figura 54a) el comportamiento con el incremento en la temperatura es similar a la del Col-BC1. A 25°C, cuando se agregaron asfaltenos del crudo mejoró la cristalización ya que aumentó la relación S/N de las bandas (020) y (111). A 52°C la parafina está cerca del punto de cristalización y no se observa alguna banda definida, y con asfaltenos la banda todavía se mantiene, aunque es menor su S/N con respecto a las temperaturas inferiores, es decir, los asfaltenos del crudo incrementan la cristalización.

**Figura 53.** Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo y del depósito Col-BC1

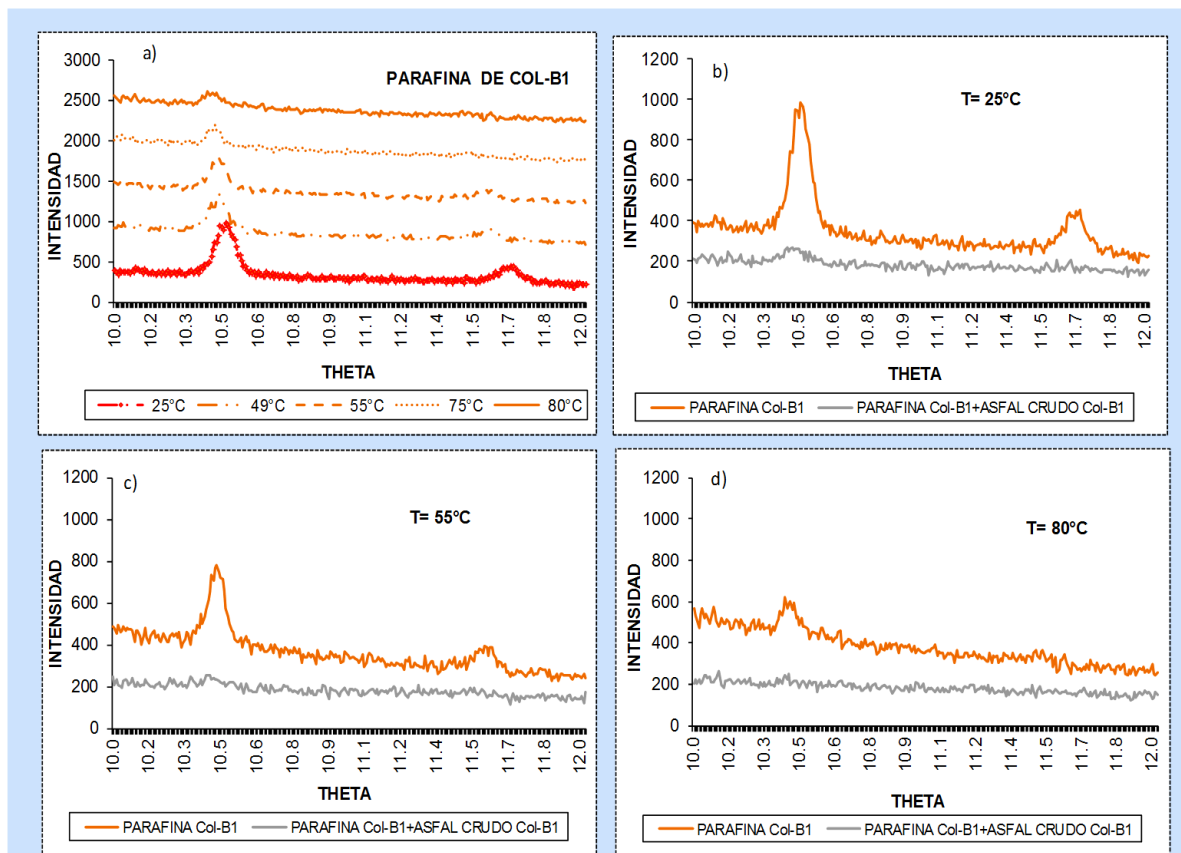


**Figura 54.** Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-BC2



En la parafina del Col-B1 (Figura 55a) a 25°C se observan las mismas bandas (020) y (111) y cuando se incrementa la temperatura ocurre desplazamiento a valores menores de  $\Theta$  y a 75 °C desaparece la (020), es decir, se ha alcanzado el estado rotador ortorrómbico  $\beta$ -RI (Fmmm). A 80 °C, que es próxima a la temperatura de cristalización, la banda (111) continúa. A 25 °C la muestra de parafinas con asfaltenos del crudo Col-B1 (Figura 55b) tiene bandas con menor S/N que el de la parafina y cuando se calienta (Figuras 55c y d) las dos bandas desaparecen. Lo anterior demuestra que los asfaltenos están afectando la estructura de los cristales de las parafinas y en este caso contribuyen a que se alcance la fusión a una más baja temperatura comparada con la de la parafina, lo cual corrobora los resultados de la prueba de DSC y RMN-<sup>1</sup>H (punto 4.3.2).

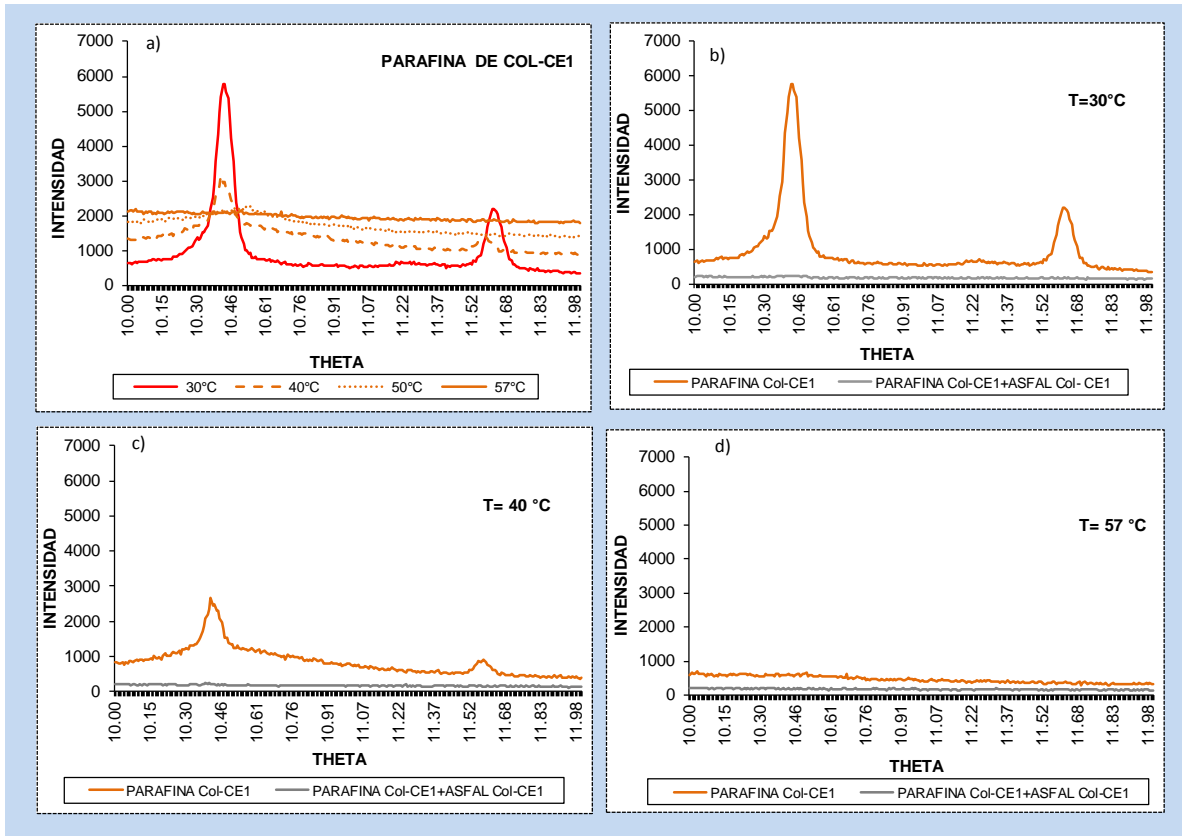
**Figura 55.** Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-B1.



El difractograma de la parafina del Col-CE1 (Figura 56a.) se observan dos bandas a 30°C (temperatura inferior a la transición sólido-sólido) y cuando se incrementa la temperatura la banda (020) se mueve hacia la banda (111), y a 57 °C ambas desaparecen. En este rango de temperaturas se ha pasado de la fase ordenada a las rotadoras, hasta llegar a la fase líquida.

La muestra de parafinas con asfaltenos de este mismo crudo no mostró bandas desde 30 °C lo cual significa que los asfaltenos modificaron la estructura cristalina causando la fusión de los cristales en la fase sólida, resultados que coinciden con los encontrados en las pruebas de DSC.

**Figura 56.** Termodifracción de parafinas con y sin asfaltenos del crudo Col-CE1



#### 4.4 TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN Y APLICACIÓN DE RESULTADOS A POZOS DEL CAMPO COLORADO.

##### 4.4.1 Umbral de cristalización de parafinas en la producción de crudo del Campo Colorado.

La temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de cinco de los crudos, sus respectivos depósitos, maltenos y parafinas se presentan en la Tabla 28. Los datos de  $T_c$  se agruparon por arenas (B, BC y CE) tomando el promedio de los pozos de cada arena. En la Figura 57 se reportan estos valores con el fin de entender mejor el comportamiento y el efecto de las parafinas en las muestras que normalmente se extraen en un campo de producción de crudo: crudo de superficie y depósitos.

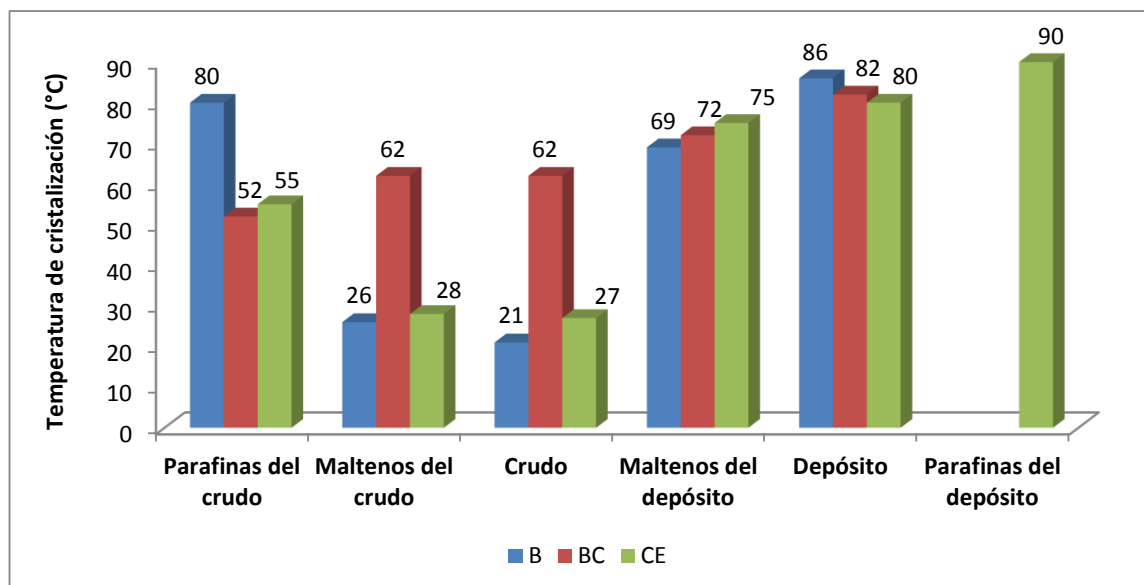
De la Figura 57 se destaca que el comportamiento del  $T_c$  es similar para los pozos productores de las arenas B y CE, entre la parafina del crudo y el crudo ocurre una disminución de  $59\text{ }^\circ\text{C}$  (desde  $80^\circ$  hasta  $21^\circ\text{C}$ ) y de  $28\text{ }^\circ\text{C}$  (desde  $55^\circ$  hasta  $27^\circ\text{C}$ ), respectivamente; y entre el crudo y el depósito un incremento de  $65\text{ }^\circ\text{C}$  y  $53\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Tabla. 28 Temperatura de cristalización en los diferentes escenarios

Pozo	Temperatura de cristalización ( $^\circ\text{C}$ )					Parafinas del depósito
	Parafinas del crudo	Maltenos del crudo	Crudo	Maltenos del depósito	Depósito	
Col-B1	$80 \pm 1$	$26 \pm 1$	$21 \pm 1$	$69 \pm 1$	$86 \pm 1$	-
Col-BC1	$51 \pm 1$	$60 \pm 1$	$61 \pm 1$	$78 \pm 1$	$81 \pm 1$	-
Col-BC2	$50 \pm 1$	$64 \pm 1$	$62 \pm 1$	$65 \pm 1$	$83 \pm 1$	-
Col-CE1	$55 \pm 1$	$29 \pm 1$	$27 \pm 1$	$67 \pm 1$	$75 \pm 1$	-
Col-CE2	-	$27 \pm 1$	$29 \pm 1$	$82 \pm 1$	$85 \pm 1$	$90,00 \pm 1$

En particular para el pozo de la arena B (B1), entre la parafina del crudo y el depósito, solo existe una diferencia de  $6\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual significa que el grado de precipitación es bajo y probablemente la composición de las parafinas del crudo de superficie y las del depósito son similares. Al contrario, los de CE, en particular el Col-CE2, tienen el mayor cambio entre parafinas del crudo y parafinas del depósito de  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual significa que es el pozo con mayor precipitación de parafinas, corroborando el hallazgo de tener la más alta tendencia de precipitación por el alto contenido de carbonos y protones alifáticos en los maltenos de su depósito (punto 3.2.2).

Figura 57. Comportamiento de la temperatura de cristalización entre las parafinas del crudo y del depósito.

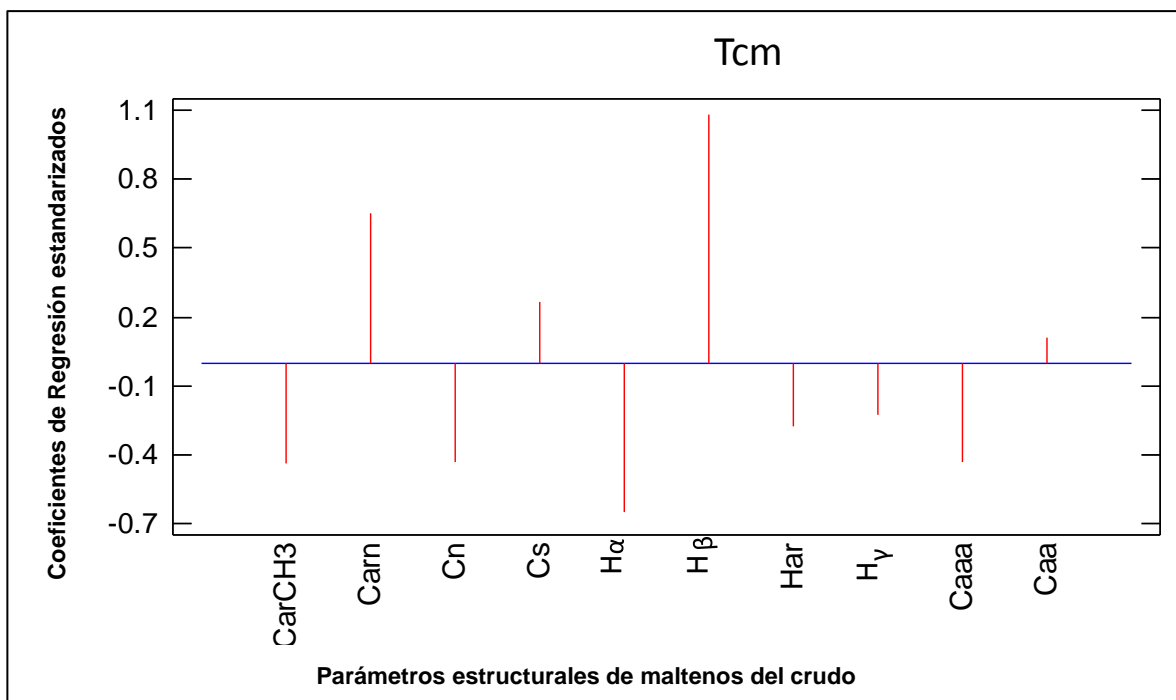


En los pozos productores de las arenas BC la diferencia de Tc entre las parafinas del crudo y el crudo se incrementó en 9 °C y entre el crudo y el depósito aumentó 20 °C. Al comparar entre los pozos productores de las arenas en mención y evaluar el efecto de los asfaltenos (diferencias entre los maltenos del crudo y el crudo), en general en la Tc ocurren cambios que oscilan entre de -5° y 0 °C y se observa un incremento entre los maltenos del depósito y el depósito (efecto de los asfaltenos del depósito) que varía de 5 °C a 17 °C.

Por todo lo anterior, si solo se evalúa la temperatura de cristalización del crudo de superficie, cuya variación entre maltenos y crudo por la presencia de asfaltenos es baja (entre -5° y 0°C), no se revela la severidad del problema que se muestra en los depósitos, donde los asfaltenos contribuyen al incremento en la temperatura de cristalización hasta en 17 °C.

Para analizar el por qué en los pozos que producen de arenas CE y B se disminuyó la temperatura de cristalización entre parafinas del crudo y el crudo y al contrario se incrementó en los de BC, se aplicó PLS a los maltenos (saturados, aromáticos y resinas) del crudo (para descartar el efecto de los asfaltenos) utilizando como variables independientes los parámetros Cs, Cn, H $\beta$ , H $\gamma$ , H $\alpha$ , Har, CarCH<sub>3</sub>, Carn, Caaa y Caa. Los resultados se presentan en la Figura 58 (modelo con un valor-p de 0,024 y R<sup>2</sup> de 99,8).

**Figura 58.** Análisis multifactorial del efecto de los maltenos del crudo sobre su temperatura de cristalización.



Se observa que el mayor efecto positivo sobre Tcm (Tc de los máltenos) lo causan los protones tipo  $\beta$  y los carbonos parafínicos (Cs) que serían los presentes en las cadenas lineales de las parafinas; también aportan los carbonos aromáticos sustituidos por carbonos nafténicos (Carn, presentes en los aromáticos o resinas). El efecto negativo sobre Tcm lo ocasionan el grupo de los carbonos nafténicos, protones en posición  $\alpha$  y  $\gamma$ , que serían los iso y cicloalcanos; además los carbonos aromáticos que pertenecen anillos condensados (Caaa) y los carbonos aromáticos sustituidos por  $\text{CH}_3$  presentes en resinas o aromáticos. Este último grupo crea interferencia estérica con tendencia a evitar que se inicie la nucleación y retrasa el inicio de la cristalización.

Acorde con el modelo (Figura 58), al revisar los datos de los porcentajes de protones y carbonos de los maltenos del crudo (Tabla 10 y Tabla 11.), se encontró que los valores de Cs y H $\beta$  son los más altos y los de Cn y Caaa son los menores en los maltenos de los pozos que producen de BC, con lo cual se explica el por qué tienen la mayor temperatura de cristalización comparada con los de CE y B. Es decir, la presencia de resinas y aromáticos (en los maltenos) solubilizan más fácilmente las parafinas de los pozos de arenas B y CE.

#### **4.4.2 Comparación de las temperaturas de cristalización, de gel y punto de fluidez y su efecto en el aseguramiento de flujo del Campo Colorado.**

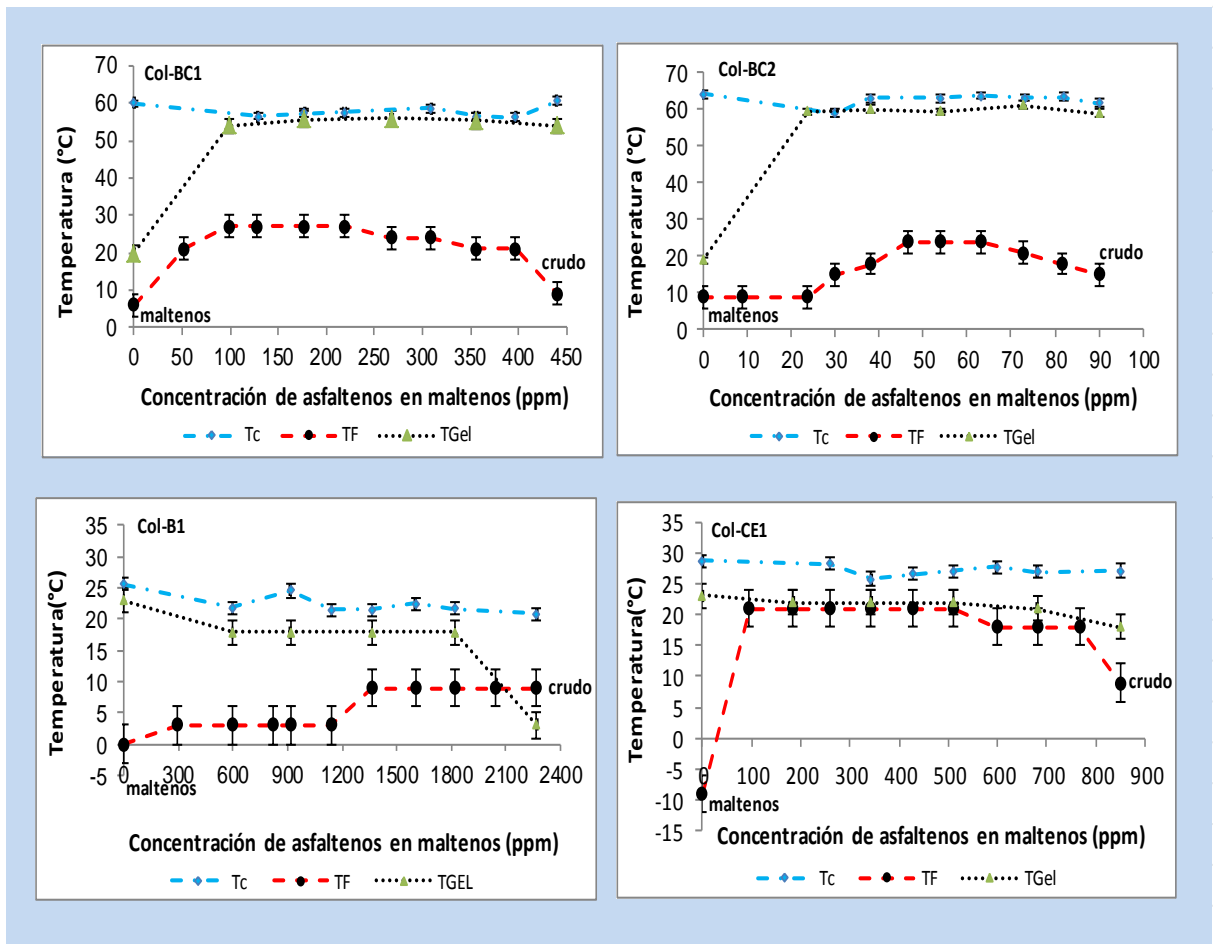
Para complementar los análisis anteriores sobre el efecto de los asfaltenos sobre el comportamiento de las temperaturas desde el inicio de la cristalización de parafinas representadas por la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), continuando con la temperatura a la cual se forma el gel ( $T_{gel}$ ) hasta llegar a la temperatura donde no hay el flujo ( $T_F$ ) se realizó un análisis comparativo para los fluidos: Col-BC1, Col-BC1, Col-B1 y Col-CE1 cuyos resultados se presentan en la Figura 59. Para cada crudo, se graficaron y compararon las tres temperaturas en función de la concentración de asfaltenos del crudo entre maltenos (0% m/m de asfaltenos) y la concentración original de asfaltenos en el crudo. Se definió la diferencia entre los valores de la temperatura de cristalización y la de gel como  $\Delta T_{cg}$ , entre la de cristalización y fluidez por  $\Delta T_{cF}$  y entre la de gel y fluidez como  $\Delta T_{gF}$ ; se calcularon estas diferencias para tres escenarios: en los maltenos, para el promedio de esas temperaturas a concentraciones intermedias de asfaltenos en maltenos y para el crudo (Tabla 29).

En los maltenos de los crudos Col-BC1 y Col-BC2 las diferencias entre las temperaturas de cristalización y de gel son altas, sin embargo a concentraciones intermedias de asfaltenos y en el crudo son bajas, lo cual corrobora que los asfaltenos afectan estas propiedades de flujo. En todos los escenarios (de diferente concentración de asfaltenos) la diferencia entre las temperaturas de gel y de cristalización con las del punto de fluidez son altas ( Figura 59 y Tabla 29).

Desde el punto de vista de producción del crudo, para el Col-BC1 inicia el recorrido en fondo de pozo a una temperatura de 59 °C, la cual coincide con la temperatura de cristalización y al enfriar en 7°C alcanza la temperatura de gel, es decir inicia la aglomeración de cristales que se incrementa a medida que asciende a superficie, pero continúa fluyendo porque su punto de fluidez es bajo (9 °C) e inferior a la temperatura ambiente media de superficie del Campo Colorado. Para el Col-BC2 el comportamiento es similar.

La temperatura de cristalización de los crudos Col-B1 y Col-CE1 es cercana a la de superficie ( $T_c$  menores a 30 °C) como se observa en la Figura 59 y a concentraciones intermedias de asfaltenos las diferencias promedio entre la temperatura de gel y de punto de fluidez es de 12 °C para el COL-B1, y de 2 °C para el Col-CE1. El crudo del Col-B1 tiene 21 °C de temperatura de cristalización y la de fluidez a 9 °C, mientras que para el Col-CE1 la temperatura de cristalización es de 28 °C y la de gel de 19 °C (9 °C de diferencia) y la de fluidez es 9 °C.

**Figura 59.** Comparación de temperaturas de cristalización, temperatura de gel y de fluidez en función de la concentración de asfaltenos de los crudos del Campo Colorado.



Para los cuatro crudos al comparar solo el punto de fluidez (a su concentración máxima de asfaltenos en los maltenos) se puede observar que Col-BC1, Col-B1 y Col-CE1 tienen un mismo valor de 9 °C y el Col-BC2 de 15 °C, temperaturas inferiores a la ambiental, con lo cual se podría afirmar que en el Campo Colorado no se tienen problemas de flujo. Pero al observar las temperaturas de cristalización y de gel, se puede concluir que existen diferencias entre ellos que causan los problemas de aseguramiento de flujo, para los que producen de arenas BC en fondo de pozo y para los de B y CE en superficie, lo cual se presenta específicamente cuando por algún motivo se detiene la producción en los pozos trayendo como consecuencia la formación de depósitos orgánicos.

**Tabla. 29** Diferencias entre las temperaturas características del proceso de cristalización por la presencia de asfaltenos en los crudos del Campo Colorado

Diferencia de Temperaturas	Referencia	Col-BC1	Col-BC2	Col-B1	Col-CE1
$\Delta T_{cg} = (T_c - T_{gel}) \text{ } ^\circ\text{C}$	En los maltenos	40	45	3	6
	En el crudo	7	3	18	9
	Promedio de intermedios	1	3	5	5
$\Delta T_{cf} = (T_c - T_f) \text{ } ^\circ\text{C}$	En los maltenos	54	55	26	38
	En el crudo	52	47	12	18
	Promedio de intermedios	33	42	16	7
$\Delta T_{gf} = (T_{gel} - T_f) \text{ } ^\circ\text{C}$	En los maltenos	14	10	23	32
	En el crudo	45	44	-6	9
	Promedio de intermedios	31	42	12	2
Temperatura en pozo ( $^\circ\text{C}$ )	Fondo de pozo	59	62	40	65

El pozo de mayor potencial de cristalización de parafinas, a pesar de tener la menor concentración de asfaltenos en el crudo, es el Col-BC2 que tiene una temperatura de cristalización de  $62 \text{ } ^\circ\text{C}$ , coincidente con la temperatura de fondo de pozo ( $62 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) y una temperatura de gel de  $59 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Este pozo junto con el Col-BC1, además tienen la mayor concentración de parafinas en el crudo,  $7 \text{ } \%$  y  $11,8 \text{ } \%$  m/m, respectivamente (Tabla.4). A partir de los resultados de RMN se determinó la relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  ( $6,2$  y  $5,4$ ) que expresa que las cadenas alifáticas de las parafinas son largas, con baja ramificación ( $2,5\%$  y  $0,3\%$  m/m) y bajo contenido de cicloalcanos ( $2,7\%$  y  $1,5 \text{ } \%$  m/m) respectivamente (Tabla 20), con lo cual se puede explicar el porque sus temperaturas de cristalización son altas. Bajo las anteriores consideraciones se puede afirmar que los Col-BC1 y Col-BC2 presentan severos problemas de precipitación entre fondo y superficie.

El Col-CE1 presenta la mayor severidad de la precipitación a condiciones de temperatura cercanas a las de superficie, mientras que el Col-B1 que tiene la mayor concentración de asfaltenos en su crudo ( $2270 \text{ ppm}$ ), presenta la más baja temperatura de cristalización de los cuatro crudos ( $21 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), con la particularidad de que alcanza su punto de fluidez ( $9 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) antes que se inicie la formación del gel ( $3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), lo cual lo hace el menos sensible a la cristalización por los cambios climáticos en el campo. Estos dos pozos (Col-CE1 y Col-B1) tienen bajas concentraciones de parafinas:  $5,5\%$  y  $5,6 \text{ } \%$  m/m, respectivamente, con cadenas alifáticas que tienen relaciones  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  de  $5,5$  y  $4,0$ , con alta ramificación  $5,6 \text{ } \%$  y  $2,9 \text{ } \%$ , y alto contenido de cicloalcanos ( $8,6\%$  y  $5,7\%$  m/m), con lo cual las temperaturas de cristalización son más bajas.

## 4.5 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

El análisis PLS realizado a 6 muestras de crudo, con 23 variables independientes de los porcentajes protones de asfaltenos y maltenos determinados por RMN-<sup>1</sup>H, incluyendo la concentración de asfaltenos, permitió validar la hipótesis que se planteó para la presente investigación: *“Es posible correlacionar el efecto de la concentración y la estructura química de los asfaltenos con la precipitación de las parafinas del crudo del Campo Colorado y determinar su influencia en las propiedades del fluido tales como el punto de cristalización, el punto de fluidez y la viscosidad”*.

Se encontró que los asfaltenos contribuyen levemente al inicio de la cristalización y pueden ser promotores o depresores de la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) dependiendo de su estructura química, principalmente afectan positivamente los protones AH<sub>2</sub>, presentes en las cadenas alifáticas; lo hacen negativamente los protones AH<sub>1</sub> (isoalcanos) y los AH<sub>10</sub> y AH<sub>11</sub> de los anillos aromáticos que tienden a impedir el inicio de la cristalización, además de la concentración de asfaltenos (Coasf), que con la mayor presencia de estos tiende a obstaculizar espacialmente la interacción entre las cadenas alifáticas de las parafinas. Durante la etapa de crecimiento de los cristales y formación del gel, representada en la temperatura de gel (T<sub>gel</sub>), el comportamiento es similar al del inicio de la cristalización, la presencia en los asfaltenos de cadenas alifáticas largas que son afines a las parafinas (AH<sub>2</sub>) aportan material cristalizante para la formación de nuevos cristales y crecimiento de los preliminarmente formados para aumentar la fase sólida y tienden a impedir los isoalcanos (AH<sub>1</sub>), los anillos di y tri aromáticos (AH<sub>10</sub> y AH<sub>11</sub>) y Coasf. En la etapa cuando se alcanza la no fluidez (punto de fluidez, TF) los protones AH<sub>2</sub>, que están en cadenas alifáticas lineales, afectan positivamente lo mismo que la Coasf porque es material que cocrystaliza y hace parte de la red cristalina formada; los iso (AH<sub>1</sub>) ya no afectan debido a que también pasaron a la fase sólida y quedan atrapados en esa red; los anillos aromáticos (AH<sub>10</sub> y AH<sub>11</sub>) tienden a interferir el alcance de esta temperatura, pero el balance final demuestra que los asfaltenos del Campo Colorado son promotores del punto de fluidez.

