

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS SOBRE LA CRISTALIZACIÓN
DE PARAFINAS POR LA MEZCLA DE CRUDOS DE DOS ARENAS
PRODUCTORAS DEL CAMPO COLORADO**

**ANDRÉS TOBÍAS QUIÑONES DÍAZ
OSCAR EDUARDO TARAZONA PRADA**

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

2016

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS SOBRE LA CRISTALIZACIÓN
DE PARAFINAS POR LA MEZCLA DE CRUDOS DE DOS ARENAS
PRODUCTORAS DEL CAMPO COLORADO**

ANDRÉS TOBÍAS QUIÑONES DIAZ

Trabajo de grado para optar al título de:

INGENIERO DE PETRÓLEOS

OSCAR EDUARDO TARAZONA PRADA

Trabajo de grado para optar al título de:

INGENIERO QUÍMICO

Director

Emiliano Ariza León

Ingeniería de Hidrocarburos, M.Sc.

Codirector

Arlex Chaves Guerrero

Ingeniería Química, Ph.D.

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

2016

AGRADECIMENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos, al Campo Escuela Colorado y al Parque Tecnológico Guatigará por su soporte en el desarrollo de la investigación en el área de precipitación de orgánicos.

A nuestro director Emiliano Ariza León y codirector Arlex Chaves Guerrero por su orientación, dedicación, conocimiento y por ser nuestra guía en esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN | 11 |
| 1. ESTADO DEL ARTE DE PARAFINAS Y ASFALTENOS | 15 |
| 1.1 GENERALIDADES | 15 |
| 1.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO | 15 |
| 1.3 ASFALTENOS | 16 |
| 1.3.1 Asfaltenos dispersos y agregados | 17 |
| 1.4 PARAFINAS Y SU PRECIPITACIÓN | 17 |
| 1.5 MEZCLA DE CRUDOS..... | 18 |
| 1.6 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO..... | 19 |
| 2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE ASFALTENOS DISPERSOS Y AGREGADOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS | 20 |
| 2.1 METODOLOGÍA | 20 |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 23 |
| 3.1 CUANTIFICACIÓN DE LA TRANSICIÓN DE LOS ASFALTENOS DISPERSOS A AGREGADOS | 23 |
| 3.2 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS PARAFINAS POR LA MEZCLA DE CRUDOS | 25 |
| 3.3 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN LA TEMPERATURA DE GEL POR LA MEZCLA DE CRUDOS..... | 28 |
| 3.4 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN LA VISCOSIDAD POR LA MEZCLA DE CRUDOS..... | 32 |
| 4. CONCLUSIONES | 38 |

| | |
|---------------------------|----|
| 5. RECOMENDACIONES..... | 40 |
| CITAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 41 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 44 |
| ANEXOS..... | 49 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Metodología. | 22 |
| Figura 2. Asfaltenos agregados para diferentes tiempos de transición..... | 24 |
| Figura 3. Variación del WAT de la mezcla a diferentes tiempos..... | 26 |
| Figura 4. Variación de la concentración de parafina precipitada acumulada (desde el WAT hasta -40°C) a diferentes tiempos..... | 27 |
| Figura 5. Determinación de la temperatura de gel para la mezcla con asfaltenos agregados a 24 horas..... | 28 |
| Figura 6. Variación de la temperatura de gel de la mezcla de crudos a diferentes tiempos..... | 29 |
| Figura 7. Curva de esfuerzo vs. Velocidad de corte a T3=10°C a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos..... | 31 |
| Figura 8. Variación de la viscosidad a T1=40°C a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos..... | 33 |
| Figura 9. Variación de la viscosidad a T2=20°C a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos..... | 35 |
| Figura 10. Variación de la viscosidad a T3=10°C a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos..... | 37 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| ANEXO A. ANÁLISIS SARA | 49 |
| ANEXO B. ASFALTENOS | 50 |
| ANEXO C. PARAFINAS Y SU PRECIPITACIÓN | 52 |
| ANEXO D. MEZCLA DE CRUDOS..... | 56 |
| ANEXO E. METODOLOGÍA | 57 |
| ANEXO F. VALORES DESCRIPTIVOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ASFALTENOS AGREGADOS | 66 |
| ANEXO G. VALORES DESCRIPTIVOS PARA EL WAT Y LA CUANTIFICACIÓN DE LA PARARAFINA PRECIPITADA ACUMULADA | 66 |
| ANEXO H. VALORES DESCRIPTIVOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE GEL CON Y SIN ASFÁLTENOS AGREGADOS..... | 70 |
| ANEXO I. GRÁFICAS DE ESFUERZO CONTRA VELOCIDAD DE CORTE Y PROMEDIO DE REPETICIONES PARA LAS MEDICIONES DE VISCOSIDAD... | 71 |

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS SOBRE LA CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS POR LA MEZCLA DE CRUDOS DE DOS ARENAS PRODUCTORAS DEL CAMPO COLORADO.*

AUTORES: ANDRÉS TOBÍAS QUIÑONES DIAZ.

OSCAR EDUARDO TARAZONA PRADA.**

PALABRAS CLAVE: Cristalización de Parafinas, Asfaltenos Dispersos, Asfaltenos Agregados, Temperatura de cristalización, Temperatura de gel, Viscosidad.

La precipitación y formación de depósitos de sólidos orgánicos, especialmente de parafinas, ha afectado al Campo Colorado casi desde el inicio de su vida productiva. La cristalización de las parafinas se ha atribuido principalmente al descenso de la temperatura durante la producción. Sin embargo, no hay un diagnóstico claro de la influencia de otros factores tales como el grado de dispersión de los asfaltenos.

En el presente trabajo se estudiaron los efectos de los asfaltenos en la cristalización de parafina, los cuales fueron analizados desde la perspectiva de estados de asfaltenos dispersos y agregados. La transición de asfaltenos se realizó mediante la mezcla de dos crudos provenientes de diferentes arenas productoras del Campo Colorado (COL-25 y COL-33) para diferentes periodos de tiempo. Los asfaltenos agregados fueron cuantificados a través de la separación por centrifugación. El efecto tanto de los asfaltenos agregados como dispersos se obtuvo a través de las mediciones calorimétricas (temperatura de cristalización) y reológicas (temperatura de gel y viscosidad) para la mezcla de crudos. Se observó que los asfaltenos agregados debilitan la red cristalina, además, dificultan la formación de la misma. Por otro lado, los asfaltenos dispersos facilitan la interconexión de los cristales de parafina, fortaleciendo su estructura. Igualmente, se observaron cambios en la temperatura de cristalización, en la temperatura de gel y viscosidad debido a la presencia o no de asfaltenos agregados.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Escuela de Ingeniería Química. Director: M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos, Emiliano Ariza León. Codirector: Ph.D. en Ingeniería Química, Arlex Chaves Guerrero.

ABSTRACT

TITLE: STUDY ON THE EFFECT OF ASPHALTENES ON WAX CRYSTALLIZATION BY THE MIXTURE OF CRUDE OILS FROM TWO DIFFERENT PRODUCTION SANDS FROM COLORADO FIELD.*

AUTHORS: ANDRÉS TOBÍAS QUIÑONES DIAZ.

OSCAR EDUARDO TARAZONA PRADA.**

KEYWORDS: Wax Crystallization, Dispersed Asphaltenes, Aggregate Asphaltenes, Wax Appearance Temperature, Gelation Temperature, Viscosity.

Precipitation and deposition of organic solids, especially paraffin waxes, has affected Colorado Field almost from the beginning of its production life. The paraffins crystallization has been attributed mainly to the temperature decrease during production. However, there is no clear diagnosis of the influence of other factors, such as the degree of dispersion of the asphaltenes.

In this project, the asphaltenes effects in the paraffin crystallization were studied from the perspective of dispersed asphaltenes state and aggregate asphaltenes state. The asphaltene transition was performed by mixing two different crude oils from Colorado Field (COL-25 and COL-33) for different periods of time. Aggregate asphaltenes were quantified through centrifugal separation. The effect of both aggregate and dispersed asphaltenes was obtained through the calorimetric (wax crystallization temperature) and rheological (gelation and viscosity) measurements for crude oils mixtures. It was observed that aggregated asphaltenes weaken the wax crystal network, also obstructing its formation. On the other hand, the dispersed asphaltenes facilitate the interconnection of the wax crystals, strengthening their structure. Also, changes were observed in the crystallization temperature, in the gelation temperature and viscosity due to the presence or absence of aggregate asphaltenes.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Escuela de Ingeniería Química. Director: M.Sc. en Ingeniería de Hidrocarburos, Emiliano Ariza León. Codirector: Ph.D. en Ingeniería Química, Arlex Chaves Guerrero.

INTRODUCCIÓN

El crudo es una mezcla compleja compuesta de parafinas, aromáticos, naftenos, asfaltenos y resinas. Una de las razones más comunes de tiempo de inactividad y reparaciones de pozos está relacionada a la precipitación y deposición de parafina. Durante la producción, la temperatura del crudo disminuye desde el momento en que sale de la formación hasta que llega a la refinería. Cuando la temperatura cae por debajo del punto de cristalización de la parafina (WAT), se forman cristales que crecerán en tamaño y precipitarán, provocando un cambio en el comportamiento reológico del fluido de newtoniano a no newtoniano [1].

Los asfaltenos son el componente más pesado del crudo. El efecto de estos en la cristalización depende fuertemente del grado de dispersión o floculación. A altas temperaturas se encuentran bien dispersos o incluso disueltos en el crudo creando un equilibrio estable con los demás componentes. Una vez que las condiciones (temperatura, presión o composición) cambian, el equilibrio se rompe y los asfaltenos tienden a flocular entre sí y pueden interactuar fácilmente con las parafinas [2].

En la industria del petróleo es frecuente la mezcla de crudos durante la producción a través de un mismo pozo, en el transporte por tuberías y para la refinación. Si los fluidos no son compatibles, la mezcla puede afectar la estabilidad de los asfaltenos y pasar del estado disperso al estado agregado. Esta transición puede influenciar la cristalización de parafinas y el comportamiento de flujo de la mezcla [3].

En este proyecto se investiga la transición de asfaltenos de un estado disperso a un estado agregado al mezclar dos crudos diferentes (COL-25 y COL-33). La cantidad de asfaltenos agregados en diferentes tiempos después de mezclar los crudos permitió investigar la cinética de la transición de asfaltenos.

Se caracterizaron por separados los efectos de la presencia de asfaltenos agregados y dispersos sobre la cristalización de parafinas, temperatura de cristalización, temperatura de gel y viscosidad. Inicialmente, los cambios en las propiedades anteriormente mencionadas permitieron evaluar el efecto de los asfaltenos agregados y dispersos. Los asfaltenos agregados que fueron obtenidos mediante centrifugación se removieron de la mezcla, y a la mezcla remanente conteniendo los asfaltenos dispersos se le determinaron los cambios en las mismas propiedades. En los resultados, se encontró que el estado de los asfaltenos (agregados o dispersos) en la mezcla afecta el proceso de cristalización de parafinas, lo cual se evidenció en la variación de las propiedades de temperatura de cristalización, temperatura de gel, viscosidad y cantidad de parafina precipitada acumulada.

