

**EVALUACIÓN MAGNETOREOLÓGICA DE CRUDOS PARAFÍNICOS DEL
CAMPO COLORADO**

OSCAR MAURICIO VEGA LÓPEZ

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

2016

**EVALUACIÓN MAGNETOREOLÓGICA DE CRUDOS PARAFÍNICOS DEL
CAMPO COLORADO**

OSCAR MAURICIO VEGA LÓPEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Arlex Chaves Guerrero
Ingeniero Químico, Ph.D.**

Codirectores

**Maria Daniela Contreras Mateus
Ingeniera Química**

Emiliano Ariza León

Ingeniero de Petróleos, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

A Dios

*A mis padres Héctor Mauricio Vega Monsalve y Yolanda López Forero
por su gran amor, apoyo y paciencia en cada uno de mis pasos.*

*A mi hermana Marly Vanessa Vega López, familiares, amigos y compañeros
que me han acompañado durante este proceso de formación,
superando retos y compartiendo gratificantes momentos.*

Oscar Vega

AGRADECIMIENTOS

A mi Director Arlex Chaves y mis codirectores Daniela Contreras y Emiliano Ariza por su permanente apoyo, dedicación y orientación durante el desarrollo de esta investigación.

Al Campo Colorado y al Laboratorio de Reología y Fluidos Complejos de la Universidad Industrial de Santander por su apoyo y permitir avanzar en la investigación de nuevas tecnologías en el aseguramiento de flujo de hidrocarburos.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA	23
1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLÓGICOS- PRETRATAMIENTO	24
1.2. PRUEBAS REOLÓGICAS	24
1.2.1. Temperatura de cristalización – WAT	25
1.2.2. Viscosidad a WAT+5°C	25
1.2.3. Temperatura de gel y esfuerzo de fluencia	26
1.3. PRUEBAS MAGNETOREOLÓGICAS	26
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
2.1. TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN- WAT	29
2.2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE PULSOS MAGNÉTICOS EN LA VISCOSIDAD	31

2.3. EFECTO DEL PULSO MAGNÉTICO SOBRE LA WAT.....	33
2.3.1. Velocidad de formación de la red cristalina	35
2.4. EFECTO DEL PULSO MAGNÉTICO EN LA TEMPERATURA DE GEL Y ESFUERZO DE FLUENCIA	38
3. CONCLUSIONES	43
4. RECOMENDACIONES.....	44
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	59

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología de experimentación.....	23
Figura 2. Viscosidad en función del inverso de la temperatura para los crudos Col-59 y Col-76.....	30
Figura 3. Viscosidad a WAT+5°C.....	32
Figura 4. Duración del efecto en la viscosidad del Col-25 con el pulso 0,795 T 30s.	33
Figura 5. Viscosidad en función del inverso de la temperatura para los crudos con y sin pulso magnético.	34
Figura 6. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-25 en función del inverso de la temperatura.....	36
Figura 7. Posible proceso de formación de la red cristalina.....	38
Figura 8. Ensayo oscilatorio del Crudo Col-76.....	39
Figura 9. Angulo de fase en función de la temperatura.....	41
Figura 10. Módulo de almacenamiento en función de la rampa oscilatoria de esfuerzo.....	42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Combinaciones de pulsos magnéticos.	27
Tabla 2. Valores de WAT obtenidos mediante pruebas reológicas.	30
Tabla 3. Pulsos magnéticos seleccionados para cada crudo.	34
Tabla 4. Parámetros ecuación de Eyring para la R. no-Newtoniana de los crudos Col-25 y Col-59.	37
Tabla 5. Temperatura de gel.	39

ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Flujo de campo magnético de la celda magnética en función de la intensidad de corriente.	59
ANEXO B. Temperaturas de cristalización (WAT).....	60
ANEXO C. Regresiones a ecuación de Eyring de las Regiones Newtoniana y no-Newtoniana.	61
ANEXO D. Pruebas Oscilatorias.....	64

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN MAGNETOREOLÓGICA DE CRUDOS PARAFÍNICOS DEL CAMPO COLORADO*.

AUTOR: OSCAR MAURICIO VEGA LÓPEZ**.

PALABRAS CLAVES: Parafinas; magnetoreología; temperatura de gel; esfuerzo de fluencia; temperatura de cristalización; precipitación de parafinas; campo magnético.

DESCRIPCIÓN:

La precipitación y deposición de componentes orgánicos (parafinas, asfaltenos y resinas) afecta la producción, transporte y almacenamiento de hidrocarburos, causando disminuciones de flujo, incluso en ocasiones bloqueo de oleoductos que generan grandes pérdidas económicas. Para intentar resolver esta problemática, recientemente se ha investigado y evaluado la influencia de tratamientos electromagnéticos. Este trabajo de investigación tiene como propósito evaluar el efecto de pulsos magnéticos sobre las propiedades reológicas y la velocidad de cristalización de crudos parafínicos del Campo Colorado. Todos los crudos fueron pretratados y se determinó la temperatura de cristalización (WAT- Wax Appearance Temperature, por sus siglas en ingles), la viscosidad, la temperatura de gel, el esfuerzo de fluencia para cada uno de ellos y se evaluó el efecto del campo magnético en cada una de estas propiedades 5 °C por encima de la WAT. Todos los crudos presentaron reducciones en la viscosidad con todas las combinaciones de pulso magnético. En los crudos Col-25 y Col-59, el pulso magnético desplazó la WAT en 7 y 4 °C, respectivamente y modificó la velocidad de formación de la red cristalina. En los ensayos oscilatorios, por un lado, el campo magnético desplazó la temperatura de gel para los crudos Col-33, Col-59 y Col-76, siendo este último el que presentó la mayor diferencia de temperatura de 22,57 °C a 18,04 °C. Al mismo tiempo para el Col-59 debilitó la red cristalina, favoreciendo los procesos de restablecimiento de flujo.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Codirectores Ing. Maria Daniela Contreras Mateus, Ph.D.. Emiliano Ariza León.

ABSTRACT

TITLE: MAGNETORHEOLOGICAL EVALUATION OF PARAFFIN CRUDE OILS FROM CAMPO COLARADO*.

AUTHOR: OSCAR MAURICIO VEGA LÓPEZ**.

KEYWORDS: Waxes; magnetorheology; gelation temperature; yield stress; wax appearance temperature; wax precipitation; magnetic field.

DESCRIPTION:

The precipitation and deposition of organic compounds (waxes, asphaltenes and resins) affect the production, transport and storage of hydrocarbons, causing flow reductions, at times blockage of pipelines generating serious economic damage. To try to solve this problematics, recently it has been investigated and evaluated the influence of electro-magnetic treatments. This investigation aims to evaluate the effect of magnetic pulses on the rheological properties and the rate of crystallization of paraffinic crude oils from Campo Colorado. All crude oils were pretreated and The wax appearance temperature (WAT), the viscosity, the gelation temperature, the yield stress were determined for each of them and the effect of the magnetic field applied 5 °C above the WAT was evaluated in each of these properties. All the crude oils presented reductions in the viscosity with all the combinations of magnetic pulse. In Col-25 and Col-59 crude oils, the magnetic pulse displaced the WAT in 7 and 4 °C, respectively and modified the rate of formation of the crystal lattice of the paraffins. In oscillatory tests, on the one hand, the magnetic field displaced the gelation temperature for Col-33, Col-59 and Col-76 crude oils, the latter had the highest temperature difference of 22,57 °C to 18,04 °C. At the same time for the Col-59 crude oil weakened crystal lattice, favoring the processes of reestablishment of flow.

* Bachelor Thesis.

** Physic-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Ph.D. Arlex Chaves Guerrero. Co-directors Ing. Maria Daniela Contreras Mateus, Ph.D. Emiliano Ariza León.

INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos; también puede contener pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno, azufre e iones metálicos [1]. Actualmente constituye la principal fuente de energía en el mundo, sin embargo, este recurso natural es no renovable y, por lo tanto, es necesario maximizar la eficiencia de producción.

A través de la gravedad API es posible clasificar e identificar un crudo como liviano, mediano, pesado (<20 °API) o ultrapesado (bitumen <10 °API). Pese a la disminución de reservas de crudos convencionales (livianos) en el contexto colombiano y en el mundo en los últimos años, éstos crudos continúan siendo los de mayor valor en el mercado. Se caracterizan por ser de color claro, baja viscosidad, densidad entre 35 y 57 °API y concentración de parafinas superior al 20% [1]. Las parafinas son moléculas apolares, en su mayoría de cadenas largas lineales de hidrocarburos superiores a C_{18} [2], cristalinas por naturaleza, precipitan del crudo y tienden a aglomerarse a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura de cristalización (WAT – Wax Appearance Temperature, por sus siglas en inglés) que es la temperatura en la que los primeros cristales de parafina comienzan a precipitar [3].

La deposición de parafinas es uno de los fenómenos más comunes en la producción, transporte y almacenamiento de crudo. Específicamente en el transporte, genera disminuciones de flujo, incluso en ocasiones bloqueo de oleoductos y, por ende, cierre de pozos [4]. Esta problemática desencadena grandes pérdidas económicas a empresas petroleras. Los posibles mecanismos

responsables de la deposición son: la difusión molecular, la difusión browniana, la dispersión de cizalla y la sedimentación gravitacional [5].

La precipitación de parafinas causa variaciones en el comportamiento reológico del crudo (la literatura reporta la aparición de tensión de fluencia, pseudo-plasticidad, visco-elasticidad y tixotropía [6]–[9]) y depende de factores tales como la composición y condiciones de operación.

Para intentar resolver esta problemática se han desarrollado y aplicado varias tecnologías como: tratamientos térmicos, químicos, mecánicos, eléctricos y magnéticos [10]. Este último también es conocido como tecnología de control magnético de parafina (MPC – Magnetic Paraffin Control, por sus siglas en inglés) ha sido globalmente investigado y adoptado, debido a los buenos resultados que ha presentado (en su mayoría sobre crudos parafínicos) ya que reduce la viscosidad del crudo sin necesidad de elevar su temperatura, además de sus bajos costos de implementación, ahorro energético y reducción de la contaminación [11], [12]. Sin embargo, también se han encontrado casos en los que el campo magnético no reduce la viscosidad del crudo e incluso produce aumentos en la misma [13].

La influencia de los campos magnéticos sobre la precipitación de parafinas y la viscosidad, ha sido objeto de discusión en las últimas décadas, se han propuesto diversos mecanismos de acción del campo magnético sobre la reología del crudo, pero no se ha demostrado de manera concluyente que uno de estos sea el acertado.

Por ejemplo, Tao y Xu [11] propusieron un mecanismo físico basado en la teoría de suspensiones líquidas, afirmando que los componentes más pesados (n-parafinas

y asfáltenos) actúan como nano-partículas (con propiedades magnéticas) en suspensión sobre una mezcla líquida de bajo peso molecular (gasolina, diésel). Un pulso magnético produce la agregación temporal de dichas nano-partículas en forma de cadenas microscópicas ordenadas y, en consecuencia, reduce la viscosidad aparente del crudo. Sobre el tiempo de exposición y la intensidad del pulso, establecen que su límite debe permitir la aparición de los agregados en forma de cadenas, únicamente con la interacción de las nano-partículas más cercanas (pulsos cortos), evitando así la obstrucción del flujo [11].

En contraposición al mecanismo de agregación, Marques *et al.* [14] y Tung *et al.* [15] a partir de técnicas de microscopía, observaron que debido a la influencia del campo magnético hay disociación de agregados parafínicos. Establecen que el campo magnético induce la aparición de dipolos débiles en las moléculas de parafina (debido a variaciones en los patrones de rotación y traslación de los electrones y, en consecuencia, su momento angular orbital), que tienden a alinearse en la dirección del campo. Como resultado, se generan fuerzas de repulsión dipolo-dipolo entre estas moléculas que conducen a cambios en la respuesta reológica y propiedades morfológicas.

Zhang *et al.* [16] se fundamentan en la anisotropía diamagnética de las moléculas de parafina y la energía de transición, para plantear un mecanismo de reorientación de dichas partículas en dirección del campo magnético. Este fenómeno conduce a un aumento en la formación de núcleos, disminución en la granularidad de cristales de parafina y formación de un flujo muy ordenado [16]; tan ordenado que puede comportarse como una suspensión líquida [17].

Algunos autores afirman que la interacción entre crudo y campo magnético no solo depende de los cristales de parafina, sino también de otros compuestos presentes en el crudo como moléculas de asfáltenos y resinas, iones Mg^{+2} en la fase acuosa, óxidos de hierro y complejos de vanadio y níquel que influyen la respuesta paramagnética del crudo [12], [18], [19].

De la revisión del estado del arte es claro que los tratamientos magnéticos, si bien han mostrado ser eficientes experimentalmente, su efecto sobre la respuesta reológica de los crudos es muy particular, justamente consecuencia de su composición química compleja.

Esta investigación se enfoca en la influencia de pulsos magnéticos sobre las propiedades reológicas y la velocidad de cristalización de crudos parafínicos, mediante el uso de un reómetro de esfuerzo controlado equipado con un dispositivo magneto-reológico (MRD); el cual permite evaluar dichas propiedades en tiempo real y reproducir las condiciones típicas de operación. Como caso de estudio, van a emplearse crudos parafínicos del Campo Colorado; ubicado en la cuenca del Magdalena Medio. Sobre este campo se han implementado diversas técnicas, incluso métodos de tratamiento magnético como un primer acercamiento, los cuales no presentaron resultados concluyentes sobre las propiedades reológicas [20]–[22].

Debido al desconocimiento del mecanismo de interacción entre campo magnético y el crudo que impide predecir sobre cuales crudos esta tecnología es aplicable; es necesario previo a la implementación de esta tecnología (diseño de dispositivos) en campo, evaluar cuáles crudos son potencialmente aptos. La reología, implementando MRDs o magnetoreología, se ha postulado como una técnica potencial.

La reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos [23]. La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su elaboración, transporte, almacenamiento o utilización [24].