La cristalización relativa del crudo (C<sub>rc</sub>) también varía dependiendo de la estructura de los asfaltenos, así los protones AH<sub>1</sub> de las cadenas alifáticas de los asfaltenos, los anillos aromáticos y la Coasf tienden a formar estructuras cristalinas que requiere liberar mayor energía comparado con la requerida cuando hay presencia de alcanos normales (AH<sub>2</sub>). En el esfuerzo de cedencia (EC) inciden de manera negativa los protones de los asfaltenos que hacen parte de las cadenas largas de alifáticos representados por (AH<sub>1</sub>) o de anillos monoaromáticos (AH<sub>9</sub>) o que forman puentes entre anillos aromáticos (AH<sub>7</sub>) y lo hacen positivamente los anillos aromáticos di y tri (AH<sub>10</sub> y AH<sub>11</sub>) porque tiene mayor área superficial lo cual dificulta el esfuerzo de corte aplicado para iniciar el flujo; el incremento en Coasf requiere menor esfuerzo por la interferencia espacial entre los cristales. En la viscosidad del crudo evaluada a una temperatura, velocidad de corte y de enfriamiento constante, las cadenas alifáticas de los asfaltenos a los que pertenecen los protones como AH<sub>2</sub> y que interaccionan con las cadenas parafínicas, dificultan el movimiento; por el contrario los isoalcanos (AH<sub>1</sub>) y anillos (AH<sub>10</sub> y AH<sub>11</sub>) facilitan el mismo. El aumento en la Coasf por la presencia de mayor contenido de sólidos tiende a incrementar la viscosidad.

La cristalización relativa entre maltenos y crudo (Crc) es diferente a la de parafinas en la mezcla de parafinas y asfaltenos (Crp), debido a que la presencia de las fracciones de aromáticos y resinas en el crudo tienen incidencia en el fenómeno de cristalización. Por lo tanto, los estudios realizados con parafinas comerciales y asfaltenos disueltos en solventes, no representa a cabalidad el fenómeno de cristalización que ocurre dentro del crudo, es decir con la presencia de las demás fracciones.

En la interacción entre parafinas y asfaltenos, estudiada por DSC y RMN-<sup>1</sup>H y termodifracción, se encontró que las cadenas lineales tanto de parafinas como de asfaltenos contribuyen a la conformación de un sistema cristalino ordenado que requiere de mayor energía para alcanzar la temperatura de fusión y de cristalización; por su parte la presencia de isoalcanos, cicloalcanos y anillos aromáticos por su forma estructural contribuyen a un sistema más desordenado requiriendo de menor energía de fusión. Donde se presentaron los mayores contrastes que llevaron al hallazgo fueron en las muestras de Col-CE1 y Col-BC2, en las primeras se distingue el mayor contenido de iso y cicloalcanos (H4 y H1) y menor contenido de cadenas lineales (H2) respecto de las parafinas PC-BC2; en los asfaltenos el porcentaje de protones AH2 y AH3 (representan las cadenas lineales) son menores y el porcentaje de AH1 (cicloalcanos), de AH10 y AH11 (anillos aromáticos) son mayores en los asfaltenos Col-CE1 que en Col-BC2. De acuerdo con las características estructurales de las parafinas y de los asfaltenos en mención, las propiedades de Fr, Tfr y Tcpr disminuyeron para Col-CE1 y aumentaron para Col-BC2

Desde el punto de vista del aseguramiento de flujo en la producción del Campo Colorado, con los resultados de esta investigación se demostró que la temperatura del punto de fluidez del crudo de superficie no es suficiente para identificar las condiciones en que se da el fenómeno de precipitación de parafinas ni la severidad del mismo, es necesaria la comparación con la temperaturas de cristalización y de gel, además de la caracterización y de análisis termodinámicos a los depósitos orgánicos que tienen información importante sobre la precipitación y depositación.

## **5. EFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS Y DE SUS FRACCIONES EN LAS PROPIEDADES DE FLUJO**

En los depósitos orgánicos provenientes de crudos parafínicos se ha encontrado además de la parafina otros componentes como los asfaltenos. Durante la producción de crudo, los asfaltenos se pueden precipitar en alguna parte entre el yacimiento y la superficie por cambios en presión, temperatura y/o composición y bajo ciertas condiciones formar depósitos con las parafinas. Los asfaltenos precipitados, que son los más inestables, que hicieron parte del crudo ya no se encuentran en el que se recolecta en superficie.

El objetivo de este capítulo fue evaluar la incidencia de los asfaltenos de los depósitos en la cristalización de parafinas como si continuaran dentro del crudo y comparar con el efecto de los asfaltenos del crudo (que se recolecta en superficie) para lo cual se determinaron las propiedades de: temperatura de cristalización, cristalización relativa, punto de fluidez, temperatura de gel, esfuerzo de máltenos y viscosidad. Los pozos seleccionados para este experimento fueron los que presentaron el menor y mayor grado de cristalización relativa durante la evaluación entre crudos (Capítulo 4), estos fueron: Col-BC1, Col-BC2 y Col-B1, Col-CE1, respectivamente.

Se prepararon 10 muestras de máltenos con asfaltenos del crudo (entre 0 y 100% de la concentración original en el crudo) y los resultados se presentan en los puntos 5.1.1 a 5.1.5. También se prepararon 10 muestras de crudo más asfaltenos de depósitos (hasta un 30% m/m de la concentración de asfaltenos del crudo respectivo) y los resultados se reportan en los puntos 5.2.1 a 5.2.5.

Como los asfaltenos son la fracción del crudo considerada como la más polar y la más aromática, en este capítulo también se evaluó la contribución de fracciones de los asfaltenos de depósitos. Los asfaltenos de los depósitos pertenecientes a los dos crudos con mayor cristalización relativa (Col-B1 y Col-CE1) se fraccionaron en cuatro subfracciones: disueltos en tolueno y precipitados con n-heptano (TOL1 y TOL2) y disueltas en diclorometano y precipitadas con n-heptano (DCL1 y DCL2); y se agregaron por separado a los máltenos del crudo en concentraciones hasta llegar a la original de crudo. A cada muestra preparada se le determinó temperatura de cristalización y punto de fluidez.

Los procedimientos para la preparación de todos los tipos de muestras mencionadas se presentan en el anexo A.

## 5.1 EFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLUJO

En esta sección se analiza el comportamiento de las propiedades del crudo agregando asfaltenos a los maltenos hasta alcanzar la concentración original del crudo.

### 5.1.1 Variación de la temperatura de cristalización y cristalización relativa con la concentración de los asfaltenos del crudo.

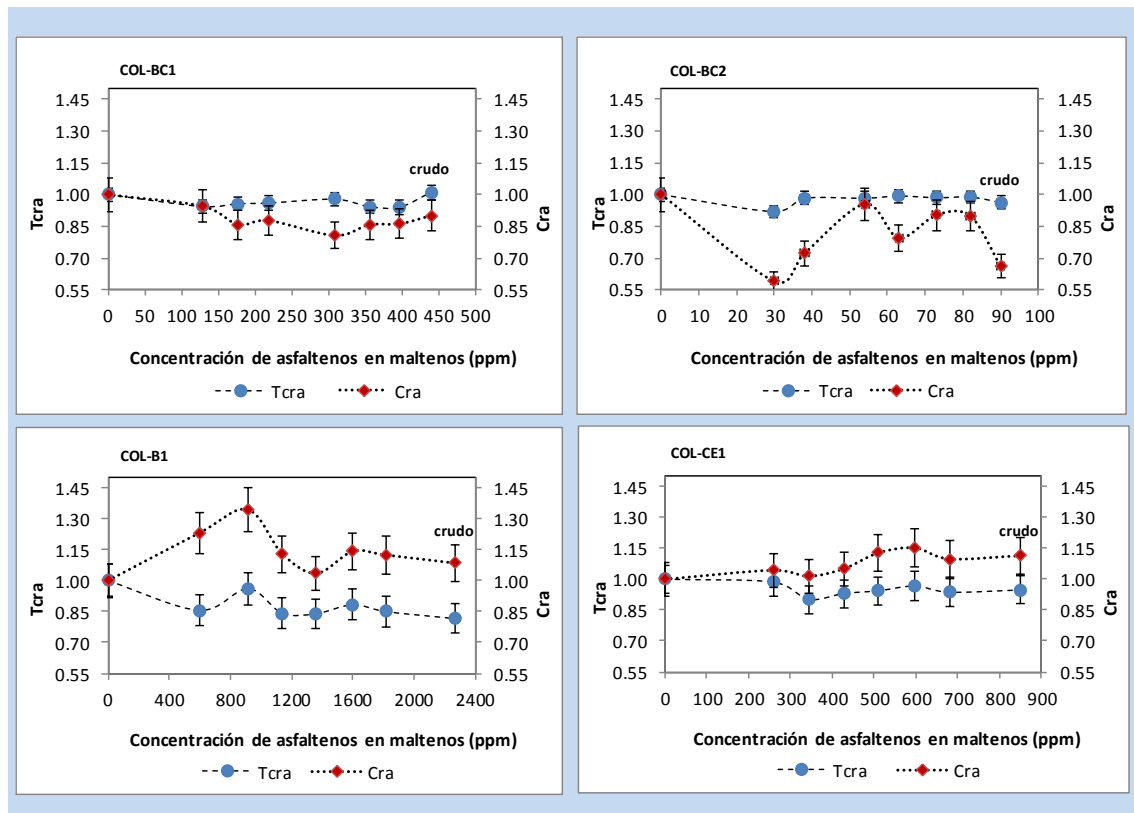
La temperatura relativa de cristalización ( $T_{cra}$ ) y la cristalización relativa ( $C_{ra}$ ), en este estudio fueron definidas como:

$$T_{cra} = \frac{T_c (\text{maltenos} + \text{asfaltenos})}{T_c \text{ maltenos}} \quad Ec. 13$$

$$C_{ra} = \frac{\Delta H \text{ de cristalización} (\text{maltenos} + \text{asfaltenos})}{\Delta H \text{ de cristalización de maltenos}} \quad Ec. 14$$

En  $T_{cra}$ , c significa que es cristalización, r relativa y a de asfaltenos. Los resultados se muestran en la Figura 60 en donde se observan tanto la temperatura de cristalización relativa como la cristalización relativa.

**Figura 60.** Temperatura de cristalización y cristalización relativa en función de la concentración de asfaltenos para los crudos.



Al comparar los cuatro crudos (Figura 60), se observa que a todas las concentraciones de asfaltenos entre maltenos (0%) y crudos (100%) la temperatura de cristalización relativa (Tra) disminuye con mayor magnitud en las muestras con más contenido de asfaltenos pertenecientes a Col-CE1 y Col-B1.

En cuanto a la cristalización relativa (Cra) se observó que en Col-BC1 y Col-BC2 a pesar de que tienen bajas concentraciones de asfaltenos en el crudo, estos son depresores, mientras Col-B1 y Col-CE1 se comportan como promotores.

Senra, M.[119] en su investigación sobre el efecto de la polidispersidad y cocrystalización en la cristalización de n-alcános, halló que cuando dos o más materiales cocrystalizan, la estructura de los cristales formados será más débil que cuando lo hacen por separado debido a la diferencia de tamaño de sus componentes. También, existe una competencia entre la adición del material cocrystalizante y el crecimiento de los cristales. Con base en estos conceptos el material cristalizante principal serán las parafinas y el secundario los asfaltenos y se puede inferir que a una concentración crítica de asfaltenos, los cristales de parafinas serán débiles y el valor de la propiedad en estudio se estabiliza o disminuye, pero también puede ocurrir el caso contrario que a concentraciones inferiores a la crítica ocurra disminución en la propiedad y después de ésta ocurra incremento. Desde este punto de vista, por ejemplo al agregar asfaltenos a los maltenos, COL-B1, se tendrían dos concentraciones críticas de 960 y 1360 ppm.

### **5.1.2 Variación de la temperatura de gel con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.**

El comportamiento de esta propiedad reológica de los maltenos con el incremento en la concentración de asfaltenos presenta dos tendencias (Figura 61): en Col-BC1 y Col-BC2 sus asfaltenos son promotores y en Col-B1 y Col-CE1 son depresores; estos resultados son congruentes y corroboran el análisis realizado comparando la variación entre maltenos y crudos (capítulo 4). La temperatura de gel de los maltenos de los cuatro crudos es similar con un valor cercano a 20 °C, mientras que en los crudos es diferente en cada caso.

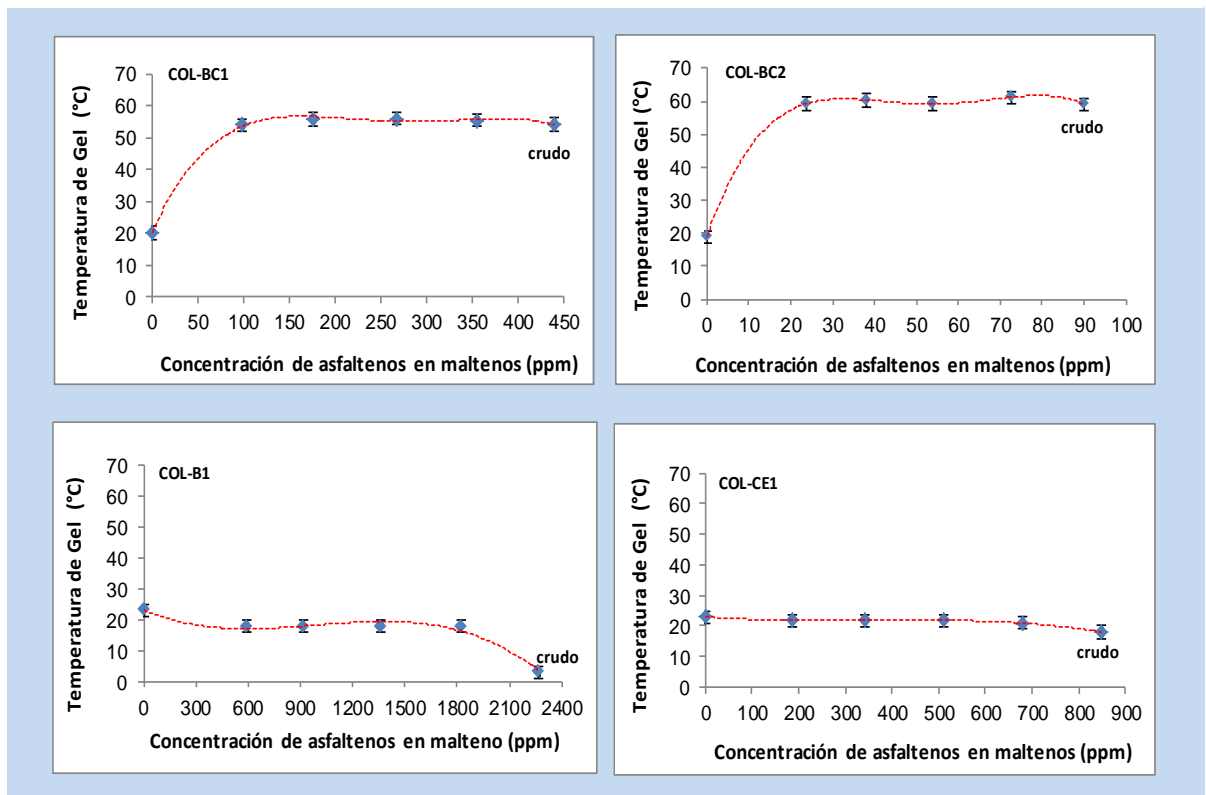
Oh y Deo [74] argumentan que durante el enfriamiento de un hidrocarburo parafínico, la temperatura de gel generalmente está entre la de cristalización y la de fluidez. En su trabajo encontraron que al agregar asfaltenos de depósitos de tubería de producción (con una relación H/C de 1,01) a parafinas disueltas en kerosene se incrementó el valor del esfuerzo de cedencia y del punto de fluidez, concluyendo que los asfaltenos intervienen en la formación inicial de las redes cristalinas, lo cual resulta en un gel débil cerca del punto de fluidez; desafortunadamente dichos investigadores no presentan información adicional sobre la estructura química de los asfaltenos utilizados en sus experimentos.

El gel tiene dos componentes: una parte sólida y una líquida. La temperatura a la cual aparece este gel, se ha identificado como el punto donde el comportamiento viscoelástico supera al comportamiento viscoso. Por debajo de esta temperatura, la fase sólida se incrementa a costa de la líquida. A diferencia de la temperatura de fluidez, la de gel se mide bajo condiciones de esfuerzo de corte (flujo), por lo tanto aparece este factor adicional a los dos que afectan el

punto de fluidez que son la cocrystalización de los asfaltenos con las parafinas y el debilitamiento de los cristales por la presencia de estos asfaltenos. El esfuerzo de corte dificulta el contacto entre cristales para formar el gel.

En el Col-BC1 y Col-BC2, a bajas concentraciones de asfaltenos (~100 y ~25 ppm, respectivamente) se alcanza la concentración crítica a partir de la cual el tamaño y estructura de los cristales es estable y no es afectado por el corte, por tanto se crean las condiciones adecuadas para la formación del gel; es decir solo es necesario una cantidad baja de asfaltenos para alcanzar la temperatura de gel.

**Figura 61.** Comportamiento de la temperatura de gel de maltenos con la concentración de asfaltenos Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1.

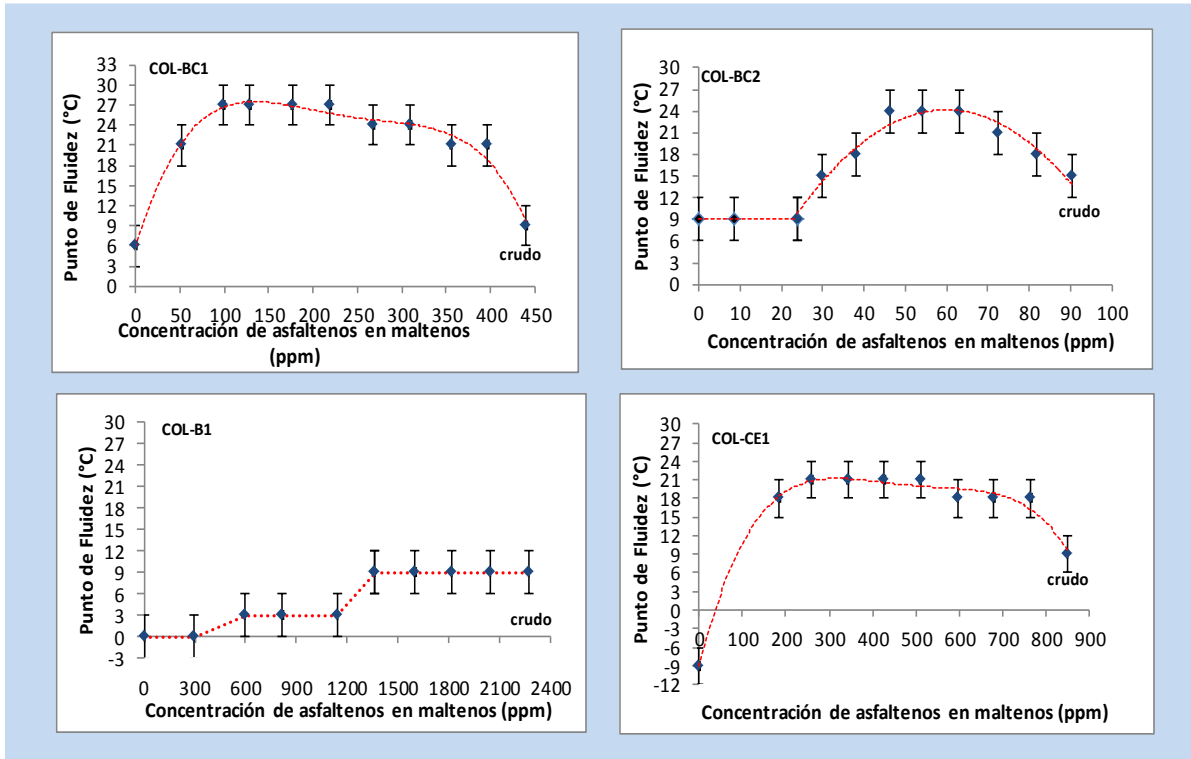


En el Col-B1 los asfaltenos retrasan la formación del gel que se está construyendo con la cocrystalización y el crecimiento de los cristales, el tipo de parafinas que tiene contenido de iso y ciclo parafinas en interacción con el tipo de asfaltenos contribuye a la formación de cristales pequeños y débiles que además con el corte dificultan su interacción. En el Col-CE1 el efecto de los asfaltenos es mínimo con la concentración y solo ocurre una disminución de 3 °C entre maltenos y crudo. Los asfaltenos Col-B1 y Col-CE1 comparados con los de Col-BC1 y Col-BC2, tienen menor longitud de las cadenas alifáticas y bajo contenido de carbonos parafínicos y mayor contenido de carbonos aromáticos, por tanto el comportamiento de la temperatura de gel tiende a disminuir.

### 5.1.3 Variación del punto de fluidez con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.

En la Figura 62 se presenta el comportamiento del punto de fluidez de los maltenos al incrementar gradualmente la concentración de asfaltenos del mismo crudo.

**Figura 62.** Comportamiento del punto de fluidez de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-B1, Col-BC1, Col-BC2, y Col-CE1.



En los cuatro crudos analizados y a concentraciones intermedias, los asfaltenos son promotores y determinantes en el valor del punto de fluidez. El efecto neto es diferente en cada crudo, siendo mayor en Col-CE1 y Col-B1 (18° y 9°C, respectivamente), comparado con Col-BC2 y Col-BC1 (6° y 3°C, respectivamente).

El punto de fluidez es la temperatura a la cual, en condiciones de no perturbación (estáticas), el fluido pierde su movilidad porque se ha llegado a la formación de una fase sólida de los componentes del mismo como consecuencia del enfriamiento. Con este concepto, basados en los hallazgos de Senra, M. [119] y partiendo de que las parafinas presentes en los maltenos son el principal componente de la cristalización y los asfaltenos (material cocrystalizante), al hacer enfriamiento a las muestras se presentan los siguientes fenómenos:

- Al agregar asfaltenos que cocrystalizan con las parafinas se incrementa el material cristalizado, especialmente debido a la presencia de las cadenas alifática de los asfaltenos (protones tipo  $\beta$ , AH2), sin embargo, los asfaltenos tienen anillos

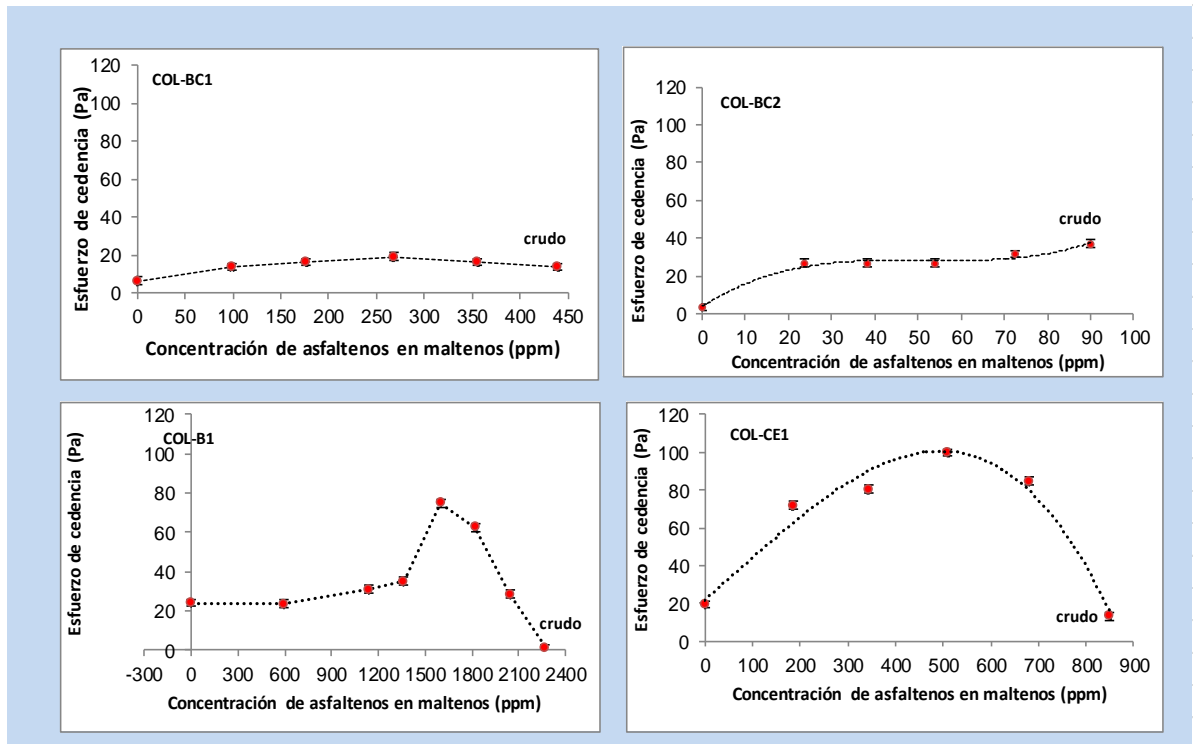
aromáticos (protones AH10 y AH11) que causan interferencia estérica y el tamaño promedio de los cristales formados disminuye y su estructura se debilita.

- En la etapa donde los asfaltenos agregados contribuyen más con la cocrystalización se incrementa el punto de fluidez, hasta una concentración crítica a partir de la cual el tamaño de los cristales no se ve afectado, entonces el punto de fluidez se estabiliza.
- Después de la etapa anterior, con un incremento de la concentración de asfaltenos, podría ocurrir que el tamaño del cristal promedio disminuya tanto y se debilite que le gane la competencia a la cocrystalización y entonces la temperatura de fluidez disminuye.

#### 5.1.4 Variación del esfuerzo de cedencia con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.

Como el esfuerzo de cedencia es función de la temperatura, en esta investigación se evaluó a 0 °C, la cual es una temperatura inferior a sus respectivos puntos de gel para garantizar la formación de redes de cristales; esta propiedad entre los maltenos y los crudos en función de la concentración de asfaltenos como se muestra en la Figura 63 presenta dos tendencias: en los Col-BC1 y Col-BC2 el efecto neto es de incremento, mientras que en los Col-B1 y Col-CE1 es de decremento.

**Figura 63.** Comportamiento del esfuerzo de cedencia de maltenos con la concentración de asfaltenos Col-BC1. Col-BC2. Col-B1 y Col-CE1 a 0 °C.



De la Figura 63 se observa que hay una concentración crítica de asfaltenos, siendo marcada en Col-CE1 en donde los maltenos presentan un esfuerzo de cedencia de 19,4 Pa y se incrementa gradualmente hasta un valor máximo de 100 Pa a una concentración crítica de asfaltenos de 510 ppm, después ocurre un decremento hasta 13,3 Pa a la concentración del crudo de 850 ppm. El decremento neto entre maltenos y crudos es de 6,1 Pa.

### **5.1.5 Variación de la viscosidad con el incremento de la concentración de los asfaltenos del crudo.**

El comportamiento de la viscosidad de los maltenos y los crudos a temperaturas inferiores a la de cristalización también presentó dos tendencias (Figura 64 Figura 64): de una parte en Col-BC1 y Col-BC2 ocurrió un incremento y al contrario en Col-B1 y Col-CE1 disminuyó. También se realizó una comparación de la viscosidad a 20 °C (Figura 65), temperatura que representa las condiciones de superficie en el Campo Colorado en días de moderada temperatura.

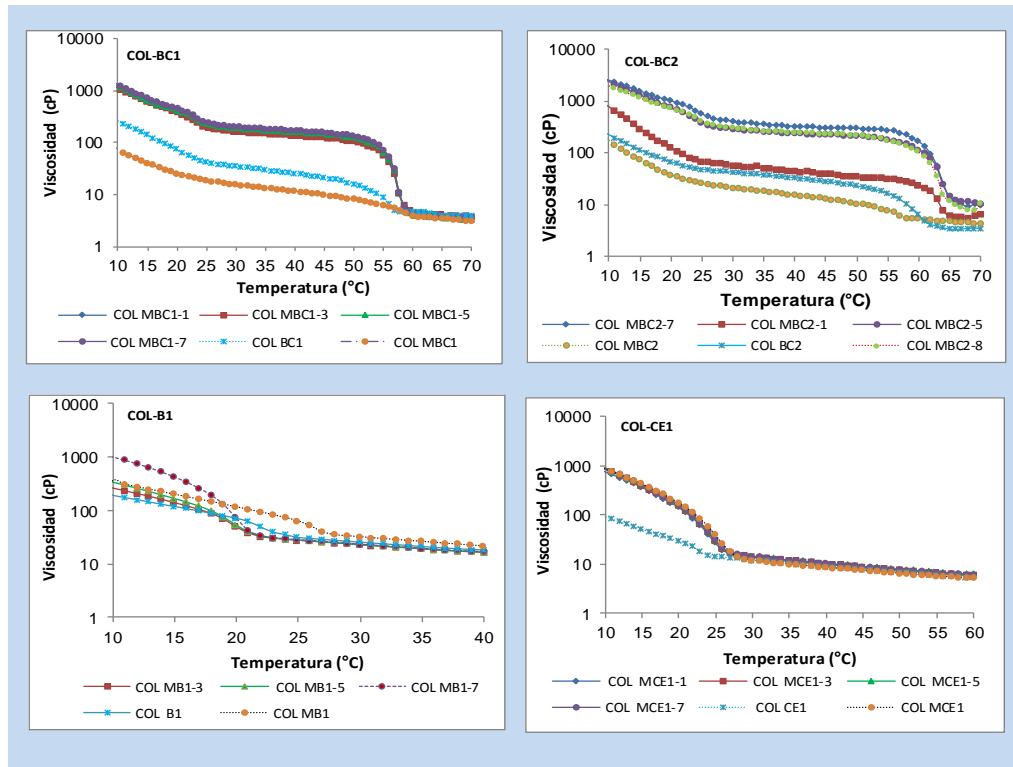
El caso donde se presenta el mayor incremento en la viscosidad fue en Col-BC2. Las mezclas de maltenos y asfaltenos incrementaron considerablemente la viscosidad con el aumento de la concentración (Col MBC2-1 < Col MBC2-5 < Col MBC2-7) y el crudo tiene mayor viscosidad que los maltenos. A 20 °C ocurre un incremento lineal desde 38 cP (maltenos) a 1020 cP a una concentración de 63 ppm (concentración crítica) y desciende al valor del crudo de 67,6 cP (Figura 65).

Como la viscosidad se está comparando a una tasa de corte ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) y a una temperatura constantes (20 °C), la variación de ésta propiedad se debe al esfuerzo de corte que depende de la cantidad y tipo de sólidos presentes en el sistema bajo esas condiciones. A 20 °C las muestras de maltenos de Col-BC1 y Col-BC2 están por debajo de la temperatura de gel donde el comportamiento es no newtoniano, por lo tanto la presencia cadenas alifáticas (material cristalizante) de sus asfaltenos contribuyen al incremento de la viscosidad hasta una concentración crítica (mayor longitud en las cadenas presentadas en la Tabla 13). A concentraciones superiores a la crítica, donde el material cristizable de los asfaltenos no tiene efecto, la presencia de anillos aromáticos crea interferencia estérica y debilidad en los cristales formados favoreciendo la disminución en la viscosidad.