El presente trabajo está dividido en 3 capítulos. En el primer capítulo se muestra la base teórica de referencia con algunas definiciones y principales aspectos para el desarrollo de la investigación. El segundo capítulo da una breve explicación general de la metodología usada, la cual es ilustrada completamente a través de un esquema. En el capítulo tres se da una descripción y análisis de los resultados obtenidos, vistos por los efectos producidos de los asfaltenos dispersos y agregados en cada una de las propiedades observadas a condiciones fijas.

1. ESTADO DEL ARTE DE PARAFINAS Y ASFALTENOS

1.1 GENERALIDADES

El petróleo es una mezcla compleja de compuestos orgánicos de peso molecular y estructura variada. Está formado principalmente por hidrocarburos, que son compuestos de hidrógeno y carbono, aunque también suelen contener otros compuestos inorgánicos como el azufre y nitrógeno, además pueden tener trazas de diversos metales pesados. La composición varía de acuerdo con la procedencia. Debido a la complejidad de la composición del petróleo, normalmente esta se describe en términos de hidrocarburos atendiendo a su naturaleza química. En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro fracciones bien definidas: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, conocidos como SARA. Estas fracciones tienen características especiales y se pueden separar para su estudio y caracterización [4]. En el ANEXO A se describe cada una de estas fracciones.

1.2. ASEGURAMIENTO DE FLUJO

El aseguramiento de flujo consiste en el diseño de estrategias y principios para asegurar que exista un flujo ininterrumpido de producción de hidrocarburos entre el yacimiento, la refinería o el punto de venta. Los impedimentos para el flujo de hidrocarburos en los pozos y las líneas de flujo pueden surgir de una combinación interrelacionada de efectos entre los que se encuentran la dinámica de flujo (flujo monofásico y multifásico) y la química de la producción. A medida que se desplazan hacia la instalación de producción, los fluidos experimentan cambios en la presión y temperatura los cuales pueden generar la formación, acumulación y dispersión de sólidos inorgánicos y orgánicos que pueden convertirse en impedimentos para la producción [5].

Los crudos producidos en las formaciones de los yacimientos son transportados y procesados a temperaturas que hacen que compuestos del petróleo, tales como asfaltenos, hidratos de gas, depósitos inorgánicos y parafinas, puedan precipitar. Estas partículas sólidas causan una adicional caída de presión en la tubería de producción y en equipos de proceso provocando un mayor costo de bombeo y pueden poner en riesgo los procesos de extracción y transporte del crudo al reducir sustancialmente el diámetro de la tubería o incluso obstruirlo totalmente, ocasionando la parada del pozo [6].

1.3 ASFALTENOS

Los asfaltenos son el componente más aromático y más enigmático del crudo [8]. Se definen como la fracción de petróleo crudo que precipita en presencia de n-alcenos (por ejemplo, heptano), pero se disuelve en tolueno (o benceno). Químicamente, esta clase de compuestos contienen anillos aromáticos condensados, heteroátomos (tales como N, S, O), a menudo metales pesados (tales como Ni, Fe, V), y cadenas alifáticas. Bajo la mayoría de condiciones los asfaltenos no existen como moléculas separadas, pero sí en forma de coloides agregados [8]. Aunque los asfaltenos están siempre presentes en los crudos, crean problemas sólo cuando se vuelven insolubles en el resto del crudo.

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. Los asfaltenos están presentes en el crudo en el rango de 0% a 10% o más, y tienen un efecto dramático en las propiedades químicas y físicas del petróleo [9]. Una de sus características más dramáticas es el severo aumento de viscosidad causado por su presencia, que se deriva de su capacidad para generar agregados intermoleculares entre ellos, con otras fracciones de hidrocarburos y con sólidos como minerales de yacimientos y otros materiales en instalaciones

petroleras [10]. Una descripción más detallada de los asfaltenos se puede consultar en el Anexo B.

1.3.1 Asfaltenos dispersos y agregados

En términos termodinámicos, los asfaltenos se dispersan en lugar de disolverse en la matriz del petróleo, y se asocian con la resina, la cual mantiene los asfaltenos como una sola fase. El frágil equilibrio que existe entre las especies de alto peso molecular presentes en el crudo (asfaltenos aromáticos, resinas-saturados, parafinas) es el parámetro fundamental de la estabilidad de este. Una vez que el equilibrio se rompe, los asfaltenos no interactúan suficientemente con las resinas y comienzan a flocular entre sí. Los asfaltenos floculados pueden proporcionar los sitios de cristalización para parafinas. En el crudo los asfaltenos están presentes en forma de nanoagregados estables, con el cambio de las condiciones externas (composición del crudo, presión y temperatura) los asfaltenos comienzan a agruparse creando pequeños flóculos, y finalmente forman la red viscoelástica, lo que aumenta considerablemente la viscosidad del crudo, o pueden precipitar de este sistema, provocando así, la obstrucción de los poros del yacimiento, depositándose en el equipo de subsuelo y en la superficie [11].

Los asfaltenos floculados favorecen altamente el proceso de cristalización de la parafina en los crudos. Este fenómeno se atribuye a la presencia de sitios de nucleación en la matriz del petróleo, correspondiente a los asfaltenos que aceleran el crecimiento del cristal de parafinas y aumentan el punto de cristalización [12].

1.4 PARAFINAS Y SU PRECIPITACIÓN

Las parafinas normales son cadenas de hidrocarburos saturados formados principalmente por cadenas C_{16} y C_{60+} con temperaturas de fusión de 64 a 211 °F.

Los depósitos de parafina están acompañados de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en ocasiones agua. Son moléculas apolares, cuya interacción se debe a fuerzas de Van Der Waals [13], cristalizan y precipitan del crudo por debajo de su punto de cristalización.

El punto de ebullición, el punto de fusión de las parafinas y en general de los alcanos aumenta con su peso molecular. Las siguientes propiedades van a depender de la temperatura de saturación de los componentes y la tasa de enfriamiento aplicada. En el Anexo C se encuentra una breve descripción de las propiedades tales como: temperatura de cristalización, temperatura de gel; y las causas de la precipitación como lo son la temperatura, presión y naturaleza de la solución.

1.5 MEZCLA DE CRUDOS

Algunos problemas comunes en la producción de petróleo, el transporte y las operaciones de refinado están relacionados con la presencia de asfaltenos agregados en el crudo. En algunos campos los crudos durante la producción se mezclan desde el subsuelo, también en refinería estos crudos con otros hidrocarburos líquidos se mezclan para su transformación en productos más valiosos. No obstante, dichos procesos de refinado involucran ciertas variables que se deben tener en cuenta al realizar la mezcla. Algunas pruebas de laboratorio han demostrado que la incompatibilidad de los asfaltenos al mezclar los crudos es el factor que más influye [14].

En el campo Colorado que produce crudo parafínico y tiene problemas de precipitación y deposición de parafinas con presencia de asfaltenos, se producen crudos de las arenas B, C y E pero también de mezclas de B-C y C-E, lo cual

probablemente esté incidiendo en la precipitación de asfaltenos y contribuyendo a la precipitación de parafinas, tema objeto de estudio del presente trabajo de investigación.

1.6 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

Durante la producción de crudos parafínicos, el cambio en la temperatura llega a ser crítico debido a la cristalización de parafina, lo que conduce a un proceso de gelificación provocando una transformación radical en el comportamiento reológico de estos crudos. Mientras los crudos parafínicos son líquidos Newtonianos a altas temperaturas, se convierten en materiales altamente complejos cuando están por debajo de la temperatura de cristalización [15]. Según su comportamiento reológico se tendrán los siguientes tipos de fluidos: fluido newtoniano, fluido no newtoniano independiente del tiempo y fluido newtoniano dependiente del tiempo.

2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE ASFALTENOS DISPERSOS Y AGREGADOS SOBRE LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS

2.1 METODOLOGÍA

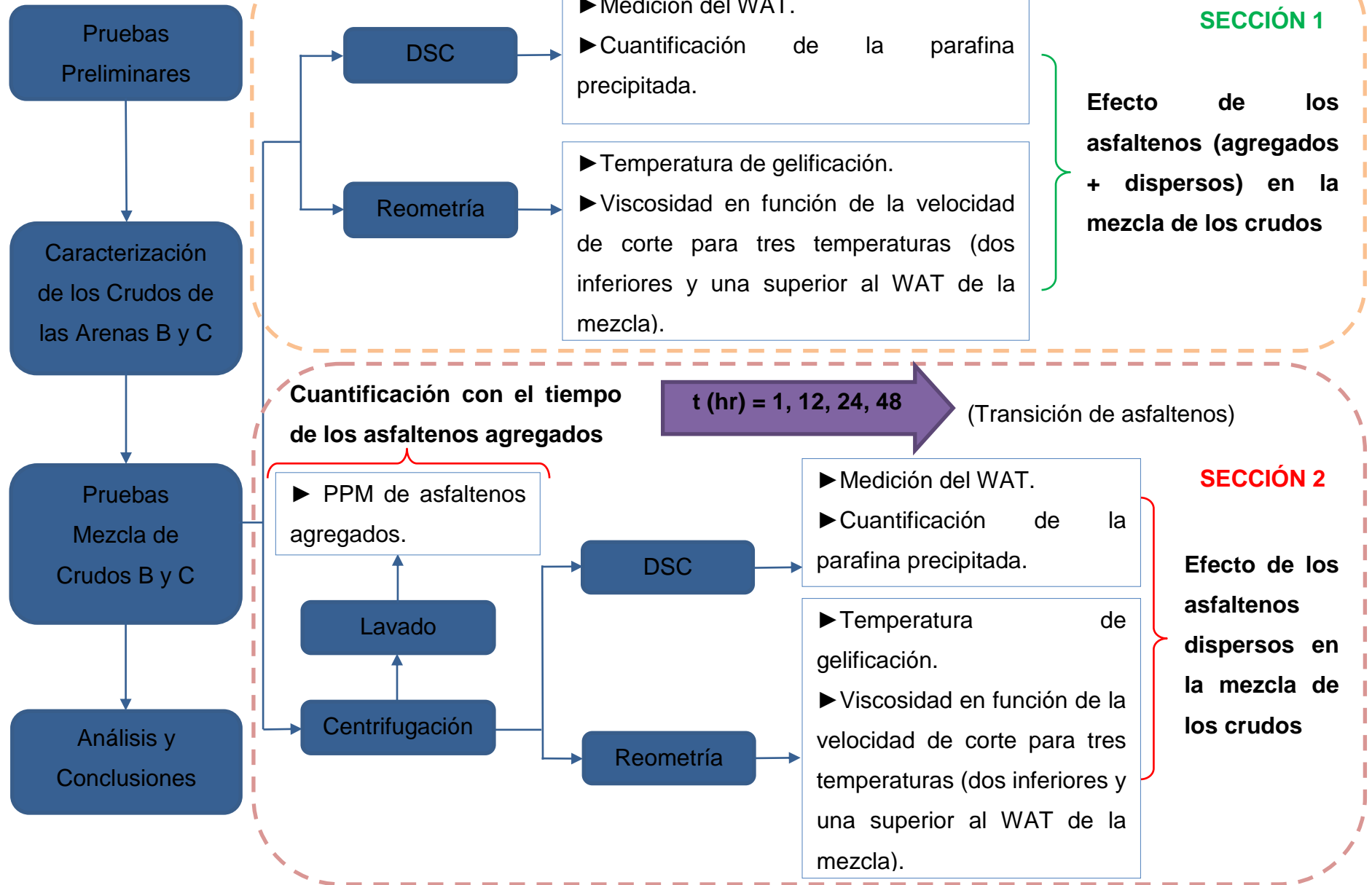
En este capítulo se hace una descripción de la metodología del proyecto la cual se basa en el trabajo realizado por *Lei et al. (2014)* [16], quienes evaluaron la transición de los asfaltenos de dispersos a agregados como función del tiempo y su impacto en la cristalización de las parafinas. La metodología general se ilustra en la Figura 1 y en el ANEXO E se presenta el detalle de la misma.