La viscosidad (η) de una gran variedad de fluidos líquidos puede expresarse en función de la temperatura absoluta (T), por medio de la ecuación de Eyring; esta teoría es similar a la ecuación Arrhenius, sin embargo, está basada en la teoría de estado de transición e involucra también la constante universal de los gases (R), una constante (A) de proporcionalidad y la energía de activación para la viscosidad (E_a):

$$\eta = A \cdot e^{(E_a/RT)} \quad (1)$$

La respuesta reológica de crudos parafínicos es significativamente sensible a la temperatura. Tienen un comportamiento newtoniano por encima de la temperatura de cristalización (WAT); una vez alcanza temperaturas inferiores a dicho umbral, inicia la cristalización de parafinas y la posterior formación de geles de morfología compleja. Estos geles consisten en redes cristalinas que encapsulan parte del fluido e imparten propiedades elásticas (sólidas) a las muestras, dando lugar a la transición gradual de comportamiento Newtoniano a no-Newtoniano (visco-elásticidad) [25].

Los fluidos visco-elásticos presentan características de flujo tanto elástico como viscoso, dependiendo de la forma en que sea aplicado un esfuerzo [26]. En un fluido newtoniano o viscoso toda la energía aplicada es disipada en forma de calor. En el

extremo contrario, en un material elástico toda la energía aplicada se queda concentrada en el material.

La caracterización de fluidos visco-elásticos se lleva a cabo a partir de ensayos oscilatorios, los cuales consisten en someter el fluido a deformaciones de tipo sinusoidal con una amplitud, (γ_0) y una velocidad angular (ω) , en el tiempo, (t) .

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2)$$

El reómetro mide la tensión resultante del fluido, (τ) , que tendrá una amplitud (τ_0) y un ángulo de fase respecto de la deformación, (δ) [27].

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3)$$

Si la muestra se comporta como un sólido elástico ideal, la tensión resultante es proporcional a la amplitud de la deformación (según la ley de Hooke) y las señales sinusoidales de tensión y deformación están en fase. Si la muestra se comporta como un fluido viscoso ideal, entonces la tensión es proporcional a la velocidad de deformación y las señales se encuentran desfasadas, siendo la diferencia entre los ángulos de fase igual a 90° :

$$\delta = \theta_\gamma - \theta_\tau = 90^\circ \quad (4)$$

Dónde θ_γ es el ángulo de fase de la deformación aplicada y θ_τ es el ángulo de fase de la tensión resultante.

Por lo tanto, un fluido visco-elástico ideal presentará un desfase entre 0° y 90° , que indicará la relación entre elasticidad y viscosidad, y dependerá de la frecuencia de oscilación [24]. En esos casos, la tensión generada por un material visco-elástico, que se mide en un experimento dinámico, se denomina tensión compleja (τ^*), cuyo modulo coincide con la amplitud máxima ($|\tau^*| = \tau_0$). Esta tensión puede separarse en dos componentes: una tensión elástica (τ') en fase con la deformación y una tensión viscosa (τ'') en fase con la velocidad de deformación, pero con un desfase de 90° , respecto a la deformación [27].

$$\tau' = |\tau^*| \cdot \cos(\delta) \quad (5)$$

$$\tau'' = |\tau^*| \cdot \sen(\delta) \quad (6)$$

Las tensiones elástica y viscosa representan el comportamiento como sólido elástico ideal y fluido viscoso ideal, respectivamente. Se pueden relacionar con las propiedades del material mediante la relación tensión-deformación o módulo de cizalla. El módulo de cizalla complejo (G^*) mide la resistencia total de los materiales a la deformación y su valor corresponde a la relación entre la tensión compleja y la deformación. Puede entenderse como la suma compleja de las componentes elástica y viscosa del material, que se representan respectivamente por el modulo elástico (G') y el modulo viscoso (G''), como se muestra a continuación:

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = G' + iG'' \quad (7)$$

El módulo elástico o de almacenamiento (G') corresponde a la relación entre la tensión elástica y la deformación, y representa la capacidad del material de almacenar energía por su comportamiento elástico:

$$G' = \frac{\tau'}{\gamma} = |\tau^*| \cdot \cos(\delta) \quad (8)$$

La relación entre la tensión viscosa y la deformación se denomina módulo viscoso o de pérdida (G'') y refleja la capacidad del material para disipar la energía en forma de calor [26]:

$$G'' = \frac{\tau''}{\gamma} = |\tau^*| \cdot \sin(\delta) \quad (9)$$

Como se mencionó anteriormente, a temperaturas por encima del punto de cristalización, el crudo presenta un comportamiento newtoniano con viscosidades relativamente bajas, por tanto, sobre este rango de temperatura, G'' presenta valores mucho mayores que el G' .

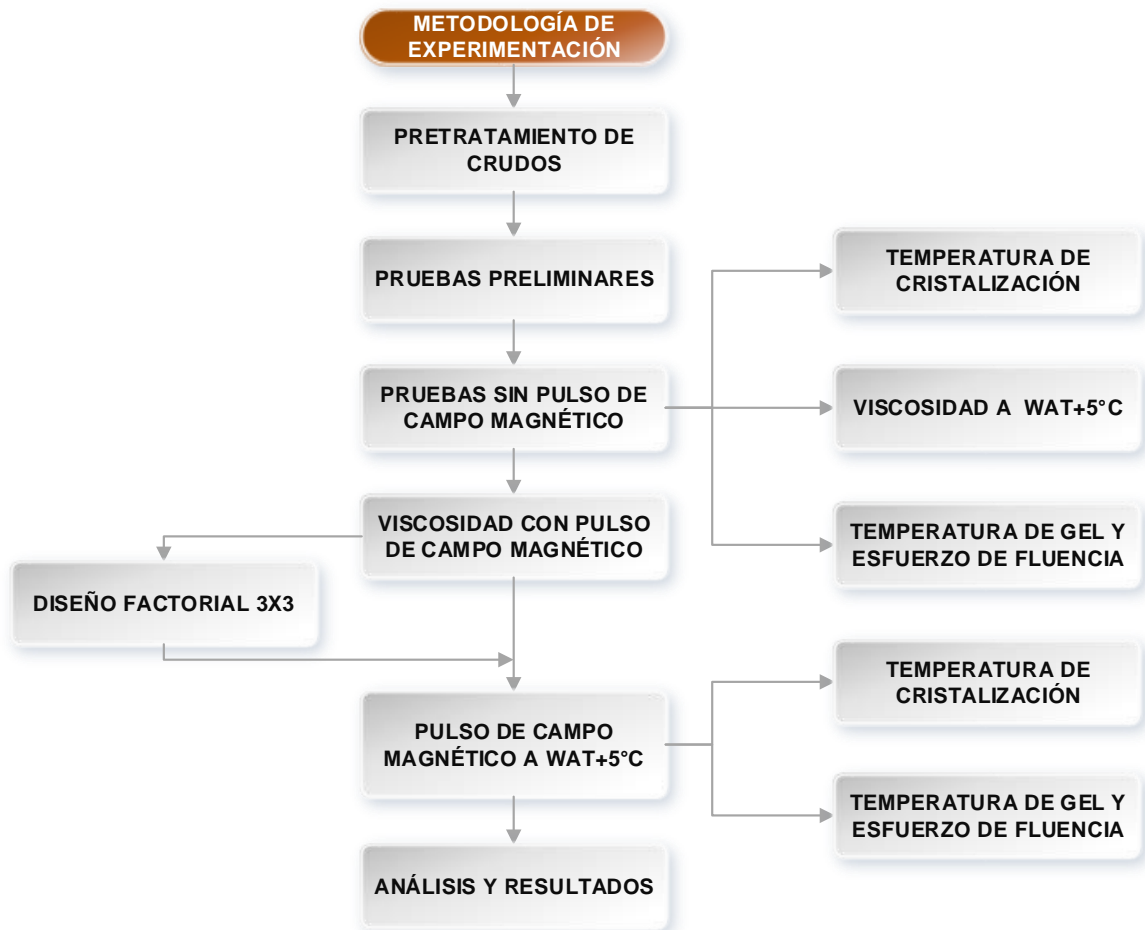
Por el contrario, al descender la temperatura a valores por debajo del punto de cristalización, se favorece la precipitación de parafinas, causando un aumento en el valor del módulo de almacenamiento, hasta exceder los valores del módulo de pérdida ($G' > G''$), lo que indica que el comportamiento elástico del fluido empieza a predominar. El punto en el cual los módulos se interceptan ($G' = G''$), se conoce

como punto de gel [28]. A temperaturas por debajo del punto de gel, el comportamiento se empieza a asemejar más al de un sólido que al de un líquido, debido al aumento en la precipitación de parafinas y, en consecuencia, el esfuerzo requerido para restablecer el flujo es mucho mayor [29].

1. METODOLOGÍA

En esta sección se ilustra una síntesis de la metodología usada en el proceso de experimentación. La Figura 1 muestra la secuencia y relación de las técnicas implementadas.

Figura 1. Metodología de experimentación.



A partir de la revisión del estado del arte se determinaron los ensayos reológicos necesarios para evaluar la respuesta de los crudos a la aplicación del campo magnético [11], [12], [14], así como el procedimiento para la preparación de las muestras [30]. Para esta investigación se usaron cuatro crudos parafínicos provenientes de los pozos Col-33, Col-25, Col-59 y Col-76 del Campo Colorado.

1.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLÓGICOS- PRETRATAMIENTO

Para asegurar una composición estable de las muestras y garantizar la repetibilidad de los ensayos, se utilizó el pretratamiento propuesto por Marchesini *et al.* [30] para ensayos reológicos sobre crudos parafínicos; el cual consiste en un proceso de calentamiento en recipientes abiertos durante tres horas a una temperatura de 50 °C, seguido de un calentamiento de una hora a 60 °C, para finalmente almacenarse en recipientes sellados a temperatura ambiente. Lo anterior, con el fin de evaporar compuestos volátiles que puedan interferir las mediciones [30].

1.2. PRUEBAS REOLÓGICAS

Las propiedades reológicas de las muestras de crudo se determinaron usando un reómetro *Anton Paar Physica MCR 302*, equipado con una celda magneto-reológica *MRD170 / 1T*. La geometría del sistema de medición consistió en platos paralelos con un diámetro de 20 mm (*PP20 / MRD / TI / P2*), un *gap* de 0,5 mm y control de temperatura por circulación de fluido y temperatura Peltier (-10 °C a 170 °C).

1.2.1. Temperatura de cristalización – WAT. La determinación de la temperatura de cristalización se realizó mediante ensayos rotacionales, en curvas de viscosidad en función de la temperatura y corresponde al punto en el que hay una desviación en su linealidad ($\log(\eta)$ vs $\frac{1}{T}$ - Ecuación Eyring) al disminuir la temperatura. Es importante resaltar que este método requiere una fracción considerable de cristales de parafina para ser capaz de detectar la transición de fase [3], [12]. Un estudio previo en el laboratorio llevó a cabo una comparación entre los valores de temperatura de cristalización de varios crudos parafínicos utilizando la norma ASTM D4419-90 (2010) y reometría, afirman que la metodología es confiable, teniendo en cuenta que para el caso más desfavorable la desviación reportada fue de 4,15 °C (14,8%) [31].

Se cargó la muestra pretratada en el reómetro (entre 180-186 μ l) y se mantuvo isotérmicamente durante 30 minutos en condiciones estáticas a 70 °C (Temperatura inicial), con el fin de eliminar la historia térmica y disolver todos los cristales de cera que puedan haber precipitado a temperatura ambiente [32]; a excepción de la muestra de crudo Col-59 que presentaba valores de temperatura de cristalización muy elevados y la temperatura inicial fue de 80 °C. Posteriormente, la temperatura de la muestra fue llevada a 10 °C, usando una velocidad de deformación constante de 10 s⁻¹ y rampa de enfriamiento de 0,5 °C/min [30], [33].

1.2.2. Viscosidad a WAT+5°C. Para determinar la viscosidad original del crudo se tomó como referencia una temperatura de 5 °C por encima de la temperatura de cristalización (WAT+5°C), con el fin de garantizar independencia en el tiempo y la velocidad de deformación (Comportamiento Newtoniano).

Así mismo, teniendo en cuenta que de acuerdo a lo reportado por Marques *et al.* [14] y Tung *et al.* [34], el efecto del campo magnético es óptimo 5-10°C por encima

de la temperatura de cristalización. Se cargó la muestra pretratada en el reómetro y se mantuvo isotérmicamente a 70 °C durante 30 minutos. Luego, la temperatura fue llevada a $WAT+5^{\circ}C$, usando una rampa de enfriamiento de 0,5 °C/min; sobre esta temperatura se conservó la muestra 30 minutos en condiciones estáticas; para finalmente aplicarle una velocidad de deformación constante de 10 s^{-1} durante 41 minutos [12].

1.2.3. Temperatura de gel y esfuerzo de fluencia. Para determinar la temperatura de gel se realizaron pruebas oscilatorias, en las cuales se evaluaron los módulos de pérdida (G''), almacenamiento (G') y el ángulo de fase (δ) en función de la temperatura. Se cargó la muestra al reómetro (entre 180-186 μ l) y se mantuvo isotérmicamente a la temperatura inicial durante 30 minutos. Luego, se sometió a una velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/min hasta 10 °C, bajo un esfuerzo oscilatorio constante de baja amplitud (0.1 Pa y 0.1 Hz) garantizando que todas las mediciones estuviesen dentro de la región viscoelástica lineal del crudo [35].

Una vez finalizado el ensayo oscilatorio, la muestra se sometió a un proceso de envejecimiento durante 10 minutos a la temperatura mínima de operación (10 °C), a excepción de la muestra de crudo Col-25 que presentaba valores de temperatura de gel muy bajos y la temperatura final fue de -5 °C [31]. Posteriormente, se aplicó una rampa logarítmica de esfuerzo de 10^{-1} Pa a 10^4 Pa. El esfuerzo de fluencia se determinó como la disminución drástica del módulo de almacenamiento [36].

1.3. PRUEBAS MAGNETOREOLÓGICAS

La celda magnetoreológica emite campos magnéticos estáticos y está equipada con una fuente de alimentación que utiliza una curva de graduación de intensidad de

corriente en función de la densidad de flujo magnético aplicado en el gap. Para mayor información, consulte el ANEXO A.

Para encontrar un pulso magnético efectivo, se realizó un diseño factorial (3²); cuyos factores son: 1) la duración del campo magnético y 2) la intensidad de corriente, como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Combinaciones de pulsos magnéticos.