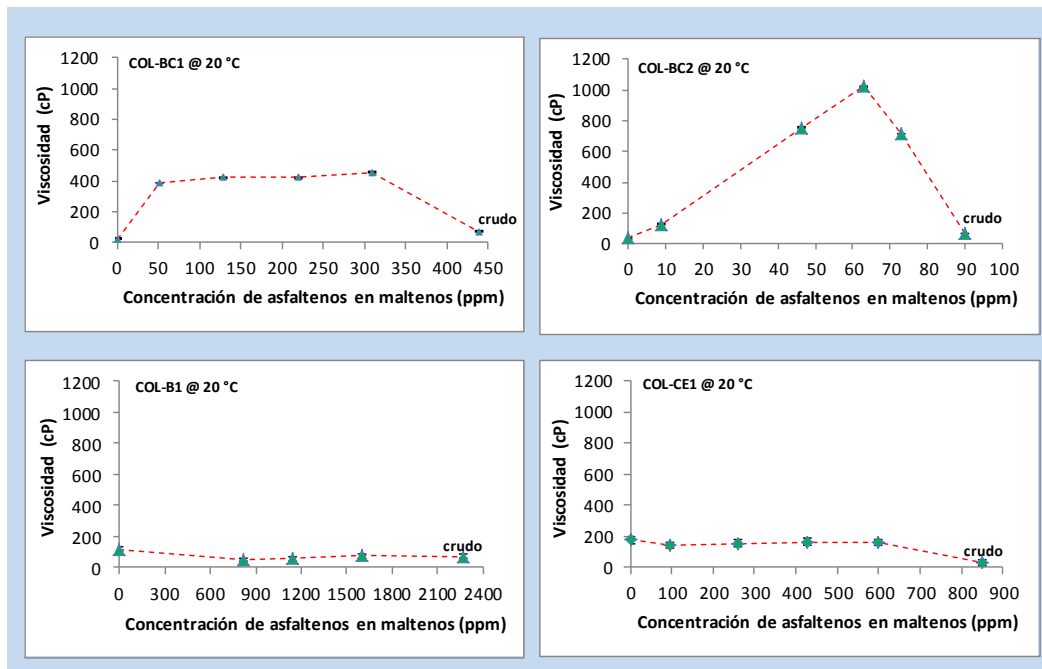
De otra parte, en las muestras Col-B1 y Col-CE1, la presencia de los anillos más condensados (protones AH10 y AH11) y mayor contenido de asfaltenos generan cambios en la viscosidad (con algunos decrementos e incrementos pequeños con la concentración) pero con un efecto neto siempre inferior al valor de la viscosidad de los maltenos.

también ocurren a temperaturas inferiores a la de cristalización pero el efecto se debe tanto a la concentración como a la estructura química de los asfaltenos.

**Figura 64.** Comportamiento de la viscosidad de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1.



**Figura 65.** Comportamiento de la viscosidad de maltenos con la concentración de asfaltenos de Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1 a 20 °C.



Los resultados de la viscosidad encontrados en la presente investigación no son concordantes con los Kriz y Andersen [72], en relación a que concluyen que existen incrementos en la viscosidad por debajo de la temperatura de gel donde se presenta un comportamiento no newtoniano y su efecto lo basan solo en la concentración y tamaño (dispersión) de las partículas de asfaltenos por unidad de volumen. En la presente investigación se encontró que los cambios en la viscosidad (aumento o disminución)

## **5.2 EFECTO DEL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ASFALTENOS DEL DEPÓSITO SOBRE LAS PROPIEDADES DE FLUJO**

En esta aparte del capítulo se analiza el comportamiento de las propiedades de flujo del crudo agregando asfaltenos de los depósitos a los respectivos crudos hasta una concentración equivalente al 30% m/m original del crudo. Como no se pudieron tomar los espectros de protones de algunos de los depósitos no fue posible hacer un análisis PLS para determinar los diferentes factores que influyen en el cambio de estas propiedades. Sin embargo, se puede inferir que las características estructurales de los asfaltenos del depósito cambian respecto de los de los crudos, lo cual se ve reflejado en un comportamiento diferente de las propiedades de flujo.

Rogel *et al.*, [122] extrajeron asfaltenos de un crudo de 33 °API y de su correspondiente depósito perteneciente a un campo donde se realizaba recuperación del petróleo con CO<sub>2</sub> y fueron sometidos a pruebas de solubilidad utilizando solventes puros y en diferentes proporciones de heptano, diclorometano y metanol; de sus hallazgos reportaron que los asfaltenos de los depósitos son más aromáticos y menos soluble que los del crudo. Los resultados del presente estudio concuerdan con los de Rogel porque los factores de aromaticidad (fa) encontrados en el crudo y depósito son 0,53 y 0,54 para los asfaltenos del Col-BC1 y de 0,46 y 0,57 para el Col-BC2, respectivamente. En los Col-B1 y Col-CE1 no se pudieron caracterizar los asfaltenos del depósito por RMN, debido a que en los espectros presentaron bandas más anchas que las normales de hidrocarburos por la presencia de compuestos de hierro (III), que son paramagnéticos.

### **5.2.1 Variación de la temperatura de cristalización y cristalización relativa con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito**

La temperatura relativa de cristalización (Tcrd) y la cristalización relativa (Crd) fueron definidas como:

$$T_{crd} = \frac{T_c (\text{crudo} + \text{asfaltenos del depósito})}{T_c \text{ crudo}} \quad Ec. 15$$

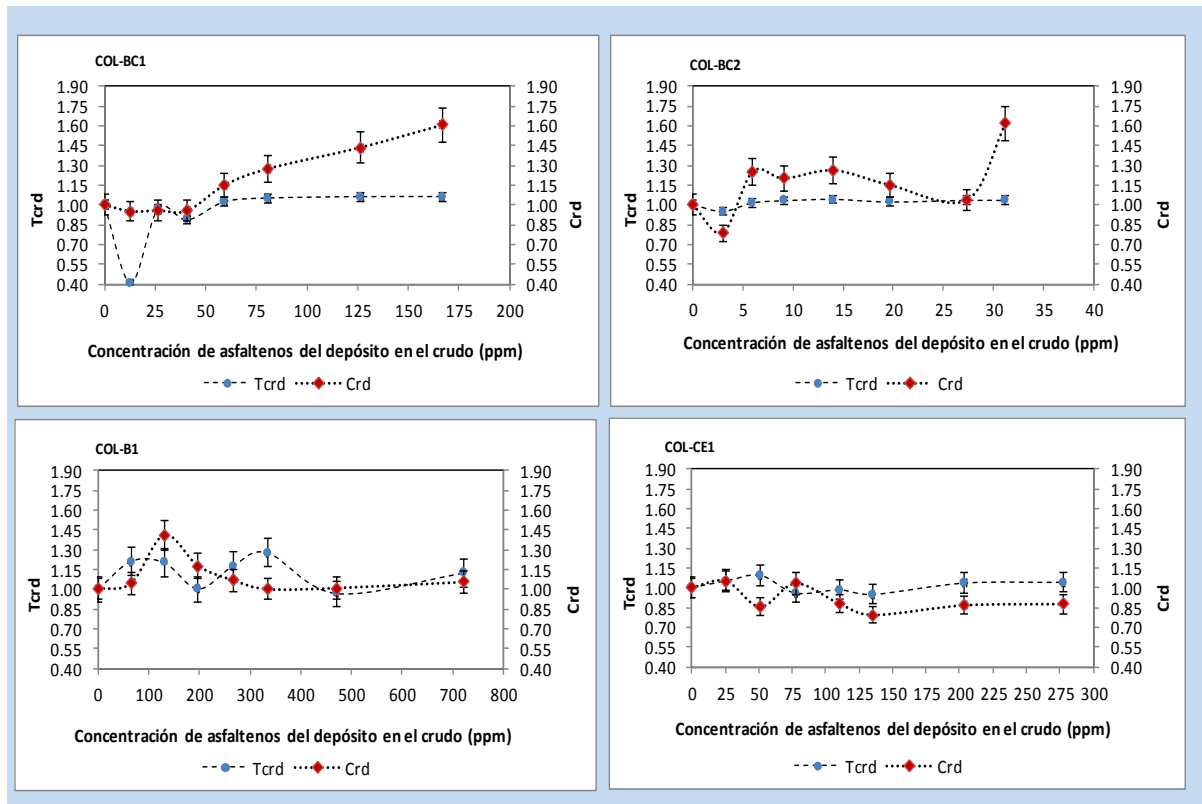
$$C_{rd} = \frac{\Delta H \text{ de cristalización} (\text{crudo} + \text{asfaltenos del depósito})}{\Delta H \text{ de cristalización del crudo}} \quad Ec. 16$$

En Tcrd, el c significa que es cristalización, r relativa y d de depósito.

El cambio en la entalpía se evaluó como el área bajo la curva del termograma desde la temperatura de cristalización hasta -20 °C.

Se describe que la Tcrd y Crd con un valor de 1,0 los asfaltenos no tienen efecto, menor que 1,0 los asfaltenos causan una disminución, es decir son depresores y con valores mayores a 1,0 los asfaltenos contribuyen a incrementar o son promotores de la temperatura de cristalización y/o de la cristalización. Los resultados se presentan en la Figura 66.

**Figura 66.** Comportamiento de la temperatura de cristalización al adicionar asfaltenos del depósito al crudo.

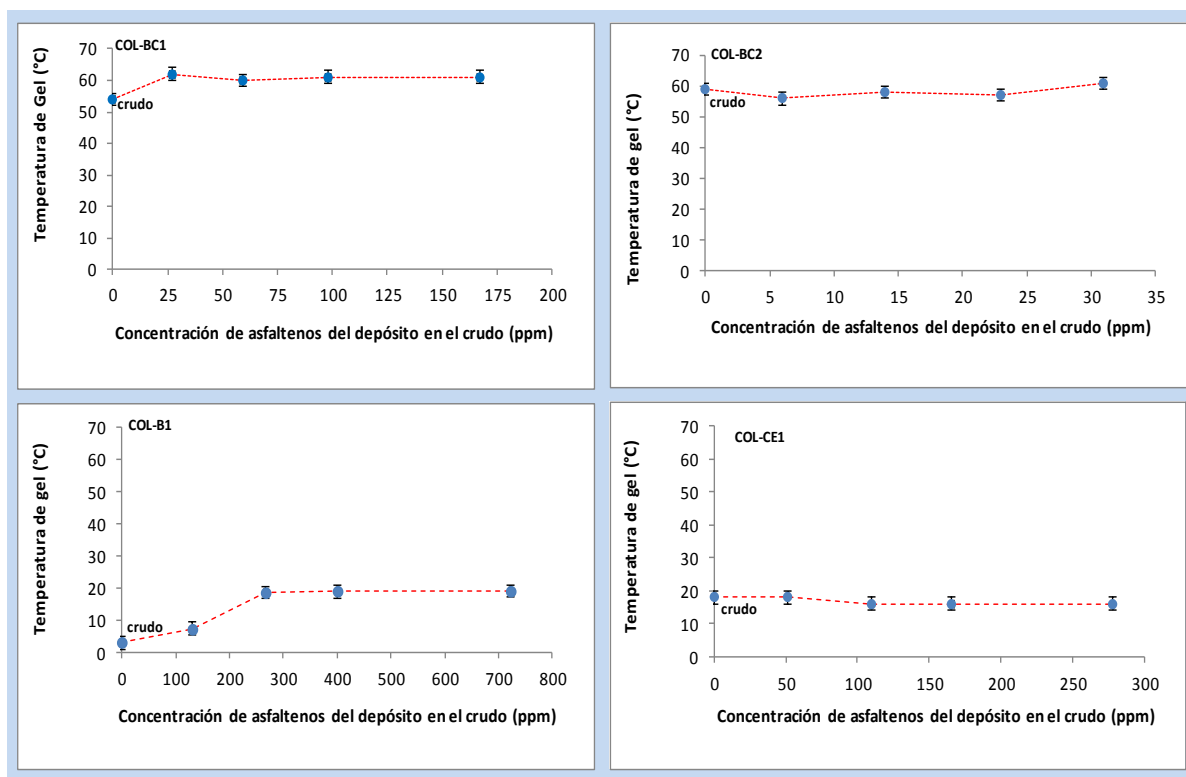


Comparando los cuatro crudos (Figura 66), al adicionar asfaltenos de sus respectivos depósitos se puede observar que a bajas concentraciones ocurren fluctuaciones en la temperatura de cristalización, pero a concentraciones mayores (alrededor del 30% respecto a las del crudo) se incrementó ligeramente la Tcrd a valores que oscilaron entre 1,03 y 1,12, que corresponde a valores inferiores a 4 °C del cambio entre Tc de crudo con asfaltenos del depósito respecto a Tc del crudo, es decir, en general todos los asfaltenos de los depósitos son leves promotores del punto de cristalización. En cuanto a Crd el mayor incremento se presentó en Col-BC2 de 1,62 y Col-BC1 de 1,61, es decir más del 60% por encima del crudo; para Col-B1 hasta 1,05 y con carácter depresor de la cristalización de los asfaltenos del depósito el Col-CE1 con 0,87.

## 5.2.2 Variación de la temperatura de gel con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito

En la Figura 67 se muestra el comportamiento de la temperatura de gel de cada uno de los crudos. En el Col- BC1 y Col-BC2 el incremento entre el crudo y el crudo con 30% m/m de asfaltenos del depósito fue de 7 °C y 5 °C, respectivamente.

**Figura 67.** Comportamiento de la temperatura de gel al adicionar asfaltenos del depósito al crudo



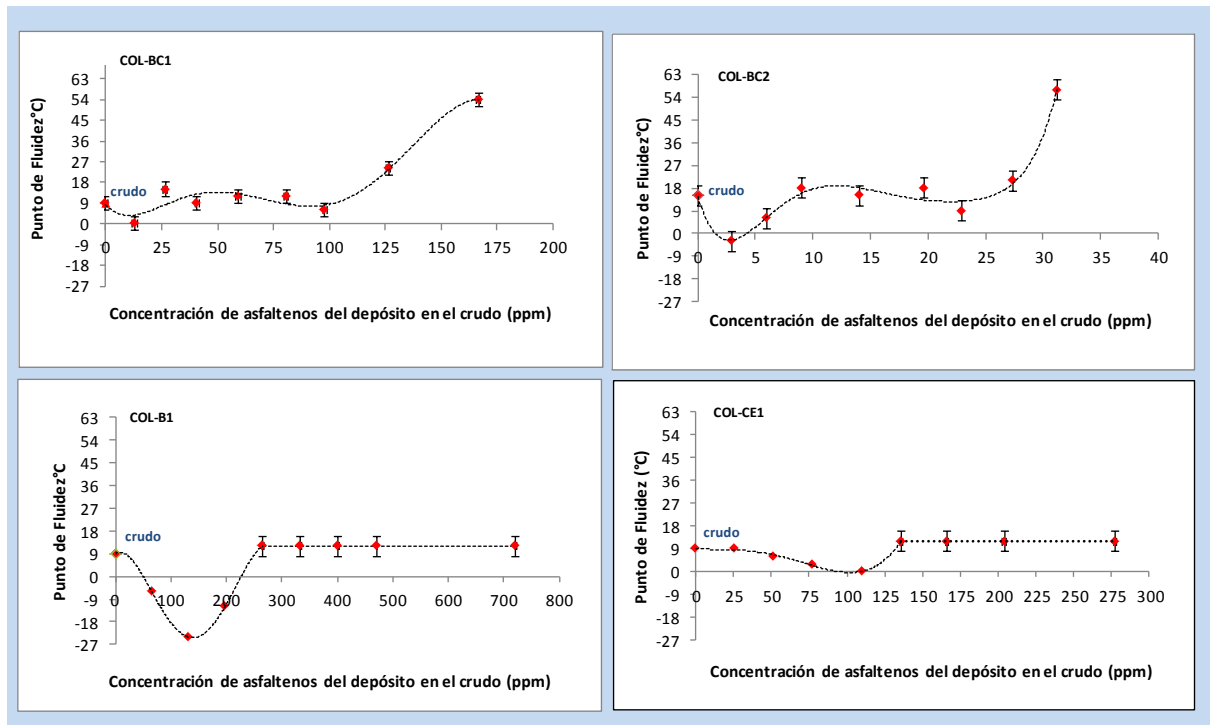
En el crudo Col-B1 el incremento en la temperatura de gel fue de 19 °C y se alcanzó a una concentración crítica de 266 ppm de asfaltenos y a concentraciones mayores se mantuvo. En el Col-CE1 el decremento neto fue de 2 °C.

El comportamiento es similar a cuando se adicionaron asfaltenos del crudo a los maltenos, a bajas concentraciones de asfaltenos se incrementó la temperatura de gel y se mantuvo en promedio constante a otras concentraciones. Esto podría ser causado porque los cristales de parafina que se están formando en presencia de anillos aromáticos condensados con sus cadenas alifáticas se mantienen estables a pesar del esfuerzo de corte, lo que hace que no se altere significativamente la temperatura a la cual el sólido empieza a predominar sobre el líquido. En el Col-CE1 el efecto depresor de los asfaltenos es mínimo y probablemente se debe a que el corte debilita ligeramente la estructura cristalina que se está formando retrasando el inicio de la formación del gel. Lo anterior refleja que la estructura química de los asfaltenos del depósito también tienen un rol importante en el comportamiento de las propiedades.

### 5.2.3 Variación del punto de fluidez con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito

El balance al agregar cerca del 30% de la concentración de los asfaltenos del depósito al crudo es que se presenta un fuerte incremento en el punto de fluidez entre 42° y 45 °C en los crudos Col-BC1 y Col-BC2 y un leve incremento de 3 °C en los Col-B1 y Col-CE1 (Figura 68).

Figura 68. Comportamiento de la temperatura de fluidez al adicionar asfaltenos del depósito al crudo

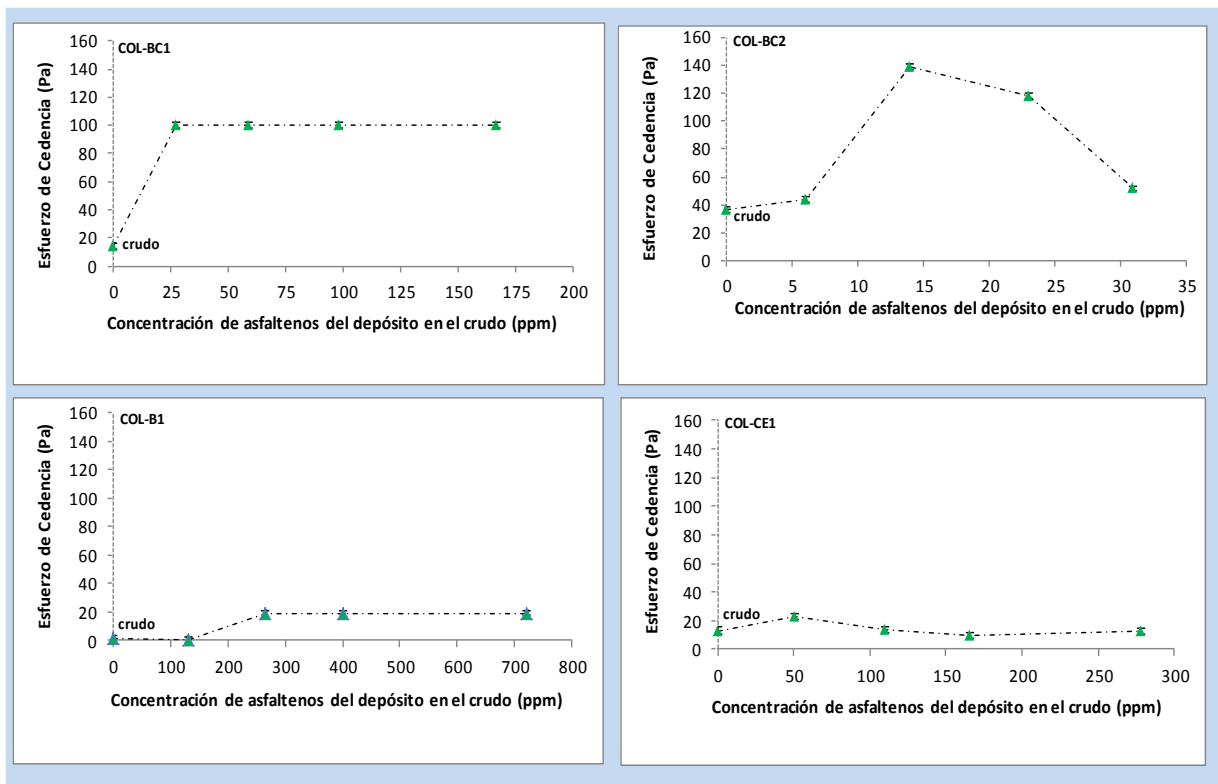


En los crudos Col-B1 y Col-CE1 la tendencia al agregar concentraciones de asfaltenos del depósito hasta de un 30% m/m de las originalmente presentes en el crudo de superficie, fue alcanzar un punto de fluidez estable y solo 3 °C superior al del crudo. Basados en el término de “concentración crítica de asfaltenos en las redes de cristales de cera” descrito por Kriz y Andersen [72], el comportamiento del punto de fluidez del crudo al agregar asfaltenos de los depósitos se puede explicar porque a bajas concentraciones los asfaltenos están distribuidos dentro del crudo obstaculizando el contacto entre los cristales de parafina es decir actúan como depresores del punto de fluidez hasta alcanzar una concentración crítica, a partir de la cual los asfaltenos contribuyen a acelerar el crecimiento de los cristales hasta cierta concentración donde esta propiedad se estabiliza, es decir ya no tiene dependencia de la concentración.

### 5.2.4 Variación del esfuerzo de cedencia con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito

En todos los casos se incrementaron los valores de esfuerzo de cedencia hasta la concentración crítica (Figura 69), a partir de la cual la estructura del gel se mantiene o se ve afectada por el esfuerzo de corte, con lo cual se infiere la diferencia que tienen entre sí en la estructura química estos asfaltenos.

Figura 69. Comportamiento del esfuerzo de cedencia al adicionar asfaltenos del depósito al crudo

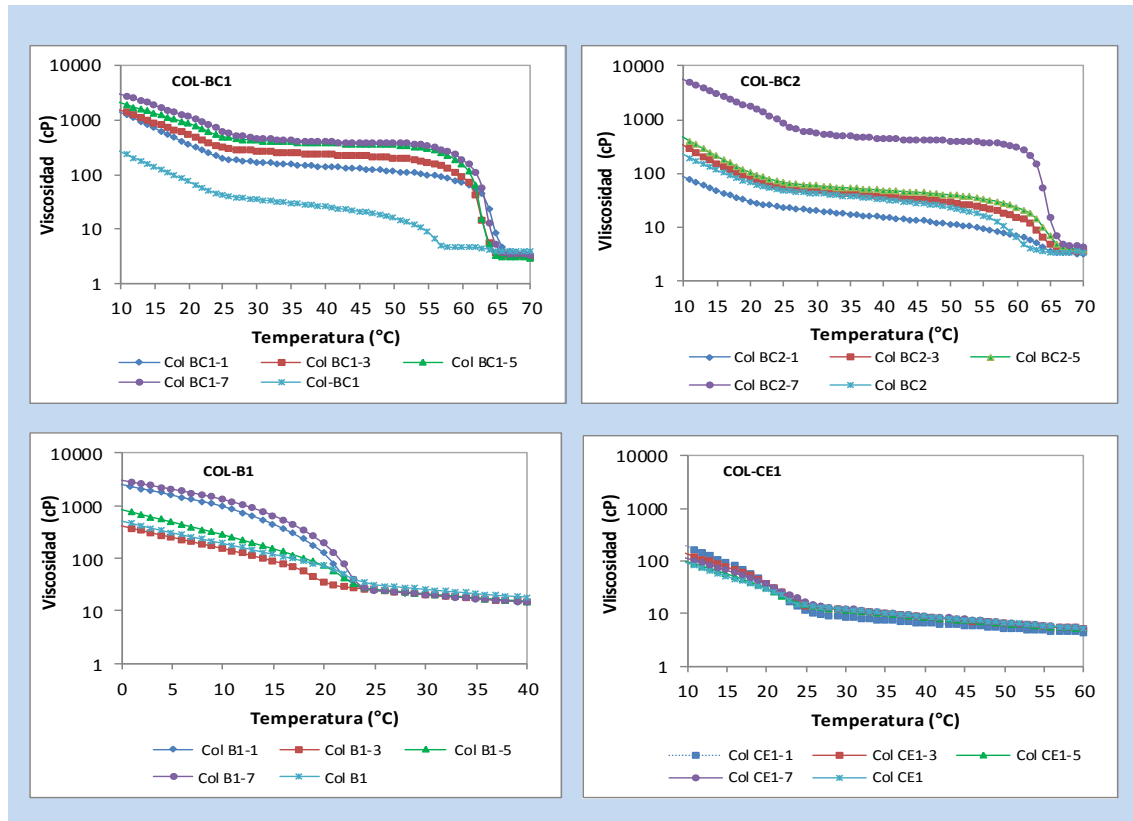


### 5.2.5 Variación de la viscosidad con el incremento de la concentración de los asfaltenos del depósito

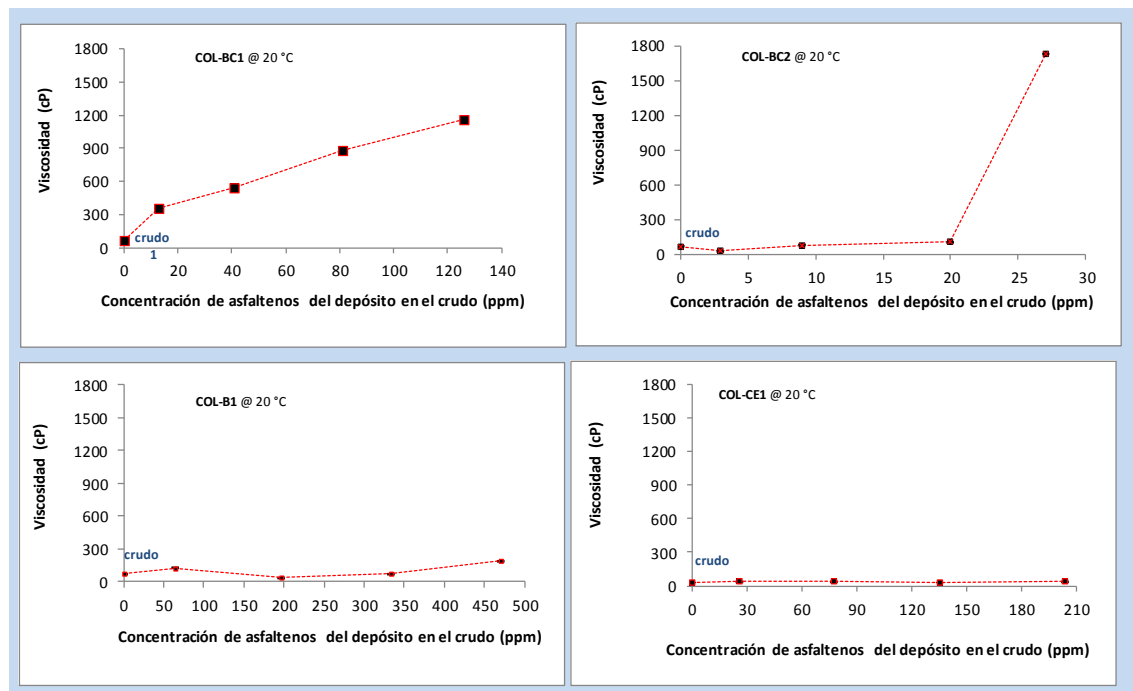
En la Figura 70 se presenta el comportamiento de la viscosidad con diferentes concentraciones de asfaltenos del depósito. Para facilitar el análisis comparativo, se tomaron las viscosidades a 20 °C (Figura 71) en función de la concentración de asfaltenos.

Para los cuatro crudos (incluyendo las muestras con la adición de asfaltenos del depósito), a temperaturas superiores a la temperatura de cristalización, la viscosidad fue baja e inferior a 35 cP (Figura 70). A temperaturas inferiores hay incremento en la viscosidad de magnitud diferente en cada caso.

**Figura 70.** Comportamiento de la Viscosidad al adicionar asfaltenos del depósito al crudo



**Figura 71.** Comparación de la viscosidad a 20 °C al adicionar asfaltenos del depósito al crudo



Se encontró para el Col-BC1 un incremento con tendencia lineal que inició en el crudo a 75 cP y alcanzó 1160 cP (Figura 71a.), a una concentración de 126 ppm de asfaltenos del depósito adicionales a los del crudo. En el Col-BC2 se presentó un incremento entre el crudo y la muestra de crudo más 20 ppm de asfaltenos desde 68 Cp hasta 105 cP a y luego este fue vertiginoso alcanzando un valor de 1730 cP a 27 ppm (Figura 71b.). En el Col-B1 el incremento entre el crudo y con una concentración de asfaltenos del depósito de 471 ppm fue de 46,4 a 191 cP (Figura 71c.), mientras que en el Col-CE1 la variación entre el crudo y con 204 ppm de asfaltenos fue mínima entre 29,9 y 36,8 cP (Figura 71d).

### **5.3 COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS DEL CRUDO Y DEL DEPÓSITO EN LAS PROPIEDADES DE FLUJO.**

En la Figura 72 se presenta la comparación del efecto de asfaltenos del crudo y del depósito analizadas en las secciones 5.1 y 5.2 de este capítulo, sobre las propiedades de temperatura de cristalización, grado de cristalización, temperatura de gel, punto de fluidez, esfuerzo de cedencia y viscosidad.