Se mezclaron los crudos del campo Colorado COL-25 (arena B) y del COL-33 (arena C) en una relación 70 / 30 (% v/v), las mezclas fueron conservadas en tubos de ensayo y marcadas para cada tiempo de análisis. Posteriormente, los tubos con las mezclas se agitaron durante 10 minutos; luego, se mantuvieron en un baño térmico a 50°C (la temperatura del baño esta ~24,4 °C por encima del WAT estimado para la mezcla) durante 1, 12, 24 y 48 horas.

Para estudiar el efecto de los asfaltenos agregados y dispersos en la mezcla (Sección 1) a cada tiempo, se determinaron temperatura de cristalización, de gel y viscosidad. Para analizar el efecto de los asfaltenos dispersos (Sección 2), al cumplimiento de cada tiempo, la mezcla fue centrifugada con el fin de retirar los asfaltenos agregados y al crudo remanente con los asfaltenos dispersos se le realizaron las mismas pruebas mencionadas. Los asfaltenos retirados para cada tiempo fueron cuantificados con el fin de estudiar la cinética de la transición desde el estado disperso al estado agregado.

Para cada tiempo, las mediciones reológicas (temperatura de gel y viscosidad) y la cuantificación de la transición de los asfaltenos fueron realizadas por triplicado. En las gráficas de los análisis se muestra el valor promedio de las tres mediciones.

Figura 1. Metodología.



3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada en el capítulo anterior. Todas las propiedades medidas tuvieron dos factores en común, la transición de los asfaltenos desde un estado disperso (estable) a un estado agregado (inestable) y el tiempo de medición de las propiedades (1, 12, 24 y 48 horas) después de la mezcla de los crudos. Antes de realizar la mezcla de crudos, se les realizó un pretratamiento para garantizar las historias térmicas y de corte.

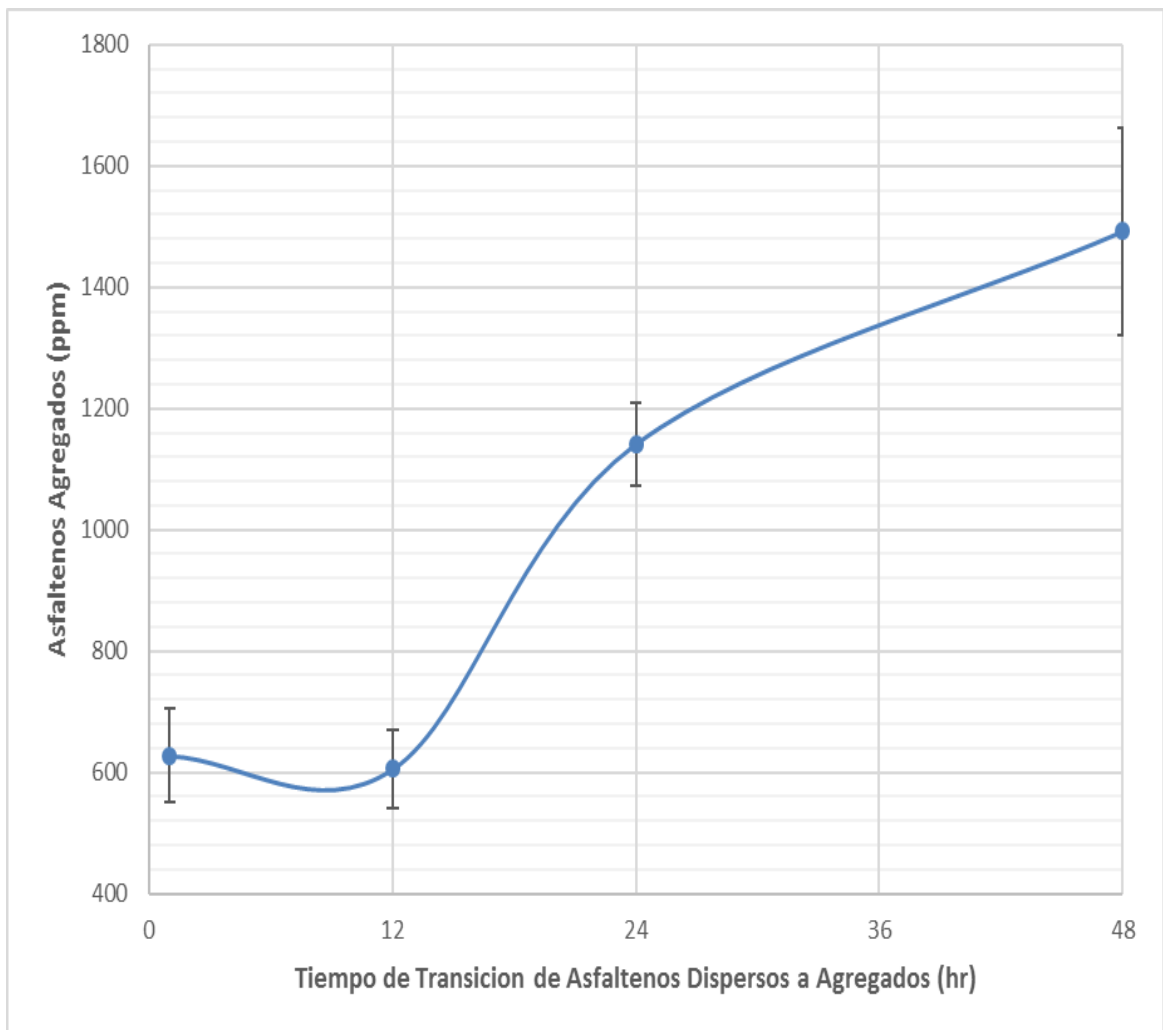
3.1 CUANTIFICACIÓN DE LA TRANSICIÓN DE LOS ASFALTENOS DISPERSOS A AGREGADOS

A través del método de centrifugación, fueron separados los asfaltenos agregados, reportados en partes por millón (ppm). Se encontró que la duración del periodo de transición de los asfaltenos representa un factor significativo con respecto a la cantidad de asfaltenos agregados, es decir, que los asfaltenos agregados incrementan con el tiempo de transición para la mezcla en el intervalo de tiempo analizado, confirmando la existencia de la transición de asfaltenos dispersos a agregados. En el ANEXO F se muestra la cantidad de asfaltenos agregados para cada medición.

En la Figura 2 se observa que para los tiempos de 1 y 12 horas no se evidencian cambios significativos en la cantidad de asfaltenos agregados. Para los tiempos de 12 y 24 horas la diferencia en la cantidad de agregados es la más alta observada. Desde 24 hasta 48 horas se observa un ligero aumento en la cantidad de asfaltenos agregados, pero la variación en la cantidad para ese periodo de tiempo disminuye en comparación con el periodo de 12 a 24 horas, es decir, disminuye la

velocidad de agregación. De igual forma, se puede asumir por la diferencia entre la cantidad total de asfaltenos (fija en la mezcla) y la cantidad de asfaltenos agregados para cada tiempo que la cantidad de asfaltenos dispersos disminuye con el tiempo.

Figura 2. Asfaltenos agregados para diferentes tiempos de transición.



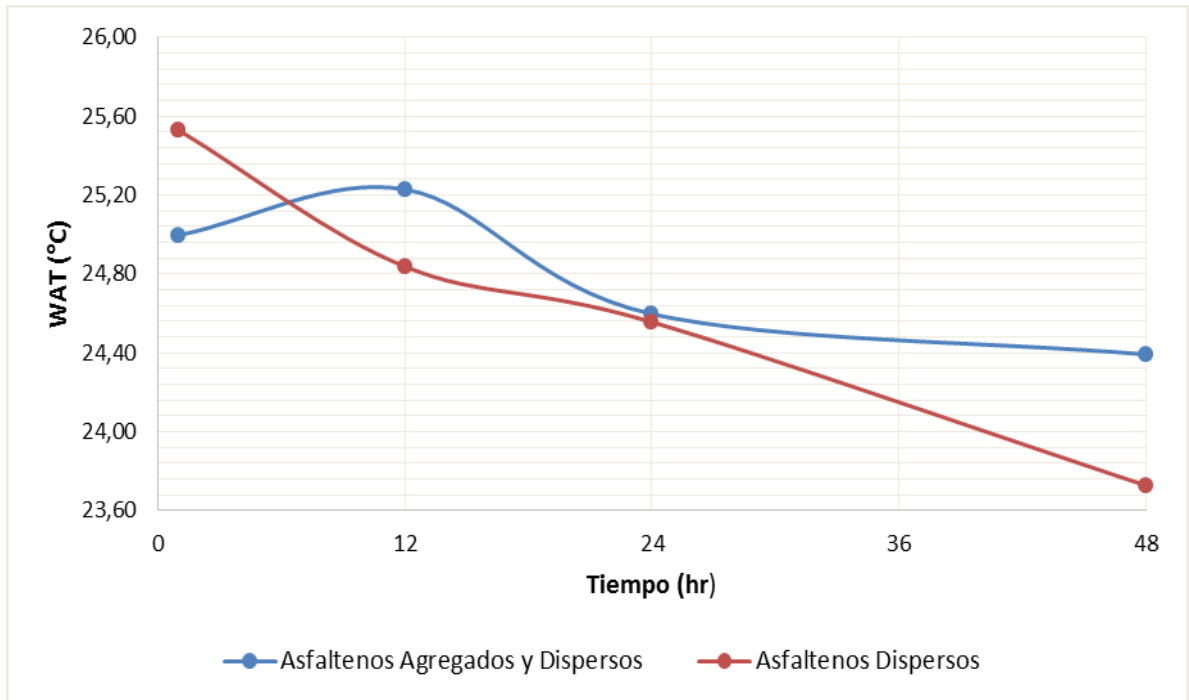
3.2 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN EL COMPORTAMIENTO DE LAS PARAFINAS POR LA MEZCLA DE CRUDOS

El efecto de la transición de los asfaltenos en el cambio de fase de las parafinas en la mezcla se analizó mediante mediciones de DSC. Dicho equipo presenta una precisión de la temperatura de $\pm 0,005$ °C y precisión de la entalpía de $\pm 0,04$ %.

La Figura 3 muestra la temperatura de cristalización (WAT) de la mezcla en cada tiempo de estudio para las dos secciones. Los WATs de la mezcla de crudos que contenía los asfaltenos agregados y dispersos y la mezcla sólo con asfaltenos dispersos a cada tiempo fueron 25 °C y 25,53 °C; 25,23 °C y 24,84 °C; 24,6 °C y 24,56 °C; 24,39 °C y 23,73 °C respectivamente. Se observa que, para todos los tiempos excepto a una hora, el WAT fue mayor cuando se tenían los asfaltenos agregados y dispersos que cuando se retiraron los asfaltenos agregados de la mezcla. La máxima diferencia entre estas temperaturas fue de $\sim 0,66$ °C. Se puede concluir que la presencia de asfaltenos en la mezcla no tiene un efecto significativo en el WAT.