Duración del campo magnético	Intensidad de corriente (Flujo de campo magnético)		
	2A (0,337T)	3,5A (0,575T)	5A (0,795T)
30s	1) 2A; 30s	4) 3,5A; 30s	7) 5A; 30s
1min	2) 2A; 1min	5) 3,5A; 1min	8) 5A; 1min
5min	3) 2A; 5 min	6) 3,5A; 5min	9) 5A; 5min

Para determinar el efecto del pulso magnético sobre la viscosidad, se utilizó el mismo procedimiento descrito en **Viscosidad a WAT+5°C**, sin embargo, previo a someter la muestra a deformación, se aplicó sobre la misma un pulso de campo magnético estático uniforme (con la intensidad y tiempo especificadas en la Tabla 1).

Teniendo en cuenta la combinación de campo magnético que generó la mayor reducción de viscosidad para cada crudo, se evaluó el efecto de esta combinación en las pruebas de **temperatura de cristalización y temperatura de gel**. Sin embargo, sobre la WAT+5°C se pausó la deformación y se aplicó el pulso magnético estático uniforme correspondiente a cada crudo. Posteriormente, se restableció la deformación con la rampa de enfriamiento de 0,5 °C/min.

Estudios previos establecen que posterior a la aplicación del pulso magnético, el efecto del mismo sobre la viscosidad se mantuvo por más de 11 horas [11], [12]. Por lo tanto, se analizó el efecto del campo magnético sobre la viscosidad durante 16 horas (posterior a su aplicación) sobre el crudo que presentó la mayor reducción, manteniendo una velocidad de deformación de 10 s^{-1} .

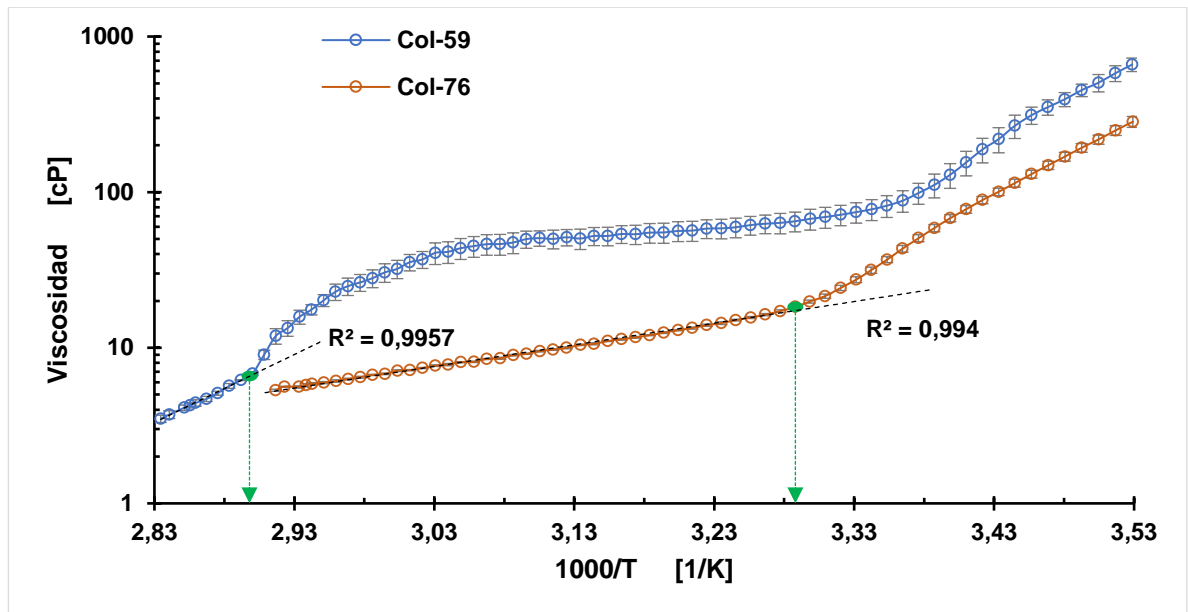
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos, siguiendo la metodología planteada en el capítulo anterior.

2.1. TEMPERATURA DE CRISTALIZACIÓN- WAT

Los resultados de las pruebas de viscosidad en función de la temperatura para el Col-59 y Col-76 se presentan en la Figura 2. Como se mencionó anteriormente, la temperatura de cristalización corresponde al punto en el que hay una desviación en la linealidad de la curva de viscosidad (Punto verde), que en este caso, también corresponde a la temperatura donde el comportamiento de la viscosidad del crudo se desvía de las predicciones del modelo de Eyring. Las curvas restantes pueden consultarse en el ANEXO A.

Figura 2. Viscosidad en función del inverso de la temperatura para los crudos Col-59 y Col-76.



En la Tabla 2 se muestran los resultados de la temperatura promedio WAT y su respectiva desviación estándar para cada uno de los crudos. Así mismo, se comprobó que las pruebas realizadas en el reómetro mostraron reproducibilidad.

Tabla 2. Valores de WAT obtenidos mediante pruebas reológicas.

Crudo	WAT [°C]				
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Promedio	Desviación
Col-25	24,45	25,96	25,29	25,23	0,79
Col-33	20,61	19,76	21,05	20,48	0,65
Col-59	70,74	71,19	71,69	71,20	0,48
Col-76	27,15	26,19	25,64	26,32	0,76

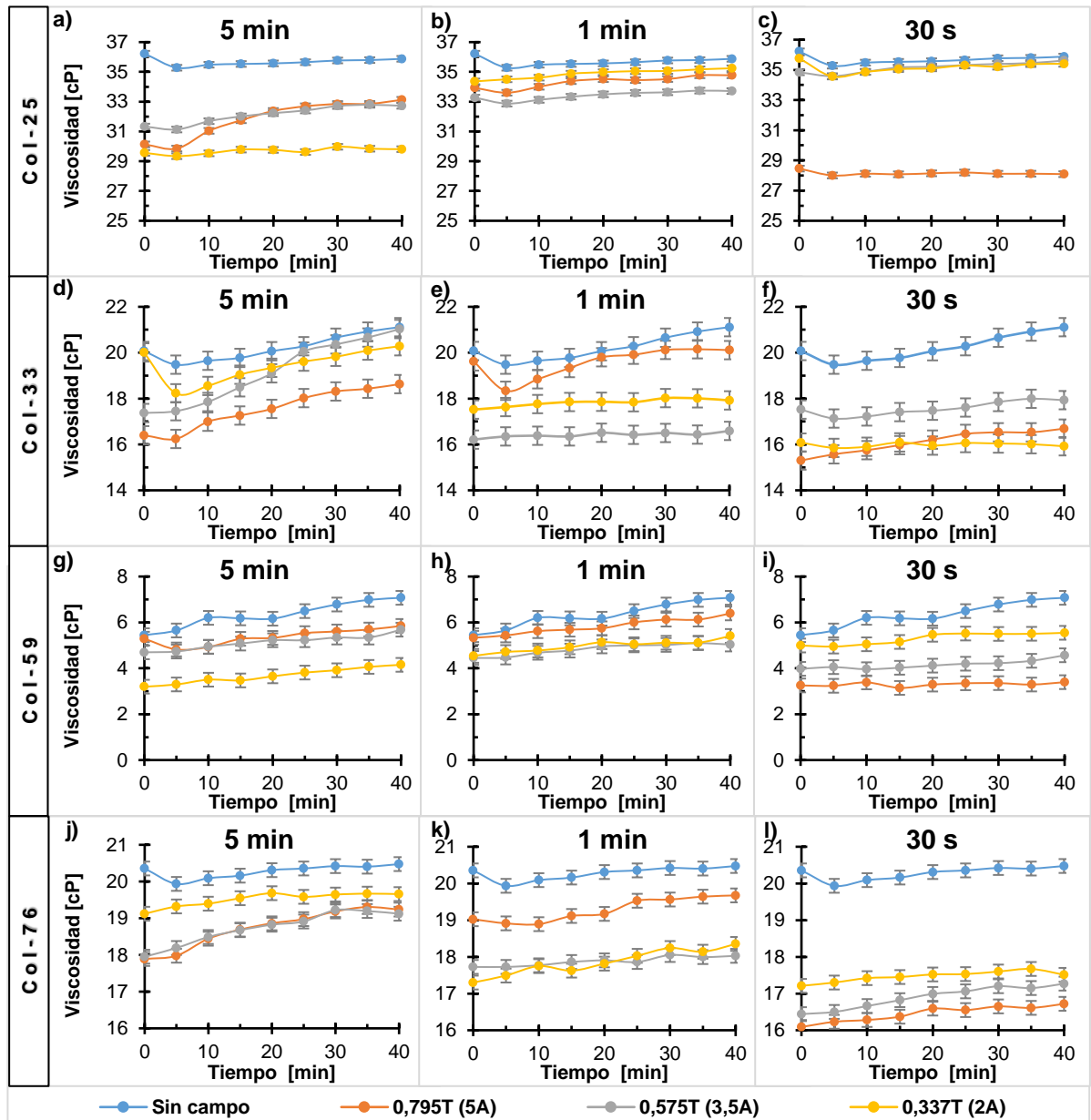
2.2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE PULSOS MAGNÉTICOS EN LA VISCOSIDAD

La Figura 3 muestra los resultados de la viscosidad versus el tiempo tomadas a una temperatura constante que corresponde a la WAT+5°C para todos los crudos, sin campo magnético y para cada una de las combinaciones de pulso magnético (Tabla 4).

En todos los experimentos y para cada combinación de campo magnético se observaron disminuciones en la viscosidad. Es importante señalar que sobre los menores tiempos de aplicación (30 s) con la intensidad de campo más alta (0,795 T), todas las muestras (a excepción del Col-33) presentaron la máxima reducción. Estos resultados se ajustan a lo establecido por Tao *et al.* [11], quienes afirman que los tiempos de exposición deben ser cortos, de manera que exista únicamente interacción entre las nano-partículas (parafinas) más cercanas y se evidencie el efecto óptimo sobre dicha propiedad.

No obstante, la máxima disminución se evidenció en el crudo Col-25 con la combinación 0,795 T- 30 s de 12 cP, que corresponde al 22,2% (Figura 3-c). Otros autores como Tao *et al.* [11], reportaron reducciones en la viscosidad del 17% en una muestra de crudo parafínico, utilizando un campo magnético estático uniforme de 1,3 T y 50 s; pese a que la temperatura de aplicación fue 7 °C por debajo de la WAT. Por otro lado, Gonçalves *et al.* [12] observaron reducciones de viscosidad de hasta un 40% en un crudo parafínico, a partir de la aplicación de un pulso magnético estático uniforme de 1,3 T y 1 min evaluado en la WAT, sin embargo, se comprobó que sobre los crudos restantes el campo magnético no mostró efecto significativo.

Figura 3. Viscosidad a WAT+5°C.

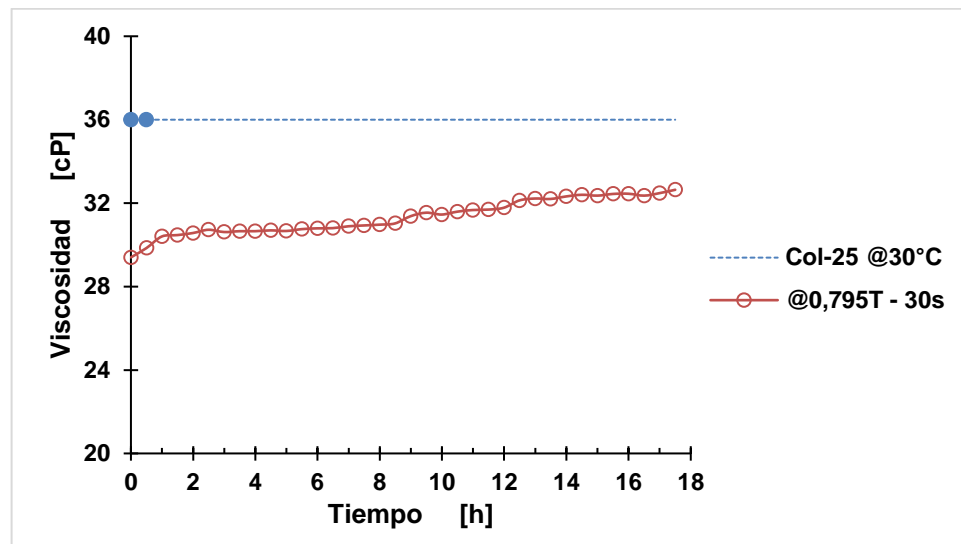


En general, para ninguno de los crudos se encontró una tendencia clara entre las variables magnitud de campo magnético, tiempo de exposición y viscosidad en el tiempo, como también ha ocurrido en otros estudios magnetoreológicos con muestras de aceites sintéticos y crudos[14], posiblemente por la complejidad en la

composición de los crudos, que incluso cambia de un pozo a otro dentro de un mismo campo [14].

Finalmente, se observó que con la combinación 0,795 T- 30 s en el crudo Col-25 el tiempo de permanencia del efecto del campo magnético en la viscosidad se mantuvo por de más 17 horas, tiempo en el cual dicha propiedad presentó reducciones del 9,33%; como se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Duración del efecto en la viscosidad del Col-25 con el pulso 0,795 T 30 s.