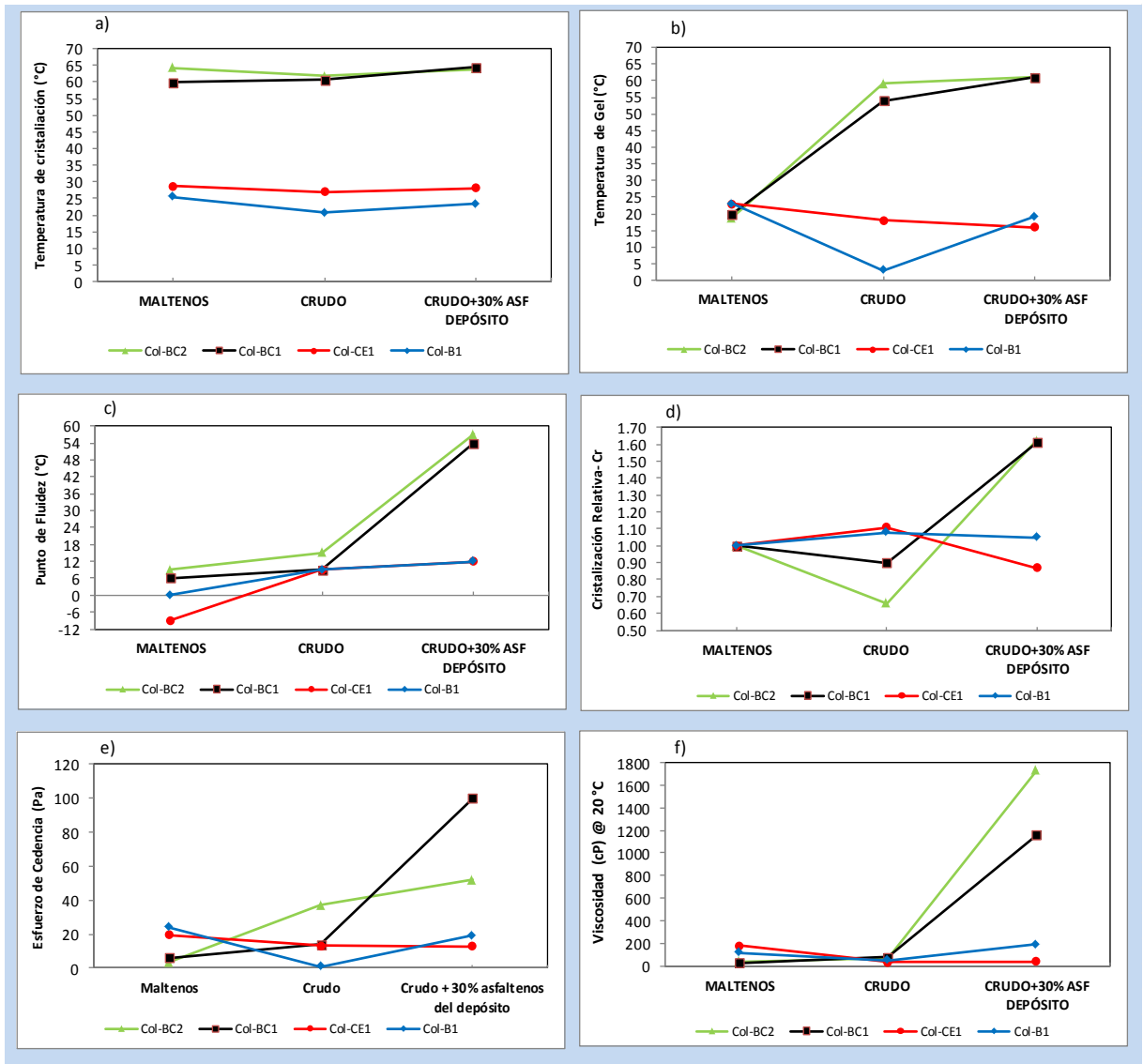
En general se observa que los cambios en la temperatura de cristalización (Figura 72a) por el efecto de los asfaltenos son leves, los asfaltenos del crudo con un carácter depresor de esta propiedad (- 5 °C) y los del depósito con un carácter promotor (+4 °C).

La temperatura de gel de los maltenos de los cuatro crudos es similar con un valor promedio de 20 °C (Figura 72.b), pero al agregar los asfaltenos ocurren considerables cambios en esta propiedad, ocasionados más por los asfaltenos del crudo que por los del depósito. Los asfaltenos del crudo incrementan esta propiedad en Col-BC1 y Col-BC2 (+40 °C) y la disminuyen en Col-CE1y Col-B1 (- 20 °C). Al agregar asfaltenos del depósito al crudo el incremento es leve para Col-BC2 y Col-BC1 (+ 7°C), mayor para Col-B1 (+16 °C) y con la particularidad que en el Col-CE1 continuó disminuyendo 2 °C adicionales a los 5 °C alcanzados entre maltenos y crudo.

En el punto de fluidez tanto los asfaltenos del crudo como los de sus respectivos depósitos son promotores (Figura 72c) causando el mayor cambio entre maltenos y crudo el Col-CE1 (+18 °C) y entre maltenos y crudo con 30% m/m de asfaltenos del depósito en el Col-BC1 (+45 °C). El menor cambio en ambos escenarios lo presenta el Col-B1. Además es importante resaltar que el punto de fluidez de los crudos es similar.

En la cristalización relativa (Figura 72.d) los asfaltenos del crudo Col-BC1 y Col-BC2 son depresores de la cristalización, mientras los de Col-B1 y Col-CE1 son promotores. El comportamiento al agregar asfaltenos del depósito al crudo es inverso. El mayor cambio se da en el Col-BC2 (+ 1,62) y el menor en Col-CE1 (- 0.91).

**Figura 72.** Comparación del comportamiento de las propiedades por el efecto de los asfaltenos del crudo y del depósito para crudos del Campo Colorado.



El esfuerzo de cedencia entre maltenos y crudo como se observa en la Figura 72.e tiene un incremento para Col-BC1 y Col-BC2 (+ 34 Pa) , mientras un decremento para Col-CE1 y Col-B1 (- 23 Pa). Al agregar asfaltenos del depósito a los crudos continúa el incremento en Col-B1, Col-BC2 y con el más alto impacto en Col-BC1(+86 Pa); en el Col-CE1 no hubo cambio.

En la viscosidad a 20 °C como se observa (Figura 72e) ocurre un incremento para Col-BC2 y Col-BC1 (+49 cP) con decremento en Col-B1 y Col-CE1 (-148 cP) . La viscosidad del crudo a esta temperatura es similar para Col-BC1, Col-BC2 y Col-CE1 (promedio de 71 cP), mientras del Col-B1 es de 30 cP. Al agregar asfaltenos del depósito al crudo ocurrió un fuerte

incremento de 1662 cP para Col-BC1, 1085 cP para Col-BC2 y 161 cP en Col-B1; para el Col-CE1 hubo una disminución de 35 cP.

#### 5.4 EFECTO DE LAS FRACCIONES DE ASFALTENOS DEL DEPÓSITO EN EL CRUDO.

Desde el fondo de los pozos productores de petróleo hasta superficie los fluidos sufren cambios en presión y temperatura lo cual ocasiona que se presente precipitación y en ocasiones depositación de componentes orgánicos del crudo como parafina y asfaltenos. Para evaluar este efecto en la precipitación de parafinas, fueron seleccionados y fraccionados los asfaltenos de los depósitos Col-B1 y Col-CE1, los cuales corresponden a los crudos que presentaron el mayor incremento en la cristalización según el análisis PLS realizado en el capítulo 4.

Las concentraciones de las muestras de maltenos del crudo con las fracciones de los asfaltenos de los depósitos del Col-B1 y Col-CE1 se presentan en las Tablas 30 y 31, respectivamente. Como se presentó en la Tabla.3 durante la obtención de las fracciones hubo pérdida de muestra siendo mayor en la fracción TOL1 del Col-B1. Por esta razón, al no contar con suficiente muestra de la fracción mencionada no se pudo evaluar el efecto sobre el punto de fluidez y de cristalización.

**Tabla. 30** Concentración de maltenos del crudo con fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1.

Maltenos + asfaltenos	Fracciones de los asfaltenos del depósito Col-B1 (ppm)			
	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2
Muestra 1	0	0	0	0
muestra 2	0	298	0	0
Muestra 3	0	703	0	0
Muestra 4	0	1107	0	0
Muestra 5	0	1509	0	0
Muestra 6	0	1902	0	0
Muestra 7	0	2270	0	0
Muestra 8	0	0	298	0
Muestra 9	0	0	700	0
Muestra 10	0	0	1103	0
Muestra 11	0	0	1502	0
Muestra 12	0	0	1878	0
Muestra 13	0	0	2270	0
Muestra 14	0	0	0	294
Muestra 15	0	0	0	693
Muestra 16	0	0	0	1087
Muestra 17	0	0	0	1494
Muestra 18	0	0	0	1873
Muestra 19	0	0	0	2270

Tabla. 31 Concentración de maltenos del crudo con fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1

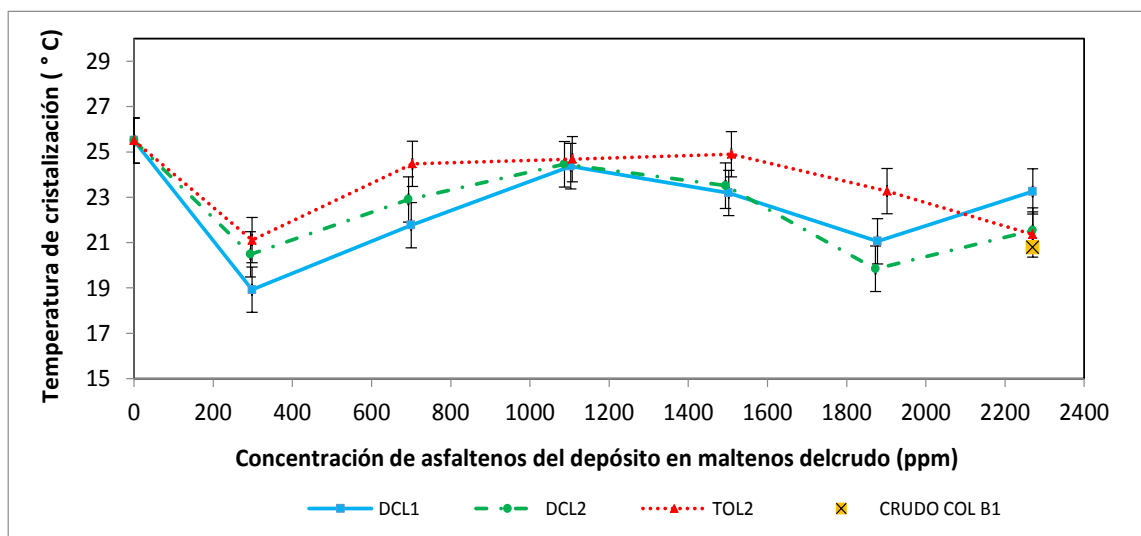
Maltenos + asfaltenos	Fracciones de los asfaltenos del depósito Col-B1 (ppm)			
	TOL1	TOL2	DCL1	DCL2
Muestra 1	0	0	0	0
muestra 2	85	0	0	0
Muestra 3	170	0	0	0
Muestra 4	260	0	0	0
Muestra 5	340	0	0	0
Muestra 6	430	0	0	0
Muestra 7	510	0	0	0
Muestra 8	600	0	0	0
Muestra 9	690	0	0	0
Muestra 10	770	0	0	0
Muestra 11	850	0	0	0
Muestra 12	0	85	0	0
Muestra 13	0	170	0	0
Muestra 14	0	260	0	0
Muestra 15	0	350	0	0
Muestra 16	0	430	0	0
Muestra 17	0	520	0	0
Muestra 18	0	600	0	0
muestra 19	0	690	0	0
Muestra 20	0	770	0	0
Muestra 21	0	850	0	0
Muestra 22	0	0	85	0
Muestra 23	0	0	175	0
Muestra 24	0	0	261	0
Muestra 25	0	0	340	0
Muestra 26	0	0	430	0
Muestra 27	0	0	510	0
Muestra 28	0	0	600	0
Muestra 29	0	0	690	0
Muestra 30	0	0	770	0
Muestra 31	0	0	850	0
Muestra 32	0	0	0	85
Muestra 33	0	0	0	170
Muestra 34	0	0	0	250
Muestra 35	0	0	0	340
Muestra 36	0	0	0	430
Muestra 37	0	0	0	510
Muestra 38	0	0	0	600
Muestra 39	0	0	0	680
Muestra 40	0	0	0	770
Muestra 41	0	0	0	850

Tojima *et al* [123] utilizaron un sistema binario de solventes tolueno-n heptano para fraccionar los asfaltenos en dos fracciones una pesada y una liviana, siendo la pesada la menos soluble con los más altos aromáticos policondensados. De otra parte Kaminski *et al* [124] propusieron un procedimiento en el cual los asfaltenos primero fueron disueltos en diclorometano, luego agregaron pentano para precipitar los primeros asfaltenos y filtrar para recolectar la supernata, luego con menor relación de volumen de diclorometano/pentano repetir el mismo proceso; ellos encontraron que la fracción con la mayor relación fue la más polar y la de menor relación la menos polar, además que las muestras de asfaltenos no fraccionados parecen comportarse como la suma de sus fracciones. Teniendo en cuenta que en la presente investigación el procedimiento de fraccionamiento fue similar, podríamos relacionar la fracción TOL1 como la más aromática y la TOL2 como la menos aromática, e igualmente la DCL1 y DCL2 como la más y menos polar, respectivamente.

#### 5.4.1 Temperatura de cristalización y punto de fluidez con las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1.

Los resultados de la temperatura de cristalización se presenta en las Figur 73. Desde la temperatura de cristalización de 25,5 °C de los maltenos (0% m/m de asfaltenos) hasta 298 ppm ocurrió una disminución en el punto de cristalización en las tres fracciones siendo menor para DCL1 de 18,9 °C, luego un incrementó hasta una concentración de 1100 ppm donde coincidieron en un valor de 24,7 °C, a partir de la cual disminuyó hasta la concentración final de manera monótona para la fracción TOL2. A 2270 ppm las fracciones TOL2 y DCL2 alcanzaron valores cercanos a la temperatura de cristalización del crudo (20,8 °C) es decir el mismo efecto de los asfaltenos del crudo, mientras DCL1 se alejó y culminó en un valor mayor de 23,2 °C, es decir presenta un carácter de menor depresión con respecto a los maltenos que las demás fracciones.

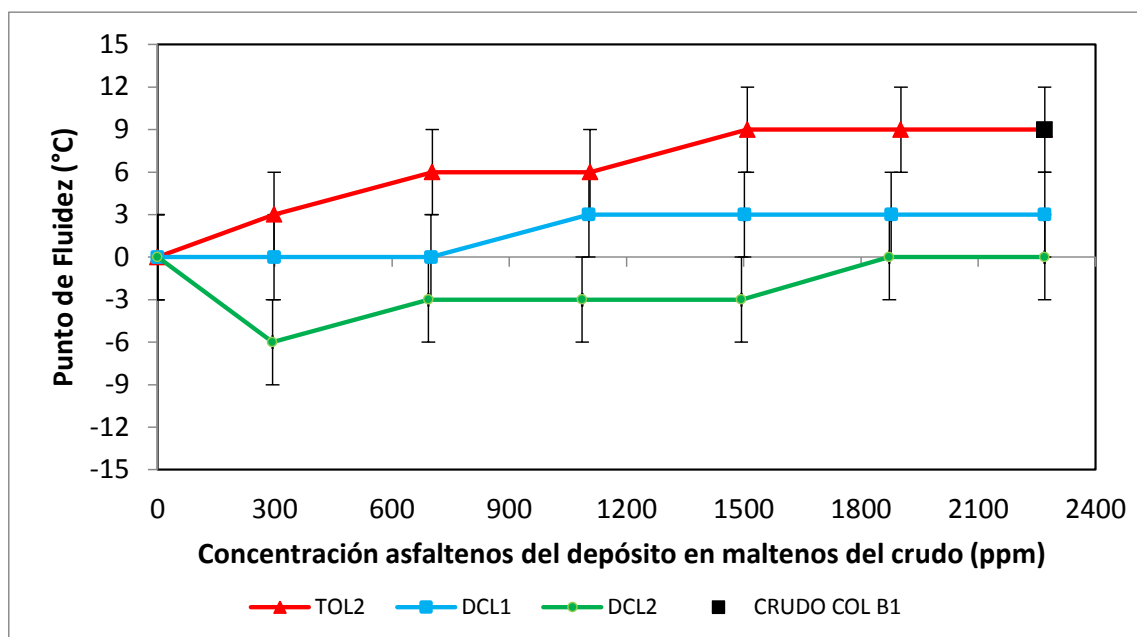
**Figura 73.** Comportamiento de la temperatura de cristalización de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones del depósito Col-B1.



En general y a todas las concentraciones, las fracciones tienen tendencia depresora respecto de los maltenos, siendo menor en la fracción menos aromática (TOL2). A bajas concentraciones la fracción que causa la mayor depresión es la más polar (DCL1) probablemente porque es menos afín a las parafinas dificultando su incorporación creando un mayor desorden y retrasando el inicio de la cristalización; a concentraciones intermedias los efectos se equilibran y las fracciones afectan similarmente el punto de cristalización. A concentraciones cercanas a la del crudo es más efectivo el carácter depresor de la fracción DCL2 porque su estructura es más afín a las parafinas lo cual le permite causar mayor interferencia (Venkatesan *et al.* [42]) y de esta manera deprimir el umbral de cristalización. A la misma concentración de los asfaltenos del crudo (2270 ppm), se aproxima el valor de temperatura de cristalización a la del crudo ocasionado por las fracciones TOL2 y DCL2, mientras que tiende a un valor ligeramente superior la DCL1.

La variación en el punto de fluidez para cada una de las concentraciones de las fracciones de asfaltenos del depósito agregadas a los maltenos del crudo Col-B1 se muestra en la Figura 74. Los maltenos tienen un punto de fluidez de 0 °C y para la fracción TOL2 ocurrió un cambio gradual con la concentración hasta alcanzar 9 °C, a 1509 ppm, y se estabilizó hasta la concentración final de 2270 ppm que coincide con la original del crudo. La fracción DCL1 se mantuvo en 0 °C hasta 700 ppm y luego se incrementó hasta 3 °C a partir de la cual fue constante hasta la máxima concentración. De otra parte, la fracción DCL2 a 294 ppm presentó una disminución hasta -6 °C, entre 693 y 1500 ppm se mantuvo en -3 °C y a 1873 ppm regresó a 0 °C y conservó este valor hasta la concentración final. Por tanto el mayor aporte al punto de fluidez lo presentó la fracción TOL2, mientras DCL2 presentó una tendencia inhibitoria.

**Figura 74.** Comportamiento del punto de fluidez de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-B1.

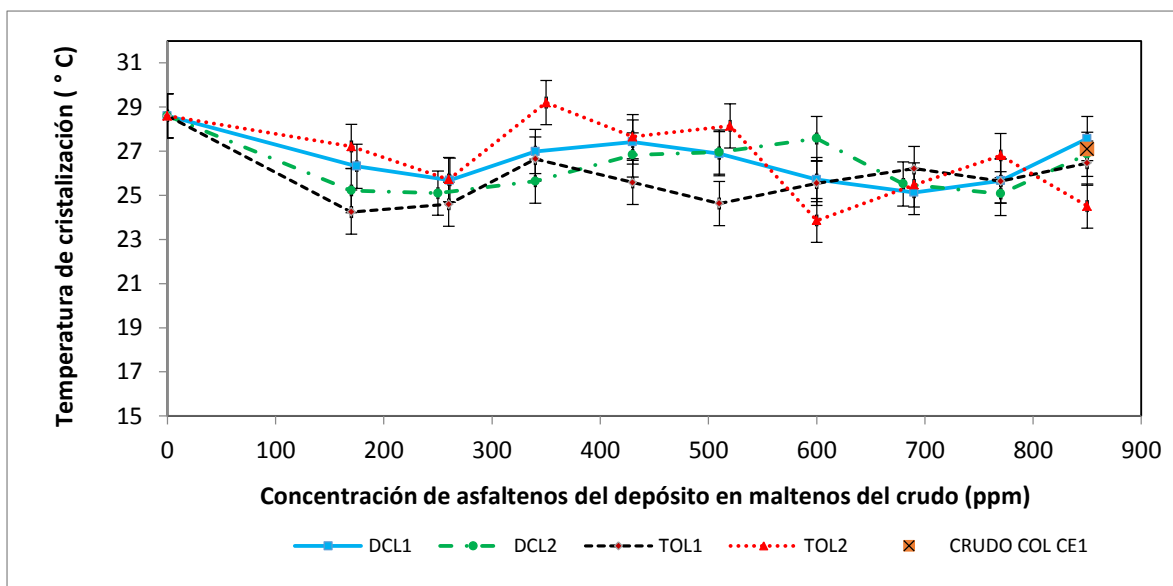


Al realizar un análisis del efecto de las fracciones de los asfaltenos sobre el punto de fluidez, se puede observar que a todas las concentraciones, la fracción TOL2 que probablemente es la más insoluble (de las tres en prueba) favorece el crecimiento de los cristales durante el enfriamiento causando el más alto punto de fluidez, con un efecto promotor menor la fracción DCL1 y al contrario DCL2 contribuyen a mantener la fluidez.

#### 5.4.2 Temperatura de cristalización y punto de fluidez con las fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1.

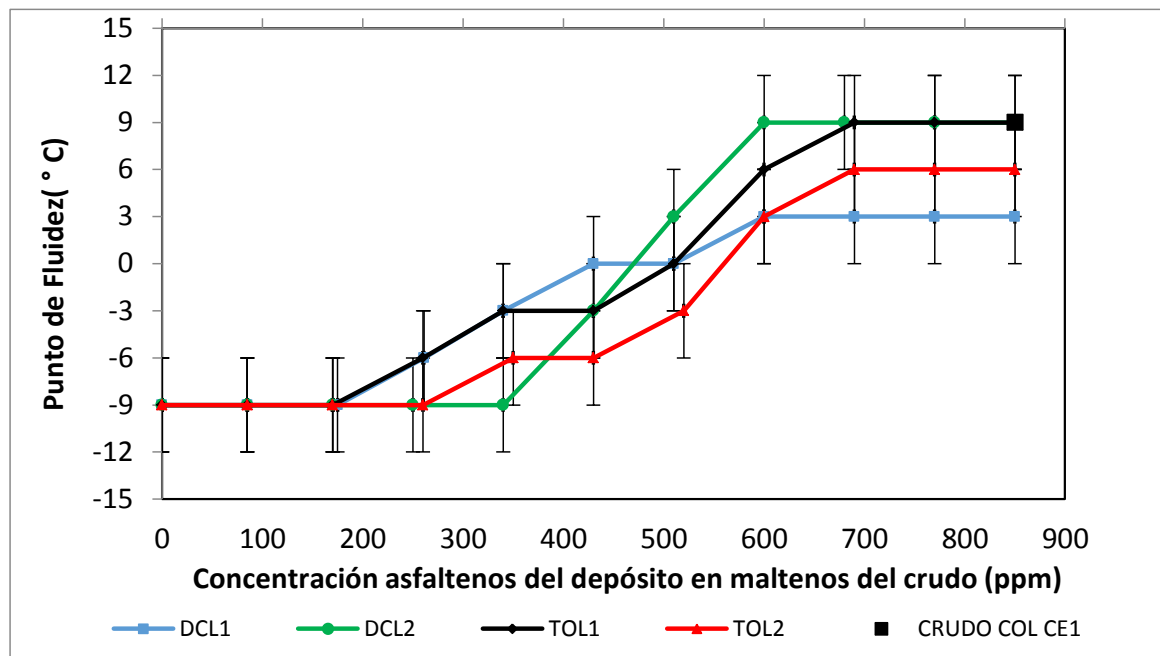
En la Figura 75 (Col-CE1) se observa una temperatura de cristalización para los maltenos de 28,6 °C. Ocurrió una depresión para todas las fracciones a 260 ppm, siendo mayor para TOL1 alcanzando un valor de 24,6 °C, esto se puede explicar porque existen espacios entre los componentes de los maltenos para que puedan entrar las fracciones de asfaltenos manteniendo separadas especialmente a las parafinas que inician la cristalización por el enfriamiento; hasta 690 ppm se presentaron oscilaciones de todas las fracciones siendo mayor en la TOL2, este comportamiento se debe a que hay presencia de sólidos que se tratan de acomodar en el sistema y de acelerar el inicio de la precipitación. A partir de esta concentración se identificaron cambios pequeños y al final, a 850 ppm, la fracción TOL1 y la DCL2 obtuvieron valores de 26,4 y 26,8 °C, respectivamente, muy cercanos al valor que tiene el crudo (27,1 °C), mientras que el carácter menos depresor lo dió la fracción DCL1 con 27,6 °C y el más depresor respecto de los maltenos con 24,5 °C es para TOL2. Se evidencia que en general el comportamiento depresor de todas las fracciones sobre la temperatura de cristalización es similar y leve.

**Figura 75.** Comportamiento de la temperatura de cristalización de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones del depósito Col CE1.



En el caso del punto de fluidez (Figura 76) para todas las fracciones a concentraciones inferiores a 170 ppm no hubo variación en esa propiedad y coincide con el de los maltenos (-9 °C); a una concentración de 430 ppm el mayor cambio lo presentó la fracción DCL1 alcanzando 0 °C, las fracciones TOL1 y DCL2 alcanzaron -3 °C y la menor fue TOL2 (-6 °C). A partir de 690 ppm y hasta la concentración final las fracciones TOL1 y DCL2 alcanzaron 9 °C, la TOL2 y la DCL1 6 °C y 3 °C, respectivamente. El incremento en el punto de fluidez por la presencia de asfaltenos fue de 18 °C, con la contribución de todas las fracciones siendo marcada la influencia de TOL1 y DCL2, cuyo valor de punto de fluidez de sus mezclas con los maltenos coinciden con el punto de fluidez del crudo de superficie.

**Figura 76.** Comportamiento del punto de fluidez de los maltenos del crudo con la concentración de las fracciones de asfaltenos del depósito Col-CE1.



Venkatesan *et al.*,[42] fraccionaron los asfaltenos por grado de polaridad, las cuales fueron agregadas a una mezcla de 5% de parafina disuelta en un aceite sintético y determinaron su temperatura de gel. Encontraron que la temperatura de gel disminuye en mayor proporción con la fracción menos polar y argumentaron que su estructura es más similar a la de las parafinas, lo cual facilita su incorporación dentro de las parafinas contribuyendo a la interferencia en la formación de las redes de cristales con mayor efecto que la más polar, que ellos la tomaron también como la más aromática. Si se supone la relación que existe entre la temperatura de gel con la de fluidez, los resultados de Venkatesan coinciden con los de la presente investigación con la fracción DCL2 del Col-B1 donde ocurre depresión del punto de fluidez, pero es contraria en el Col-CE1 donde ocurre incremento. Estas diferencias obedecen a que no solo se pueden tener en cuenta las cadenas alifáticas si no también otros parámetros tales como la abundancia y tipo de carbonos parafínicos, lo mismo que la longitud de esas cadenas.

De acuerdo con Vignati *et al.* [126], las cadenas ramificadas interfieren en el crecimiento regular de los cristales de parafina, lo cual corrobora los resultados de la presente investigación en el punto de fluidez donde la fracción DCL2 de los asfaltenos Col-B1 tiene la más baja relación  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  de todas las fracciones con un valor de 0,5 (comparada con la DCL2 del Col-CE1 con un valor de 2,1), lo cual significa que tiene alto contenido de isoalcanos que causan interferencia entre los cristales de parafinas dificultando la formación de redes cristalinas, mientras que la del COL-CE1 tiene cadenas lineales que cocrystalizan con las parafinas y facilitan la formación de estas.

## 5.5 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.

Al ir incrementando la concentración de asfaltenos se alcanza un valor crítico en el cual las propiedades de temperatura de cristalización, cristalización relativa, punto de fluidez, temperatura de gel, esfuerzo de cedencia y viscosidad alcanzan un valor mínimo, o máximo, y después la propiedad se estabiliza, decrece o se incrementa dependiendo de la estructura química de ellos y de su concentración final; el valor crítico se presenta probablemente porque existe una competencia entre el material que cocrystaliza con las parafinas (cadenas alifáticas de los asfaltenos) y el debilitamiento de los cristales por el efecto de dispersión (diferente naturaleza entre parafinas y asfaltenos).

Al comparar el efecto de los asfaltenos del crudo (entre maltenos y crudo) con el efecto de los asfaltenos del depósito en el crudo (entre el crudo y el equivalente al 30% de asfaltenos en el crudo) sobre las propiedades de flujo: temperatura de cristalización, grado de cristalización, temperatura de gel, punto de fluidez, esfuerzo de cedencia y viscosidad, se encontró que: a) los cambios en cada propiedad varían según el crudo y se debe a las características estructurales específicas de sus asfaltenos; b) los asfaltenos del crudo son estructuralmente diferentes a los de sus depósitos; c) el efecto de los asfaltenos, tanto de los crudos como de los depósitos, sobre la temperatura de cristalización es leve; d) el efecto de los asfaltenos del crudo tienden a disminuir la cristalización relativa en los crudos producidos como mezclas de las arenas B y C, mientras que en los que producen solo de la B y mezclas de C y E tienden a incrementar la cristalización, es decir, a promover la precipitación de parafinas; los asfaltenos de los depósitos correspondientes a estos pozos causan efectos contrarios a los de sus crudos; f) el punto de fluidez, la temperatura de gel, el esfuerzo de cedencia y la viscosidad se incrementan tanto por la presencia de asfaltenos del crudo como de sus depósitos en los que producen mezclas de crudo de las arenas B y C; g) para el que produce solo de arena B, el efecto neto en todas las propiedades es bajo comparado con los demás pozos y la tendencia del efecto de los asfaltenos de su depósito es el de causar un efecto contrario a los del crudo; h) En el que produce de arenas CE los asfaltenos del crudo y del depósito contribuyen a incrementar el punto de fluidez y con los del crudo la cristalización relativa, pero en las demás propiedades ambos tipos de asfaltenos tienden a ocasionar leve disminución, es decir, a mitigar los problemas de precipitación de parafinas.

Las cuatro fracciones de los asfaltenos del depósito agregadas a los maltenos del crudo (0% y 100%) generan un comportamiento diferente de la temperatura de cristalización y del punto de fluidez tanto a concentraciones intermedias como la final (mismo valor del crudo), con las fracciones TOL1 (más aromática) y DCL2 (menos polar), del depósito Col-CE1. En cuanto a las fracciones del Col-B1 el mayor aporte a la temperatura de cristalización coincidente con el valor del crudo lo dieron la TOL2 y DCL2 y para el punto de fluidez la TOL2, mientras que la DCL2 presentó un carácter inhibitorio de esta propiedad. Por FTIR se encontró que la fracción DCL2 del Col-B1 tiene una relación  $CH_2/CH_3$  de 0,5 (con cadenas altamente ramificadas) comparada con la del Col-CE1 que tiene un valor de 2,1; esto explica porque en el punto de fluidez el DCL2, en Col-B1, genera interferencia estérica inhibiendo la cesación del flujo, y por el contrario esta fracción en Col-CE1, que tiene cadenas lineales, contribuye a esta propiedad. Estos resultados indican que cada una de las fracciones de los asfaltenos del depósito tiene características estructurales propias e impactan y contribuyen de manera diferente en las propiedades de temperatura de cristalización y punto de fluidez.