Con el tiempo tiende a disminuir en los dos casos el WAT de la mezcla, aunque presenta un incremento para la mezcla con los asfaltenos agregados a las 12 horas. Se encuentra una desviación mayor para la mezcla de crudo a la que se le retiraron los asfaltenos $\sim 0,75$ °C, es decir, disminuye 1,8 °C desde 1 hasta las 48 horas. Se puede considerar que el tiempo tampoco es un factor determinante en el WAT de la mezcla de crudos.

Figura 3. Variación del WAT de la mezcla a diferentes tiempos.

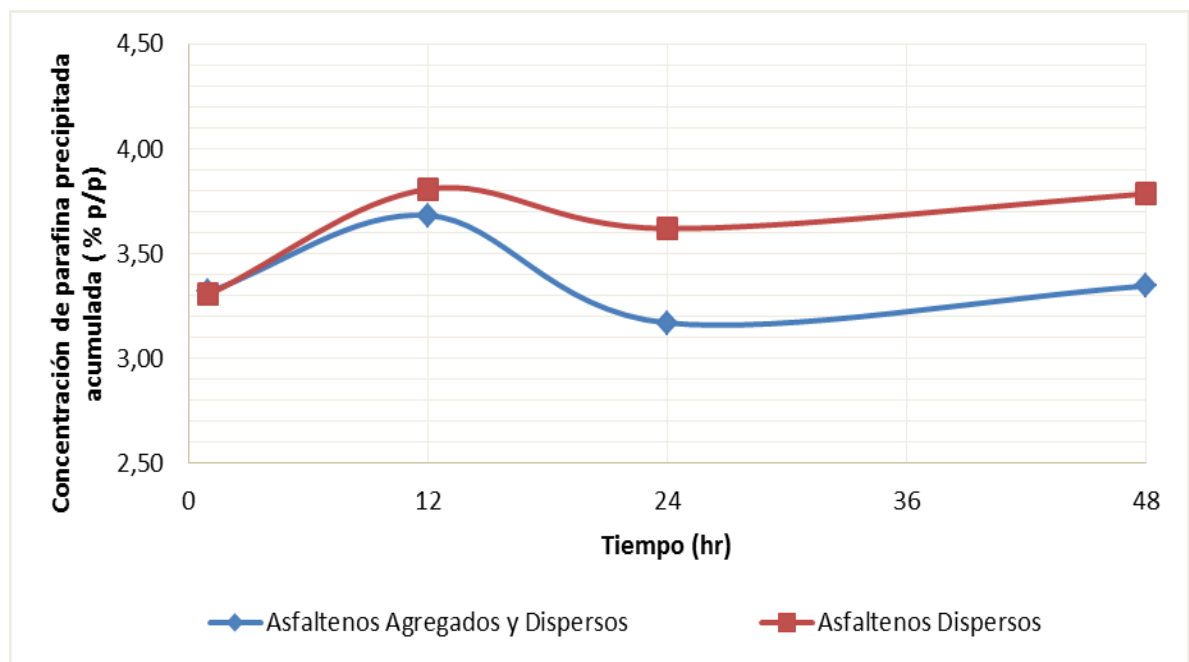


En la Figura 4 se muestra la cantidad de parafina precipitada acumulada (% p/p) con el tiempo. Las mediciones para determinar la cantidad de parafina precipitada se llevaron a cabo mediante la técnica DSC a una velocidad de enfriamiento constante de 3 °C/min. Los valores de la integral bajo la curva que se registran en el ANEXO G corresponden al área total de la exoterma desde el WAT obtenido para cada tiempo hasta el último punto del proceso de enfriamiento (-40 °C).

Se evidenció mayor cantidad de parafina precipitada conforme aumenta el tiempo después del mezclado cuando se tienen solo los asfaltenos dispersos en la mezcla de crudos. Las dos curvas presentan comportamientos similares, se observa un crecimiento en la cantidad de parafina precipitada en las primeras 12 horas en donde tienen su máximo, a las 24 horas la cantidad disminuye y posteriormente vuelve a crecer la concentración de parafina precipitada a las 48 horas.

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con los de Alcázar y Buenrostro [17], quienes han relacionado el proceso de cristalización de parafina con la concentración de asfaltenos en el crudo. Ellos observaron que, al retirar la totalidad de los asfaltenos al crudo, la cantidad de parafina precipitada aumentó y el WAT disminuyó. En la presente investigación ocurre un comportamiento similar cuando se retiran los asfaltenos agregados. Durante el proceso de enfriamiento los asfaltenos sirven como sitios de nucleación a las parafinas lo cual incrementa el WAT, pero, este mismo proceso de nucleación sobre las partículas de asfaltenos produce la formación de estructuras más débiles y menos estables debido a la interferencia estérica que causan los asfaltenos en las moléculas de parafina, lo cual afecta el crecimiento normal de los cristales y resulta en una menor cantidad de parafina precipitada. Con lo anterior se puede inferir que los asfaltenos agregados son ligeramente promotores del WAT, pero inhibidores de la cristalización de parafinas.

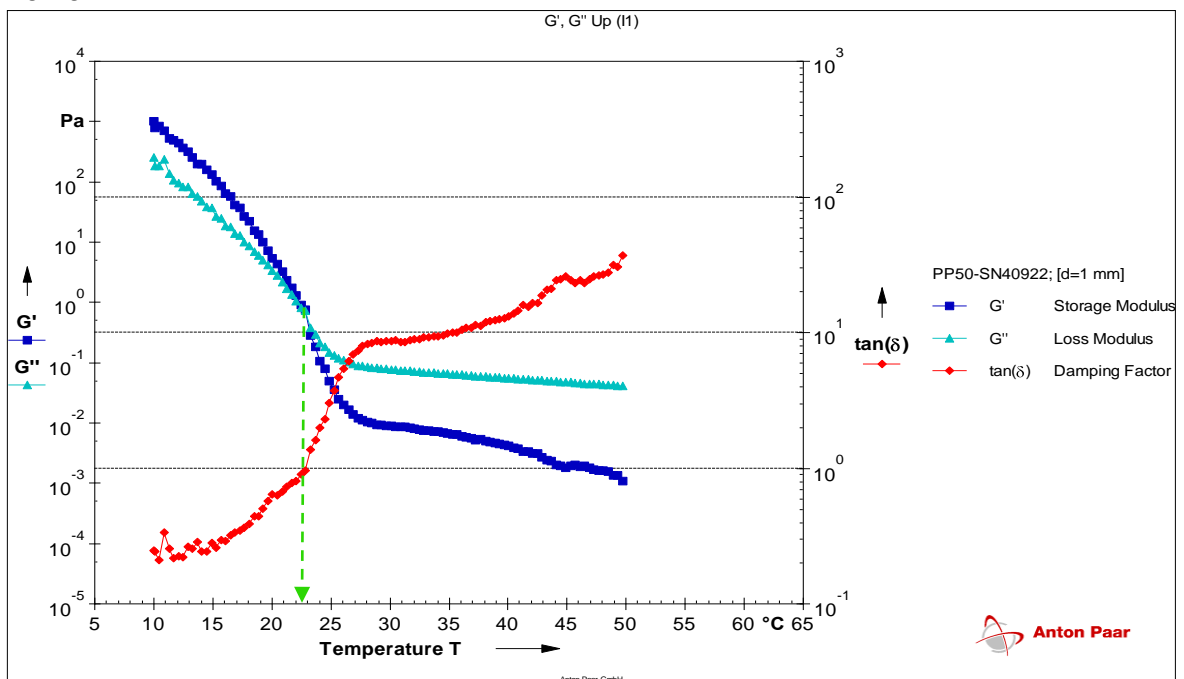
Figura 4. Variación de la concentración de parafina precipitada acumulada (desde el WAT hasta -40°C) a diferentes tiempos.



3.3 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN LA TEMPERATURA DE GEL POR LA MEZCLA DE CRUDOS

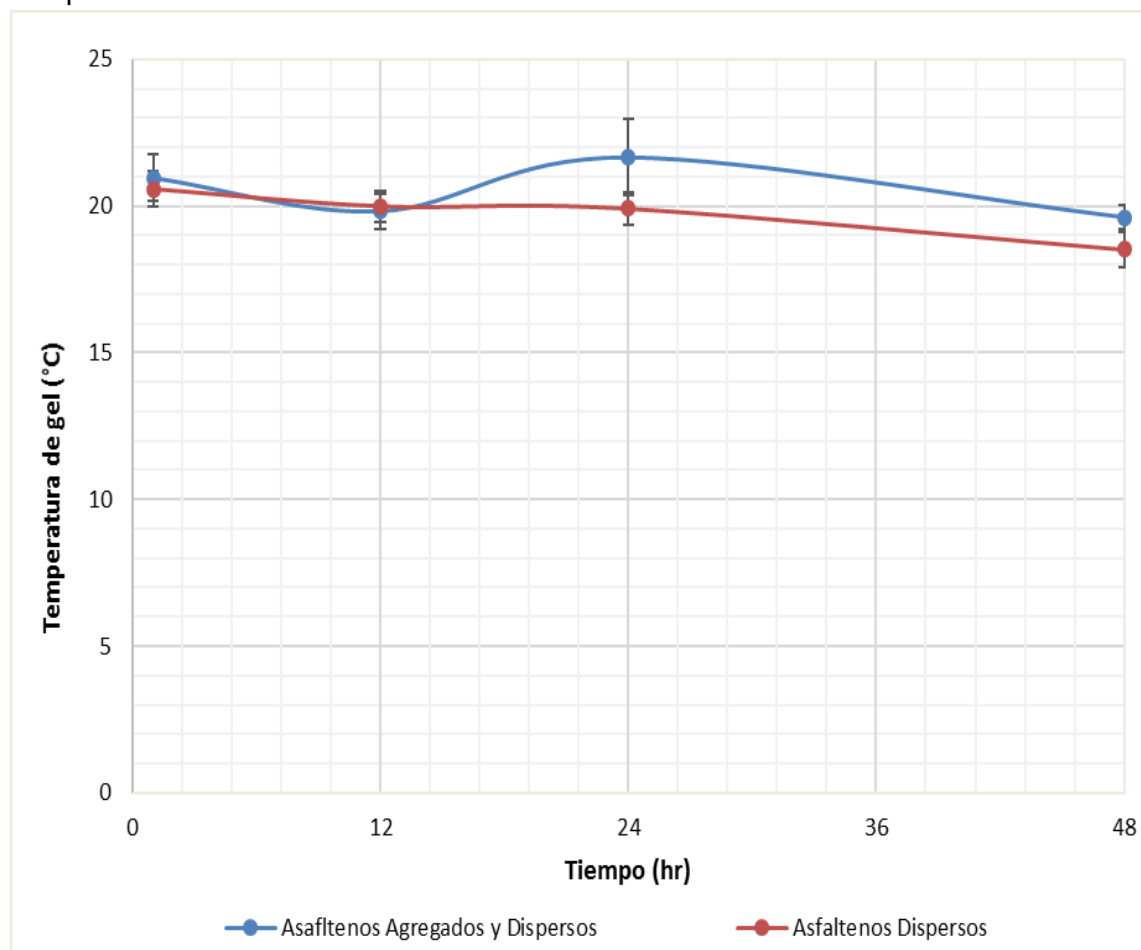
A medida que el crudo se enfría a temperaturas inferiores a la de cristalización, la parafina cristalizada se incrementa; esta parafina va a interactuar con más parafina precipitada formando una red que entrampará el crudo circundante para finalmente formar una estructura tridimensional denominada “gel”. La temperatura a la cual ocurre esa transformación se denomina temperatura de gel. Varios estudios han mostrado que el proceso de gelificación es una función compleja de las historias térmicas y de cizallamiento [18]. En la Figura 5 se ilustra la determinación de la temperatura de gel de la mezcla con asfaltenos agregados a 24 horas; para los demás tiempos se realizaron pruebas similares por triplicado. La temperatura de gel para los crudos por separado fue determinada inicialmente, obteniendo que para el crudo COL-25 es $-4^{\circ}\text{C} \pm 0,6^{\circ}\text{C}$ y para el COL-33 es $22,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Figura 5. Determinación de la temperatura de gel para la mezcla con asfaltenos agregados a 24 horas.