2.3. EFECTO DEL PULSO MAGNÉTICO SOBRE LA WAT

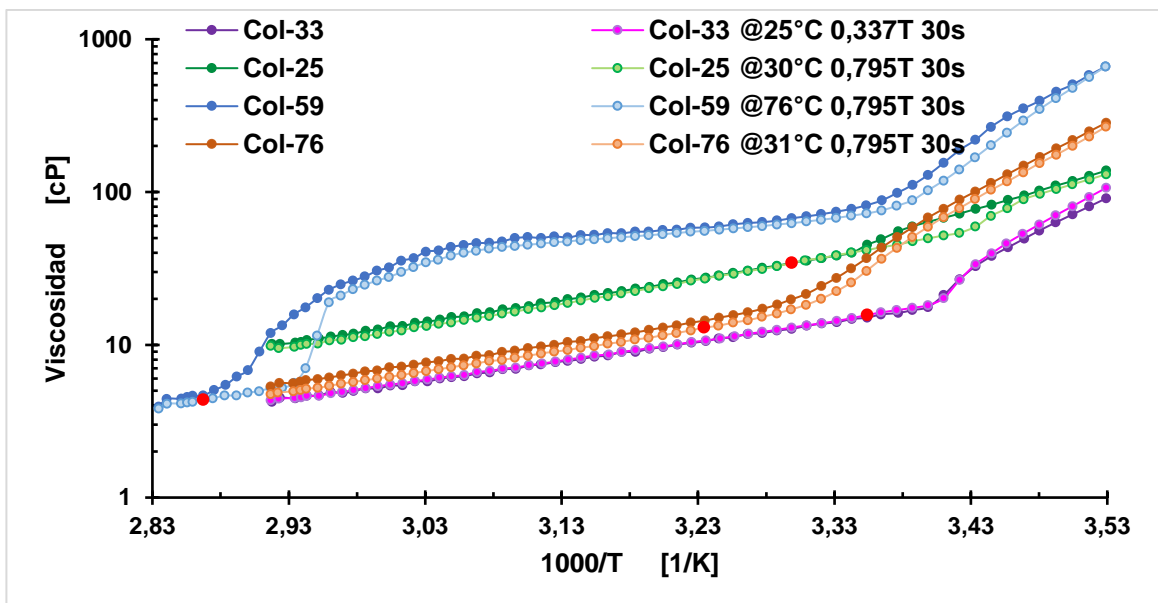
La Tabla 3 muestra la combinación de intensidad de campo y tiempo de exposición que mayor efecto tuvieron sobre la viscosidad. Los pulsos seleccionados para las pruebas rotacionales (viscosidad en función de la temperatura) y oscilatorias, de acuerdo a la discusión anterior, son los de magnitud de flujo de campo magnético más alta, a excepción del Col-33 que fue de 0,337 T y tiempo de duración de 30 s para todas las muestras.

Tabla 3. Pulsos magnéticos seleccionados para cada crudo.

Crudo	Pulso magnético escogido		Temperatura
	[s]	[T]	[°C]
Col-25	30	0,795	30
Col-33	30	0,337	25
Col-59	30	0,795	76
Col-76	30	0,795	31

La Figura 5 muestra los resultados de las pruebas de viscosidad en función de la temperatura para los cuatro crudos estudiados con el tratamiento magnético, los puntos rojos corresponden a la temperatura en que fue aplicado el pulso magnético.

Figura 5. Viscosidad en función del inverso de la temperatura para los crudos con y sin pulso magnético.



Para los crudos Col-25 y Col-59 hay un desplazamiento de la WAT de 7 °C y 4 °C (Nueva WAT: 18,7 °C y 67,8 °C), respectivamente. Sin embargo, pese al retraso en el punto de transición, la viscosidad crece hasta igualar la curva sin campo magnético. En los crudos Col-33 y Col-76 no se observan cambios significativos en la WAT. Una discusión más detalla del posible efecto del campo magnético sobre dicha propiedad y la velocidad de cristalización, se muestra a continuación.

2.3.1. Velocidad de formación de la red cristalina. La literatura establece que sobre la temperatura de cristalización ocurre una transición de comportamiento reológico Newtoniano a No-Newtoniano en los crudos parafínicos [25], [28], [30], [37]. Sobre la segunda región (No-Newtoniana) en la transición, Kris y Andersen [37] afirman que el crecimiento significativo en la viscosidad se debe a la fracción de sólidos en la fase continua, y por consiguiente la pendiente está relacionada con la velocidad de cristalización.

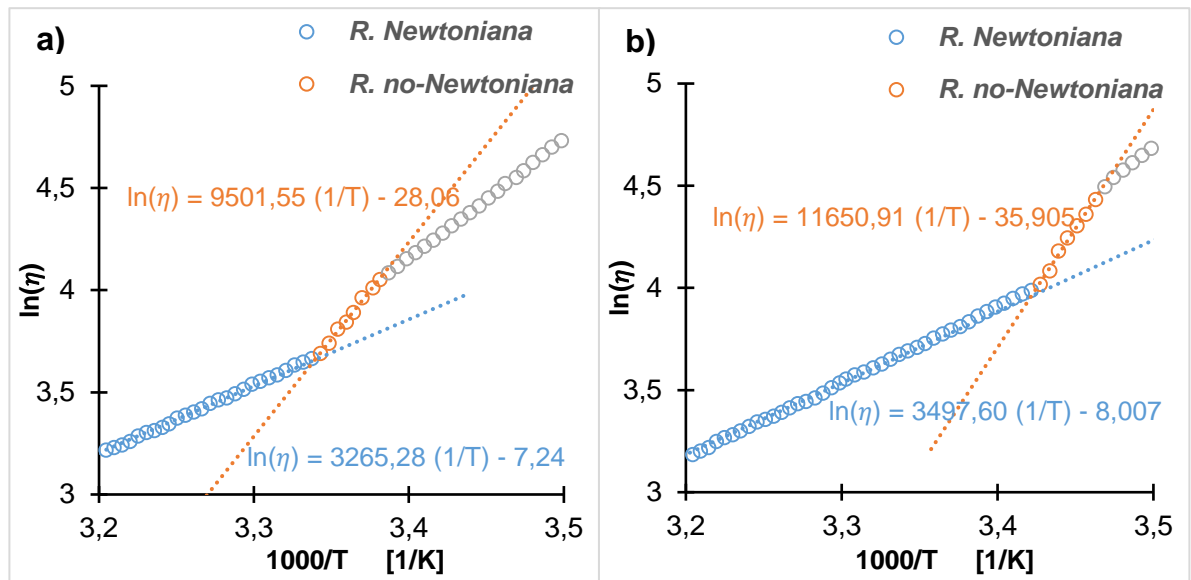
La Figura 6 muestra el ajuste de las curvas de viscosidad a la ecuación de Eyring (ecuación (10)) para el Col-25 en cada región de la transición, sin (Figura 6-a) y con campo magnético (Figura 6-b). Respecto a la región gris que muestra la Figura, posiblemente la variación en la pendiente se deba a que, sobre este punto, conocido como “slip point”, la fase sólida se ha dividido en sub-capas que se deslizan sobre la geometría del instrumento de medición [37], [38].

$$\ln(\eta) = \frac{E_a}{R \cdot T} + \ln(A) \quad (10)$$

La energía de activación (E_a) es un factor que controla la tasa de movimiento molecular [39] y, en consecuencia, está estrechamente relacionado con la

crystalización y formación de la red cristalina [37]. El efecto del pulso magnético no solo desplazó la WAT, también modificó la velocidad de cristalización de las parafinas de los crudos Col-25 y Col-59, como muestra la Figura 6 y la Tabla 4.

Figura 6. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-25 en función del inverso de la temperatura.



Para el Col-59, el campo magnético generó un aumento en la energía de activación en un factor de aproximadamente 3, que apunta a que éste cambió la estructura y organización de la red parafínica. Estos resultados han sido probados experimentalmente por varios investigadores [14], [15], [40]–[42], mediante técnicas de microscopía que revelan la modificación morfológica de dichos agregados.

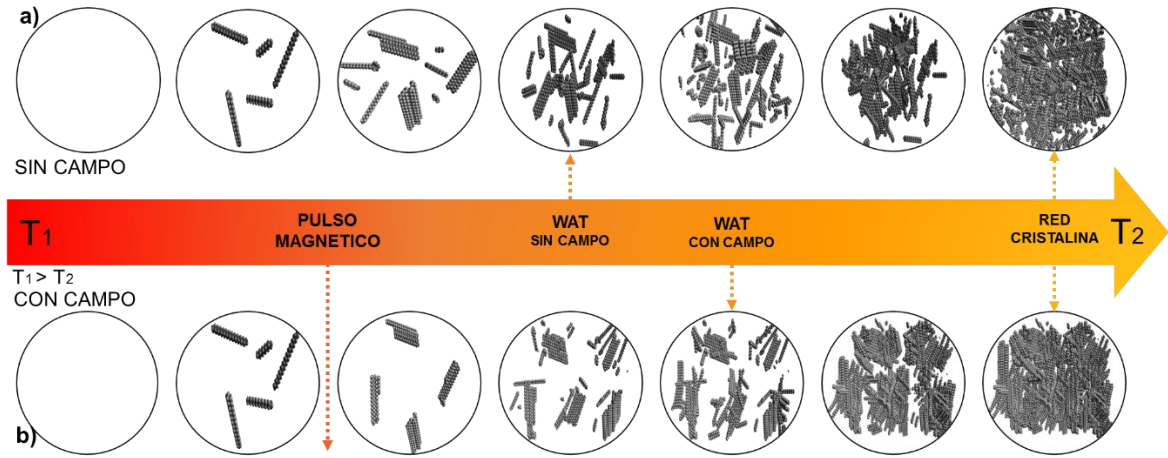
Tabla 4. Parámetros ecuación de Eyring para la R. no-Newtoniana de los crudos Col-25 y Col-59.

		A [cP]	Ea [J/mol]	R ²
Col- 25	Sin Campo	6,45E-13	79000,3	0,9961
	Con Campo	2,55E-16	96871,2	0,9928
Col-59	Sin Campo	5,72E-21	139821,9	0,985
	Con Campo	1,47E-64	421133,7	0,9784

La Figura 7 muestra el posible esquema de formación de la red cristalina del crudo sin (Figura 7-a) y con la aplicación del campo magnético (Figura 7-b). Originalmente se da lugar a la aparición de clústeres de fracciones pesadas de n-parafinas sobre la WAT, que pueden fijar moléculas adicionales (90% n-parafinas, acompañadas de iso-parafinas, ciclo-parafinas, asfáltenos, arena, escamas y en ocasiones agua [4], [43], [44]) y crecer para convertirse en cristales, el tamaño de éstos dependerá de la historia térmica y de cizalla [28], [32], [35]. Normalmente el proceso de crecimiento de la red cristalina es espontáneo [28]. Pese a que con la aplicación del campo magnético no se varió la historia térmica y de cizalla, éste esencialmente perturbó la formación de la red cristalina.

Posiblemente y con base en la teoría Heurística (electro-reología [45]), los agregados actúan como nano-partículas magnéticas en suspensión [11] que interactúan con el campo magnético, el cual crea asociaciones entre los más cercanos, es decir, agregados más pequeños y numerosos; macroscópicamente este fenómeno puede ser evidenciado en la reducción de viscosidad. En cuanto al desplazamiento de la WAT, como se había mencionado, sobre esta temperatura una fracción considerable de cristales de parafina debe precipitar para que se detecte la transición de fase [3], [12], por lo tanto, si los agregados son de menor tamaño necesariamente el tiempo para que ocurra dicha transición debe ser mayor, como indica la Figura 7 (WAT con campo).

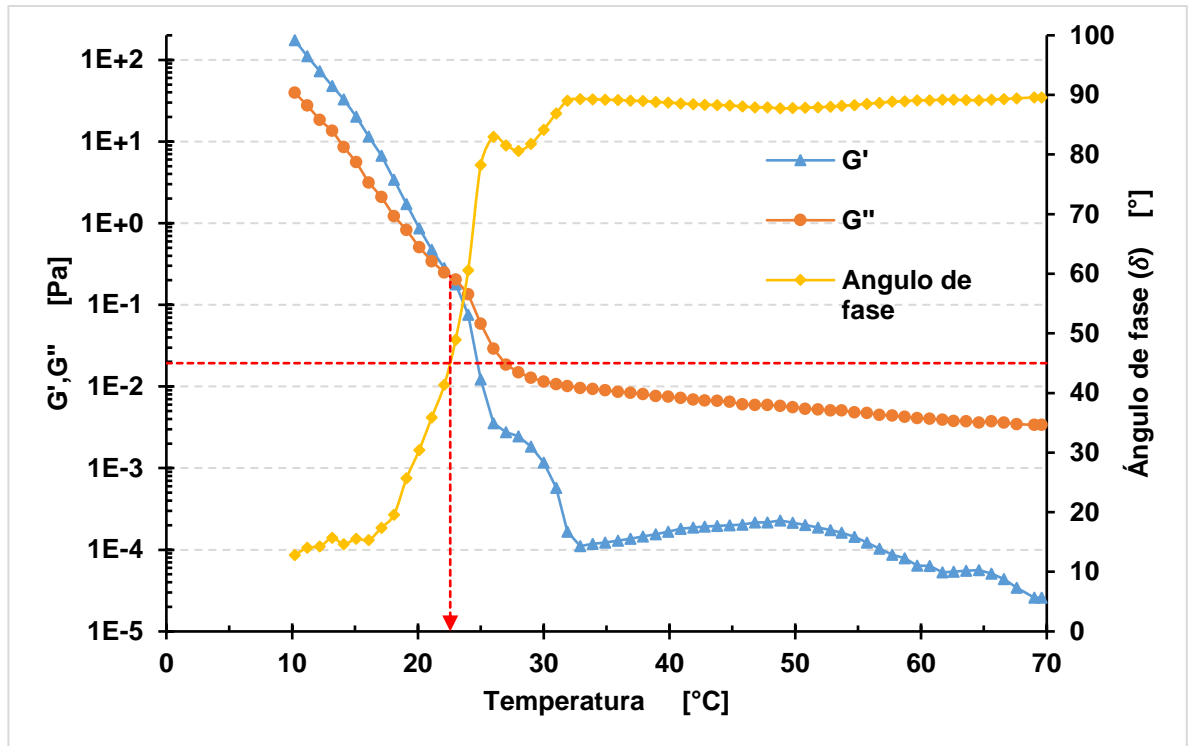
Figura 7. Posible proceso de formación de la red cristalina.



2.4. EFECTO DEL PULSO MAGNÉTICO EN LA TEMPERATURA DE GEL Y ESFUERZO DE FLUENCIA

La temperatura de gel corresponde al punto en el cual el módulo de almacenamiento (G'), característico del comportamiento elástico (respuesta en fase) y de pérdida (G''), característico del comportamiento viscoso (respuesta fuera de fase) son iguales, o en su defecto, el ángulo de fase (δ), definido como $\delta = \tan^{-1}(G'/G'')$, sea igual a 45° [28], [35]; como se muestra en la Figura 8 para el crudo Col-76. Los resultados restantes pueden ser consultados en el ANEXO D.

Figura 8. Ensayo oscilatorio del Crudo Col-76.



Los valores de la temperatura de gel de los crudos con y sin tratamiento magnético se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Temperatura de gel.