## 6. CONCLUSIONES

- La estructura química promedio de los asfaltenos determinada por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, Análisis Elemental, FT-IR y RAMAN es particular para de los diferentes crudos del Campo Colorado y está más relacionada con las arenas de donde se producen: B, C o E, o de mezclas (BC y CE). Los crudos son geológicamente formados a diferentes profundidades, tiempos y madurez térmica; y la mezcla de ellos probablemente esté contribuyendo a la precipitación de asfaltenos y de parafinas. Los asfaltenos de los depósitos también son estructuralmente diferentes a los de sus respectivos crudos producidos, más aromáticos y con menor tamaño de sus láminas aromáticas.
- El análisis PLS realizado a 6 crudos, con 23 variables independientes de los porcentajes protones de asfaltenos y maltenos determinados por RMN-<sup>1</sup>H, incluyendo la concentración de asfaltenos, permitió validar la hipótesis que se planteó para la presente investigación: *“Es posible correlacionar el efecto de la concentración y la estructura química de los asfaltenos con la precipitación de las parafinas del crudo del Campo Colorado y determinar su influencia en las propiedades del fluido tales como el punto de cristalización, el punto de fluidez y la viscosidad”*.
  - El inicio de la cristalización es levemente afectada por los asfaltenos y pueden ser promotores o depresores de la temperatura de cristalización (T<sub>c</sub>) dependiendo de su estructura química. Los grupos funcionales que más promueven son los CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas; y los que inhiben son principalmente los isoalcanos y los anillos di y tri-aromáticos además de la concentración de asfaltenos (Coasf).
  - Las etapas de crecimiento de los cristales y de formación del gel son afectadas significativamente por los asfaltenos y ellos son promotores o inhibidores de la temperatura de gel (T<sub>gel</sub>). Los CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas de los asfaltenos son afines a las parafinas y aportan material cristizable tanto a la formación de nuevos cristales como al crecimiento de los preliminarmente formados para aumentar así la fase sólida; y los que tienden a impedir son los isoalcanos, los anillos di y tri aromáticos y también la concentración de asfaltenos, Coasf.
  - Durante el enfriamiento del crudo, cerca al punto de fluidez, tanto los CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas como la Coasf promueven la formación de redes cristalinas fuertes; en esta etapa los isoalcanos ya no afectan debido a que también pasaron a la fase sólida y quedaron atrapados en esas redes, por su parte los anillos di y tri aromáticos tienden a disminuir la temperatura de no flujo. El balance general es que los asfaltenos del Campo Colorado son promotores del punto de fluidez.
  - La entalpía de cristalización, desde la temperatura de cristalización hasta -20 °C, que fue definida como C<sub>rc</sub>, también es afectada por la presencia y concentración de asfaltenos. Los CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas de los asfaltenos forman estructuras cristalinas ordenadas junto a las parafinas y requieren liberar menor energía que si se tuvieran asfaltenos con cadenas de isoalcanos, anillos di y tri aromáticos que forman sistemas desordenados.

- El esfuerzo de cedencia, a 0 °C, es afectado por la presencia y concentración de asfaltenos. Lo incrementan sus anillos di y tri-aromáticos y lo decrementan tanto los CH<sub>3</sub> de las cadenas alifáticas y los sustituidos en anillos monoaromáticos como la Coasf ya que interfieren espacialmente entre los cristales y por tanto se requiere menor esfuerzo para reiniciar el flujo.
- La viscosidad es afectada por la presencia y concentración de asfaltenos. Por debajo de la temperatura de cristalización se presenta un comportamiento no newtoniano y a 20°C (a velocidad de corte y de enfriamiento constantes), los CH<sub>2</sub> de cadenas alifáticas de los asfaltenos interactúan con las cadenas parafínicas y dificultan el movimiento; por el contrario los isoalcanos y anillos di y tri aromáticos facilitan el mismo.
- La cristalización relativa entre maltenos y crudo (Crc) es diferente a la de parafinas en la mezcla de parafinas y asfaltenos (Crp), debido a que la presencia de las fracciones de aromáticos y resinas en el crudo tienen incidencia en el fenómeno de cristalización. Por lo tanto, los estudios realizados con parafinas comerciales y asfaltenos disueltos en solventes, no representan el fenómeno de cristalización de un crudo.
- Al comparar el efecto de los asfaltenos del crudo (entre maltenos y crudo) con el efecto de los asfaltenos del depósito en el crudo (entre el crudo y el equivalente al 30% de asfaltenos en el crudo) sobre las propiedades de flujo se encontró que:
  - Los asfaltenos tanto de los crudos como de los depósitos afectan levemente la temperatura de cristalización.
  - Los asfaltenos de las arenas B y C del crudo y de sus depósitos incrementan la temperatura de gel, el punto de fluidez, el esfuerzo de cedencia y la viscosidad. Los asfaltenos de CE contribuyen a incrementar el punto de fluidez, pero en las demás propiedades ocasionan leve disminución.
  - Los asfaltenos del crudo tienden a disminuir la cristalización relativa en los crudos producidos como mezclas de las arenas B y C, mientras que en los que se producen solo de la B y mezclas de C y E tienden a incrementar la cristalización, es decir, a promover la precipitación de parafinas; los asfaltenos de los depósitos correspondientes a estos pozos causan efectos contrarios a los de sus crudos.
- Desde el punto de vista del aseguramiento de flujo en la producción del Campo Colorado, se demostró que la temperatura del punto de fluidez del crudo de superficie no es suficiente para identificar las condiciones en que se da el fenómeno de precipitación de parafinas ni la severidad del mismo, es necesario hacer la comparación con las temperaturas de cristalización y de gel, complementando con la caracterización y análisis termodinámicos de los depósitos para obtener la información relevante sobre la precipitación y formación de depósitos orgánicos, incluyendo a los asfaltenos, a fin de entender el fenómeno de cristalización de parafinas e implementar los métodos adecuados y eficaces de prevención y control para la solución del problema.

## 7. TRABAJOS FUTUROS

- Tomar en el campo muestras de crudo y depósito de pozos del Campo Colorado, activos o inactivos, que produzcan crudo sólo de la arena B de C y de la arena E para realizar la caracterización respectiva y determinar el efecto que tiene en la cristalización de parafinas y precipitación de asfaltenos la mezcla de los crudos B y C y de C y E.
- Realizar la caracterización y análisis a muestras de depósitos sólidos tomados a diferentes profundidades en un mismo pozo cuando se haga un trabajo de cambio de tubería de producción, para observar el perfil de cristalización.
- Investigar la interacción de los asfaltenos con las resinas y con los aromáticos y su efecto en la cristalización de parafinas de los crudos, utilizando muestras del Campo Colorado y de otros crudos parafínicos.
- A partir de la información sobre las diferentes estructuras moleculares y composición de asfaltenos y parafinas halladas en la presente investigación, utilizar la Dinámica Molecular como una herramienta para observar en detalle el comportamiento de la cristalización de parafinas. Progresivamente ir incluyendo y analizando la incidencia de otros factores como la presencia de resinas y aromáticos que hace parte del crudo.

## REFERENCIAS

- [1] Babadagli, T. (2007). Development of mature oil fields—a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(3), 221-246.
- [2] Satter, A., Iqbal, G. M., & Buchwalter, J. L. (2008). *Practical enhanced reservoir engineering: assisted with simulation software*. Pennwell Books.
- [3] Jiménez, C. A. V. (2009). Nuevos aportes a la estimación del potencial de hidrocarburos en Colombia. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 33(126), 17-44.
- [4] Ordoñez, A. Guarín, F. Parra J. Vargas J. Suarez H. Castillo G y Castro J. Diagnósticos y estrategias de recobro. Informe Final Campo Colorado. El Centro. Ecopetrol S.A.2003.
- [5] Bauck,T. Jacobsen.I (2013).Flow Assurance – A System Perspective&lt].[http://www.uio.no/studier/emner/matnat/math/MEK4450/h11/undervisningsmateriale/modul-5/MEK4450\\_FlowAssurance\\_pensum-2.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/math/MEK4450/h11/undervisningsmateriale/modul-5/MEK4450_FlowAssurance_pensum-2.pdf)&gt;. [Consultado: Diciembre 2015].
- [6] Zhao, Y., Kumar, L., Paso, K., Safieva, J., Sariman, M. Z. B., & Sjöblom, J. (2012). Gelation behavior of model wax–oil and crude oil systems and yield stress model development. *Energy & Fuels*, 26(10), 6323-6331.
- [7] Da Silva, J. A. L., & Coutinho, J. A. (2004). Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, 43(5), 433-441.
- [8] Wardhaugh, L. T., Boger, D. V., & Tonner, S. P. (1988, January). Rheology of waxy crude oils. In *International Meeting on Petroleum Engineering*. Society of Petroleum Engineers.
- [9] Dimitriou, C. (2013). The rheological complexity of waxy crude oils: Yielding, thixotropy and shear heterogeneities (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- [10] Danesh, A. (2003). *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, third impression, No. 47. Amsterdam, The Netherlands: Developments in Petroleum Science.
- [11] Mansoori, G. A. (2009). A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2(2), 141-167.
- [12] ] Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. (1940). Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*, 44(2), 139-149.
- [13] Hammami, A., & Ratulowski, J. (2007). Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview. In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 617-660). Springer New York.

- [14] Aske, N. (2002). Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis (Doctoral dissertation, Norwegian University of Science and Technology Trondheim).
- [15] Sotomayor, J.. (2000). Las fases sólidas orgánicas en la explotación de petróleo y gas-una contribución al análisis de sus causas. 22 dic 2014, de GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL. Nota técnica No 26 Sitio web: [www.oilproduction.net/cms/files/gpa/26.pdf](http://www.oilproduction.net/cms/files/gpa/26.pdf)
- [16] Goual, L. (2012). Petroleum asphaltenes. INTECH OPEN ACCESS PUBLISHER.
- [17] Fussell, L. T. (1979). A Technique for Calculating Multiphase Equilibria (includes associated papers 8734 and 8746). Society of Petroleum Engineers Journal, 19(04), 203-210.
- [18] Hirschberg, A., DeJong, L. N. J., Schipper, B. A., & Meijer, J. G. (1984). Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. Society of Petroleum Engineers Journal, 24(03), 283-293.
- [19] Mansoori, G. A. (1997). Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. Journal of Petroleum Science and Engineering, 17(1), 101-111.
- [20] Leontaritis, K. J., & Mansoori, G. A. (1987, January). Asphaltene flocculation during oil production and proces[39: A thermodynamic colloidal model. In SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers.
- [21] Murgich, J., & Strausz, O. P. (2001). Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the Athabasca oil. Petroleum science and technology, 19(1-2), 231-243.
- [22] Lira-Galeana, C., & Hammami, A. (2000). Wax precipitation from petroleum fluids: A review. Developments in petroleum science, 40, 557-608.
- [23] Ball, R., & Jones, J. C. (2009). Thermodynamics of the deposition of complex waxes and asphaltenes in crude oil. Open Thermodynamics Journal, 3, 34-37.
- [24] Zhu, T., Walker, J. A., & Liang, J. (2008). Evaluation of wax deposition and its control during production of Alaska north slope oils. University of Alaska.
- [25] Han, S., Huang, Z., Senra, M., Hoffmann, R., & Fogler, H. S. (2010). Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. Energy & Fuels, 24(3), 1753-1761.
- [26] Kutcherov, V., & Chernoutsan, A. (2006). Crystallization and glass transition in crude oils and their fractions at high pressure. International Journal of thermophysics, 27(2), 474-485.
- [27] Aiyejina, A., Chakrabarti, D. P., Pilgrim, A., & Sastry, M. K. S. (2011). Wax formation in oil pipelines: A critical review. International journal of multiphase flow, 37(7), 671-694.

- [28] Huang, Z., Lee, H. S., Senra, M., & Scott Fogler, H. (2011). A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*, 57(11), 2955-2964.
- [29] Sadeghazad, A., Christiansen, R. L., Sobhi, G. A., & Edalat, M. (2000, January). The prediction of cloud point temperature: In wax deposition. In *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- [30] Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*. Butterworth-Heinemann.
- [31] Mandelkern, L. (2004). *Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms*. Cambridge University Press.
- [32] Ohtaki, H. (1998). *Crystallization processes (Vol. 3)*. John Wiley & Sons Inc.
- [33] A. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [34] Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12), 1103-1112.
- [35] Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II transformation- time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8(2), 212-224.
- [36] Avrami, M. (1941). Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. *The Journal of Chemical Physics*, 9(2), 177-184.
- [37] T. Ozawa , (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer (Guildf)*.12 (3), 150–158.
- [38] Zougari, M. I., & Sopkow, T. (2007). Introduction to crude oil wax crystallization kinetics: process modeling. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(4), 1360-1368.
- [39] Singh, P., Fogler, H. S., & Nagarajan, N. (1999). Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. *Journal of Rheology*, 43(6), 1437-1459.
- [40] Paso, K., Senra, M., Yi, Y., Sastry, A. M., & Fogler, H. S. (2005). Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(18), 7242-7254.
- [41] Miller, R. (1982). Hydrocarbon class fractionation with bonded-phase liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 54(11), 1742-1746.
- [42] Venkatesan, R., Östlund, J. A., Chawla, H., Wattana, P., Nydén, M., & Fogler, H. S. (2003). The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils. *Energy & fuels*, 17(6), 1630-1640.
- [43] Ashbaugh, H. S., Radulescu, A., Prud'Homme, R. K., Schwahn, D., Richter, D., & Fetters, L. J. (2002). Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers. *Macromolecules*, 35(18), 7044-7053.

- [44] Schou Pedersen, K., Skovborg, P., & Roenningsen, H. P. (1991). Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy & Fuels*, 5(6), 924-932.
- [45] Berk, Z. (2008). *Food process engineering and technology*. Academic Press.
- [46] Soni, H. P., & Bharambe, D. P. (2008). Performance-based designing of wax crystal growth inhibitors. *Energy & Fuels*, 22(6), 3930-3938.
- [47] Roenningsen, H. P., Bjoerndal, B., Baltzer Hansen, A., & Batsberg Pedersen, W. (1991). Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*, 5(6), 895-908.
- [48] Jin, W., Jing, J., Wu, H., Yang, L., Li, Y., Shu, X., & Wang, Y. (2014). Study on the inherent factors affecting the modification effect of EVA on waxy crude oils and the mechanism of pour point depression. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(10), 1434-1441.
- [49] Li, H., Zhang, J., Song, C., & Sun, G. (2015). The influence of the heating temperature on the yield stress and pour point of waxy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 476-483.
- [50] Paso, K., Kompalla, T., Oschmann, H. J., & Sjöblom, J. (2009). Rheological degradation of model wax-oil gels. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30(4), 472-480.
- [51] Paso, K. G. (2014). Comprehensive treatise on shut-in and restart of waxy oil pipelines. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(8), 1060-1085.
- [52] Cheng, C., Boger, D. V., & Nguyen, Q. D. (2000). Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil. *SPE Journal*, 5(02), 148-157.
- [53] Rønningsen, H. P. (1992). Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 7(3), 177-213.
- [54] Visintin, R. F., Lapasin, R., Vignati, E., D'Antona, P., & Lockhart, T. P. (2005). Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir*, 21(14), 6240-6249.
- [55] Davenport, T. C., & Somper, R. S. H. (1971). The yield value and breakdown of crude oil gels. *J. Inst. Pet*, 57(554), 86-105.
- [56] Uhde, A., & Kopp, G. (1971). Pipeline problems resulting from handling of waxy crudes. *Journal of the Institute of Petroleum*, 57(554), 63.
- [57] Yi, S., & Zhang, J. (2011). Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals induced by pour-point-depressant beneficiation. *Energy & Fuels*, 25(4), 1686-1696.
- [58] Wentzel, N., & Milner, S. T. (2010). Crystal and rotator phases of n-alkanes: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 132(4), 044901.
- [59] Kitaigorodsky, A. (1973). *Molecular crystals and molecules*. New York USA, Academic PRESS.

- [60] Cruz-Garriz, D., Chamizo, I., José, A., & Garriz, I. I. Estructura atómica: un enfoque químico/por Diana Cruz-Garriz, José A. Chamizo y Andoni, Garriz.
- [61] Rajabalee, F., Métivaud, V., Mondieig, D., Haget, Y., & Cuevas-Diarte, M. A. (1999). New insights on the crystalline forms in binary systems of n-alkanes: Characterization of the solid ordered phases in the phase diagram tricosane+ pentacosane. *Journal of Materials Research*, 14(06), 2644-2654.
- [62] Dirand, M., Bouroukba, M., Chevallier, V., Petitjean, D., Behar, E., & Ruffier-Meray, V. (2002). Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(2), 115-143.
- [63] Sirota, E. B., King, H. J., Shao, H. H., & Singer, D. M. (1995). Rotator phases in mixtures of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(2), 798-804.
- [64] Wang, S., Tozaki, K. I., Hayashi, H., Inaba, H., & Yamamoto, H. (2006). Observation of multiple phase transitions in some even n-alkanes using a high resolution and super-sensitive DSC. *Thermochimica acta*, 448(2), 73-81.
- [65] Espeau, P., & Céolin, R. (2008). Polymorphism of Even-Numbered Carbon Atom n-Alkanes Revisited through Topological P-T Diagrams. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(7), 2063-2069.
- [66] Kuwabara, K., & Horii, F. (1999). Solid-state <sup>13</sup>C NMR analyses of the orthorhombic-to-hexagonal phase transition for constrained ultradrawn polyethylene fibers. *Macromolecules*, 32(17), 5600-5605.
- [67] Briard, A. J., Bouroukba, M., Petitjean, D., Hubert, N., Moïse, J. C., & Dirand, M. (2005). Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature. *Fuel*, 84(9), 1066-1073.
- [68] Briard, A. J., Bouroukba, M., Petitjean, D., Hubert, N., Moïse, J. C., & Dirand, M. (2006). Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallisation of multi-alkane model mixtures similar to petroleum cuts. *Fuel*, 85(5), 764-777.
- [69] García, M. D. C., & Carbognani, L. (2001). Asphaltene-paraffin structural interactions. Effect on crude oil stability. *Energy & Fuels*, 15(5), 1021-1027.
- [70] Yang, X., & Kilpatrick, P. (2005). Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits. *Energy & fuels*, 19(4), 1360-1375.
- [71] Lei, Y., Han, S., Zhang, J., Bao, Y., Yao, Z., & Xu, Y. N. (2014). Study on the effect of dispersed and aggregated asphaltene on wax crystallization, gelation, and flow behavior of crude oil. *Energy & Fuels*, 28(4), 2314-2321.
- [72] Kriz, P., & Andersen, S. I. (2005). Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. *Energy & fuels*, 19(3), 948-953.

- [73] Mahmoud, R., Gierycz, P., Solimando, R., & Rogalski, M. (2005). Calorimetric probing of n-alkane-petroleum asphaltene interactions. *Energy & Fuels*, 19(6), 2474-2479.
- [74] Oh, K., & Deo, M. (2008). Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes†. *Energy & Fuels*, 23(3), 1289-1293.
- [75] Tinsley, J. F., Jahnke, J. P., Dettman, H. D., & Prud'home, R. K. (2009). Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology. *Energy & Fuels*, 23(4), 2056-2064.
- [76] Tinsley, J. F., Jahnke, J. P., Adamson, D. H., Guo, X., Amin, D., Kriegel, R., & Prud'home, R. K. (2009). Waxy gels with asphaltenes 2: use of wax control polymers. *Energy & Fuels*, 23(4), 2065-2074.
- [77] Alcazar-Vara, L. A., & Buenrostro-Gonzalez, E. (2011). Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. *Fuel processing technology*, 92(12), 2366-2374.
- [78] Alcazar-Vara, L. A., Garcia-Martinez, J. A., & Buenrostro-Gonzalez, E. (2012). Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. *Fuel*, 93, 200-212.
- [79] Fang, L., Zhang, X., Ma, J., & Zhang, B. (2012). Investigation into a pour point depressant for Shengli crude oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(36), 11605-11612.
- [80] Marchesini, F. H., Aliche, A. A., de Souza Mendes, P. R., & Ziglio, C. M. (2012). Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels*, 26(5), 2566-2577.
- [81] Stachowiak, C., Viguí, J. R., Grolier, J. P. E., & Rogalski, M. (2005). Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils. *Langmuir*, 21(11), 4824-4829.
- [82] Ganeeva, Y. M., Foss, T. R., Khalikova, D. A., Yusupova, T. N., & Romanov, G. V. (2008). Calorimetric study of the crystalline phase of solid petroleum hydrocarbons and asphaltene-resin-wax deposits. *Petroleum Chemistry*, 48(6), 428-433.
- [83] Ganeeva, Y. M., Foss, D. A., Yusupova, T. N., Romanov, G. V. & Bashkitseva, N. Phase composition of asphaltenes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014,115(2), 1593-1600.
- [84] He, C., Ding, Y., Chen, J., Wang, F., Gao, C., Zhang, S., & Yang, M. (2016). Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil. *Fuel*, 167, 40-48.
- [85] Lei, Y., Han, S., & Zhang, J. (2016). Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. *Fuel Processing Technology*, 146, 20-28.
- [86] Toloza, S. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del Campo Escuela Colorado, Trabajo de Grado. Escuela de Geología, Facultad de Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander. 2009.
- [87] Informe final, Modelo geológico de campo escuela Colorado. Grupos de investigación en geología de hidrocarburos y carbones (GIGHC), en mineralogía, petrología y geoquímica

(MINPETGEO) y grupo de investigación en microbiología y genética. Universidad Industrial de Santander, 2013.

[88] ASTM D6560-12. Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, Designation: IP 143/01.

[89] Qian, K., Edwards, K. E., Siskin, M., Olmstead, W. N., Mennito, A. S., Dechert, G. J., & Hoosain, N. E. (2007). Desorption and ionization of heavy petroleum molecules and measurement of molecular weight distributions. *Energy & Fuels*, 21(2), 1042-1047.

[90] Speight, J. G. (2004). Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*, 59(5), 467-477.

[91] Fergoug, T., & Bouhadda, Y. (2014). Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  NMR analysis. *Fuel*, 115, 521-526.

[92] Speight, J. G. (1970). A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, 49(1), 76-90.

[93] Kapur, G. S., Singh, A. P., & Sarpal, A. S. (2000). Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*, 79(9), 1023-1029.

[94] Yen, T. F., Erdman, J. G., & Pollack, S. S. (1961). Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11), 1587-1594.

[95] Coelho, R. R., Hovell, I., de Mello Monte, M. B., Middea, A., & de Souza, A. L. (2006). Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technology*, 87(4), 325-333.

[96] Abdallah, W. A., & Yang, Y. (2012). Raman spectrum of asphaltene. *Energy & Fuels*, 26(11), 6888-6896.

[97] Strausz, O. P., & Lown, E. M. (2003). *The chemistry of Alberta oil sands, bitumens and heavy oils* (pp. 588-592). Calgary, Alberta, Canada: Alberta Energy Research Institute.

[98] Greño, Ana Isabel. (2008) *Fraccionamiento de crudos por enfriamiento*. Tesis de grado. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España.

[99] Dirand, M., Bouroukba, M., Chevallier, V., Petitjean, D., Behar, E., & Ruffier-Meray, V. (2002). Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(2), 115-143.

[100] Roenningsen, Hans Petter, et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*, 1991, 5 (6), 895-908.

- [101] Andrade, D. E., da Cruz, A. C., Franco, A. T., & Negrão, C. O. (2015). Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta*, 54(2), 149-157.
- [102] Chen, S., Øye, G., & Sjöblom, J. (2007). Rheological properties of model and crude oil systems when wax precipitate under quiescent and flowing conditions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28(7), 1020-1029.
- [103] Klein, G. C., Kim, S., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., & Yen, A. (2006). Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS. *Energy & fuels*, 20(5), 1973-1979.
- [104] Seki, H., & Kumata, F. (2000). Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & fuels*, 14(5), 980-985.
- [105] Christy, A. A., Dahl, B., & Kvalheim, O. M. (1989). Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Fuel*, 68(4), 430-435.
- [106] Delgado, J. Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. Recuperado el, 2006, 10.
- [107] Andersen, S. I., Jensen, J. O., & Speight, J. G. (2005). X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy & fuels*, 19(6), 2371-2377.
- [108] Shirokoff, J. W., Siddiqui, M. N., & Ali, M. F. (1997). Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction. *Energy & Fuels*, 11(3), 561-565 .
- [109] Abdallah, W. A., & Yang, Y. (2012). Raman spectrum of asphaltene. *Energy & Fuels*, 26(11), 6888-6896.
- [110] Allen, T. O., & Roberts, A. P. (1993). *Production Operation: Well Completions, Workover and Stimulation*. Oil & Gas Consultants International, USA.
- [111] Martos, C., Coto, B., Espada, J. J., Robustillo, M. D., Gómez, S., & Peña, J. L. (2007). Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature. *Energy & Fuels*, 22(2), 708-714.
- [112] Mackenzie, F. T. (Ed.). (2005). *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary rocks: Treatise on Geochemistry*, HI USA, Elsevier Inc.
- [113] Molina, D., Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial least-squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy & Fuels*, 21(3), 1674-1680.
- [114] Molina, D., Angulo M., Duenez F. , & Guzmán, A. (2014). Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (Po) and the Colloidal Instability

Indices (CII) with the  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & fuels*, 28(3-4), 1802-1810.

[115] Alcazar-Vara, L. A., & Buenrostro-Gonzalez, E. (2012). Experimental study of the influence of solvent and asphaltenes on liquid–solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 107(3), 1321-1329.

[116] Alcazar-Vara, L. A., & Buenrostro-Gonzalez, E. (2013). Liquid-solid phase equilibria of paraffinic systems by DSC measurements. INTECH Open Access Publisher.

[117] Bai, C., & Zhang, J. (2013). Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(7), 2732-2739.

[118] García, M. D. C., Orea, M., Carbognani, L., & Urbina, A. (2001). The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization. *Petroleum science and technology*, 19(1-2), 189-196.

[119] Senra, M. J. (2009). Assessing the role of polydispersity and cocrystallization on crystallizing n-alkanes in n-alkane solutions (Doctoral dissertation, University of Michigan).

[120] García Quesada, J. C. (2008). Tema 6. Reología de sistemas multifásicos.

[121] Bryan, J., Kantzas, A., & Bellehumeur, C. (2005). Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 8(01), 44-52.

[122] Rogel, E., Miao, T., Vien, J., & Roye, M. (2015). Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil. *Fuel*, 147, 155-160.

[123] Tojima, M., Suhara, S., Imamura, M., & Furuta, A. (1998). Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catalysis Today*, 43(3), 347-351.

[124] Kaminski, T. J., Fogler, H. S., Wolf, N., Wattana, P., & Mairal, A. (2000). Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics. *Energy & Fuels*, 14(1), 25-30.

[125] Leon, O., Rogel, E., Espidel, J., & Torres, G. (2000). Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy & Fuels*, 14(1), 6-10.

[126] Vignati, E., Piazza, R., Visintin, R. F., Lapasin, R., D'Antona, P., & Lockhart, T. P. (2005). Wax crystallization and aggregation in a model crude oil. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(45), S3651.

[127] Riazi, M (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, USA, ASTM international.

[128] BARNES, Howard A. *A handbook of elementary rheology*. 2000.

[129] Yen, T. F., & Chilingarian, G. V. (Eds.). (2000). *Asphaltenes and asphalts*, 2 (Vol. 40). Elsevier.

- [130] Brown, M. E., & Gallagher, P. K. (2011). Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications (Vol. 5). Elsevier.
- [131] Zaky, M. T., & Mohamed, N. H. (2010). Comparative study on separation and characterization of high melting point macro-and micro-crystalline waxes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41(3), 360-366.
- [132] Burton, South. WirraL, UK. (1995) Chromatography in the petroleum industry. *Journal of Chromatography Library*. .
- [133] Srivastava, S. P., Handoo, J., Agrawal, K. M., & Joshi, G. C. (1993). Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes—A review. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(6), 639-670.
- [134] Rogel, E., Ovalles, C., Vien, J., & Moir, M. (2016). Asphaltene characterization of paraffinic crude oils. *Fuel*, 178, 71-76.
- [135] Yang, F., Paso, K., Norrman, J., Li, C., Oschmann, H., & Sjöblom, J. (2015). Hydrophilic nanoparticles facilitate wax inhibition. *Energy & Fuels*, 29(3), 1368-1374.
- [136] Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Education.
- [137] Manuel Terrádez Gurrea análisis de conglomerados - Universitat Oberta de Catalunya. [www.uoc.edu/in3/emath/docs/Cluster.pdf](http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Cluster.pdf)
- [138] Villardón, J. L. V. (2007). *Introducción al análisis de clúster*. Departamento de Estadística, Universidad de Salamanca. 22p.
- [139] Terrádez-Gurrea, M. (2002). *Análisis de componentes principales*. Cataluña: Universidad de Oberta, 11.
- [140] Tissot, B. P., & Welte, D. H. (2013). *Petroleum formation and occurrence*. Springer Science & Business Media.
- [141] Andersen, S. I., Jensen, J. O., & Speight, J. G. (2005). X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy & fuels*, 19(6), 2371-2377.
- [142] Speight, J. (1999). *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Mew York USA, Marcel Dekker Inc.
- [143] Composición del petróleo. <http://www.atmosferis.com/composicion-del-petroleo-crudo/>. [Consultado: junio de 2016].
- [144] Ariza, E. (2008). *Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo de Campo Colorado (tesis de maestría)*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- TUINSTRÁ, F. and KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 1970. vol. 53, no 3, p. 1126-1130.

[145] Bouhadda, Y., Bormann, D., Sheu, E., Bendedouch, D., Krallafa, A., & Daaou, M. (2007). Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. *Fuel*, 86(12), 1855-1864.

## BIBLIOGRAFÍA

- ABDALLAH, Wael A.; YANG, Yang. Raman spectrum of asphaltene. *Energy & Fuels*. 2012. vol. 26, no 11, p. 6888-6896.
- ADLARD, Edward R. *Chromatography in the petroleum industry*. Elsevier, 1995.
- AIYEJINA, Ararimeh, et al. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *International journal of multiphase flow*. 2011. vol. 37, no 7, p. 671-694.
- ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. *Fuel processing technology*. 2011. vol. 92, no 12, p. 2366-2374.
- ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Experimental study of the influence of solvent and asphaltenes on liquid–solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2012. vol. 107, no 3, p. 1321-1329.
- ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Liquid-solid phase equilibria of paraffinic systems by DSC measurements. INTECH Open Access Publisher, 2013.
- ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; GARCIA-MARTINEZ, Jorge Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. *Fuel*. 2012. vol. 93, p. 200-212.
- ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. *Production Operation: Well Completions, Workover and Stimulation*. Oil & Gas Consultants International, Tulsa, TX. 1993. vol. 2.
- ANDERSEN, Simon Ivar; JENSEN, J. Oluf and SPEIGHT, James G. X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. *Energy & fuels*. 2005. vol. 19, no 6, p. 2371-2377.
- ANDRADE, Diogo EV, et al. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta*. 2015. vol. 54, no 2, p. 149-157.
- ARIZA, Emiliano. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado. Director: fernando Enrique Calvete Gonzalez. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2008.
- ASHBAUGH, Henry S., et al. Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers. *Macromolecules*. 2002. vol. 35, no 18, p. 7044-7053.
- ASKE, Narve. Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. 2002. Doctoral Thesis. Norwegian University of Science and Technology Trondheim.
- ASTM D6560-12. Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, Designation: IP 143/01.

- AVRAMI, Melvin. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III. The Journal of chemical physics. 1941. vol. 9, no 2, p. 177-184.
- AVRAMI, Melvin. Kinetics of phase change. I General theory. The Journal of Chemical Physics. 1939. vol. 7, no 12, p. 1103-1112.
- AVRAMI, Melvin. Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei. The Journal of Chemical Physics. 1940. vol. 8, no 2, p. 212-224.
- BABADAGLI, Tayfun. Development of mature oil fields—a review. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, vol. 57, no 3, p. 221-246.
- BAI, Chengyu; ZHANG, Jinjun. Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. vol. 52, no 7, p. 2732-2739.
- BALL, Rowena; JONES, John C. Thermodynamics of the deposition of complex waxes and asphaltenes in crude oil. Open Thermodynamics Journal. 2009. vol. 3, p. 34-37.
- BARNES, Howard A. A handbook of elementary rheology. 2000.
- Bauck,T. Jacobsen.I (2013).Flow Assurance – A System Perspective&lt;].[http://www.uio.no/studier/emner/matnat/math/MEK4450/h11/undervisningsmateriale/modul-5/MEK4450\\_FlowAssurance\\_pensum-2.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/math/MEK4450/h11/undervisningsmateriale/modul-5/MEK4450_FlowAssurance_pensum-2.pdf)&gt;. [Consultado: Diciembre 2015].
- BERK, Zeki. Food process engineering and technology. Academic Press, 2008.
- BOUHADDA, Y., et al. Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. Fuel. 2007. vol. 86, no 12, p. 1855-1864.
- BRIARD, Anne-Julie, et al. Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature. Fuel. 2005. vol. 84, no 9, p. 1066-1073.
- BRIARD, Anne-Julie, et al. Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallisation of multi-alkane model mixtures similar to petroleum cuts. Fuel. 2006. vol. 85, no 5, p. 764-777.
- BROWN, Michael E.; GALLAGHER, Patrick K. Handbook of thermal analysis and calorimetry: recent advances, techniques and applications. Vol 5. Elsevier, 2011.
- BRYAN, J., et al. Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements.SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2005. vol. 8, no 01, p. 44-52.
- CHEN, Shukun; ØYE, Gisle; SJÖBLOM, Johan. Rheological properties of model and crude oil systems when wax precipitate under quiescent and flowing conditions. Journal of Dispersion Science and Technology. 2007. vol. 28, no 7, p. 1020-1029.
- CHENG, Chang, et al. Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil. SPE Journal. 2000. vol. 5, no 02, p. 148-157.