En la Figura 6 se observa en general el efecto decreciente de la temperatura de gel con el tiempo para la mezcla solo con asfaltenos dispersos, la cual disminuye gradual y levemente con el tiempo (2,1°C entre 1 y 48 horas), es decir, que menores concentraciones de asfaltenos dispersos están permitiendo que se debilite la red cristalina. Según Lie et al [16], si los asfaltenos dispersos se encuentran bien distribuidos en el crudo, cuando se produce la cristalización de las parafinas, sirven como sitios de conexión, contribuyendo a que la red de cristales de parafina se expanda por el volumen total y entrampe al crudo restante.

Figura 6. Variación de la temperatura de gel de la mezcla de crudos a diferentes tiempos.



Con la presencia en el crudo tanto de asfaltenos dispersos como agregados, la temperatura de gel disminuye con el tiempo (1,4°C entre 1 y 48 horas). El efecto del tiempo no es apreciable para la determinación de la temperatura de gel tanto por la presencia de asfaltenos agregados y dispersos como con solo dispersos.

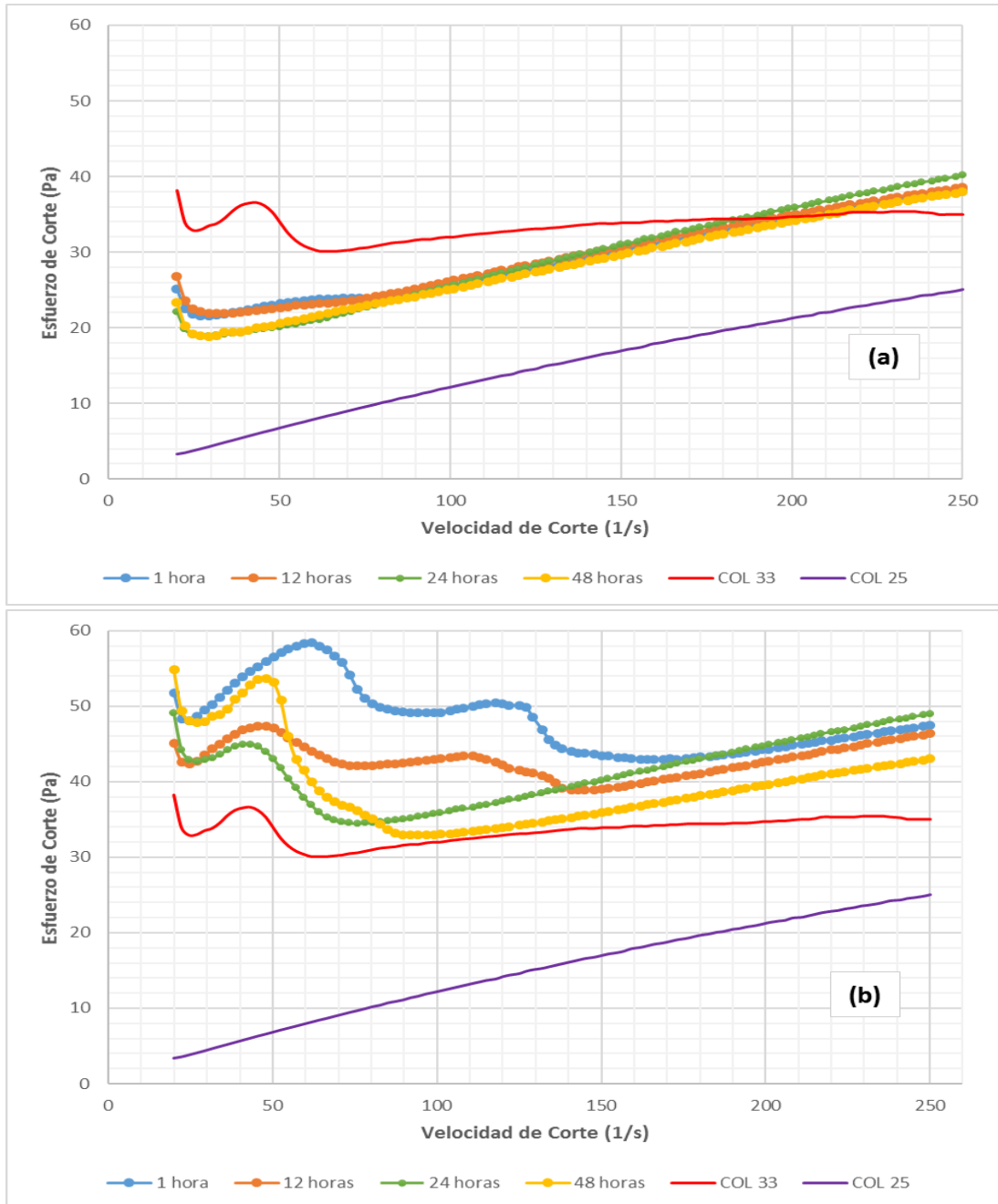
A fin de evaluar el efecto de los asfaltenos sobre la estructura de gel se analizaron las medidas de esfuerzo contra velocidad de corte para una temperatura de 10 °C (inferior a las temperaturas de gel a todos los tiempos), donde se garantiza la existencia de una estructura de gel formada.

En la Figura 7 se muestran las curvas de flujo (caracterizan el comportamiento reológico del crudo) para la mezcla con asfaltenos agregados y dispersos (Figura 7a) y para cuando se retiraron los asfaltenos agregados (Figura 7b), en cada caso comparando con los crudos COL-25 y COL-33. Se observa claramente que a 10°C hay una estructura cristalina desarrollada. Según lo descrito por Steffe [19], es indicativo de una estructura formada cuando el esfuerzo de corte incrementa hasta mostrar un pico, esto se da cuando se imponen velocidades de corte a un fluido viscoelástico que inicialmente se encuentra en reposo, donde el pico representa el esfuerzo necesario para la ruptura de la estructura o red. Superado el pico, el esfuerzo desciende hasta estabilizarse a velocidades de corte mayores observando un comportamiento viscoso.

Se confirma el efecto de la mezcla de crudos en la cristalización de parafinas, al observar un comportamiento diferente al de los crudos (Figura 7a y 7b). También se observa la diferencia del efecto de asfaltenos agregados y dispersos (Figura 7a y 7b), el cual es más pronunciado en la Figura 7b (asfaltenos dispersos), lo cual

indica un proceso de gelificación más fuerte que el presentado cuando se tiene también la presencia de asfaltenos agregados.

Figura 7. Curva de esfuerzo vs. Velocidad de corte a $T_3=10^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos.



3.4 EFECTO DE LOS ASFALTENOS AGREGADOS Y DISPERSOS EN LA VISCOSIDAD POR LA MEZCLA DE CRUDOS

Las mediciones de viscosidad se realizaron en función de las velocidades de corte y tiempo de transición de asfaltenos para tres temperaturas ($T_1 = 40^\circ\text{C} > \text{WAT}_{t_0}$, $T_2 = 20^\circ\text{C} < \text{WAT}_{t_0}$ y $T_3 = 10^\circ\text{C} < \text{WAT}_{t_0}$) una por encima de la temperatura de aparición de parafinas estimada para la mezcla en el tiempo cero ($\text{WAT}_{t_0} = 25,6 \pm 0,005^\circ\text{C}$) y dos por debajo de esta. En la figura 8, se presenta el comportamiento de la viscosidad en función de la velocidad de corte para una temperatura de 40°C , que es superior a la temperatura de cristalización de los crudos COL-25 ($\text{WAT}_{\text{COL-25}} = 20,8 \pm 0,005^\circ\text{C}$) y COL-33 ($\text{WAT}_{\text{COL-33}} = 30,5 \pm 0,005^\circ\text{C}$) y de sus mezclas. Se observa que el crudo COL-25 a esta temperatura presenta una viscosidad constante mayor que el COL-33.

En la Figura 8a se observa que la viscosidad presenta un comportamiento pseudoplástico para las mezclas de crudos para cada tiempo a diferentes velocidades de corte. Esto se verifica observando el coeficiente de la ley de potencia, para 1, 12, 24 y 48 horas fueron 0,969; 0,957; 0,960; 0,958 respectivamente. A una velocidad de corte fija, la viscosidad presenta un leve incremento a medida que aumenta el tiempo (mayor cantidad de asfaltenos agregados). La mezcla se comporta como una suspensión donde la fase suspendida son los asfaltenos agregados y la fase continua la mezcla homogénea restante (asfaltenos dispersos, parafinas no precipitadas y demás).

En la Figura 8b se observa que prevalece el mismo comportamiento anterior para las mezclas para distintas velocidades de corte, obteniendo coeficientes de la ley de potencia de 0,963; 0,967; 0,971; 0,971 para 1, 12, 24 y 48 horas respectivamente. A una velocidad de corte fija el cambio en la viscosidad con el

tiempo es insignificante. Así, se puede concluir que la cantidad de asfaltenos dispersos presentes en el crudo con el tiempo, no influye en la viscosidad.

Figura 8. Variación de la viscosidad a $T_1=40^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos.