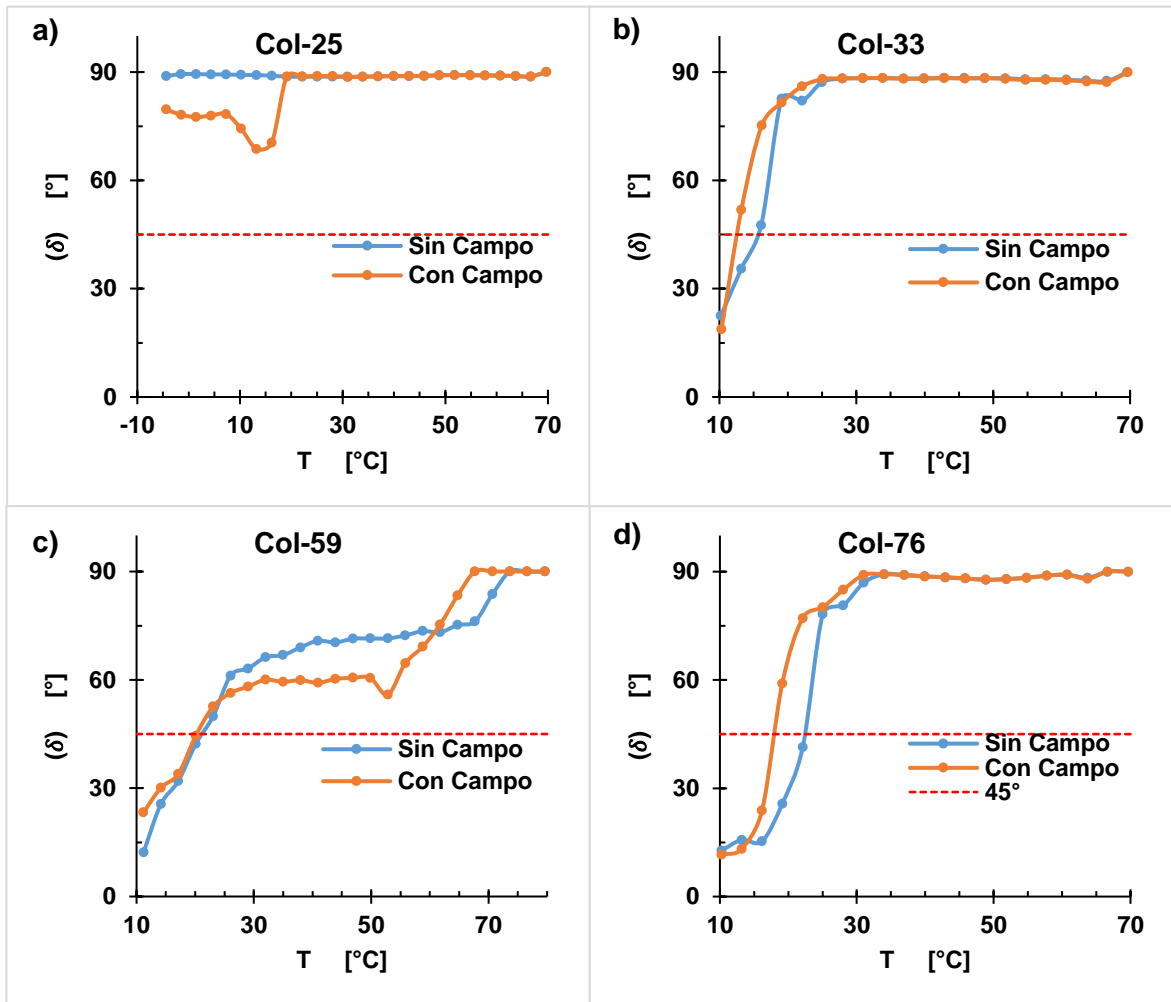
Crudo	Temperatura de gel [°C]	
	Sin Campo	Con Campo
Col-25	--	--
Col-33	15,03	11,9
Col-59	23,4	22,12
Col-76	22,57	18,04

El crudo Col-25 no alcanzó su temperatura de gel, pese que se operó el equipo hasta la mínima temperatura tolerada. Por tal razón, no se reporta dicha propiedad para este crudo.

No obstante, los crudos Col-25 y Col-59 que presentaron cambios en su WAT, también exhibieron variaciones similares en (δ), después de la aplicación del pulso magnético. En la Figura 9 se muestra la comparación de (δ) para los crudos con y sin campo magnético en función de la temperatura. El Col-59 tuvo un desplazamiento en la WAT (71°C) y como se muestra en la Figura 9-c, su rango de comportamiento Newtoniano ($\delta=90^\circ$) aumentó 6 °C hasta una temperatura de 67,69 °C. Posteriormente (δ) con campo presentó una disminución mayor que (δ) sin campo, debido a que (G') tuvo un incremento significativo este comportamiento también se evidenció para Col-25 (Figura 9-a). De acuerdo con Lopes-da-Silva y Coutinho [46], dicho incremento del módulo de almacenamiento (G') es resultado del aumento de la fracción volumétrica de la fase cristalina sólida y la densidad de zonas de unión entre los cristales de cera [46]; esto ratifica lo planteado en el inciso 2.3.1 con respecto a la formación pequeños y numerosos agregados bajo el efecto del campo magnético.

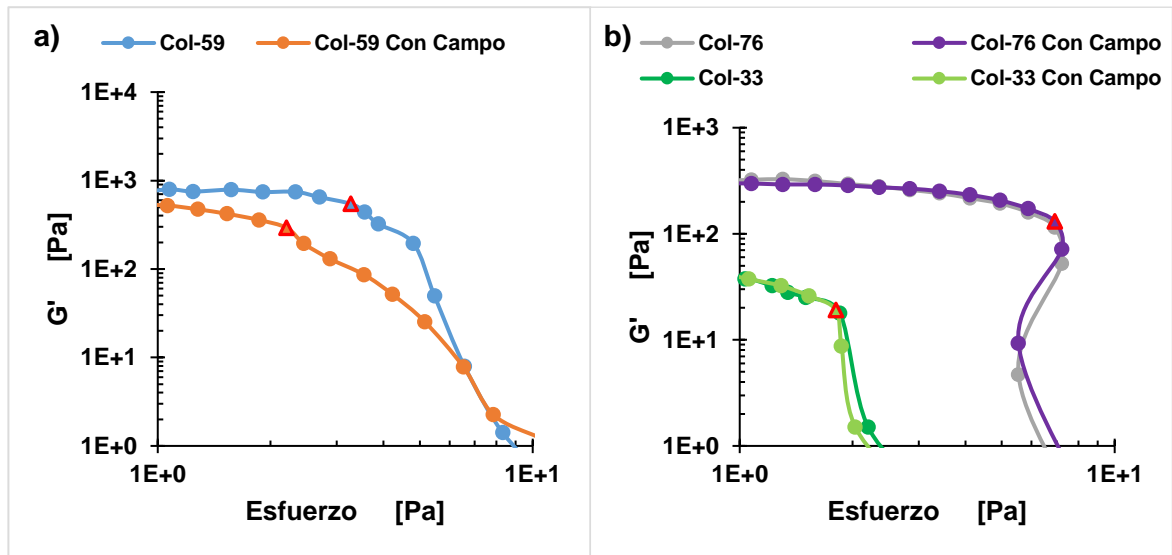
Los crudos Col-33 y Col-76 presentan desplazamientos en la temperatura de gel (Tabla 5), sin embargo, el campo magnético no modificó el crecimiento de su componente elástica (Figura 9-b y 9-d).

Figura 9. Ángulo de fase en función de la temperatura.



En la Figura 10 se muestra el efecto del pulso magnético sobre el esfuerzo de fluencia (triángulo rojo) para los crudos Col-33, Col-59 y Col-76 (No se pudo realizar este experimento para el Col-25 por tener una temperatura de gel muy baja). El pulso magnético no tuvo un efecto significativo en el esfuerzo de fluencia para los crudos Col-33 y Col-76 (Figura 10-b), sin embargo, el crudo Col-59 presentó una disminución en en dicha propiedad de 1,16 Pa (Figura 10-a).

Figura 10. Módulo de almacenamiento en función de la rampa oscilatoria de esfuerzo.



Puede inferirse que el pulso magnético debilitó la estructura cristalina; esto representa una ventaja potencial en procesos de restablecimiento de flujo, pues la energía necesaria en los sistemas de bombeo puede reducirse significativamente [32].

3. CONCLUSIONES

- Las pruebas realizadas muestran una reducción en la viscosidad para todas las combinaciones de pulso magnético en cada crudo, la mayor disminución se evidenció en el crudo Col-25 de 12 cP, que corresponde al 22,2%.
- En los crudos Col-25 y Col-59 el pulso magnético desplazó la WAT en 7 °C y 4 °C, respectivamente y modificó la velocidad de formación de la red cristalina.
- En las pruebas oscilatorias, se evidenció que el campo magnético desplazó la temperatura de gel para los crudos Col-33, Col-59 y Col-76, siendo este último el que presentó la mayor diferencia de temperatura de 22,57 °C a 18,04 °C.
- El pulso magnético generó un aumento en la componente elástica de los crudos Col-25 y Col-59 a temperaturas inferiores a la temperatura de cristalización. Así mismo, se demostró que para el Col-59 el campo magnético debilitó la red cristalina y, por lo tanto, éste favorece los procesos de restablecimiento de flujo.

4. RECOMENDACIONES

- Caracterizar los crudos evaluados en esta investigación utilizando técnicas como RMN (Resonancia Magnética Nuclear) a fin de profundizar en la relación del efecto del campo magnético y la composición de cada una de las muestras.
- Utilizar muestras de crudos de otros pozos del Campo Colorado, para evaluar la factibilidad de implementación de esta tecnología.
- Evaluar la metodología descrita en este trabajo con la aplicación de campos magnéticos no uniformes y empleando velocidades de deformación.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] ARIZA LEÓN, Emiliano. «Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado», Universidad Industrial de Santander, 2008.

- [2] KELLAND, Malcolm. «Wax (Paraffin wax) control», en *Production chemicals for the oil and gas industry*, CRC press, 2014, pp. 259-286.

- [3] SPEIGHT, James. «Wax Analysis and Wax Appearance Temperature», en *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*, Gulf Professional Publishing, 2016, pp. 222-224.

- [4] ARIZA LEÓN, Emiliano. «De la caracterización de crudos qué es la clave para diagnosticar la precipitación de parafinas», *Rev. Fuentes*, 2012, vol. 9, n.º 1, pp. 33-39.

- [5] LEIROZ, Andrea, y AZEVEDO, Luis. «Paraffin deposition in a stagnant fluid layer inside a cavity subjected to a temperature gradient», *Heat Transf. Eng.*, 2007, vol. 28, n.º 6, pp. 567-575.

- [6] WARDHAUGH, L; y BOGER, D. «The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil», *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, 1991, vol. 35, n.º 6, pp. 1121-1156.

- [7] RØNNINGSEN, Hans. «Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils», *J. Pet. Sci. Eng.*, 1992, vol. 7, n.º 3, pp. 177-213.
- [8] LOPES-DA-SILVA, Juan; y COUTINHO, João «Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils», *Rheol. Acta*, 2004, vol. 43, n.º 5, pp. 433-441.
- [9] VISINTIN, Ruben *et al.* «Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels», *Langmuir*, 2005, vol. 21, n.º 14, pp. 6240-6249.
- [10] GARCÍA GONZÁLEZ, Diana *et al.* «Métodos para el Control e Inhibición de la Acumulación de depósitos Parafínicos», *Rev. UIS Ing.*, 2011, vol. 9, n.º 2, pp. 193-206.
- [11] TAO, R; y XU, X. «Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field», *Energy & fuels*, 2006, vol. 20, n.º 5, pp. 2046-2051.
- [12] GONÇALVES, José *et al.* «Study of the factors responsible for the rheology change of a Brazilian crude oil under magnetic fields», *Energy & fuels*, 2011, vol. 25, n.º 8, pp. 3537-3543.
- [13] GONÇALVES, José *et al.* «Reduction of paraffin precipitation and viscosity of Brazilian crude oil exposed to magnetic fields», *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, n.º 5, pp. 3144-3149.

- [14] MARQUES, Luis; *et al.* «Study of paraffin crystallization process under the influence of magnetic fields and chemicals», en *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 1997.
- [15] TUNG, Nguyen *et al.* «Perspective for using Nd–Fe–B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content», *Phys. B Condens. Matter*, 2003, vol. 327, n.º 2, pp. 443-447.
- [16] ZHANG, Wei, *et al.* «Study on the Mechanism of Magnetic Paraffin Control of Crude Oil Based on the Reorientation of Paraffin Crystals Induced by Magnetic Field», en *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 743, pp. 137-141.
- [17] INABA, Hideaki *et al.* «Magnetic effect on the phase transitions of nC 32 H 66 measured by high resolution and super-sensitive DSC», *Phys. B Condens. Matter*, 2002, vol. 324, n.º 1, pp. 63-71.
- [18] LESIN, V; KOKSHAROV, Yu y KHOMUTOV, G. «Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: Magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, vol. 392, n.º 1, pp. 88-94.
- [19] LOSKUTOVA, Yu; YUDINA, N. y PISAREVA, S. «Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant, and viscosity characteristics of some crude oils», *Pet. Chem.*, 2008, vol. 48, n.º 1, pp. 51-55.

- [20] VILLABONA CARVAJAL, César; y GONZÁLEZ GARCÍA, Diana. «Mejora de la movilidad del crudo parafínico mediante campos magnéticos», Universidad Industrial de Santander, 2009.
- [21] ALMEYDA RAMÍREZ, Jhoana y RAMÍREZ BELTRAN, Andrés. «Estudio de la respuesta reologica de crudos parafinicos de Campo Escuela Colorado ante un campo magnético», Universidad Industrial de Santander, 2013.
- [22] OSORIO POLO, Paola Andrea y OBREGÓN GÓMEZ, Ludim. «Evaluación a nivel laboratorio de la movilidad del crudo del Campo Escuela Colorado bajo la influencia de un campo magnético externo», Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [23] RAMÍREZ NAVAS, Juan Sebastián. *Fundamentos de Reología de Alimentos*. Cali: JSR e-books, 2006.
- [24] GARRIGA MAESTRO, Alicia. «Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo», Universitat de Barcelona, 2002.
- [25] ALCAZAR VARA, Luis; GARCIA MARTINEZ, Jorge y BUENROSTRO GONZALEZ, Eduardo. «Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems», *Fuel*, 2012, vol. 93, pp. 200-212.