CHRISTY, Alfred A.; DAHL, Birger and KVALHEIM, Olav M. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Fuel*. 1989. vol. 68, no 4, p. 430-435.

COELHO, Roberto Rodrigues, et al. Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technology*. 2006. vol. 87, no 4, p. 325-333.

Composición del petróleo. <http://www.atmosferis.com/composicion-del-petroleo-crudo/>. [Consultado: junio de 2016].

CRUZ-GARRITZ, Diana, et al. Estructura atómica: un enfoque químico/por Diana Cruz-Garritz, José A. Chamizo y Andoni, Garritz. (No. 540 C7.)

DA SILVA, José A. Lopes; COUTINHO, João AP. Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils. *Rheologica Acta*. 2004. vol. 43, no 5, p. 433-441.

DANESH, A. PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, third impression, No. 47. Amsterdam, The Netherlands: Developments in Petroleum Science. 2003.

DAVENPORT, T. C and SOMPER, R. S. H. The yield value and breakdown of crude oil gels. *J. Inst. Pet.* 1971. vol. 57, no 554, p. 86-105.

DELGADO, Jose Gregorio. Asfaltenos. Composición, agregación, precipitación. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela. Recuperado el, 2006, vol. 10.

DIMITRIOU, Christopher. The rheological complexity of waxy crude oils: Yielding, thixotropy and shear heterogeneities. 2013. Doctoral thesis. Massachusetts Institute of Technology.

DIRAND, Michel, et al. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2002. vol. 47, no 2, p. 115-143.

ESPEAU, Philippe and CÉOLIN, René. Polymorphism of Even-Numbered Carbon Atom n-Alkanes Revisited through Topological P-T Diagrams. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008. vol. 112, no 7, p. 2063-2069.

FANG, Long, et al. Investigation into a pour point depressant for Shengli crude oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. vol. 51, no 36, p. 11605-11612.

FERGOUG, T.; BOUHADDA, Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from  $^1\text{H}$  &  $^{13}\text{C}$  NMR analysis. *Fuel*. 2014. vol. 115, p. 521-526.

FUSSELL, Lynne T., et al. A Technique for Calculating Multiphase Equilibria (includes associated papers 8734 and 8746). *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1979. vol. 19, no 04, p. 203-210.

GANEEVA, Yulia Muratova, et al. Phase composition of asphaltenes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014. vol. 115, no 2, p. 1593-1600.

GARCÍA QUESADA, Juan Carlos. Tema 6. Reología de sistemas multifásicos. *Reología*, 2008.

- GARCÍA, María del Carmen and CARBOGNANI, Lante. Asphaltene-paraffin structural interactions. Effect on crude oil stability. *Energy & Fuels*. 2001. vol. 15, no 5, p. 1021-1027.
- GARCÍA, María del Carmen, et al. The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization. *Petroleum science and technology*. 2001. vol. 19, no 1-2, p. 189-196.
- GOUAL, Lamia. *Petroleum asphaltenes*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- GREÑO, Ana Isabel. *Fraccionamiento de crudos por enfriamiento*. Tesis de grado. Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. 2008.
- HAMMAMI, Ahmed and RATULOWSKI, John. Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview. *EnAsphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer New York. 2007. p. 617-660.
- HAN, Shanpeng, et al. Method to determine the wax solubility curve in crude oil from centrifugation and high temperature gas chromatography measurements. *Energy & Fuels*. 2010. vol. 24, no 3, p. 1753-1761.
- HE, Cunzhe, et al. Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil. *Fuel*. 2016. vol. 167, p. 40-48.
- HIRSCHBERG, Ade, et al. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 1984. vol. 24, no 03, p. 283-293.
- HUANG, Zhenyu, et al. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*. 2011. vol. 57, no 11, p. 2955-2964.
- Informe final, Modelo geológico de campo escuela Colorado. Grupos de investigación en geología de hidrocarburos y carbones (GIGHC), en mineralogía, petrología y geoquímica (MINPETGEO) y grupo de investigación en microbiología y genética. Universidad Industrial de Santander, 2013.
- JIMÉNEZ, Carlos Alberto Vargas. Nuevos aportes a la estimación del potencial de hidrocarburos en Colombia. *Revista de la Academia Colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*. 2009. vol. 33, no 126, p. 17-44.
- JIN, Wenbo, et al. Study on the inherent factors affecting the modification effect of EVA on waxy crude oils and the mechanism of pour point depression. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. vol. 35, no 10, p. 1434-1441.
- KAMINSKI, Thomas J., et al. Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics. *Energy & Fuels*. 2000. vol. 14, no 1, p. 25-30.
- KAPUR, G. S.; SINGH, A. P.; SARPAL, A. S. Determination of aromatics and naphthenes in straight run gasoline by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Part I. *Fuel*, 2000. vol. 79, no 9, p. 1023-1029.
- KITAIGORODSKY, Al. *Molecular crystals and molecules*. New York, USA. Academic PRESS. 1973.
- KLEIN, Geoffrey C., et al. Mass spectral analysis of asphaltenes. II. Detailed compositional comparison of asphaltenes deposit to its crude oil counterpart for two geographically different crude oils by ESI FT-ICR MS. *Energy & fuels*. 2006. vol. 20, no 5, p. 1973-1979.

- KRIZ, Pavel; ANDERSEN, Simon I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. *Energy & Fuels*. 2005. vol. 19, no 3, p. 948-953.
- KUTCHEROV, V.; CHERNOUTSAN, A. Crystallization and glass transition in crude oils and their fractions at high pressure. *International journal of thermophysics*. 2006. vol. 27, no 2, p. 474-485.
- KUWABARA, Kazuhiro and HORII, Fumitaka. Solid-state <sup>13</sup>C NMR analyses of the orthorhombic-to-hexagonal phase transition for constrained ultradrawn polyethylene fibers. *Macromolecules*. 1999. vol. 32, no 17, p. 5600-5605.
- LEI, Yun, et al. Study on the effect of dispersed and aggregated asphaltene on wax crystallization, gelation, and flow behavior of crude oil. *Energy & Fuels*. 2014. vol. 28, no 4, p. 2314-2321.
- LEI, Yun; HAN, Shanpeng; ZHANG, Jinjun. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. *Fuel Processing Technology*. 2016. vol. 146, p. 20-28.
- LEON, O., et al. Asphaltenes: structural characterization, self-association, and stability behavior. *Energy & Fuels*. 2000. vol. 14, no 1, p. 6-10.
- LEONTARITIS, K. J., et al. Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model. *En SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers, 1987.
- LI, Hongying, et al. The influence of the heating temperature on the yield stress and pour point of waxy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015. vol. 135, p. 476-483.
- LIRA-GALEANA, C and HAMMAMI, A. Wax precipitation from petroleum fluids: A review. *Developments in petroleum science*. 2000. vol. 40, p. 557-608.
- MACKENZIE, Fred T. (ed.). *Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks: Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 2005.
- MAHMOUD, R., et al. Calorimetric probing of n-alkane-petroleum asphaltene interactions. *Energy & Fuels*. 2005. vol. 19, no 6, p. 2474-2479.
- MANDELKERN, Leo. *Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms*. Cambridge University Press, 2004.
- MANSOORI, G. Ali. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2009, vol. 2, no 2, p. 141-167.
- MANSOORI, G. Ali. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions. *Journal of petroleum science and engineering*. 1997. vol. 17, no 1, p. 101-111.
- MARCHESINI, Flávio H., et al. Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels*. 2012. vol. 26, no 5, p. 2566-2577.
- MARTOS, Carmen, et al. Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature. *Energy & Fuels*. 2007. vol. 22, no 2, p. 708-714.
- MILLER, James N. and MILLER, Jane Charlotte. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Pearson Education, 2005.

- MILLER, Ronald. Hydrocarbon class fractionation with bonded-phase liquid chromatography. *Analytical Chemistry*. 1982. vol. 54, no 11, p. 1742-1746.
- MOLINA V, Daniel, et al. Partial Least Squares (PLS) and Multiple Linear Correlations between Heithaus Stability Parameters (P o) and the Colloidal Instability Indices (CII) with the 1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels*. 2014. vol. 28, no 3, p. 1802-1810.
- MOLINA, Daniel; URIBE, Uriel Navarro; MURGICH, Juan. Partial least-squares (PLS) correlation between refined product yields and physicochemical properties with the 1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of Colombian crude oils. *Energy & fuels*. 2007. vol. 21, no 3, p. 1674-1680.
- MULLIN, John William. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- MURGICH, Juan; STRAUSS, Otto P. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the Athabasca oil. *Petroleum science and technology*. 2001. vol. 19, no 1-2, p. 231-243.
- MYERSON, Allan. *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- OH, Kyeongseok and DEO, Milind. Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes. *Energy & Fuels*. 2008. vol. 23, no 3, p. 1289-1293.
- OHTAKI, Hitoshi. *Crystallization processes*. John Wiley & Sons Inc, 1998.
- ORDOÑEZ, Anibal et al. Diagnósticos y estrategias de recobro. Informe Final Campo Colorado. El Centro. Ecopetrol S.A.2003.
- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer (Guildf)*. 1971.vol. 12, no 3, p. 150-158.
- PASO, Kristofer Gunnar. Comprehensive treatise on shut-in and restart of waxy oil pipelines. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. vol. 35, no 8, p. 1060-1085.
- PASO, Kristofer, et al. Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005. vol. 44, no 18, p. 7242-7254.
- PASO, Kristofer, et al. Rheological degradation of model wax-oil gels. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2009. vol. 30, no 4, p. 472-480.
- PFEIFFER, J. Ph; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system. *The Journal of Physical Chemistry*. 1940. vol. 44, no 2, p. 139-149.
- QIAN, Kuangnan, et al. Desorption and ionization of heavy petroleum molecules and measurement of molecular weight distributions. *Energy & fuels*. 2007. vol. 21, no 2, p. 1042-1047.
- RAJABALEE, F., et al. New insights on the crystalline forms in binary systems of n-alkanes: Characterization of the solid ordered phases in the phase diagram tricosane+ pentacosane. *Journal of Materials Research*. 1999. vol. 14, no 06, p. 2644-2654.
- RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM international, 2005.

- ROENNINGSSEN, Hans Petter, et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*. 1991. vol. 5, no 6, p. 895-908.
- ROENNINGSSEN, Hans Petter, et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels*. 1991. vol. 5, no 6, p. 895-908.
- ROGEL, Estrella, et al. Comparing asphaltenes: Deposit versus crude oil. *Fuel*. 2015. vol. 147, p. 155-160.
- RØNNINGSSEN, Hans Petter. Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1992. vol. 7, no 3, p. 177-213.
- SADEGHHAZAD, Ayoub, et al. The prediction of cloud point temperature: In wax deposition. En SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- SATTER, Abdus; IQBAL, Ghulam M. and BUCHWALTER, James L. Practical enhanced reservoir engineering: assisted with simulation software. Pennwell Books, 2008.
- SCHOU PEDERSEN, K., SKOVBOG, P. and ROENNINGSSEN, H. P. Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling. *Energy & Fuels*. 1991. vol 5, no 6, p. 924-932.
- SEKI, Hiroyuki; KUMATA, Fumio. Structural change of petroleum asphaltenes and resins by hydrodemetallization. *Energy & fuels*. 2000. vol. 14, no 5, p. 980-985.
- SENRA, Michael John. Assessing the role of polydispersity and cocrystallization on crystallizing n-alkanes in n-alkane solutions. Doctoral thesis. University of Michigan. 2009.
- SHIROKOFF, John W.; SIDDIQUI, Mohammad N.; ALI, Mohammad F. Characterization of the structure of Saudi crude asphaltenes by X-ray diffraction. *Energy & Fuels*. 1997. vol. 11, no 3, p. 561-565.
- SINGH, Probjot; FOGLER, H. Scott and NAGARAJAN, Nagi. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. *Journal of Rheology (1978-present)*. 1999. vol. 43, no 6, p. 1437-1459.
- SIROTA, E. B., et al. Rotator phases in mixtures of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry*. 1995. vol. 99, no 2, p. 798-804.
- SONI, Hemant P.; BHARAMBE, D. P. Performance-based designing of wax crystal growth inhibitors. *Energy & Fuels*. 2008. vol. 22, no 6, p. 3930-3938.
- SOTOMAYOR, J. Las fases sólidas orgánicas en la explotación de petróleo y gas-una contribución al análisis de sus causas. GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL. Nota técnica No 26. [Website].[Consulted: December 2014]. 2000.
- SPEIGHT, J. G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*. 1970. vol. 49, no 1, p. 76-90.
- SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*. 2004. vol. 59, no 5, p. 467-477.

- SPEIGHT, J. The Chemistry and Technology of Petroleum, New York USA, Marcel Dekker Inc. 1999.
- SRIVASTAVA, S. P., et al. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes—A review. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1993. vol. 54, no 6, p. 639-670.
- STACHOWIAK, Christian, et al. Effect of n-alkanes on asphaltene structuring in petroleum oils. *Langmuir*. 2005. vol. 21, no 11, p. 4824-4829.
- TERRÁDEZ GURREA, Manuel. Análisis de conglomerados - Universitat Oberta de Catalunya. [www.uoc.edu/in3/emath/docs/Cluster.pdf](http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Cluster.pdf)
- TERRÁDEZ-GURREA, Manuel. Análisis de componentes principales. Cataluña: Universidad de Oberta, 2002, p. 11.
- TINSLEY, Jack F., et al. Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology. *Energy & Fuels*. 2009. vol. 23, no 4, p. 2056-2064.
- TINSLEY, Jack F., et al. Waxy gels with asphaltenes 2: use of wax control polymers. *Energy & Fuels*. 2009. vol. 23, no 4, p. 2065-2074.
- TISSOT, Bernard P.; WELTE, Dietrich H. Petroleum formation and occurrence. Springer Science & Business Media, 2013.
- TOJIMA, M., et al. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catalysis Today*. 1998. vol. 43, no 3, p. 347-351.
- TOLOZA, S. Identificación de los factores geológicos que afectan las características geoquímicas de los crudos del Campo Escuela Colorado. Trabajo de Grado de pregrado, Escuela de Geología, Facultad de Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2009.
- UNDE, A.; KOPP, G. Pipeline Problem Resulting From the Handling of Waxy Crude. *Journal of the Institute of Petroleum*. 1971. vol. 57, no 554, p. 63-73.
- VENKATESAN, Ramachandran, et al. The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils. *Energy & fuels*. 2003. vol. 17, no 6, p. 1630-1640.
- VIGNATI, Emanuele, et al. Wax crystallization and aggregation in a model crude oil. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005. vol. 17, no 45, p. S3651.
- VILLARDÓN, José Luis Vicente. Introducción al análisis de clúster. Departamento de Estadística, Universidad de Salamanca. 22p, 2007.
- VISINTIN, Ruben FG, et al. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir*. 2005. vol. 21, no 14, p. 6240-6249.
- WANG, Shaolan, et al. Observation of multiple phase transitions in some even n-alkanes using a high resolution and super-sensitive DSC. *Thermochemical acta*. 2006. vol. 448, no 2, p. 73-81.
- WARDHAUGH, L. T., et al. Rheology of waxy crude oils. En International Meeting on Petroleum Engineering. Society of Petroleum Engineers. 1988.

- WENTZEL, Nathaniel; MILNER, Scott T. Crystal and rotator phases of n-alkanes: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*. 2010. vol. 132, no 4, p. 044901.
- YANG, Fei, et al. Hydrophilic nanoparticles facilitate wax inhibition. *Energy & Fuels*. 2015. vol. 29, no 3, p. 1368-1374.
- YANG, Xiaoli and KILPATRICK, Peter. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits. *Energy & fuels*. 2005. vol. 19, no 4, p. 1360-1375.
- YEN, Teh Fu and CHILINGARIAN, George V. (ed.). *Asphaltenes and asphalts*, 2. vol 40 Elsevier. 2000.
- YEN, Teh Fu; ERDMAN, J. Gordon; POLLACK, Sidney S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*. 1961. vol. 33, no 11, p. 1587-1594.
- YI, Shize; ZHANG, Jinjun. Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals induced by pour-point-depressant beneficiation. *Energy & Fuels*. 2011. vol. 25, no 4, p. 1686-1696.
- ZAKY, Magdy T.; MOHAMED, Nermen H. Comparative study on separation and characterization of high melting point macro-and micro-crystalline waxes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2010. vol. 41, no 3, p. 360-366.
- ZHAO, Yansong, et al. Gelation behavior of model wax–oil and crude oil systems and yield stress model development. *Energy & Fuels*. 2012. vol. 26, no 10, p. 6323-6331.
- ZHU, Tao; WALKER, Jack A and LIANG, J. Evaluation of wax deposition and its control during production of Alaska north slope oils. University of Alaska, 2008.
- ZOUGARI, Mohammed I and SOPKOW, Terry. Introduction to crude oil wax crystallization kinetics: process modeling. *Industrial & engineering chemistry research*. 2007. vol. 46, no 4, p. 1360-1368.

## ANEXOS

### ANEXO A. PROCEDIMIENTOS METODOLÓGICOS.

#### ANEXO A.1 Extracción de asfaltenos.

La extracción de asfaltenos se realizó bajo la norma ASTM-D6560-12 [88] con el siguiente procedimiento:

- a. Se pesó la muestra de crudo o depósito.
- b. Se mezcló la muestra con n-heptano en una relación masa/volumen de 1:20 (25 g de muestra por cada 500 ml de n-heptano) se colocaron en un sistema de reflujo durante  $60 \pm 5$  min. Se dejó la mezcla en reposo por 24 h para la precipitación de los asfaltenos.
- c. Luego se realizó filtración a través de un dedal situado dentro del condensador del extractor Soxhlet. A los asfaltenos que precipitaron y quedaron en el dedal se les realizó limpieza mediante recirculación con n-heptano, para eliminar contaminantes tales como material inorgánico o resinas, hasta que el solvente quedara limpio.
- d. Se agregó al sistema Soxhlet 150 ml de tolueno y se realizó recirculación para extraer los asfaltenos contenidos en el dedal hasta que el tolueno quedó transparente. La mezcla anterior fue colectada en un balón y se rotoevaporó para remover el tolueno y finalmente recuperar los asfaltenos. Estos fueron pesados y se realizó el cálculo del porcentaje en masa (% m/m) de recuperación.

#### ANEXO A.2. Preparación del crudo representativo en el contenido de parafinas.

En la literatura no se encuentra un procedimiento para este propósito, por tanto fue necesario plantear el siguiente:

- a. Se pesó la muestra de crudo de superficie.
- b. En un balón de tres bocas, previamente pesado, se introdujo una banda de agitación (magneto). En una de las bocas se colocó un termómetro digital, en la otra un condensador (por donde recirculó agua a temperatura ambiente) y en la del centro se colocó un tapón.
- c. Se agregó la muestra de crudo de superficie al balón. Se tomó y pesó muestra del depósito orgánico del mismo pozo, iniciando con un porcentaje bajo (2 a 3% m/m) y se adicionó al crudo.
- d. Se calentó a una velocidad de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . hasta  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para fundir toda la parafina presente en la mezcla, agitando la muestra a 600 rpm. Luego se dejó en esas condiciones durante 3 horas  $\pm 30$  min.
- e. Se realizó enfriamiento a  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura de fondo de pozo. Se agitó durante 1 h a esta temperatura y se tomó una muestra para determinar el punto de cristalización por DSC.
- f. Se pesó y agregó muestra adicional de depósito al crudo (se contabilizó el porcentaje acumulado) y se repitieron los pasos 4 y 6 hasta encontrar que el punto de cristalización se estabilizara en un valor.
- g. Manteniendo la temperatura y agitación constante se extrajo la muestra de crudo con pipeta (descartando el sólido de fondo).

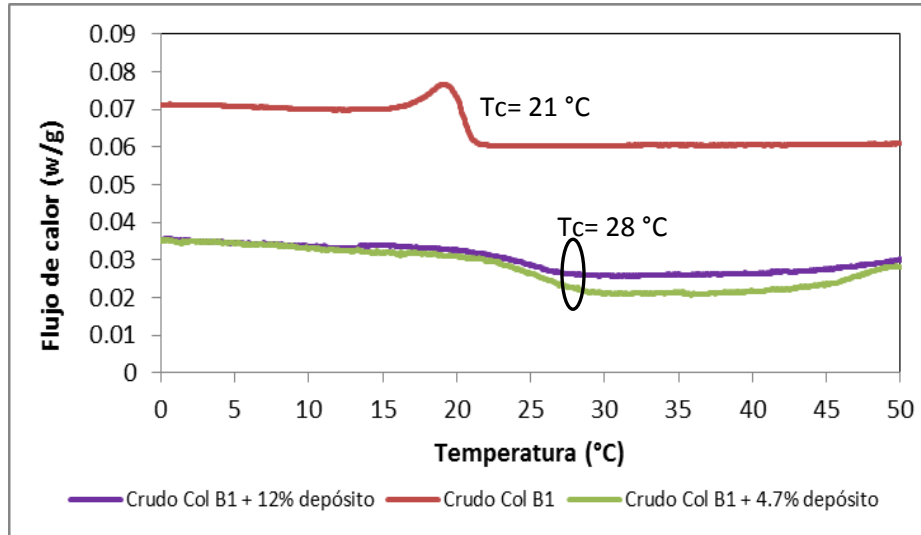
Para el crudo Col-B1 (Figura A2.1.) se logró un valor estable de temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  y se tomó como crudo representativo al que se le adicionó 12% m/m del depósito.

El crudo del Col-BC2 tiene un punto de cristalización de  $58 \text{ }^\circ\text{C}$  y con 5% m/m de depósito se incrementó en  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura A2.3), con lo cual se puede inferir que esta temperatura de cristalización es muy cercana a la temperatura de fondo de pozo, es decir este crudo tiene parafinas de alto peso molecular y está en solución a estas condiciones.

Se espera que el comportamiento en el crudo Col-BC1 sea parecido teniendo en cuenta que la temperatura de cristalización de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  también es similar con la temperatura del fondo del pozo. Con las anteriores

consideraciones para estos dos últimos pozos se tomó el crudo sin adicionarle depósito sólido como el representativo para extraer las parafinas.

Figura A2.1. DSC crudo Col-B1 y con depósito para determinar el punto de cristalización



El Col-CE1 alcanzó la estabilidad a  $31\text{ }^\circ\text{C}$  y el crudo representativo el de  $12,5\text{ } \%$  m/m (Figura A2.2).

Figura A2.2 DSC crudo Col-CE1 y con depósito para determinar el punto de cristalización

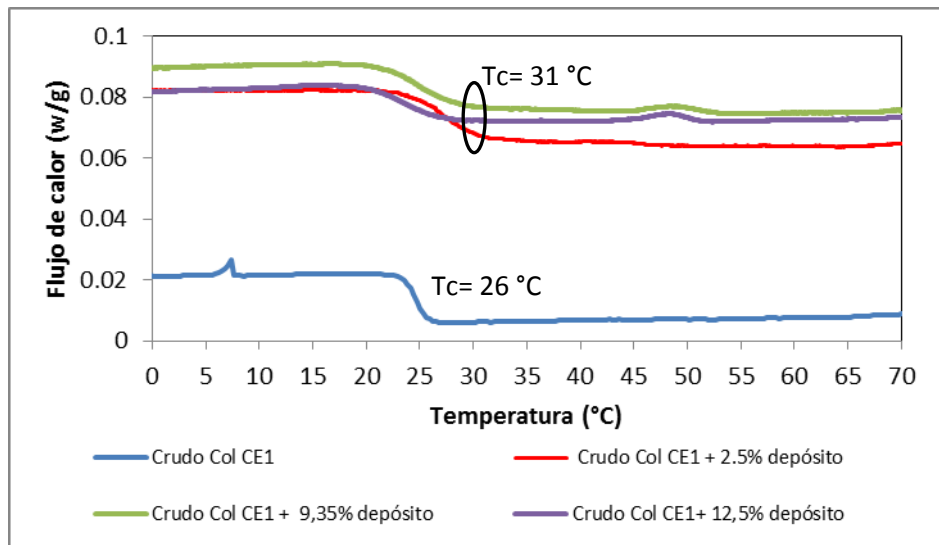
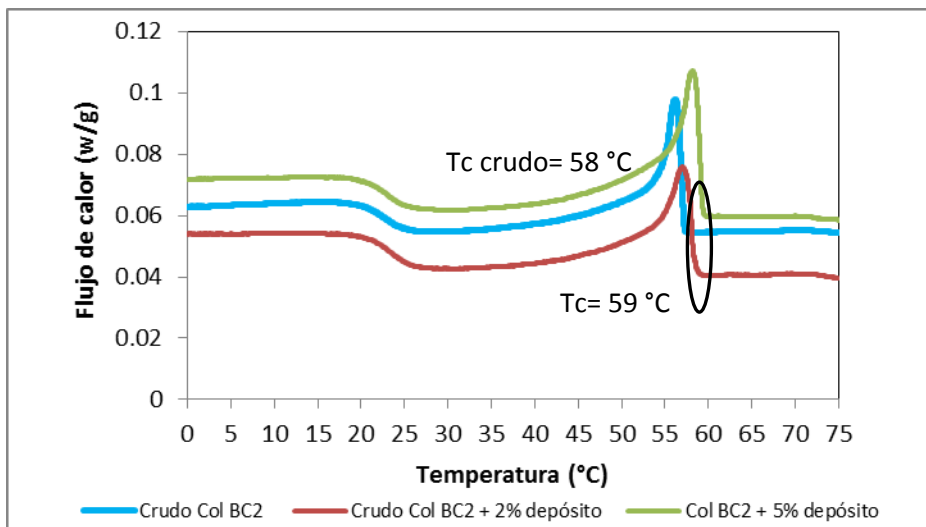


Figura A2.3. DSC crudo Col-BC1 y con depósito para determinar el punto de cristalización



### A2.1 Separación de parafinas

La separación de parafinas se realizó con base en la norma UOP Method 46-85; la repetibilidad según la norma es del 1,8%. El procedimiento para la separación de parafinas es el siguiente:

Se mezclaron los maltenos con diclorometano caliente (35 °C) en un erlenmeyer con una relación 2 g de maltenos/ 20 ml del solvente.

- Se llevó la mezcla a una temperatura de -30 °C (en un baño con hielo seco y alcohol isopropílico) y dejó durante 30 minutos, agitando constantemente.
- Se filtró al vacío manteniendo la temperatura a -30 °C, se lavó 5 veces el erlenmeyer con diclorometano frío (-30 °C), después se lavó el precipitado que quedaba en el papel filtro con diclorometano frío (-30 °C) hasta obtener parafina de color claro.
- Luego se desechó el filtrado incoloro y se disolvieron las parafinas obtenidas en heptano caliente (60°C).
- Se filtró nuevamente y evaporó el solvente para obtener el contenido de ceras parafínicas del crudo.
- Se pesó y obtuvo el porcentaje de parafinas.

### Anexo A.3 Procesamiento de la información de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

Para el procesamiento de los espectros se utilizó programa MestreNova.19.2.5. A cada espectro se le ajustó la fase, la línea base y la escala manualmente. Las áreas de integración escogidas se reportan en las Tablas A3.1. y A3.2 tanto para los espectros de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Las áreas fueron normalizadas. Para cada muestra se repitió el procesamiento de espectros mínimo cinco veces para obtener finalmente un promedio de las áreas de cada uno de los rangos espectrales. La desviación estándar de las áreas fue menor del 0,1 y 1% para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente.

Tabla A3.1 Tipo de Protones y desplazamiento químico en los asfaltenos [90]

(ppm)	A	Término	Tipo de Hidrógenos
6,30 -9,30	a <sub>1</sub>	H <sub>ar</sub>	Hidrógenos aromáticos
1,85 – 4,50	a <sub>2</sub>	H <sub>α</sub>	Hidrógenos unidos a carbonos saturados <sup>a</sup> de tipo α
1,00 – 1,85	a <sub>3</sub>	H <sub>β</sub>	Hidrógenos unidos a carbonos saturados <sup>a</sup> de tipo β
0,50 – 1,00	a <sub>4</sub>	H <sub>γ</sub>	Hidrógenos unidos a carbonos saturados <sup>a</sup> de tipo γ o más enlaces

<sup>a</sup> Con respecto a anillos aromáticos

Tabla A3.2 Tipo de Carbonos y desplazamiento químico en los asfaltenos [90]

(ppm)	A	Término	Tipo de Carbonos
137,0 – 160,0	A <sub>1</sub>	C <sub>ar-alk</sub>	Carbonos aromáticos sustituidos por grupo alquilo excepto el CH <sub>3</sub>
132,0 – 137,0	A <sub>2</sub>	C <sub>ar-n</sub>	Carbonos de un anillo aromáticos unido a un anillo nafténicos
128,0 – 136,0	A <sub>3</sub>	C <sub>aa</sub>	Carbonos catacondensados
118,0 – 130,0	A <sub>4</sub>	C <sub>ar-H</sub> + C <sub>aaa</sub>	Carbonos aromáticos protonados más carbonos pericondensados
18,00 – 20,00	A <sub>5</sub>	C <sub>ar-CH<sub>3</sub></sub>	Carbonos en CH <sub>3</sub> unidos a anillos aromáticos
5,00 – 75,00	A <sub>6</sub>	C <sub>al</sub>	Carbonos alifáticos saturados

En la Figuras A3.1 y A3.2 se muestran espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, con sus áreas de integración características. A fin de determinar los parámetros estructurales, además de las áreas integradas de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H, se requirieron de los datos obtenidos por análisis elemental y de la distribución de peso molecular promedio obtenida por espectroscopia de masas.

Para conocer las áreas de los carbonos nafténicos y los carbonos parafínicos se tuvo en cuenta la región del espectro que comprende los carbonos alifáticos saturados (A<sub>6</sub>), realizando una corrección de línea base para obtener una nueva área de integración A<sub>7</sub> (Ip) en la región de 5,00-75,00 ppm, la cual es equivalente al contenido de carbonos parafínicos en la muestra de asfaltenos, La diferencia entre alifáticos y parafínicos permite obtener los carbonos nafténicos (A<sub>8</sub>).

$$A_7 = Ip \quad \text{Ec. 18}$$

$$A_8 = A_6 - A_7 \quad \text{Ec.19}$$

Los parámetros moleculares promedio (AMP's) mostrados en la Tabla A3.3 de los asfaltenos fueron calculados con base en los métodos de Fergoug [91] y de Speight [92].

Figura A3.1 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de una fracción de asfaltenos con sus áreas de integración.