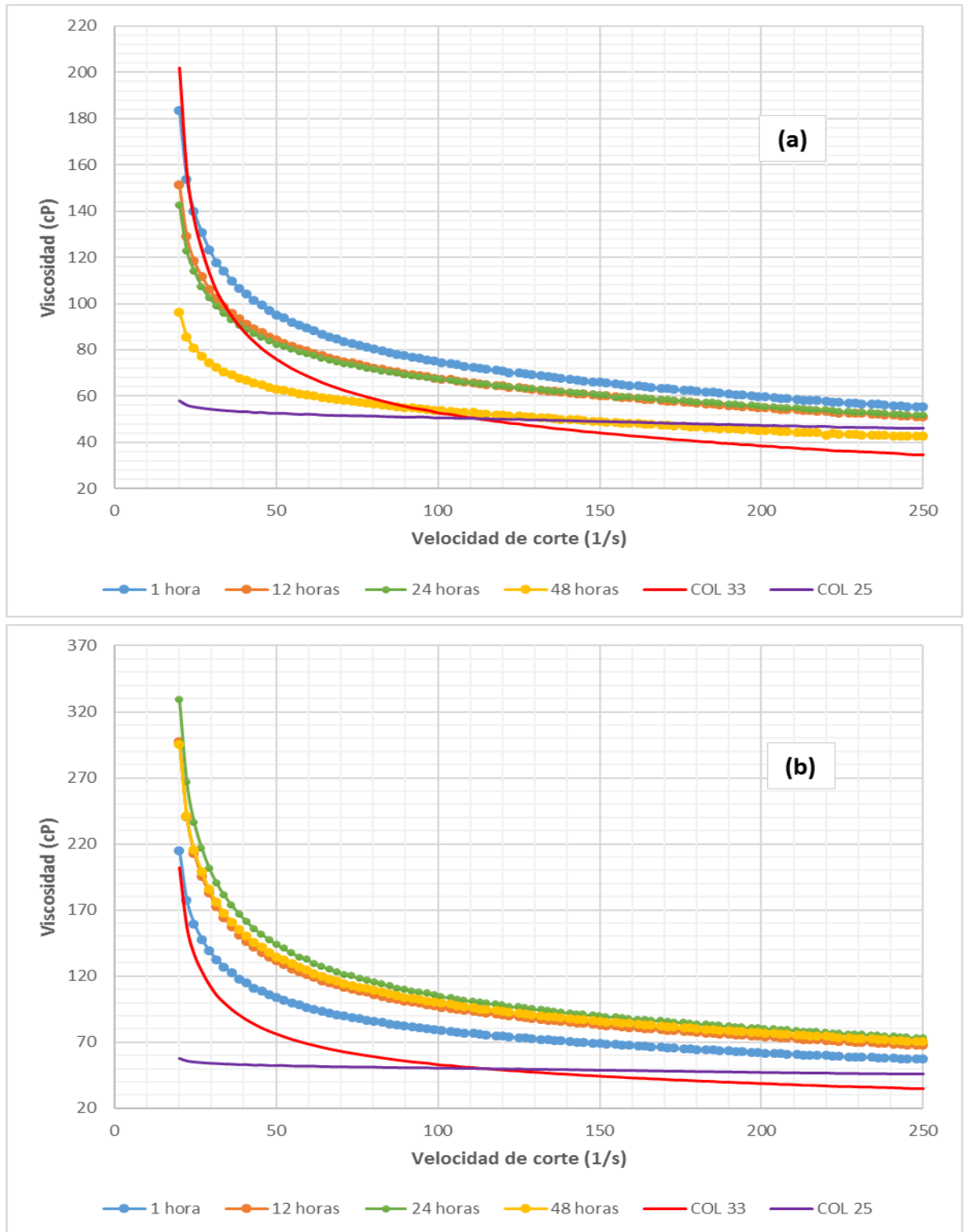


En la Figura 9 se puede observar que a 20 °C el comportamiento es no newtoniano en las mezclas de crudos. Este comportamiento es más evidente en el crudo COL-33 debido a que está distante de su WAT ($WAT_{COL-33} = 30,5 \pm 0,005$ °C), mientras que para el COL-25 apenas están apareciendo las parafinas cristalizadas ($WAT_{COL-25} = 20,8 \pm 0,005$ °C).

En la Figura 9a donde se tienen los asfaltenos agregados en la mezcla se puede observar que para una misma velocidad de corte de 101 (1/s), la viscosidad varía para cada tiempo, teniendo que para 1, 12, 24 y 48 horas la viscosidad es 75; 67,5; 67 y 53,8 (cP) respectivamente, es decir, se presenta una disminución de la viscosidad con el tiempo. Observando las curvas de las mezclas, el comportamiento predominante, tanto para cuando se tienen asfaltenos agregados y solo dispersos, es influenciado mayormente por el crudo COL-33, el cual se presenta en menor cantidad en la mezcla (30 % v/v).

En la Figura 9b se observa que al retirar los asfaltenos agregados para diferentes tiempos, la viscosidad del crudo se incrementa en comparación a la observada en la Figura 9a. Así, por ejemplo, para la velocidad de corte de 101 (1/s) se tiene que a 1, 12, 24 y 48 horas la viscosidad es de 79; 96,5; 104,5 y 100 (cP). Esto posiblemente se deba a la cantidad de parafina precipitada y la interacción parafina-parafina que se presenta y que resulta más fuerte que la interacción asfalteno-parafina (Figura 9a), ayudando al fortalecimiento de las estructuras parafínicas y entrapamiento del crudo. Se puede inferir que los asfaltenos agregados actúan como depresores o inhibidores de la viscosidad.

Figura 9. Variación de la viscosidad a $T_2=20^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos.

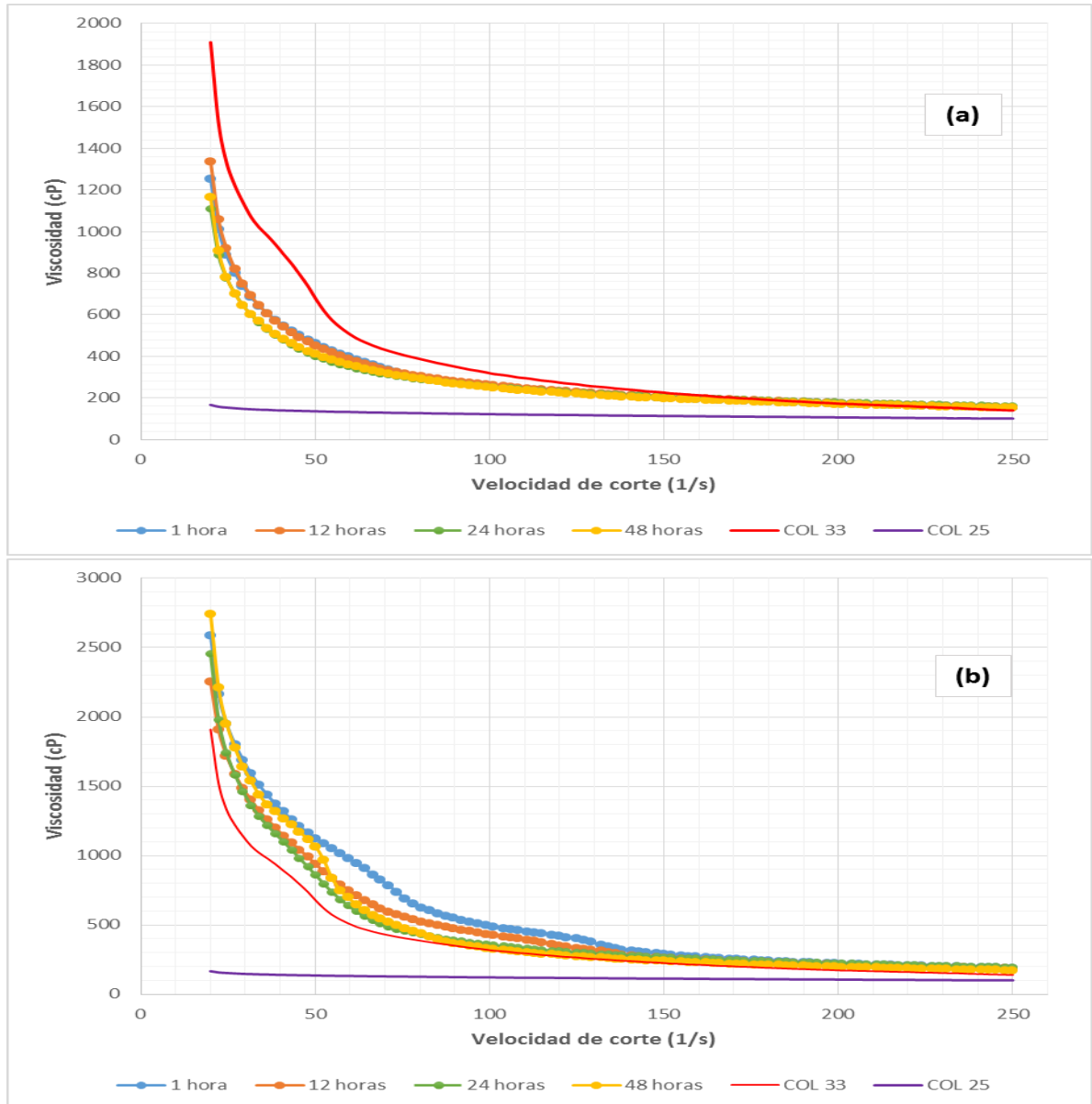


Cuando se disminuye la temperatura de prueba aún más hasta 10°C, los cambios de viscosidad son más evidentes, hay más parafina cristalizada que ha pasado a estar en una fase suspendida al igual que los asfaltenos agregados en el crudo que permanecen constantes para cada tiempo. Además del comportamiento no newtoniano de los crudos y sus mezclas, se puede inferir que la estructura de gel es más fuerte, ya que los esfuerzos iniciales para romper y superar la estructura son considerablemente altos, con viscosidades mayores también.

En la Figura 10a se observa que los valores de viscosidad disminuyen cuando aumenta el tiempo. Para una velocidad de corte de 60 (1/s) se tiene que, para los tiempos de 1, 12, 24, y 48 horas la viscosidad medida es respectivamente 400; 389; 350; 360 (cP), es decir, hay una disminución con el incremento de los asfaltenos agregados a medida que transcurre el tiempo, que tiende a estabilizarse después de 24 horas. Esta tendencia es evidente para velocidades de corte entre 20 y 80 (1/s). En las curvas de esfuerzo vs. Velocidad de corte (Figura 7a) se observa que se presentan primeras etapas no tan marcadas donde a velocidades de corte menores a 80 (1/s) se requiere un esfuerzo para vencer la estructura inicial que tiene el crudo, después de esto sigue un proceso de estabilización donde se tiene un incremento del esfuerzo de corte con la velocidad de corte, pero con poca variación en el tiempo.

La Figura 10b representa la viscosidad cuando se ha retirado el asfalteno agregado de la mezcla (solo queda asfaltenos dispersos) para cada tiempo. En esta gráfica se puede observar que la viscosidad aumenta considerablemente en todos los tiempos analizados, en comparación a cuando se tenían los asfaltenos agregados presentes.

Figura 10. Variación de la viscosidad a $T_3=10^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos.



En el ANEXO I se presentan las curvas de esfuerzo contra velocidad de corte para las 3 temperaturas de medición de la viscosidad, en las cuales se puede apreciar mejor el cambio de comportamiento de Newtoniano a no Newtoniano en las mezclas de crudo.

4. CONCLUSIONES

La mezcla de los crudos COL-25 y COL-33 afecta la cristalización de parafinas evidenciado en los cambios en las propiedades de temperatura de cristalización, temperatura de gel, viscosidad y cantidad de parafina precipitada.

Para la transición de asfaltenos se encontró que la cantidad de asfaltenos agregados aumenta con el tiempo, pero la velocidad de agregación disminuye para periodos mayores a 24 horas, donde esta cantidad tiende a estabilizarse.