- [26] ROJAS, Orlando; BRICEÑO, María; y AVENDAÑO. *Fundamentos de reología*, 3.^a ed. Merida, 2012.
- [27] DOMÍNGUEZ TORIBIO, Juan. «Comportamiento viscoelástico de resinas resol y ligno-resol. Químico-reología de la cinética del curado de una resina resol», Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2009.
- [28] SINGH, Probjot; FOGLER, Scott; y NAGARAJAN, Nagi. «Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer», *J. Rheol.*, 1999, vol. 43, n.º 6, pp. 1437-1459.
- [29] SHARMA, Shivanjali; MAHTO, Vikas; y SHARMA, Virender. «Effect of flow improvers on rheological and microscopic properties of Indian waxy crude oil», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, n.º 12, pp. 4525-4533.
- [30] MARCHESINI, Flávio *et al.* «Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation», *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, n.º 5, pp. 2566-2577.
- [31] SÁNCHEZ LEMUS, Camilo; y VESGA BUENAHORA, Omar. «Metodología para la determinación de propiedades de crudos livianos, implementando análisis reológicos como alternativas a las normas ASTM y DSC», Universidad Industrial de Santander, 2015.
- [32] CONTRERAS MATEUS, Maria y CARREÑO MOYANO, Diana. «Evaluación

del efecto de la concentración de asfáltenos en el comportamiento reológico y la precipitación de parafinas del crudo colorado 33», Universidad Industrial de Santander, 2015.

- [33] CASTAÑEDA, L. y RODRIGUEZ, M. «Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-fase 1», *CT&F - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, 2001, vol. 2, n.º 2, pp. 65-79.

- [34] TUNG, Nguyen *et al.* «Studying the mechanism of magnetic field influence on paraffin crude oil viscosity and wax deposition reductions», en *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2001.

- [35] VENKATESAN, R *et al.* «The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions», *Chem. Eng. Sci.*, 2005, vol. 60, n.º 13, pp. 3587-3598.

- [36] ANDRADE, Diogo *et al.* «Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils», *Rheol. Acta*, 2015, vol. 54, n.º 2, pp. 149-157.

- [37] KRIZ, Pavel y ANDERSEN, Simon. «Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization», *Energy and Fuels*, 2005, vol. 19, n.º 3, pp. 948-953.

- [38] BARNES, Howard. *A handbook of elementary rheology*. University of Wales,

Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000.

- [39] FAN, Yurun; DAI, Shaocong y Tanner, Roger. «Rheological properties of some thermotropic liquid crystalline polymers», *Korea-Australia Rheol. J.*, 2003, vol. 15, n.º 3, pp. 109-115.
- [40] ROCHA, Nelson. «Efeito do Campo Magnético na Deposição de Parafinas na Exploração do Petróleo», DISS, Federal University of Rio de Janeiro, 1997.
- [41] ROCHA, Nelson *et al.* «A preliminary study on the magnetic treatment of fluids», *Pet. Sci. Technol.*, 2000, vol. 18, n.º 1-2, pp. 33-50.
- [42] ROCHA, Nelson; GONZÁLEZ, Gaspar y VAITSMAN, Delmo. «Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas», *Quim. Nova*, 1998, vol. 21, n.º 1, p. 11.
- [43] PEDERSEN, Karen; y SKOVBORG, Per. «Wax Precipitation from Nort Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling», *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, n.º 5, pp. 924-932.
- [44] DEL CARMEN GARCÍA, María. «Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes», *Energy and Fuels*, 2000, vol. 14, n.º 5, pp. 1043-1048.

- [45] WEN, Weijia; HUANG, Xianxiang; y SHENG, Ping. «Electrorheological fluids: structures and mechanisms», *Soft Matter*, 2008, vol. 4, n.º 2, pp. 200-210.
- [46] LOPES-DA-SILVA, J y COUTINHO, João. «Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions», *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, n.º 6, pp. 3612-3617.

BIBLIOGRAFÍA

ALCAZAR VARA, Luis; GARCIA MARTINEZ, Jorge y BUENROSTRO GONZALEZ, Eduardo. «Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems», *Fuel*, 2012, vol. 93, pp. 200-212.

ALMEYDA RAMÍREZ, Jhoana y RAMÍREZ BELTRAN, Andrés. «Estudio de la respuesta reologica de crudos parafinicos de Campo Escuela Colorado ante un campo magnético», Universidad Industrial de Santander, 2013.

ANDRADE, Diogo *et al.* «Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils», *Rheol. Acta*, 2015, vol. 54, n.º 2, pp. 149-157.

ARIZA LEÓN, Emiliano. «De la caracterización de crudos qué es la clave para diagnosticar la precipitación de parafinas», *Rev. Fuentes*, 2012, vol. 9, n.º 1, pp. 33-39.

ARIZA LEÓN, Emiliano. «Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del Campo Colorado», Universidad Industrial de Santander, 2008.

BARNES, Howard. *A handbook of elementary rheology*. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth, 2000.

CASTAÑEDA, L. y RODRIGUEZ, M. «Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-fase 1», *CT&F - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, 2001, vol. 2, n.º 2, pp. 65-79.

CONTRERAS MATEUS, Maria y CARREÑO MOYANO, Diana. «Evaluación del efecto de la concentración de asfáltenos en el comportamiento reológico y la precipitación de parafinas del crudo colorado 33», Universidad Industrial de Santander, 2015.

FAN, Yurun; DAI, Shaocong y Tanner, Roger. «Rheological properties of some thermotropic liquid crystalline polymers», *Korea-Australia Rheol. J.*, 2003, vol. 15, n.º 3, pp. 109-115.

GARCÍA GONZÁLEZ, Diana *et al.* «Métodos para el Control e Inhibición de la Acumulación de depósitos Parafínicos», *Rev. UIS Ing.*, 2011, vol. 9, n.º 2, pp. 193-206.

GARRIGA MAESTRO, Alicia. «Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo», Universitat de Barcelona, 2002.

GONÇALVES, José *et al.* «Reduction of paraffin precipitation and viscosity of Brazilian crude oil exposed to magnetic fields», *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, n.º 5, pp. 3144-3149.

GONÇALVES, José *et al.* «Study of the factors responsible for the rheology change of a Brazilian crude oil under magnetic fields», *Energy & fuels*, 2011, vol. 25, n.º 8, pp. 3537-3543.

INABA, Hideaki *et al.* «Magnetic effect on the phase transitions of nC 32 H 66 measured by high resolution and super-sensitive DSC», *Phys. B Condens. Matter*, 2002, vol. 324, n.º 1, pp. 63-71.

KRIZ, Pavel y ANDERSEN, Simon. «Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization», *Energy and Fuels*, 2005, vol. 19, n.º 3, pp. 948-953.

LEIROZ, Andrea, y AZEVEDO, Luis. «Paraffin deposition in a stagnant fluid layer inside a cavity subjected to a temperature gradient», *Heat Transf. Eng.*, 2007, vol. 28, n.º 6, pp. 567-575.

LESIN, V; KOKSHAROV, Yu y KHOMUTOV, G. «Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: Magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures», *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2011, vol. 392, n.º 1, pp. 88-94.

LOPES-DA-SILVA, J y COUTINHO, João. «Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions», *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, n.º 6, pp. 3612-3617.

LOPES-DA-SILVA, Juan; y COUTINHO, João «Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils», *Rheol. Acta*, 2004, vol. 43, n.º 5, pp. 433-441.

LOSKUTOVA, Yu; YUDINA, N. y PISAREVA, S. «Effect of magnetic field on the paramagnetic, antioxidant, and viscosity characteristics of some crude oils», *Pet. Chem.*, 2008, vol. 48, n.º 1, pp. 51-55.

MARCHESINI, Flávio *et al.* «Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation», *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, n.º 5, pp. 2566-2577.

MARQUES, Luis; *et al.* «Study of paraffin crystallization process under the influence of magnetic fields and chemicals», en *Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, 1997.

PEDERSEN, Karen; y SKOVBORG, Per. «Wax Precipitation from Nort Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling», *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, n.º 5, pp. 924-932.

ROCHA, Nelson *et al.* «A preliminary study on the magnetic treatment of fluids», *Pet. Sci. Technol.*, 2000, vol. 18, n.º 1-2, pp. 33-50.

ROCHA, Nelson; GONZÁLEZ, Gaspar y VAITSMAN, Delmo. «Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas», *Quim. Nova*, 1998, vol. 21, n.º 1, p.

11.

RØNNINGSEN, Hans. «Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils», *J. Pet. Sci. Eng.*, 1992, vol. 7, n.º 3, pp. 177-213.

SINGH, Probjot; FOGLER, Scott; y NAGARAJAN, Nagi. «Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer», *J. Rheol.*, 1999, vol. 43, n.º 6, pp. 1437-1459.

SPEIGHT, James. «Wax Analysis and Wax Appearance Temperature», en *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*, Gulf Professional Publishing, 2016, pp. 222-224.

TAO, R; y XU, X. «Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field», *Energy & fuels*, 2006, vol. 20, n.º 5, pp. 2046-2051.

TUNG, Nguyen *et al.* «Perspective for using Nd–Fe–B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content», *Phys. B Condens. Matter*, 2003, vol. 327, n.º 2, pp. 443-447.

TUNG, Nguyen *et al.* «Studying the mechanism of magnetic field influence on paraffin crude oil viscosity and wax deposition reductions», en *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, 2001.

VISINTIN, Ruben *et al.* «Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels», *Langmuir*, 2005, vol. 21, n.º 14, pp. 6240-6249.

WARDHAUGH, L; y BOGER, D. «The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil», *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, 1991, vol. 35, n.º 6, pp. 1121-1156.

WEN, Weijia; HUANG, Xianxiang; y SHENG, Ping. «Electrorheological fluids: structures and mechanisms», *Soft Matter*, 2008, vol. 4, n.º 2, pp. 200-210.

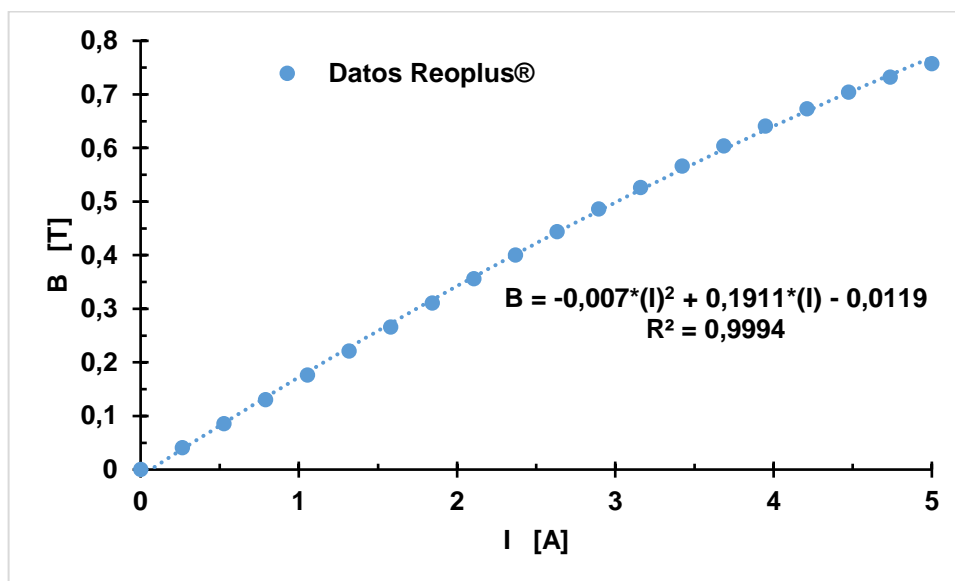
ZHANG, Wei, *et al.* «Study on the Mechanism of Magnetic Paraffin Control of Crude Oil Based on the Reorientation of Paraffin Crystals Induced by Magnetic Field», en *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 743, pp. 137-141.

ANEXOS

ANEXO A. Flujo de campo magnético de la celda magnética en función de la intensidad de corriente.

El flujo de campo magnético (B) en la celda magnética del reómetro utilizado está directamente relacionado con la intensidad de corriente (I), la Figura A1 muestra la línea de ajuste polinómica de segundo orden para el campo magnético para los datos que fueron proporcionados por el software Rheoplus® del Reómetro.

Figura A1. Flujo de campo magnético en función de la intensidad de corriente.



ANEXO B. Temperaturas de cristalización (WAT).

Figura B1. Viscosidad del Col-33 en función del inverso de la temperatura.