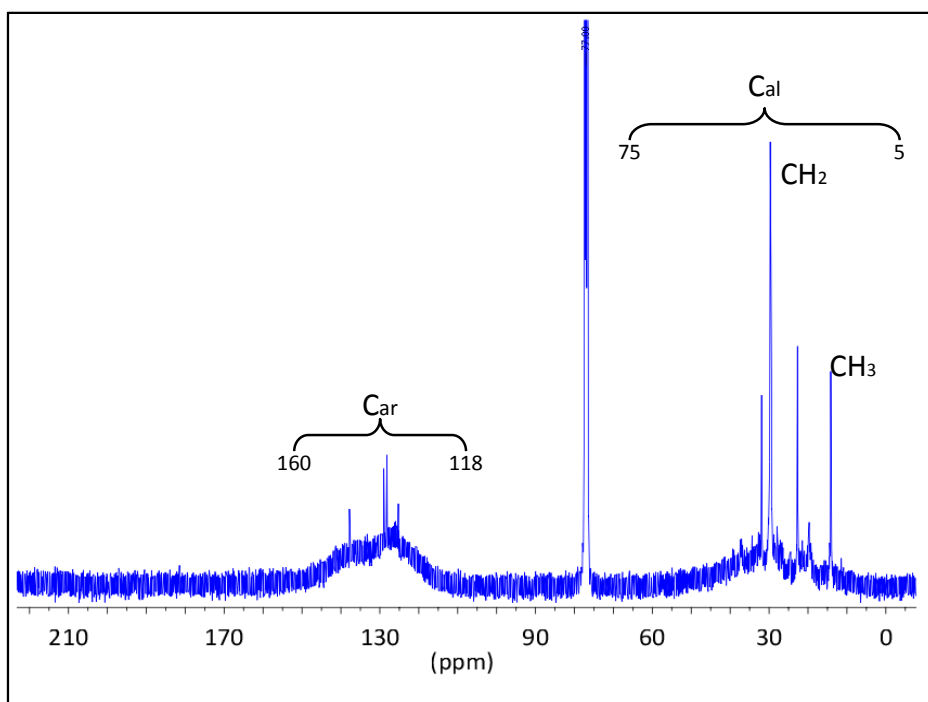


Figura A3.2 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de una fracción de asfalteno con sus áreas de integración

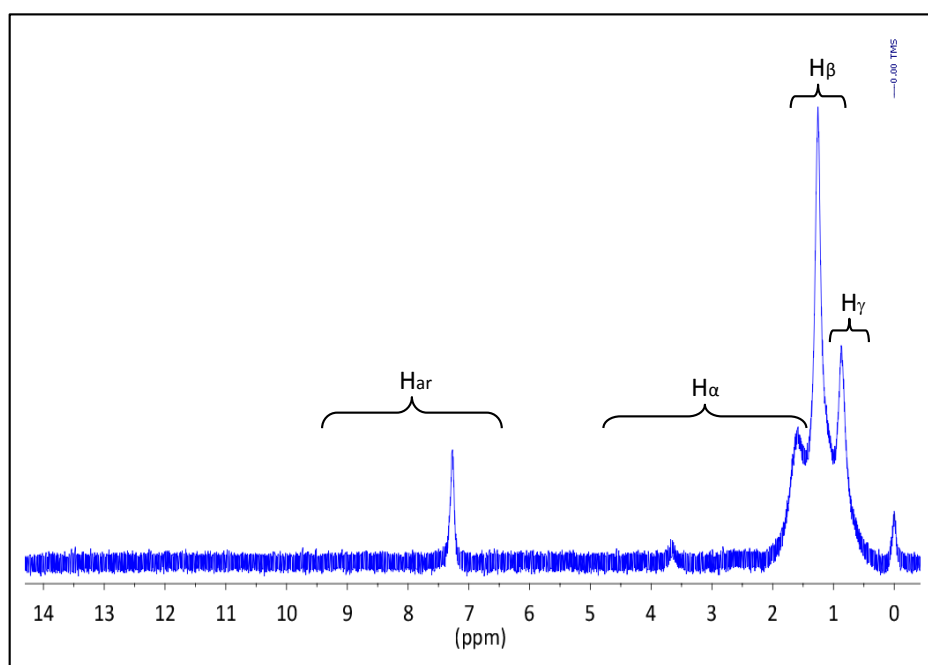


Tabla A3.3 Parámetros moleculares determinados por RMN-<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C

AMP's	Definición	Correlación
<b>H</b>	Hidrógenos totales por molécula	%H.(MW/1200)
<b>C</b>	Carbonos totales por molécula	%C.(MW/100)
<b>C<sub>al</sub></b>	Carbonos alifáticos por molécula	A <sub>6</sub> .C
<b>C<sub>ar</sub></b>	Carbonos aromáticos por molécula	(A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +A <sub>3</sub> +A <sub>4</sub> +A <sub>5</sub> ).C
<b>H<sub>ar</sub></b>	Hidrógenos aromáticos por molécula	a <sub>1</sub> .C
<b>fa</b>	Factor de Aromaticidad	C <sub>ar</sub> /(C <sub>ar</sub> +C <sub>al</sub> )
<b>n</b>	Carbonos por cadena lateral alquímica	(H <sub>α</sub> +H <sub>β</sub> +H <sub>γ</sub> )/ H <sub>α</sub>
<b>C<sub>ar-alk</sub></b>	Carbonos aromáticos con grupo alquílico,	C <sub>6</sub> .C
<b>C<sub>ar-CH3</sub></b>	Carbonos aromáticos sustituidos con grupo	A <sub>1</sub> .C
<b>C<sub>ar-n</sub></b>	Carbonos unidos a anillos aromáticos y	A <sub>5</sub> .C
<b>C<sub>ar-H</sub></b>	Carbonos aromáticos protonados	H <sub>ar</sub>
<b>C<sub>p</sub></b>	Carbonos periféricos por molécula	C <sub>ar-H</sub> + C <sub>ar-alk</sub> + C <sub>ar-CH3</sub> + C <sub>ar-n</sub>
<b>C<sub>i</sub></b>	Carbonos internos por lámina aromática	C <sub>ar</sub> - C <sub>p</sub>
<b>C<sub>aa</sub></b>	Carbonos aromáticos catacondensados	A <sub>4</sub> .C
<b>C<sub>aaa</sub></b>	Carbonos aromáticos pericondensados	(C.A <sub>4</sub> )-C <sub>ar-H</sub>
<b>C<sub>s</sub></b>	Carbonos parafínicos	A <sub>7</sub> .C
<b>C<sub>n</sub></b>	Carbonos nafténicos	A <sub>8</sub> .C
<b>R<sub>a</sub></b>	Número de anillos aromáticos	(C <sub>i</sub> +2)/2
<b>C<sub>p</sub>/C<sub>ar</sub></b>	Relación carbonos periféricos a carbonos	C <sub>p</sub> / C <sub>ar</sub>
<b>φ</b>	Índice de Condensación	C <sub>i</sub> / C <sub>ar</sub>
<b>T<sub>ar</sub></b>	Relación de sustitución aromática	(C <sub>ar-alk</sub> + C <sub>ar-CH3</sub> )/C <sub>ar</sub>

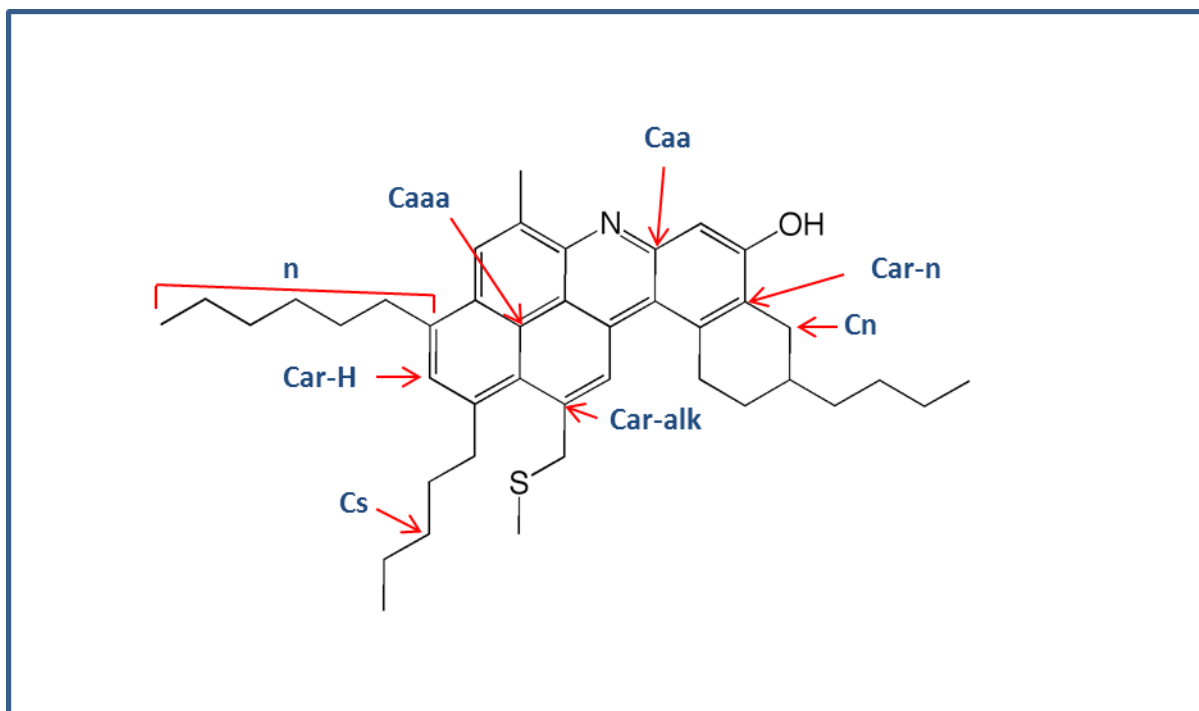
Para determinar los parámetros moleculares por RMN tanto en crudos como de maltenos, se utilizaron los datos obtenidos a partir de las áreas definidas en las Tabla A3.1 y Tabla . Para el análisis de las parafinas por RMN de <sup>1</sup>H [93] se utilizaron las áreas presentadas en la Tabla A3.4.

Tabla A3.4 Tipo de Protones y desplazamiento químico en las parafinas.

(ppm)	Término	Tipo de Hidrógenos
<b>0,50 – 1,00</b>	H <sub>3</sub>	Hidrógenos de tipo CH <sub>3</sub>
<b>1,00 – 1,40</b>	H <sub>2</sub>	Hidrógenos de tipo CH <sub>2</sub>
<b>1,40 – 1,60</b>	H <sub>1</sub>	Hidrógenos CH <sub>2</sub> /CH <sub>2</sub> - Cicloalcanos

A manera de ejemplo, en la Figura A3.3 se presenta una molécula promedio indicando en ella los AMP's característicos.

Figura A3.3 AMP's característicos de una molécula.



#### Anexo A.4 Procesamiento de la información Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros se procesaron con el programa Grams 32, en un rango espectral desde 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para corrección de línea base y deconvolución de las bandas.

Para la determinación de las relaciones  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  se utilizó el software Microcal Origin8.

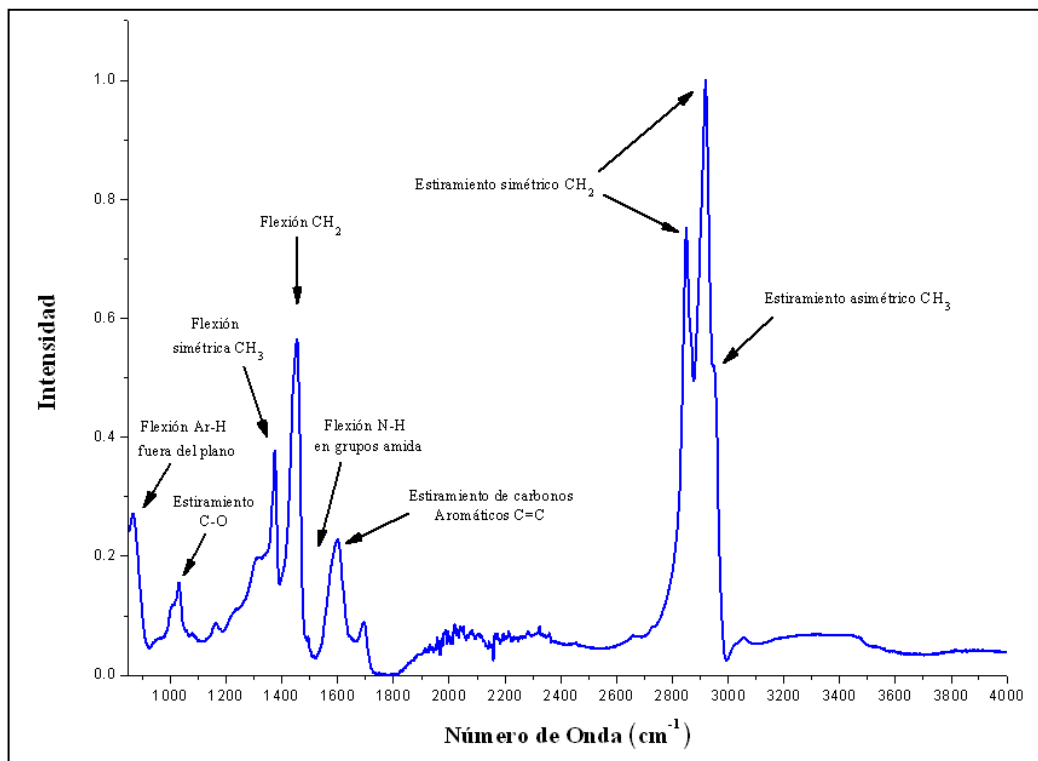
En el análisis cualitativo se observaron las bandas de absorción características de los asfaltenos como las mostradas en la Figura A4.1. Los picos resueltos comúnmente observados en los crudos y sus fracciones se encuentran en 700, 780, 840, y 880  $\text{cm}^{-1}$ , y corresponden a las vibraciones de deformación no planas de un anillo de benceno sustituido C-H fuera del plano de flexión; los picos de absorción de 1031-1161  $\text{cm}^{-1}$  pueden corresponder al estiramiento C-O en la estructura oxiéster; las bandas de absorción que se encuentran en 1375 y 1454  $\text{cm}^{-1}$  junto con las bandas de 2917 y 2849  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos de los grupos metil y metileno respectivamente; Los picos a frecuencias entre 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  muestran a la flexión N-H en grupos amida. La banda de 1600  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con las vibraciones de estiramiento de carbonos aromáticos C=C. Algunos de los asfaltenos pueden presentar una banda amplia entre 3500 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es inicialmente atribuida a la humedad de las muestras o puede ser debido a la presencia de grupos oxigenados, lo cual solo cuando la muestra a analizar se encuentra a bajas concentraciones, normalmente menores del 0,01 % m/m.

Según correlación de Coelho[95] (ecuación 20) los asfaltenos se analizan a partir de las intensidades relativas de las vibraciones en la región de 2924,5  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las bandas de estiramiento simétrico de  $\text{CH}_2$  y la de 2954,7  $\text{cm}^{-1}$ , que hace referencia al estiramiento asimétrico de  $\text{CH}_3$  (Figura A4.1).

$$nCH_2 / mCH_3 = A_{(29245)} / A_{(29547)} \quad \text{EC.20}$$

Los valores de longitud promedio de las cadenas alifáticas ( $nCH_2/mCH_3$ ) se obtuvieron mediante la corrección de la línea base y realizando deconvolución de las dos bandas anteriormente mencionadas.

Figura A4.1 Bandas características del espectro infrarrojo en una fracción de asfaltenos



### Anexo A. 5 Procesamiento de la información por difracción de rayos X (DRX).

Los difractogramas fueron procesados utilizando el software Microcal Origin 9.0. A cada espectro se le realizó la corrección de la línea base y la deconvolución de las bandas. Los difractogramas fueron procesados para calcular las principales bandas características. Cada uno de los parámetros estructurales de las muestras se calculó utilizando los datos obtenidos como posición de los picos, el ancho a la mitad del máximo (FWHM) y las respectivas áreas.

Para calcular los parámetros de aromaticidad y cristalinidad se siguió la metodología propuesta por Yen [94] la cual designa dos bandas: Alifática ( $\gamma$ ) y Grafeno (002), que se registran en el espectro  $2\theta$  cerca de los 20 y 25° y se atribuyen a las reflexiones de estructuras parafínicas y aromáticas presentes en el material. En la Figura A5.1 se muestra un difractograma tipo con la posición de cada una de las bandas representativas.

Los parámetros calculados por DRX fueron: la distancia entre las capas ( $d_m$ ), la altura promedio de la lámina aromática ( $L_c$ ) y el número de capas aromáticas en un cluster ( $Me$ ). El  $d_m$  fue determinado a partir de la posición de la banda del grafeno usando la relación de Bragg donde la longitud de onda ( $\lambda$ ) posee un valor de 1,54056 Å con una radiación de  $K\alpha$  de Cu y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. Las unidades de  $d_m$  y  $L_c$  son dadas en Å.

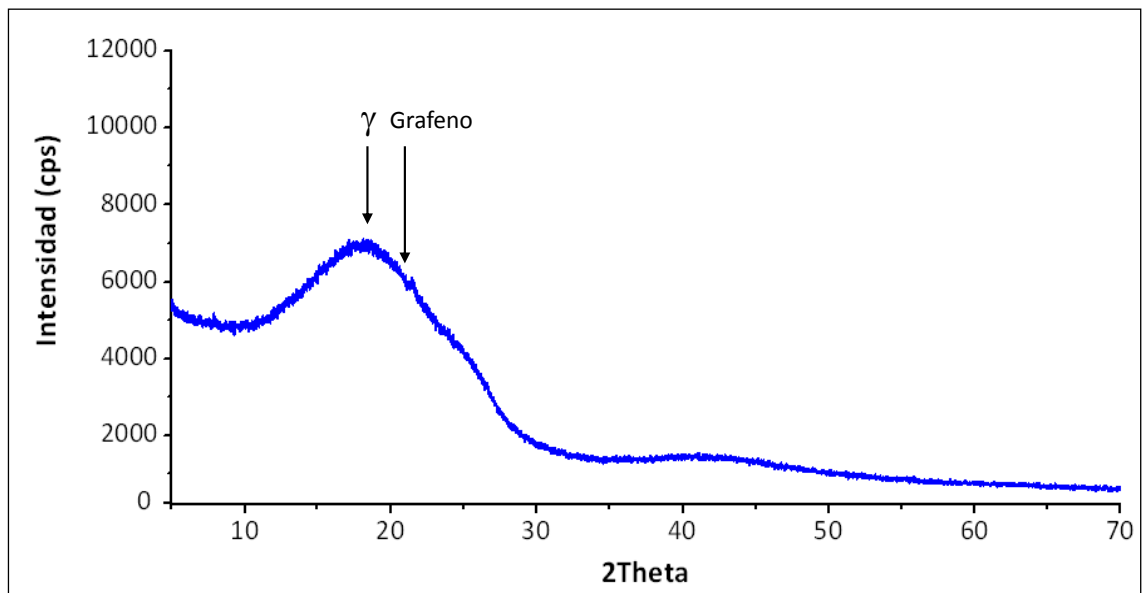
$$d_m = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{Ec. 21}$$

$$L_c = 0,9 \omega \cos \theta = \frac{0,45}{B_{1/2}} \quad \text{Ec. 22}$$

$$Me = \frac{L_c}{d_m} + 1 \quad \text{Ec. 23}$$

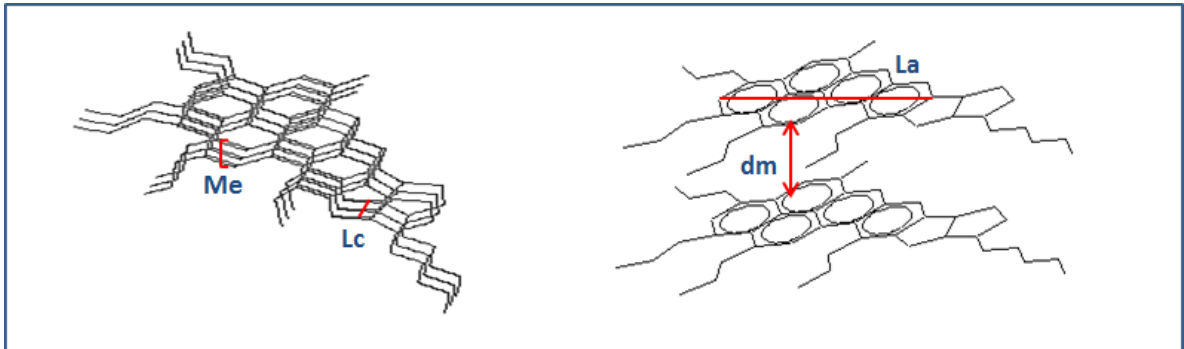
Donde  $B_{1/2}$  es el ancho total de la mitad del máximo de la banda (110) y  $\omega$  es el ancho de la banda.

Figura A5.1 Patrón de difracción de rayos X de los asfaltenos



En la Figura A5.2 se muestra un esquema de agregados de asfaltenos y sus respectivos parámetros moleculares calculados por DRX.

Figura A5.2 Parámetros de cristalinidad de una molécula de asfaltenos



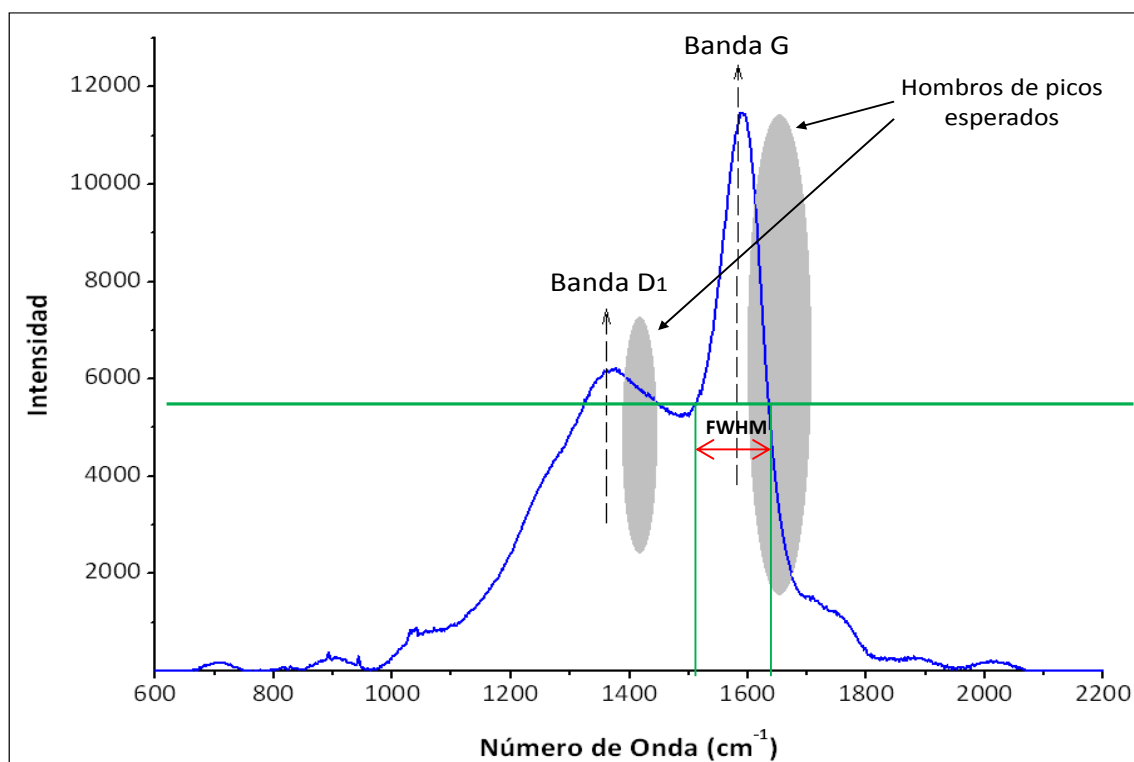
## Anexo A. 6 Procesamiento de la información Espectroscopía RAMAN

Los espectros obtenidos se procesaron por medio del software Microcal Origin 8.

El análisis se realizó por deconvolución con la función Gaussiana de las bandas G y D1 (Figura A6.1) las cuales representan las intensidades (áreas) para calcular el diámetro promedio de la lámina aromática ( $L_a$ ). La banda G corresponde a la vibración de los átomos de carbono  $sp^2$  dentro de la lámina aromática como también de la cadena y pertenece a la frecuencia de  $1580\text{ cm}^{-1}$ . La banda D1 refleja el límite de la estructura ordenada, que este caso es la de los asfaltenos y se localiza en la frecuencia de  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Para comprobar la consistencia de los resultados se realizó deconvolución con tres picos de los cuales se tomaron G y D1 verificado mediante una desviación media cuadrática residual de 0,9995. Con la ecuación propuesta por Tuinstra y Koenig [96] se determinó el diámetro promedio de las láminas aromáticas.

$$L_a(\text{nm}) = 4,4 \frac{I_G}{I_{D1}} \quad \text{Ec. 24}$$

Figura A6.1 Espectro RAMAN de una fracción de asfaltenos



Donde  $I_G$  y  $I_{D1}$  son las intensidades de los picos integrados de las bandas G y D1 respectivamente, y el valor 4,4 es una constante. La determinación de la lámina aromática permite completar las propiedades de cristalización determinadas por DRX.

Tuinstra y Koenig determinaron que un simple cristal de grafito presenta un pico a  $1575\text{ cm}^{-1}$  (banda G), mientras que un grafito policristalino tiene un pico adicional a  $1355\text{ cm}^{-1}$  (banda D) que refleja el tamaño del cristal. La ecuación 24 se puede aplicar si la banda o pico G está dentro del rango de  $1570$  a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , además de hacer una correcta integración de las intensidades G y D1. Para calcular el ancho de la mitad del pico máximo

(en inglés FWHM) se sitúa una línea horizontal a la mitad de la intensidad entre la línea base y la del pico máximo; desde donde esta línea corta con los flancos del pico se traza una vertical hasta cortar el eje X y se realizan las lecturas ( $\text{cm}^{-1}$ ) y la diferencia de dichas lecturas es FWHM. La posición del pico G se localiza en el centro del FWHM y el ancho del pico es el total de FWHM.

## Anexo A.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

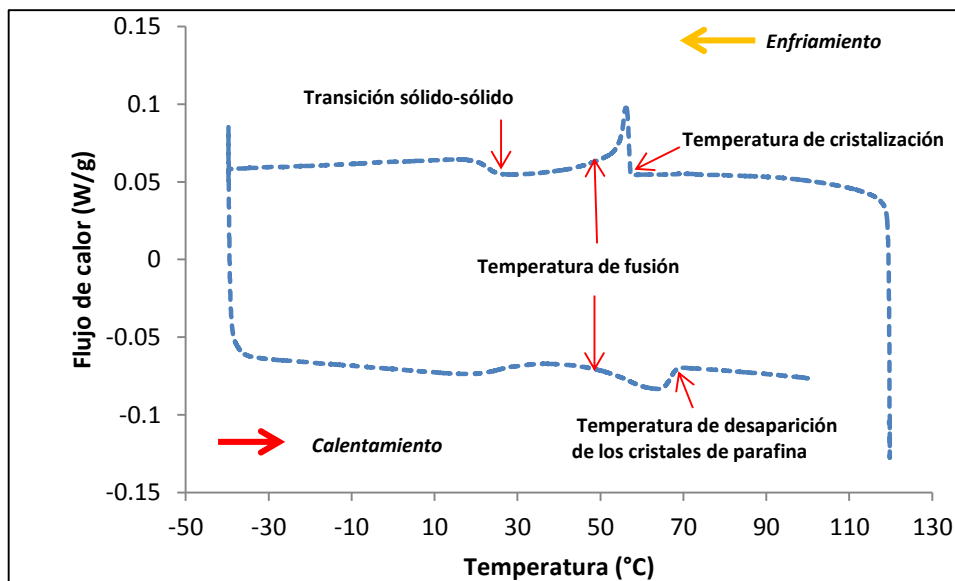
### A7.1 Procedimiento para la preparación de muestras

- Se agregó muestra a la cápsula porta muestras (aproximadamente 10 mg).
- Se calentó desde temperatura ambiente hasta  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  para fundir las parafinas presentes en la muestra.
- La rampa de enfriamiento se fijó entre  $120^{\circ}$  y  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este barrido asegura cubrir las temperaturas a las que puede ocurrir cristalización y hasta la mínima donde se espera la total precipitación de las parafinas.
- Se realizó una rampa de calentamiento de  $-40$  a  $120^{\circ}\text{C}$ , para el proceso de fusión de las parafinas.
- La velocidad, tanto para calentamiento como enfriamiento, en todos los experimentos se fijó en  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### A7.2 Procesamiento de la información

Para analizar los termogramas respectivos y encontrar las características térmicas de interés en cada caso (Figura A7.1), se utilizó el software TA Universal Analysis 2000. Se identificaron las temperaturas características y se calcula el área bajo la curva para determinar el calor de cristalización. La repetibilidad para el punto de cristalización fue de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El error relativo para el cambio en la entalpía de cristalización fue calculado en 4%.

Figura A7.1 Características del termograma para la interpretación de cristalización de parafinas



Si el proceso es exotérmico el área bajo la curva representa la cantidad de muestra precipitada y si es endotérmico, la fundida [98].

## **Anexo A. 8 Punto de fluidez.**

El punto de fluidez es la temperatura mas baja a la cual fluirá el aceite cuando es enfriado sin agitación a condiciones estándar de enfriamiento. También se define como la temperatura cuando el gel se forma en condiciones estticas [42]. Esta propiedad depende de la presencia de ceras y fracciones pesadas [127]. Es una propiedad termodinámica para crudos parafínicos que depende entre otros factores de: composición del crudo, tasa de enfriamiento, presión , concentración de parafina, masa molecular de las parafinas, presencia de materiales de nucleación como asfaltenos, finos y productos de corrosión, relación agua – aceite y del ambiente de corte [129].

Procedimiento de laboratorio:

- a. Se llenó el recipiente con la muestra de prueba hasta el nivel indicado y se realizó un precalentamiento hasta 40 °C.
- b. Se cerró el recipiente con un tapón de caucho que tiene un termómetro.
- c. El baño térmico con recirculación fue colocado a una temperatura de -20 °C utilizando como fluido de enfriamiento etilenglicol. La velocidad de enfriamiento de las muestras se fijó en promedio de 1 °C/min.
- d. El recipiente con la muestra se colocó en el baño térmico y cada 3 °C se sacó del baño y se inclin para determinar si se observaba movimiento del fluido, si esto ocurría, se introduc de nuevo en el baño y se continuaba con la prueba. Cuando no se presentaba movimiento aparente, se dejaba durante 5 segundos en forma horizontal y se observaba, si definitivamente no había movimiento se tomaba la temperatura a la cual se hizo la observación y se adicionaba 3 °C; este valor es el punto de fluidez.

## **Anexo A. 9 Procedimiento para determinar las propiedades reológicas**

Las propiedades reológicas entre las que se incluyen temperatura de gel, esfuerzo de cedencia (yield stress) y viscosidad permiten identificar los cambios en la cristalización en una muestra por el efecto de variación en la composición, como agregar un material que puede interferir en la estructura cristalina.