El tipo de asfaltenos presentes en la mezcla de los crudos (agregados y dispersos) afecta de manera diferente las propiedades de cristalización. Se encontró que los asfaltenos agregados son levemente promotores del WAT, pero inhibidores de la cristalización de parafinas. Los asfaltenos dispersos tienen el efecto contrario en estas propiedades.

La presencia de asfaltenos agregados y dispersos y solo dispersos influyen en la temperatura de gel mostrando temperaturas levemente mayores cuando se tienen asfaltenos agregados en la mezcla. El tiempo igualmente afecta esta propiedad, se observó en el periodo de 1 hasta 48 horas una disminución de 1,4 °C y 2,1°C cuando se tenían asfaltenos agregados y dispersos y solo asfaltenos dispersos en la mezcla respectivamente.

Debido a los asfaltenos agregados y la precipitación de parafinas la cantidad de sólidos en suspensión aumenta, provocando un aumento en la viscosidad a medida que disminuye la temperatura de medición. Para las temperaturas

evaluadas los valores de viscosidad más altos fueron observados cuando solo se tenían asfaltenos dispersos en la mezcla, lo cual indica que la presencia de asfaltenos agregados inhibe la viscosidad.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda ampliar la investigación con otras proporciones de mezclas de crudos del campo Colorado de las arenas B-C y también de la C-E.

Cuantificar y caracterizar los asfaltenos agregados y dispersos mediante espectroscopía.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BECKER, R.V; FIGUEIRA, J.M; MURPHY, K.R. Surfactant Prevents Wax Crystallization, Solubilizes Paraffin, *Hart's Petroleum Engineer International*, vol. 71, no 7, pp. 29-33, July 1998
- [2] KRIZ, Pavel; ANDERSEN, Simon I. Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization, *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 948-953, 2005.
- [3] THARANIVASAN, A.K; SVRCEK, W.Y; YARRANTON, H.W. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 3971-3980, 2009.
- [4] CHAVARRÍA-GIL, S.D., NIÑO-SANDOVAL, A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado: Universidad Industrial de Santander. 2010.
- [5] JAMALUDDIN, A.K.M. Flow assurance: Managing flow dynamics and production chemistry, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 100, pp. 106–116, December 13, 2012.
- [6] CRABTREE, M., et al. La lucha contra las incrustaciones. *Oilfield review*, vol. 11, pp. 30-49, Otoño 1999.
- [7] ANDREATTA, Gaelle; BOSTROM, Neil; MULLINS, Oliver C. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants, *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 2728–2736, February 25, 2005.
- [8] TINSLEY, Jack F., et al. Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology, *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2056–2064, January 2009.
- [9] DELGADO, José Gregorio. ASFALTENOS, composición, agregación, precipitación, Cuaderno FIRP S369-A, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2006.

- [10] CARBOGNANI, Lante, et al. Effect of Precipitating Conditions on Asphaltene Properties and Aggregation, *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 6, pp. 3664–3674, June 5, 2015.
- [11] GANEEVA, Y.M., et al. Phase composition of Asphaltenes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 2, pp. 1593-1600, 2014.
- [12] GARCÍA, María del Carmen; CARBOGNANI, Lante. Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability, *Energy & Fuels*, vol. 15, no. 5, pp. 1021–1027, June 22, 2001.
- [13] ARIZA-LEÓN, Emiliano, Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [14] MENDOZA DE LA CRUZ, José et al. Incompatibility Determination of Crude Oil Blends from Experimental Viscosity and Density Data, *Energy & Fuels*. vol. 29, no. 2, pp. 480-487, 2015.
- [15] MARCHESINI, Flavio H. Rheological Characterization of Waxy Crude Oils: Sample Preparation, *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2566-2577, 2012. DOI 10.1021/ef201335c.
- [16] 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*, vol. 28, no 4, pp 2314–2321, March 20, 2014.
- [17] ALCAZAR V, L.A; BUENROSTRO G, E. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 12, pp. 2366-2374, 2011.
- [18] FOGLER, H.S; VENKATESAN, R; Singh, P. Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils, *SPE Journal*, vol. 7, no. 4, pp. 349-352, 2002.
- [19] STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering, *Freeman press*, Segunda Edición, 1996, ISBN 0-9632036-1-4.
- [20] ELSHARKAWY, A.M.; AL-SAHHAF, T.A.; FAHIM, M.A. *Wax deposition from Middle East crudes*, *Fuel*, vol. 79, 2000.

- [21] LONG, R. B; BUNGER, J; LI W. The Concept of Asphaltenes. In Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry, *American Chemical Society*, Series No. 195; Washington DC; pp. 17–28, 1981.
- [22] BUCKLEY, Jill S. Asphaltene Deposition, *Energy & Fuels*. vol. 26, no. 7, pp. 4086–4090, June 11, 2012
- [23] MONTEL, Valérie, et al. Asphaltene Cake Properties, *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 3970–3975, September 20, 2008.
- [24] DIMITRIOU, Christopher J; MCKINLEY, Gareth H; VENKATESAN, Ramachandran. Rheo-PIV Analysis of the Yielding and Flow of Model Waxy Crude Oils, *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3040–3052, July, 2011.
- [25] TENG, Houxing; ZHANG, Jinjun. Modeling the Thixotropic Behavior of Waxy Crude, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 23, pp. 8079–8089, May 16, 2013.
- [26] FUHR, B. J; HOLLOWAY, L. R. Analytical Considerations Related to Asphaltenes and Waxes in the Same Crudes, *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 336–339, February 18, 1999.
- [27] VENKATESAN, Ramachandran; et al. The effect of Asphaltenes on the Gelation Temperature of Waxy Oils, *Energy & Fuels*, pp. 1630-1640, 2003.
- [28] JIALEI, H; XINGANG, L; HONG, S. The optimization and prediction of properties for crude oil blending, *Computers & Chemical Engineering*, vol. 76, pp. 21-26, 2015.
- [29] MARTINEZ-PALOU, R; et al. Transportation of heavy and extra heavy crude oil by pipeline: A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 75, no. 3, pp. 274-282, 2011.
- [30] EKULU, Gédéon . Characterization of Aggregation Processes in Crude Oils Using Differential Scanning Calorimetry, *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1297-1302, January 2005.

BIBLIOGRAFÍA

ALCAZAR V, L.A; BUENROSTRO G, E. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 12, pp. 2366-2374, 2011.

ANDREATTA, Gaelle; BOSTROM, Neil; MULLINS, Oliver C. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants, *Langmuir*, vol. 21, no. 7, pp. 2728–2736, February 25, 2005.

ARIZA-LEÓN, Emiliano, Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo Colorado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.

BECKER, R.V; FIGUEIRA, J.M; MURPHY, K.R. Surfactant Prevents Wax Crystallization, Solubilizes Paraffin, *Hart's Petroleum Engineer International*, vol. 71, no 7, pp 29-33, July 1998.

BUCKLEY, Jill S. Asphaltene Deposition. *Energy & Fuels*. vol. 26, no. 7, pp. 4086–4090, June 11, 2012

CARBOGNANI, Lante, et al. Effect of Precipitating Conditions on Asphaltene Properties and Aggregation, *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 6, pp. 3664–3674, June 5, 2015.

CARREÑO-MOYANO, Diana Catherine, CONTRERAS-MATEUS, María Daniela. Evaluación del efecto de la concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico y la precipitación de parafinas del crudo Colorado. Bucaramanga,

Trabajo de grado de Ingeniería Química. *Universidad Industrial de Santander*. Facultad de Ingenierías Físico químicas. Escuela de Ingeniería Química. 2015.

CHAVARRÍA-GIL, S.D., NIÑO-SANDOVAL, A. Evaluación del daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado. Tesis de Pregrado: Universidad Industrial de Santander. 2010.

CRABTREE, M., et al. La lucha contra las incrustaciones. *Oilfield review*, vol. 11, pp. 30-49, Otoño 1999.

DELGADO, José Gregorio. ASFALTENOS, composición, agregación, precipitación, Cuaderno FIRP S369-A, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2006.

DIMITRIOU, Christopher J; MCKINLEY, Gareth H; VENKATESAN, Ramachandran. Rheo-PIV Analysis of the Yielding and Flow of Model Waxy Crude Oils. *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3040–3052, July, 2011.

EKULU, Gédéon . Characterization of Aggregation Processes in Crude Oils Using Differential Scanning Calorimetry. *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1297-1302, January 2005.

ELSHARKAWY, A.M.; AL-SAHHAF, T.A.; FAHIM, M.A. *Wax deposition from Middle East crudes*, Fuel, vol. 79, 2000.

FOGLER, H.S; VENKATESAN, R; Singh, P. Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils, *SPE Journal*, vol. 7, no. 4, pp. 349-352, 2002.

FUHR, B. J; HOLLOWAY, L. R. Analytical Considerations Related to Asphaltenes and Waxes in the Same Crudes. *Energy & Fuels*, vol. 13, no. 2, pp. 336–339, February 18, 1999.

GANEEVA, Y.M., et al. Phase composition of Asphaltenes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 115, no. 2, pp. 1593-1600, 2014.

GARCÍA, María del Carmen; CARBOGNANI, Lante. Asphaltene-Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability, *Energy & Fuels*, vol. 15, no. 5, pp. 1021–1027, June 22, 2001.

JAMALUDDIN, A.K.M., Flow assurance: Managing flow dynamics and production chemistry, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 100, pp. 106–116, 13 December 2012.

JIALEI, H; XINGANG, L; HONG, S. The optimization and prediction of properties for crude oil blending. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 76, pp. 21-26, 2015.

KRIZ, Pavel; ANDERSEN, Simon I., Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization, *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 948-953, 2005.

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*, vol. 28, no 4, pp 2314–2321, March 20, 2014.

LONG, R. B; BUNGER, J; LI W. The Concept of Asphaltenes. In Chemistry of Asphaltenes. Advances in Chemistry, *American Chemical Society*, Series No. 195; Washington DC; pp. 17–28, 1981.

MARCHESINI, Flavio H., Rheological Characterization of Waxy Crude Oils: Sample Preparation. *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2566-2577, 2012. DOI 10.1021/ef201335c.

MARTINEZ-PALOU, R; et al. Transportation of heavy and extra heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 75, no. 3, pp. 274-282, 2011

MENDOZA DE LA CRUZ, José et al. Incompatibility Determination of Crude Oil Blends from Experimental Viscosity and Density Data, *Energy & Fuels*. vol. 29, no. 2, pp. 480-487, 2015.

MONTEL, Valérie, et al. Asphaltene Cake Properties. *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 3970–3975, September 20, 2008.

STEFFE, J. F. Rheological methods in food process engineering, *Freeman press*, Segunda Edición, 1996, ISBN 0-9632036-1-4.

TENG, Houxing; ZHANG, Jinjun, Modeling the Thixotropic Behavior of Waxy Crude. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, no. 23, pp. 8079-8089, May 16, 2013

THARANIVASAN, A.K; SVRCEK, W.Y; YARRANTON, H.W. Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 3971-3980, 2009.

TINSLEY, Jack F., et al. Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation, Gelation, Yield Stress, and Morphology, *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 2056–2064, January 2009.

VENKATESAN, Ramachandran; et al. The effect of Asphaltenes on the Gelation Temperature of Waxy Oils. *Energy & Fuels*, pp. 1630-1640, 2003.