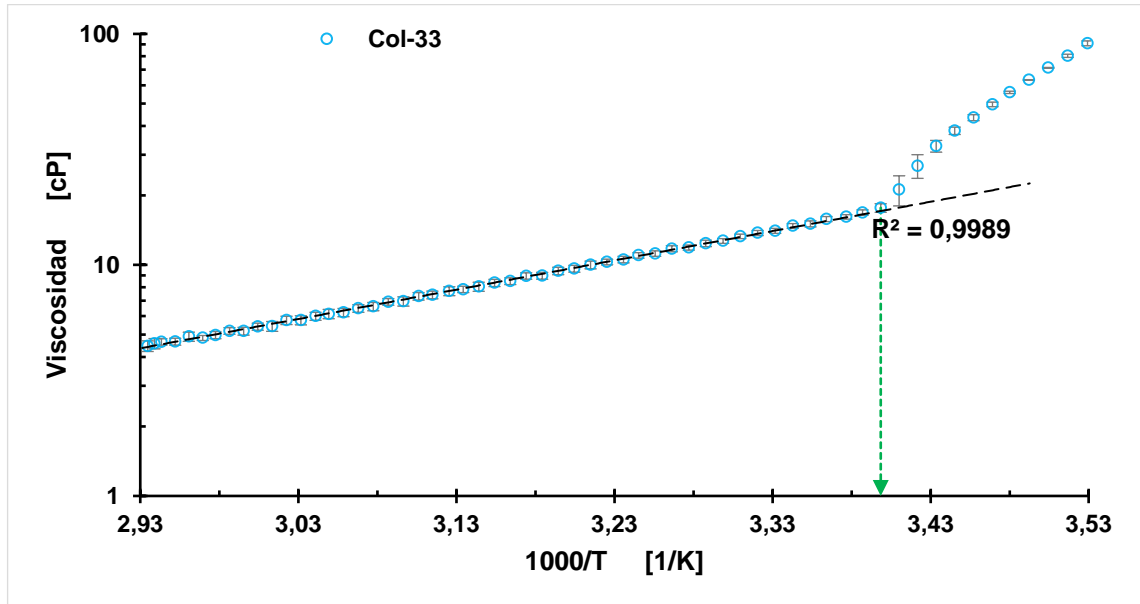
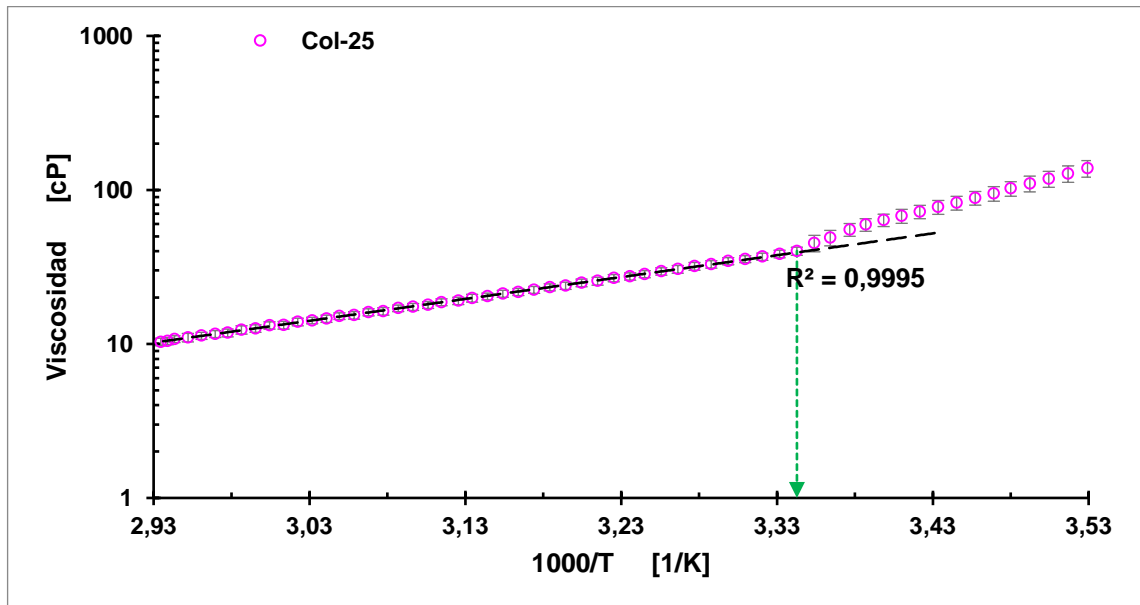


Figura B2. Viscosidad del Col-25 en función del inverso de la temperatura.



ANEXO C. Regresiones a ecuación de Eyring de las Regiones Newtoniana y no-Newtoniana.

Figura C1. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-33 en función del inverso de la temperatura.

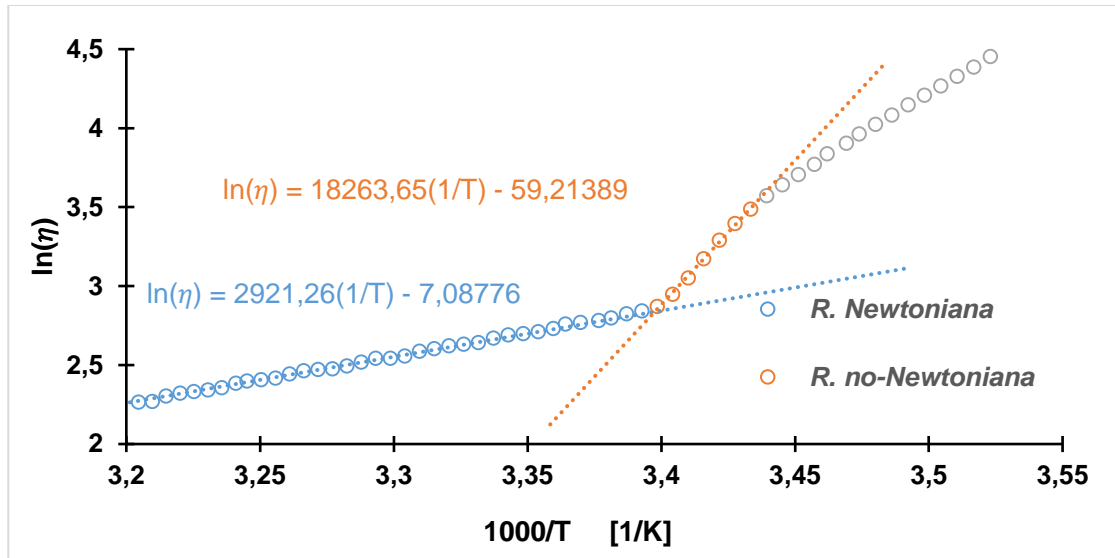


Figura C2. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-59 en función del inverso de la temperatura.

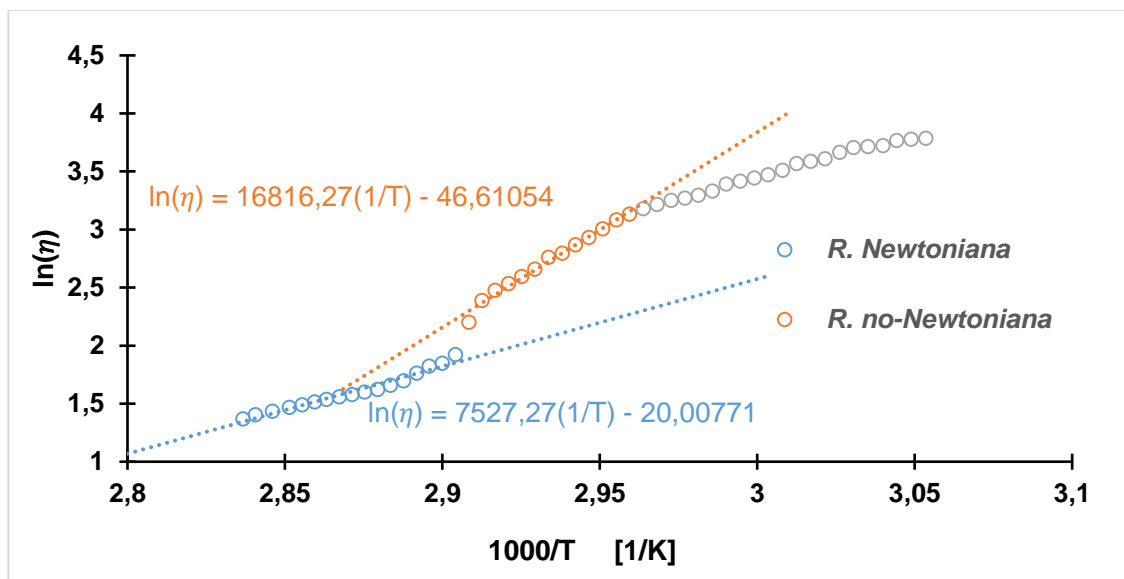


Figura C3. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-76 en función del inverso de la temperatura.

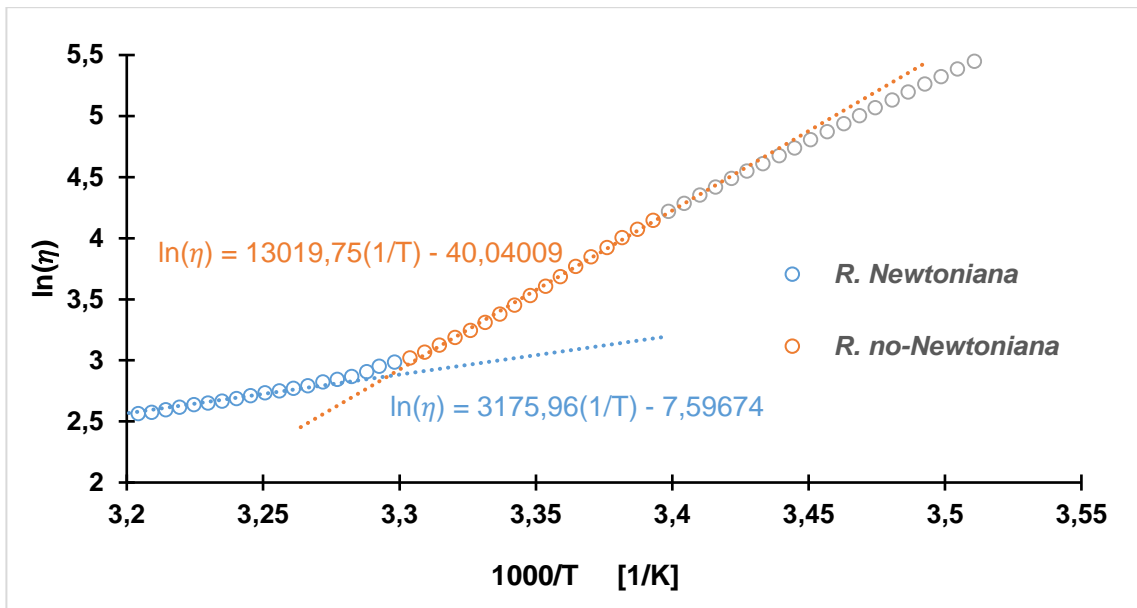


Figura C4. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-33 con campo magnético en función del inverso de la temperatura.

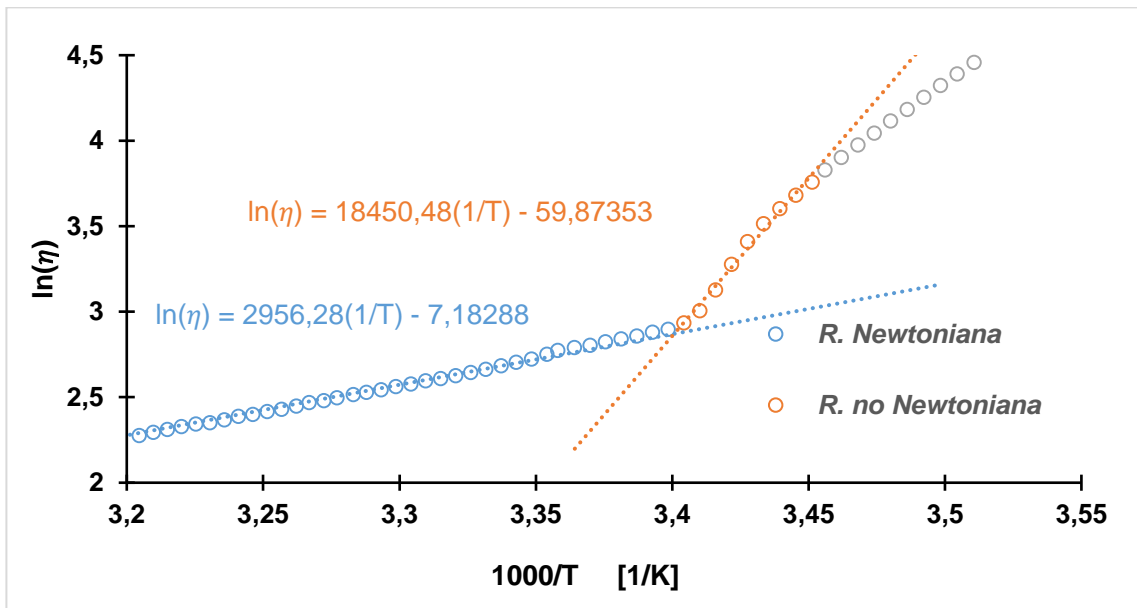


Figura C5. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-59 con campo magnético en función del inverso de la temperatura.

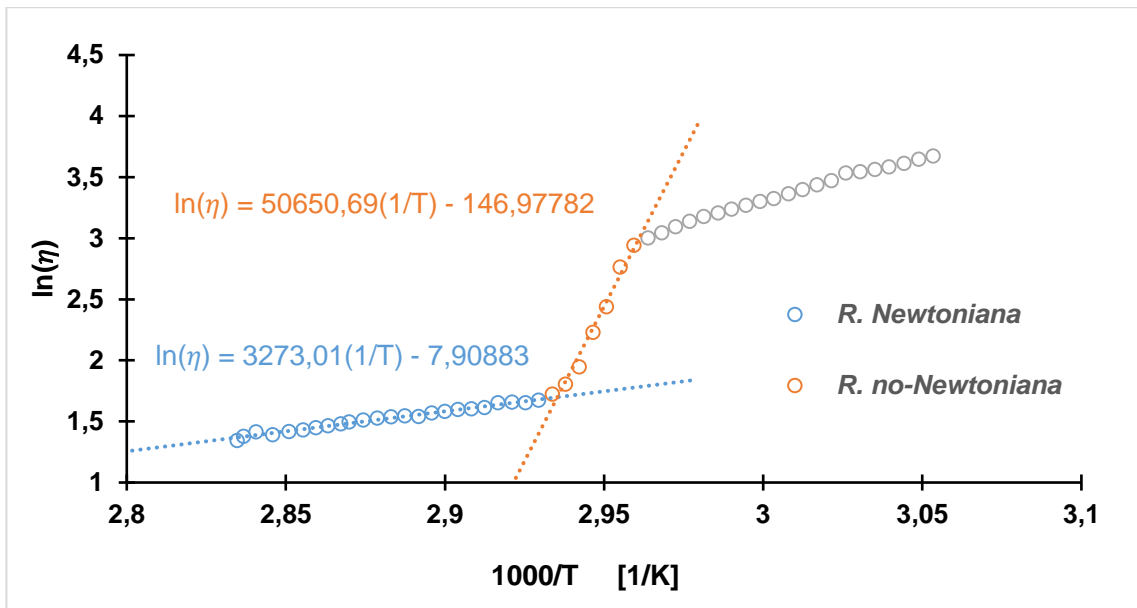
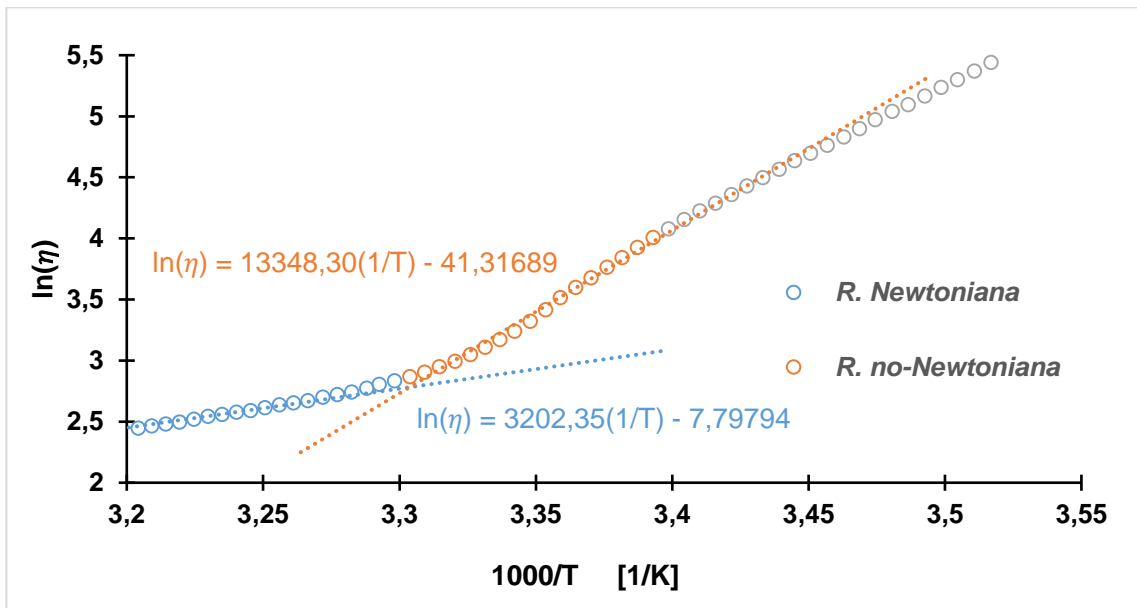


Figura C6. Logaritmo natural de la viscosidad del Col-76 con campo magnético en función del inverso de la temperatura.