### **A9.1 Temperatura de gel**

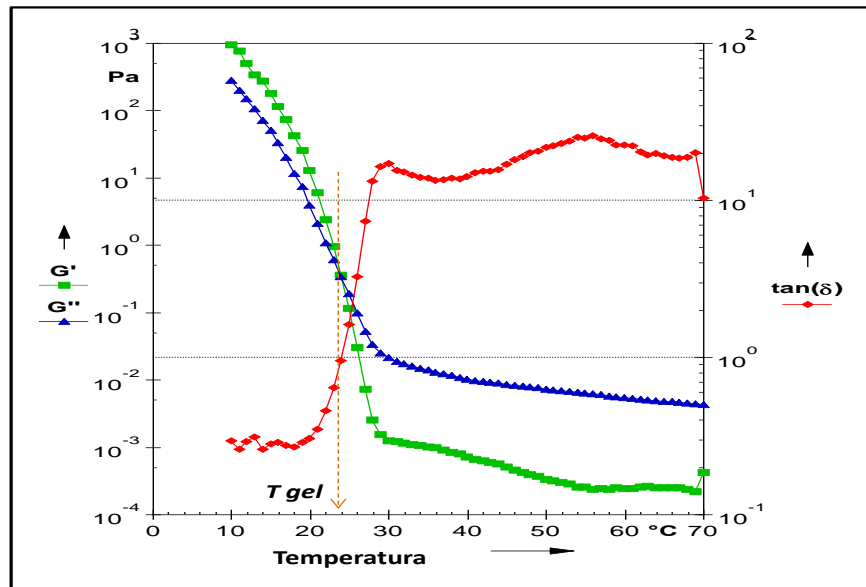
Es la temperatura a la cual el comportamiento sólido (elástico) predomina sobre el comportamiento líquido (viscoso) [42]. En el crudo usualmente est entre el punto de cristalización y el punto de fluidez [74]. La temperatura de gel tiene una gran dependencia de las condiciones de operación (velocidad de flujo, temperatura ambiente, temperatura del crudo, conductividad térmica del aceite y de la tubería), de la historia térmica, historia de cizalla y del factor más crítico que es la composición del crudo. Esta propiedad se determina por reología, en un ensayo oscilatorio en función de la temperatura y corresponde al punto en el cual el módulo de perdida ( $G''$ ) es igual al módulo de almacenamiento ( $G'$ ), o sea cuando se inicia la formación del gel (la fase sólida es la continua).

Cuando el crudo se somete a enfriamiento por debajo de la temperatura de cristalización se comporta como un fluido viscoelástico. La parte viscosa (sigue la ley de Newton) es la estructura débil que permite el flujo y por tanto disipa energía; el comportamiento elástico se caracteriza por que aparentemente es como un sólido rígido (sigue la ley de Hooke) y almacena energía.

El procedimiento de prueba fue:

- Se colocó la muestra sobre el plato inferior del reómetro (entre 3-4 ml) y se mantuvo isotérmicamente a la temperatura del pozo respectivo durante 30 minutos.
- Se programaron en el reómetro las condiciones de prueba y se realizó el enfriamiento hasta la temperatura mínima (después de las pruebas preliminares se definió en  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  que asegura cubrir la temperatura de gel de las muestras en estudio) con una velocidad de enfriamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bajo un esfuerzo oscilatorio constante ( $\tau$ ) de baja amplitud de  $0,1\text{ Pa}$  y  $0,1\text{ Hz}$  de frecuencia,  $\gamma = 0,1\sin((2\pi * 0,1) * t)$ , con dicho esfuerzo se garantizó que todas las mediciones estuviesen dentro de la región viscoelástica de los crudos, este procedimiento se efectuó con base en lo propuesto por Venkatesan et al. [42; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**].
- Se evaluaron en función de la temperatura el módulo de pérdida ( $G''$ ), el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y la tangente de pérdida ( $\tan(\delta)$ ) (definida como  $G''/G'$ ). La temperatura de gel corresponde al punto en el cual el módulo de almacenamiento y el de pérdida tienen igual valor, es decir la tangente de pérdida es igual a 1 como se muestra en la Figura A9.1. La repetibilidad determinada en pruebas preliminares con muestras de crudo del Campo Colorado en la medición de la temperatura de gel fue de  $\pm 1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura A9.1 Determinación de la temperatura de Gel en un crudo parafínico.



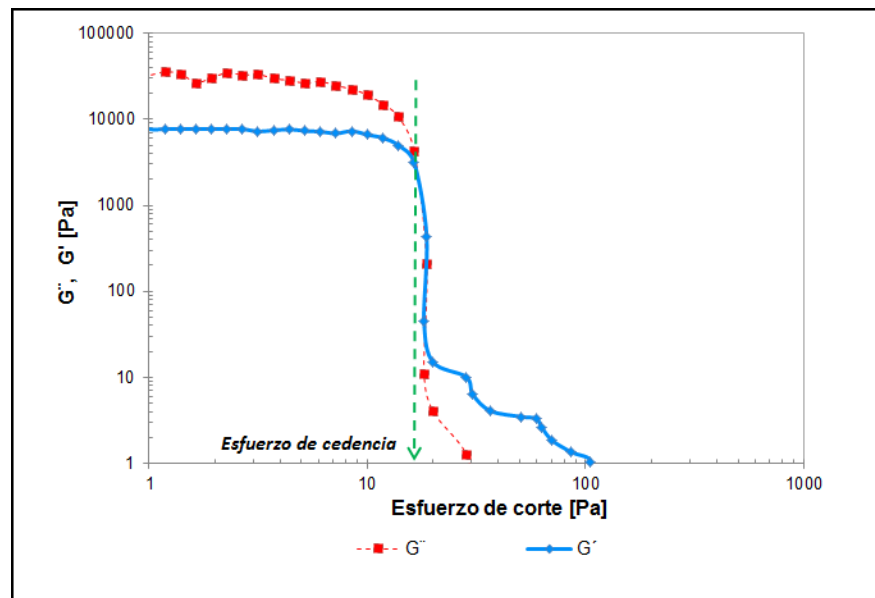
### A.9.2 Esfuerzo de cedencia.

Representa el esfuerzo necesario que debe ser aplicado para vencer las fuerzas entre los cristales de ceras parafínicas y así poder romper el gel formado. También es conocido como esfuerzo de fluencia o límite elástico (yield stress). Es función de la tasa de enfriamiento, del esfuerzo de corte aplicado y de la temperatura a la cual éste se aplica.

El procedimiento para determinar el esfuerzo de cedencia fue el siguiente:

- La muestra se dejó durante 10 minutos estáticamente a  $0^{\circ}\text{C}$ , la cual estaba por debajo de las temperaturas de gel de las muestras en estudio.
- Se aplicó isotérmicamente una rampa logarítmica de esfuerzo desde  $10^{-1}\text{Pa}$  hasta  $10^4\text{Pa}$  verificando que se alcanzara el punto de prueba. El criterio que se tomó fue el planteado en la metodología de Andrade *et al.*[101] que consiste en determinar el esfuerzo de cedencia como aquel donde el módulo de almacenamiento es igual al de pérdida, que es coincidente con el esfuerzo cuando el módulo de almacenamiento cae drásticamente. Esto se explica porque el esfuerzo de cedencia corresponde al valor del esfuerzo inmediato antes de que ocurra flujo, es decir donde la deformación elástica reversible finaliza y el flujo viscoso empieza [102]. En la Figura A9.2 se presenta la forma de hacer la lectura del esfuerzo de cedencia, también conocido en términos reológicos como *yield stress* ( $Y_s$ ). La repetibilidad determinada en el laboratorio en pruebas preliminares para la medición del esfuerzo de cedencia en el reómetro fue de  $\pm 2\text{ Pa}$ .

Figura A9.2 Determinación del esfuerzo de cedencia en un crudo parafínico.



### A.9.3 Viscosidad

La viscosidad, definida como la resistencia a fluir de una sustancia, en los crudos parafínicos generalmente es baja, pero se incrementa con la disminución en la temperatura. Si cuando se forman cristales de parafina con presencia de asfaltenos y se considera al crudo como una suspensión, además de la temperatura influye en su comportamiento la concentración de la fase continua, concentración de la fase dispersa al igual que la forma, tamaño de partícula y distribución de tamaños de la fase dispersa y de la presencia de aditivos [128]. Durante el proceso de cristalización las fases van cambiando y por tanto afectan la viscosidad.

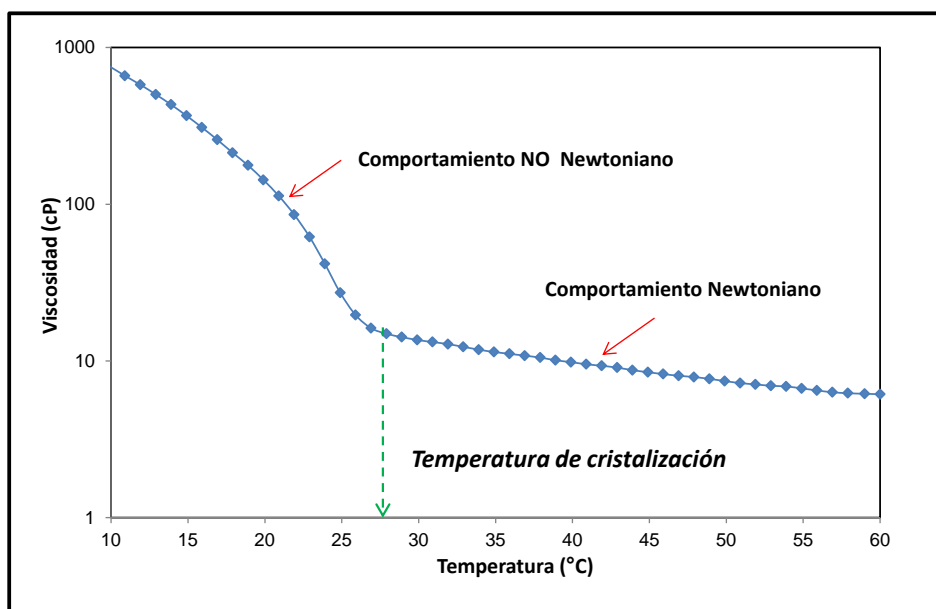
El procedimiento seguido en laboratorio fue:

- Se definieron las temperaturas de inicio y finalización de la prueba. La temperatura inicial se fijó como la de fondo de pozo y la final en  $0^{\circ}\text{C}$  que en todos los casos estaba por debajo de la temperatura de gel.
- Se colocó la muestra sobre el plato inferior del reómetro (entre 3-4 ml) y se mantuvo isotérmicamente a la temperatura inicial seleccionada durante 30 minutos.

- c. Se programaron en el reómetro las condiciones de prueba y se realizó el enfriamiento hasta 0 °C con una velocidad de enfriamiento de 1°C/min y a una velocidad de corte de 10 s<sup>-1</sup>.
- d. En una curva de viscosidad en función de la temperatura (Figura A9.3) se analizó el comportamiento de esta propiedad de las muestras y la comparación entre ellas. El error relativo determinado en el laboratorio para la medición de la viscosidad en el reómetro a 20 °C fue de 7%.

La temperatura de cristalización se determinó mediante reometría, como la temperatura a la cual ocurre el cambio de pendiente de la curva de viscosidad, lo cual significa que se está pasando a un comportamiento no Newtoniano por el inicio de la formación de cristales. Se aclara que en el presente trabajo, esta temperatura de cristalización solo fue de referencia para analizar el comportamiento de la viscosidad y el efecto de la presencia de asfaltenos; las temperaturas de cristalización para los análisis de todas las muestras fueron determinadas por DSC.

Figura A9.3 Curva de viscosidad de un crudo parafínico.



#### Anexo A. 10 Destilación simulada (SIMDIS).

Esta prueba se realizó bajo la norma ASTM-D7169 que se aplica para muestras con puntos de ebullición hasta 720 °C equivalente a la parafina externa con carbono 100. La estimación de los componentes para el reporte de la curva de destilación se obtiene a partir de una muestra de calibración de parafinas normales desde n-C5 hasta n-C100 (poliwx 655), disueltas en disulfuro de carbono. El porcentaje de recuperación se determinó empleando Oil 5010 como estándar externo. Para el análisis se pesaron 0,2 gramos de muestra y se adicionaron 10 ml de CS<sub>2</sub>, aproximadamente. Luego, se tomó una alícuota de 1,5 ml de la solución anterior en un vial, el cual estaba ubicado en el automuestreador para llevar a cabo el análisis correspondiente. Las pruebas se realizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 de acuerdo con las especificaciones referenciadas por la norma ASTM D7169 (Tabla A10.1).

Tabla A10.1. Especificaciones de prueba de la norma ASTM- D7169.

Detector	FID
Columna	5m*0.53mm*0.15µm
Gas de Arrastre	Helio (15-20ml/min) / flujo constante
Gas auxiliar	Nitrógeno 20ml/min
Aire	450ml/min.
Hidrogeno	40ml/min.
Temperatura detector	435°C
Temperatura inyector	425
Temperatura inicial Horno	40
Temperatura final Horno	425

Con la información de la cromatografía dada como corte (C) y % m/m recuperado de ese corte se obtuvieron las concentraciones para cada carbono presente en la parafina, lo cual permitió graficar en Excel para obtener la distribución del número de carbonos.

#### **Anexo A. 11 Preparación de muestras de maltenos más asfaltenos del crudo.**

- A un balón de tres bocas se agregaron aproximadamente 70 g de maltenos y la primera muestra de asfaltenos. Se repartió el total de la concentración en 10 etapas hasta llegar a la concentración de asfaltenos en el crudo original.
- Para homogenizar las muestras el balón fue puesto en un baño de aceite sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética a 600 rpm, durante 18 horas a una temperatura de  $35 \pm 3$  °C, que representa la temperatura promedio normal de superficie del Campo Colorado. En una de las bocas del balón se acopló un condensador con recirculación de agua para la refrigeración.
- La muestra se dejó en reposo durante 24 horas.
- Se tomó muestra para la realización de pruebas de punto de fluidez, temperatura de cristalización y reología. Se pesó de nuevo el balón con la muestra restante, se calculó la cantidad de asfaltenos a agregar.

#### **Anexo A. 12 Preparación de muestras de crudos más asfaltenos del depósito.**

- A un balón de tres bocas se agregaron aprox. 70 g de crudo y la primera muestra de asfaltenos del depósito.
- Para homogenizar las muestras el balón fue puesto en un baño de aceite sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética a 600 rpm, durante 18 horas a una temperatura de 59°, 62, 40 y 65 °C para las respectivas muestras de Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 y Col-CE1, que corresponden a las temperaturas de fondo de pozo. En una de las bocas del balón se acopló un condensador con recirculación de agua para la refrigeración.
- Cada muestra se dejó en reposo durante 24 horas.
- Se tomó muestra para la realización de pruebas de punto de fluidez, temperatura de cristalización y reología.
- Se pesó de nuevo el balón con la muestra restante, se calculó la cantidad de asfaltenos a agregar.
- La siguiente muestra con mayor concentración de asfaltenos se preparó repitiendo los pasos a hasta e. Al final se prepararon 8 muestras con diferentes concentraciones de asfaltenos del depósito hasta adicionar 30% m/m de los asfaltenos que contiene el crudo.

#### **Anexo A.13 Preparación de muestras de maltenos con las fracciones de asfaltenos del depósito.**

- a. Se fraccionaron cada uno de los asfaltenos del depósito en 4 fracciones: Las obtenidas por disolución de los asfaltenos en tolueno y precipitadas con n-heptano, la que precipita (TOL1) y la que queda en solución (TOL2) y las disueltas en diclorometano y precipitadas con n-heptano (DCL1 y DCL2), siendo la que precipita DCL1.
- b. Se prepararon mezclas de maltenos del crudo adicionando concentraciones por separado de cada una de las cuatro fracciones de los asfaltenos del depósito, hasta alcanzar la concentración original de éstos en el crudo: 2270 ppm para el Col-B1 y 850 ppm para del Col-CE1.
- c. Se estimó la cantidad de asfaltenos (concentración) a agregar a los maltenos en cada etapa. Se pesó el balón de 3 bocas, se pesó y agregó muestra de maltenos (promedio 55 g). Se pesó y agregó la muestra de asfaltenos a los maltenos.
- d. Se determinó la concentración. En cada etapa, es decir a cada concentración de las fracciones, se homogenizaron las muestras agitando a 600 rpm durante 18 horas a una temperatura de  $35 \pm 3$  °C, que representa la temperatura promedio de superficie del Campo Colorado. Se mantuvo un sistema de refrigeración mediante recirculación de agua para evitar escape de los livianos.
- e. Las muestras se dejaron en reposo durante 24 horas.
- f. Se tomó muestra para realización de prueba de punto de fluidez y temperatura de cristalización bajo las mismas condiciones empleadas en la evaluación entre crudos.
- g. Se pesó de nuevo el balón con la muestra restante, se calculó la cantidad de asfaltenos a agregar.
- h. Se repitieron los pasos entre e. a i. hasta completar con cada fracción la concentración que tenía de asfaltenos totales (sin fraccionar) originalmente en el crudo.

## **ANEXO B. CONCEPTOS DE CARACTERIZACIÓN**

### **ANEXO B 1. Tipo de ceras parafínicas**

Las ceras parafínicas presentes en el crudo pueden ser de dos tipos [130] [131] [132].

#### **•Ceras macro-cristalinas**

Están compuestas de hidrocarburos de cadena lineal que en promedio tiene entre 18 y 36 átomos de carbonos (más del 60% molar), con pequeñas cantidades de alcanos ramificados o iso-alcanos (menor al 15%) y de ciclo alcanos o nafténicos (menor al 25%). Tienen grandes cristales con forma de plato o de aguja que al conglomerarse constituyen entre el 40 y el 60 % de los depósitos parafínicos procedentes del crudo. El peso molecular varía de 25 a 400 y sus puntos de fusión de 40 a 60 ° C.

#### **•Ceras micro-cristalinas**

Están compuestas de alcanos ramificados (isoparafinas entre 15 y 40%) y grupos cíclicos (naftenos menores al 35%) con grandes cadenas alquílicas y con bajas concentraciones de alcanos lineales (entre 20 y 40%), tienen entre 30 y 60 átomos de carbonos. Se caracterizan por formar pequeños cristales y a veces amorfos. Sus pesos moleculares están entre 450 y 800. Tienen punto de fusión mayor que las ceras macro-cristalinas, de 60 a 90 °C.

En un termograma la aparición de dos picos o una transición sólido-sólido significa falta de cocrystalización de las parafinas, es decir no todas son miscibles y por tanto algunas cristalizan por separado. Esto se produce porque los componentes de cristalización principales no pueden integrar alcanos inferiores en su estructura cristalina, pero estos proporcionan sitios de nucleación heterogénea para los alcanos de cadenas más cortas induciendo a la cristalización a temperaturas a las que no sería posible si los alcanos fueran a cristalizar por sí mismos. Es decir, esta nucleación induce a que materiales solubles cristalicen a temperaturas más altas. Este comportamiento también afecta el calor o entalpía de cristalización causando una disminución, respecto de si se presentara un solo pico. De otra parte, si no existe suficiente cantidad de un tipo de alcanos para cocrystalizar

a cierta temperatura, nucleará heterogéneamente a condiciones termodinámicas más favorables (menor temperatura) [99].

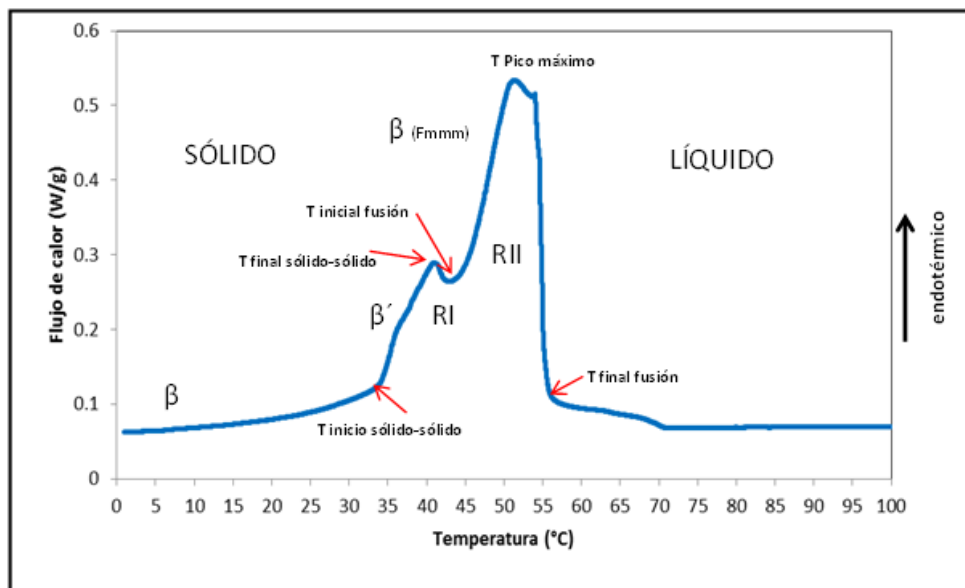
## ANEXO B 2. Termodifracción de rayos x

A continuación, se presenta una descripción de la evidencia y forma de realizar la interpretación cualitativa y cuantitativa de la transición de fases en los termogramas y difractogramas.

### B.2.1 Efecto térmico

En la Figura B.2.1. se presentan los componentes de un termograma (obtenido por DSC) con las isothermas características y las fases que van apareciendo. A bajas temperaturas se encuentra la mezcla de parafinas en estado cristalino o sólido (fase ortorrómbica  $\beta$ ). Al calentar aparece la isoterma de inicio transición sólido-sólido y luego la del final de ésta transición; entre estas dos isothermas se encuentra la última fase ordenada  $\beta'$ . Luego hay un consumo en la entalpía (transición orden-desorden) y la señal no regresa a la línea base y finalmente se presenta el efecto térmico de mayor intensidad donde ocurre la fusión entre la temperatura inicial de fusión y la final de fusión y se caracteriza por las transiciones de fases desordenadas o rotadoras ( $\beta$ -RI y  $\alpha$ -RII). Después de la temperatura final de fusión, que tiene un valor similar al umbral de cristalización, se encuentra la fase líquida. El ancho del último pico depende del número de los carbonos presentes en la mezcla.

Figura B.2.1. Transición de fases de parafinas



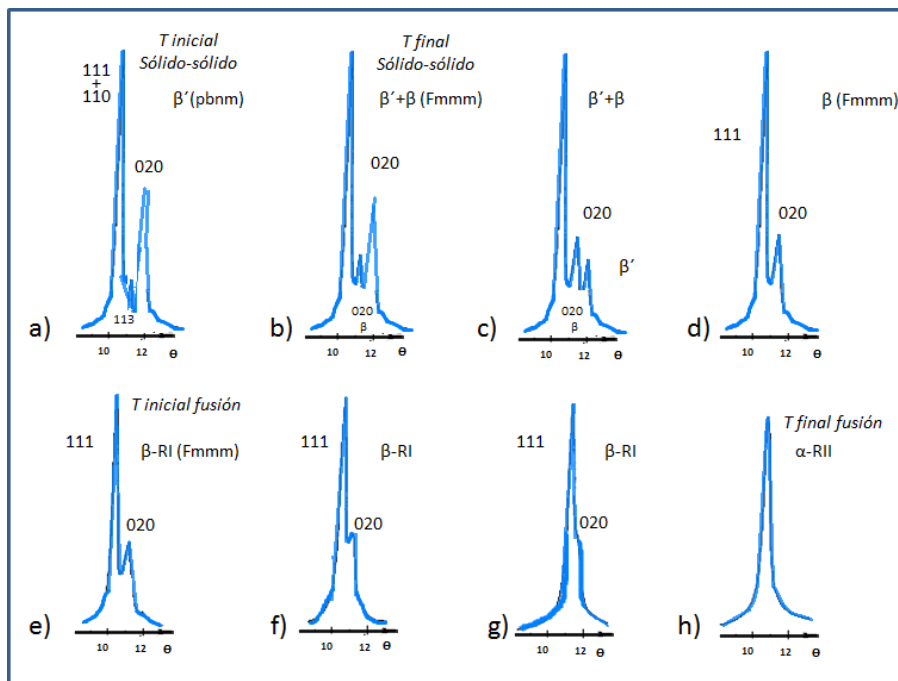
### B.2.2 Transición de fases

En trabajos reportados en la literatura se han realizado estudios para componentes puros, mezclas binarias, ternarias y multicomponentes [133]. Por debajo del punto de fusión se presentan dos fases polimórficas: a bajas temperaturas la fase ordenada o cristalina, mientras que a altas temperaturas (hasta la fusión) ocurre la fase desordenada también llamada rotador o plástica. Las transiciones cuando se incrementa la temperatura son: orden-orden, orden-desorden y desorden-desorden.

La transición cristal-cristal o fase ordenada  $\beta$  (pbcm) (orden-orden denominada o-o) se presenta para alcanos con números impares de  $C_{31}$  a  $C_{69}$ . En la Figura B.2.2 se muestra el comportamiento de fases con la temperatura

en los difractogramas en el ángulo de 10 a 12 °. La transición sólido-sólido (orden-desorden denominada o-d) se caracteriza por la modificación de la orientación de las moléculas alrededor del eje cristalino *c*, acompañado de muchos defectos en las cadenas de las moléculas. Coincide con la última fase ordenada β' (pbnm), que inicia en la temperatura orden-desorden (*T*<sub>od</sub>) o inicio de la transición sólido sólido y termina en la temperatura desorden-desorden (*T*<sub>dd</sub>) o final de esta transición sólido-sólido, donde se pueden presentar las siguientes fases: a) Fase ortorrómbica centrada en las caras β (Fmmm): es característica de alcanos impares entre C<sub>9</sub> y C<sub>25</sub>. Ocurre desorden en la orientación de las moléculas. b) Romboédrica α-RII ( $\bar{R}3m$ ) para números impares de C<sub>22</sub> a C<sub>26</sub>. Las moléculas están rotando alrededor de su eje y aparecen defectos en las cadenas de moléculas que consisten en deformaciones no planares. c) Triclínica RIII para alcanos impares C<sub>27</sub> a C<sub>33</sub> y C<sub>37</sub> y pares de C<sub>28</sub> a C<sub>40</sub> y el C<sub>44</sub>. La forma y tipo de desorden es similar a la romboédrica. Las transiciones desorden-desorden se presentan arriba de la temperatura desorden-desorden y pueden ser: a) El paso de β (Fmmm) a β-RI (Fmmm). Se caracteriza por que desaparecen todos los picos de difracción (espectro de rayos X). Inicialmente no se presentan cambios en los parámetros cristalográficos con la temperatura, luego la relación *b/a* se incrementa progresivamente. El inicio de este fenómeno es observado por DRX cuando la línea (020) se mueve hacia el pico (111) lo cual indica que se ha llegado a la fase rotadora β-RI centrada en las caras. Aquí las moléculas presentan movimiento de oscilación alrededor de su eje, cuya amplitud se incrementa progresivamente como función de la temperatura. Este fenómeno ocasiona el incremento del área de la celda unidad (*a*,*b*) de la fase β (Fmmm). Esta transición es observada en un DSC a una temperatura a la cual se observa un anormal y continuo consumo de entalpia. b) Paso de β-RI (Fmmm) a α-RII ( $\bar{R}3m$ ). Cuando la línea de difracción (020) coincide con (111), la simetría de la celda unidad será hexagonal (*b/a*= $\sqrt{3}$ ) y los alcanos puros son sometidos a fuerte debilitamiento en la fase rotadora romboédrica α-RII y probablemente estarán en rotación alrededor de sus ejes. Finalmente se tiene la temperatura final de fusión y se alcanza la fase líquida.

Figura B2.2 Evolución estructural de los alcanos con la temperatura.  
Última fase ordenada (a). Transición fase ordenada-desordenada(b,c,d). Transición desordenada tipo rotador (e,f,g).



Fuente: Adaptada de Dirand *et al* [99].

En resumen, se pueden presentar la siguiente transición de fases si se hace el calentamiento (izquierda a derecha) y viceversa durante el enfriamiento.



Las ceras parafínicas son mezclas multicomponentes de hidrocarburos saturados de alto peso molecular, Srivastava, S. P., et al [133], tienen predominantemente parafinas consecutivas en el rango de C<sub>18</sub> a C<sub>65</sub>. Estas mezclas se pueden analizarlas de manera similar a los componentes puros, a mezclas binarias o de mayor número de componentes de ceras.

En el trabajo desarrollado por esos autores, encontraron que, en el mismo rango de temperaturas de prueba, las estructuras cristalinas determinadas por DRX fueron idénticas durante el enfriamiento que durante el calentamiento.

### **Procedimiento de preparación de muestras para análisis de termodifracción**

- Se pesó un vial, se agregó 0,20 g de parafinas y luego se fundieron.
- Se adicionó la cantidad de asfaltenos correspondiente. A muestras de parafinas de los crudos representativos Col-BC1, Col-BC2, Col-B1 se agregaron asfaltenos del crudo, a una muestra de parafina del crudo Col-BC1 se agregó asfaltenos de su depósito, y a otra muestra de parafinas de este mismo pozo se agregaron asfaltenos extraídos de este mismo crudo. La relación entre parafinas y asfaltenos se determinó con los porcentajes en masa de cada uno, obtenidos a partir del crudo.
- Se sometió la muestra a agitación a 120 rpm durante 3 segundos; esta mezcla se dejó en enfriamiento y alcanzó la solidificación.
- Tanto a la parafina de cada crudo como las muestras de parafina con asfaltenos se les realizó DSC. En el termograma de cada muestra se identificaron las temperaturas características de: cristalización, fusión y transición sólido-sólido.
- Se prepararon cada una de las muestras en un portaobjetos de vidrio, a continuación, se calentaron a ciertas temperaturas en una placa controlando su temperatura por un intervalo de tiempo de 10 minutos cada una.
- Mediante la técnica de llenado frontal las muestras se colocaron en un portamuestras de polimetilmetacrilato y se realizó DRX cubriendo las temperaturas antes mencionadas, iniciando a la temperatura ambiente y hasta la de cristalización.
- Se obtuvieron difractogramas de cada parafina y de la parafina con los asfaltenos en el rango de temperaturas de prueba para los ángulos de 10 a 12°.
- Para las parafinas de cada pozo, con y sin asfaltenos, se realizó un análisis cualitativo y comparativo de los parámetros estructurales y termodinámicos a fin de evaluar su efecto en la cristalización.

### **Análisis de termodifracción**

- A la parafina de cada crudo (o parafina con asfaltenos del depósito) se le realizó DSC. En el termograma de cada muestra se identificaron las temperaturas características de: cristalización, fusión y transición sólido-sólido.
- Se prepararon cada una de las muestras en un portaobjetos de vidrio, a continuación, se calentaron a ciertas temperaturas en una placa controlando su temperatura por un intervalo de tiempo de 10 minutos cada una.
- Mediante la técnica de llenado frontal las muestras se colocaron en un portamuestras de polimetilmetacrilato y se realizó DRX cubriendo las temperaturas antes mencionadas, iniciando a la temperatura ambiente y hasta la de cristalización.
- Se obtuvieron difractogramas de cada parafina y de la parafina con los asfaltenos en el rango de temperaturas de prueba para los ángulos de 10 a 12°.

- e. Para las parafinas de cada pozo, con y sin asfaltenos, se realizó un análisis cualitativo y comparativo de los parámetros estructurales y termodinámicos a fin de evaluar su efecto en la cristalización.

El procesamiento de la información de los difractogramas a cada temperatura se determinó siguiendo el mismo procedimiento descrito en el anexo A5.