ANEXO D. Pruebas Oscilatorias.

Figura D1. Temperatura de gel para el Col-25.

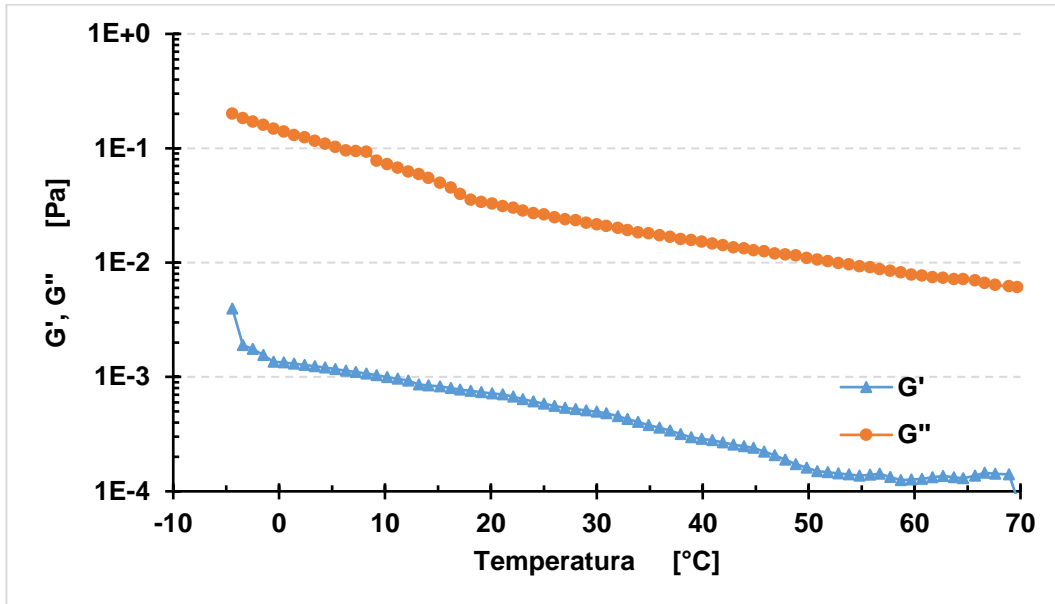


Figura D2. Temperatura de gel para el Col-33.

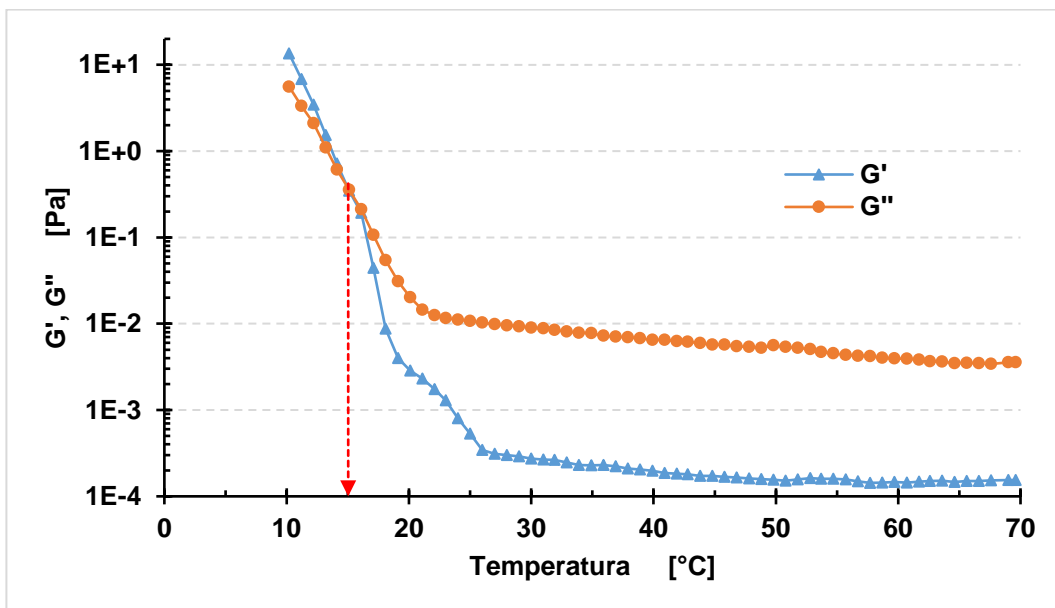


Figura D3. Temperatura de gel para el Col-59.

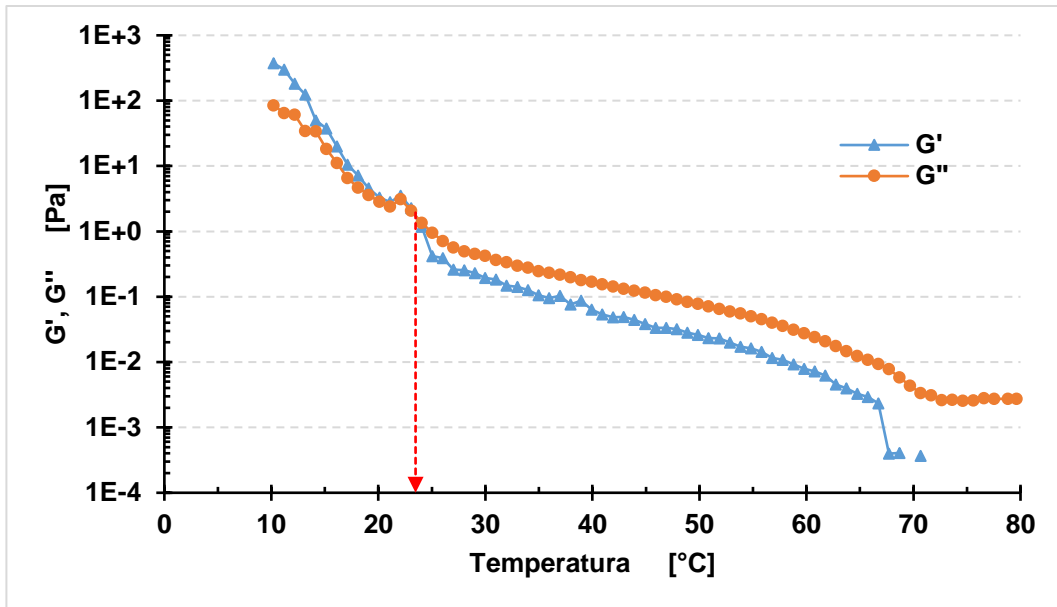


Figura D4. Temperatura de gel para el Col-25 con pulso magnético.

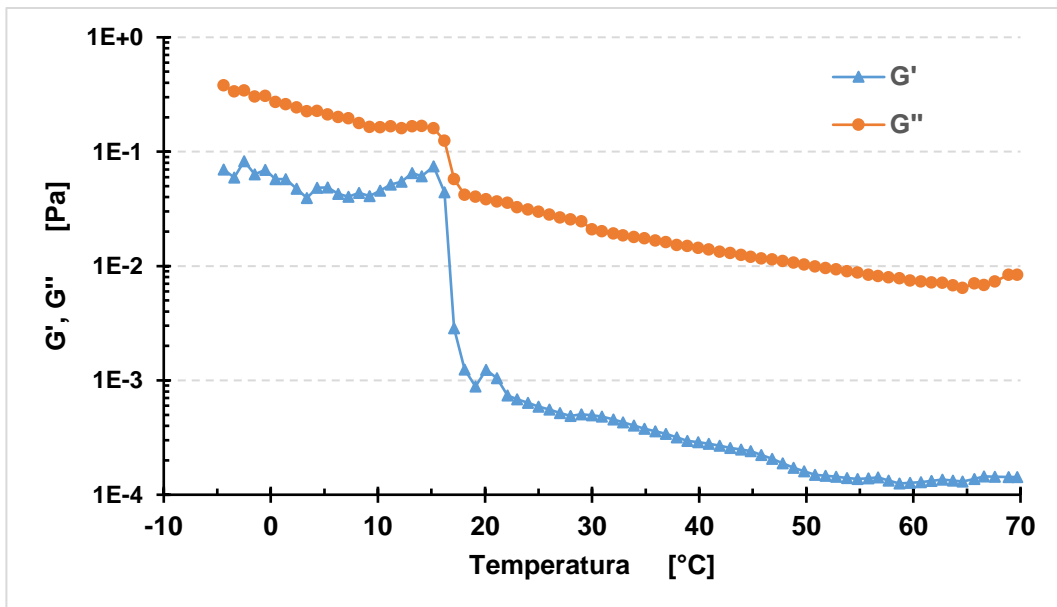


Figura D5. Temperatura de gel para el Col-33 con pulso magnético.

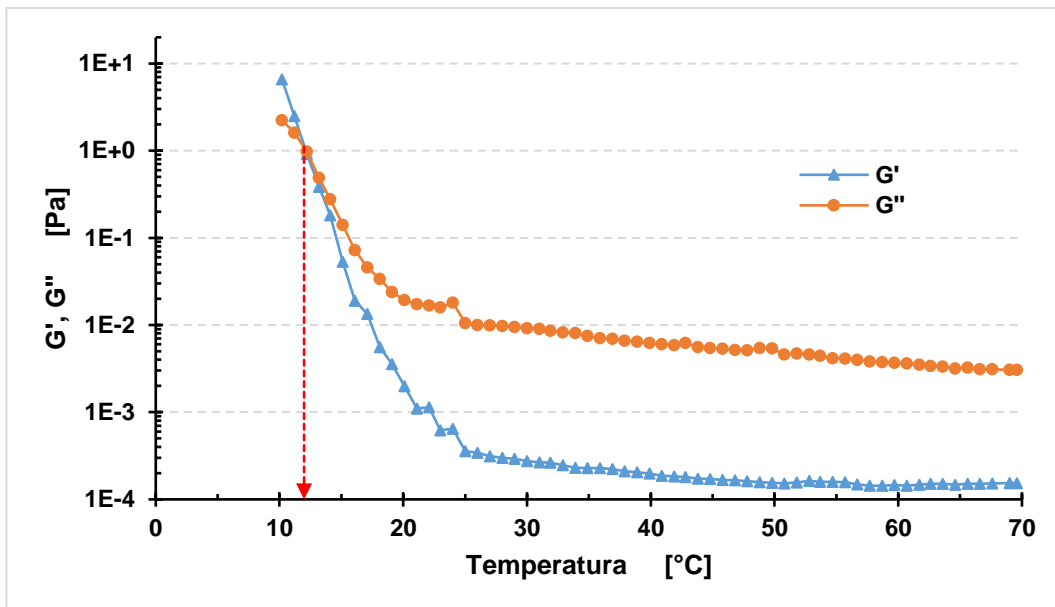


Figura D6. Temperatura de gel para el Col-59 con pulso magnético.

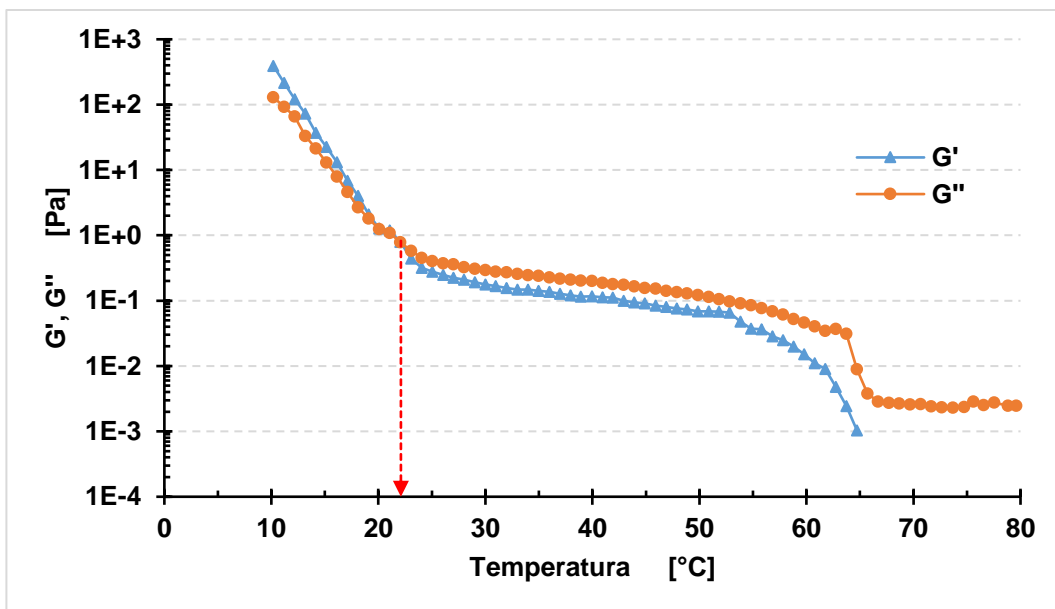


Figura D7. Temperatura de gel para el Col-76 con pulso magnético.