ANEXO A. ANÁLISIS SARA

SATURADOS: Incluye todos los componentes de hidrocarburos con átomos de carbono saturados (enlaces simples). Estos son los n-alcanos, i-alcanos, ciclo alcanos (naftenos). Son hidrocarburos no polares, a los cuales pertenecen las parafinas, estos no son afectados por soluciones de álcalis, ácidos ni agentes oxidantes a temperatura ambiente. Las parafinas generan depósitos orgánicos.

AROMÁTICOS: Incluye el benceno y todos los derivados de compuestos de uno o más anillos de benceno. Son denominados solventes universales y no causan problemas de precipitación.

RESINAS: Son componentes con un grupo terminal altamente polar y colas largas de alcanos. El grupo terminal polar está compuesto por anillos aromáticos y nafténicos y con frecuencia contiene heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Las resinas puras son líquidos pesados o sólidos pegajosos. Tienen una estrecha relación con los asfaltenos debido a que actúan como agentes estabilizantes por neutralización de carga.

ASFALTENOS: Son compuestos grandes altamente polares formados por anillos aromáticos y nafténicos condensados, que también contienen heteroátomos. Los asfaltenos puros son polvos negros, no volátiles. No son solubles en el crudo, pero permanecen en suspensión a condiciones de presión y temperatura de yacimiento.

ANEXO B. ASFALTENOS

Estudios recientes muestran que la relación C/H en los asfaltenos está por el orden de 1: 1,1; así mismo aproximadamente el 40 % del carbono presente es aromático [20]. El término “asfaltenos” describe un hidrocarburo de tipo o grupo operacionalmente aislado de petróleos y fracciones derivadas a través del fraccionamiento de solubilidad, utilizando como criterio la combinación de la insolubilidad en alcanos y la solubilidad en compuestos aromáticos [9].

Aparte de aplicaciones de pavimentación y otros usos de la especialidad (aislamiento termo-sónico y fibras de carbono) de los que son componentes útiles, los asfaltenos son materiales generalmente indeseables ya que precipitan durante las operaciones del crudo debido a cambios en la temperatura, la presión y la exposición a superficies sólidas, por lo tanto contribuyen a la obstrucción de los yacimientos y la deposición sólida dentro de tanques, tuberías, torres de destilación, y las unidades de mejoramiento [9]. Un cambio en la solubilidad de los asfaltenos puede ocurrir debido a cambios en la presión, composición o la temperatura. Si bien la insolubilidad de las asfaltenos constituye un problema, depende principalmente de cuándo y dónde ocurre la producción de petróleo, transporte y procesamiento del flujo. El asfalteno floculado puede depositarse o ser llevado en la fase de crudo que fluye.

Existen asfaltenos estables en el petróleo como nanoagregados o coloides. La separación de fases microscópicamente visibles tiene la aparición de una separación líquido-líquido por debajo de la temperatura de transición del cristal de la fase más pesada. La agregación de los asfaltenos separados se debe a las fuerzas de atracción de Van Der Waals, interacciones no polares [21]. Los

asfaltenos hacen referencia a una gran polidispersidad de moléculas de cualquier tamaño, masa, composición y conformación molecular. Los investigadores están de acuerdo en el hecho de que los asfaltenos depositados son significativamente diferentes de la fracción de asfalteno del crudo. En efecto, el petróleo se compone de muchos componentes (tales como parafinas, resinas y aromáticos), que co-precipitan con asfaltenos [22].

ASFALTENOS DISPERSOS Y AGREGADOS

La agregación de asfaltenos es un problema muy común cuando los crudos livianos se producen cerca de la presión de inicio de floculación (yacimientos agotados). Cuando la presión disminuye en el depósito debido a su explotación, el sistema monofásico puede sufrir precipitación y deposición de asfaltenos, llegando a un mínimo de solubilidad cerca a las condiciones del punto de burbuja.

Los asfaltenos y parafinas generan agregados sólidos complejos cuando se mezclan. Los mecanismos de agregación siguen siendo desconocidos, pero la compleja generación parece depender en gran medida de las propiedades de los asfaltenos y no de la composición de las parafinas ni del proceso de la formación [11].

ANEXO C. PARAFINAS Y SU PRECIPITACIÓN

Las ceras parafínicas o que comúnmente conocemos como parafinas están compuestas principalmente de parafinas normales acompañadas de isoparafinas y en menor cantidad por ciclo parafinas (naftenos); a veces están presentes los aromáticos.

Las parafinas son un precipitado generalmente encontrado que puede dar lugar a la gelificación de los crudos y cese del flujo de tuberías. En general, se caracterizan como un conjunto de n-parafinas grandes que son sólidos a temperatura ambiente cuando se aíslan, sin embargo, están solubles en la mezcla de petróleo a temperaturas elevadas [23].

El crudo parafínico muestra comportamientos reológicos dependientes de la temperatura. Por debajo de la temperatura de aparición de la parafina (WAT), las moléculas de parafinas comienzan a precipitar y formar cristales sólidos en el crudo.

A medida que la temperatura disminuye aún más, la cantidad de cristales de parafina precipitados se incrementa, y los mismos se entrelazan entre sí formando una estructura de red tridimensional esponjosa por debajo de la temperatura de gelificación, completando la transición del petróleo de sol a gel coloidal.

En consecuencia, el crudo parafínico gelificado muestra complejos comportamientos reológicos, tales como viscoelasticidad, tensión de fluencia y tixotropía [24].

Un número de técnicas se han desarrollado para determinar la cantidad de parafina precipitada en el crudo a diferentes temperaturas, incluyendo DSC, FTIR, NMR, HTGC, filtración y centrifugación, que pueden ser categorizados como métodos directos y métodos indirectos. Los métodos directos como filtración y centrifugación, obtienen la cantidad de precipitado de parafina mediante la separación de fase sólida a partir del crudo enfriado. Los métodos indirectos se basan en la medición del cambio de otra propiedad que se produce debido a la precipitación de parafina [25].

Cuando los asfaltenos y parafinas coexisten y/o coprecipitan del mismo crudo en cantidades relativamente grandes, pueden dar lugar a problemas de separación analíticas [26].

Temperatura de cristalización

La temperatura a la cual se produce la formación del primer cristal de parafina a una presión dada se denomina temperatura de aparición de cera (WAT). Cuando las mediciones se hacen a presión atmosférica se le denomina punto de nube. La temperatura de cristalización es un parámetro clave ya que ninguna cera cristalizará si la temperatura del crudo es mayor que la WAT. Por debajo de esta temperatura, es posible que se produzcan significativos fenómenos de incremento de la viscosidad, acumulación y gelificación [27].

Temperatura de gel

Corresponde al punto en el cual el comportamiento sólido (elástico o en fase) de la mezcla predomina sobre el comportamiento líquido (viscoso o fuera de fase) [27]. Usualmente está entre el punto nube y el punto de fluidez. Tiene una gran dependencia de las condiciones de operación (velocidad de flujo, temperatura ambiente, temperatura del crudo, conductividad térmica del crudo, etc.), historia térmica y de cizalla, y la composición del crudo, considerado como el factor más crítico.

CAUSAS DE LA PRECIPITACIÓN

Temperatura

A medida que los hidrocarburos son producidos la temperatura disminuye desde el yacimiento hasta superficie. La temperatura tiene una influencia directa en la solubilidad de las parafinas con el resto de crudo. La precipitación va a estar caracterizada por cuatro temperaturas: punto de cristalización, punto de gel, punto de fluidez y temperatura de fusión. Los cambios de temperatura se pueden dar por:

- Liberación de gas en el yacimiento.
- Radiación de calor del yacimiento a las formaciones vecinas.
- Liberación del gas y compuestos ligeros en el recorrido del yacimiento a superficie.
- Intrusión de agua u otro líquido o por temperaturas externas bajas.

Presión

El efecto de la presión no es muy claro. La presión mantiene los gases y componentes volátiles en solución y ayuda a mantener el fluido a temperatura de formación. La solubilidad de las parafinas disminuye con el incremento de la presión en solución debido a las fuerzas intermoleculares entre moléculas del mismo tipo que son mayores que entre moléculas no similares, causando incremento en el punto de cristalización.

Naturaleza de la solución

Se refiere a la composición física y química de la solución de crudo. La composición física indica la presencia y cantidad de materiales como: agua, resinas, metales productos de corrosión, material asfáltico coloidal, arena y arcilla, entre otros, que actúan como centros de nucleación de las parafinas. Los experimentos revelan que, si la composición físico química tiende a ser más liviana, disminuye el punto de cristalización lo cual es favorable para asegurar el flujo de hidrocarburos [13].

ANEXO D. MEZCLA DE CRUDOS

En *The optimization and prediction of properties for crude oil blending* [28], se refieren a la mezcla de crudos como una importante operación en la industria del refinamiento de petróleo. Una proporción adecuada al mezclar crudo es beneficiosa para las propiedades deseables, que pueden garantizar la calidad y el rendimiento del producto, y la operación normal del proceso de refinación. El rendimiento del crudo mezclado está estrechamente relacionado con la compatibilidad y la viscosidad. La reducción de la viscosidad puede contribuir a la mejora de los rendimientos.

En *Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review* [29], hacen referencia a la dificultad que se presenta al transportar crudos pesados y extra pesados a través de tuberías debido a la baja movilidad y fluidez del crudo, de la parafina y la deposición de asfaltenos en las superficies de pared de la tubería. La baja fluidez de estos crudos se debe a la alta presencia de asfaltenos, así como una baja proporción relativa de compuestos de bajo peso molecular, que representan una falta de extremos ligeros. Tuberías de diferentes tipos utilizadas para el transporte de petróleo pesado presentan problemas como la inestabilidad de los asfaltenos, la precipitación de parafina y alta viscosidad, que causa el flujo multifásico, la obstrucción de tuberías, caídas de presión, y las paradas de producción. Concluyen que debe darse especial atención a la estabilidad de los asfaltenos y parafinas, ya que la condensación o adición de crudo ligero puede causar la precipitación y obstrucción de la tubería.

ANEXO E. METODOLOGÍA

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CRUDOS

Los crudos de estudio son dos aceites livianos tomados del Campo Colorado perteneciente al Valle medio del Magdalena, Colombia. Se obtuvieron muestras para el pozo Colorado 25 el cual produce de la arena B y se encuentra ubicado en el bloque I del campo y, el pozo Colorado 33 ubicado en el bloque III del campo, el cual produce de la arena C. Estas arenas son pertenecientes a la formación mugrosa. Los crudos a mezclar son libres de químicos y han sido retirados el contenido de agua y sólidos de los mismos.

Tabla 1. Propiedades de los fluidos de las arenas B y C.

| Propiedad | Unidad | Arena B | Arena C |
|---------------------------|----------------|---------|---------|
| Presión Estática | psi | 805 | 3000 |
| Temperatura De Yacimiento | °F | 104 | 174 |
| API Promedio | °API | 41,2 | 39,7 |
| Sg Gas En Separador | Fracción (vol) | 0,958 | 0,937 |
| Presión De Burbuja | Psia | 648 | 2078 |
| Viscosidad A Pb | cP | 1,64 | 0,462 |
| Bo A Pb | Rb/Stb | 1,091 | 1,401 |
| Rs A Pb | SCF7stb | 140 | 648 |
| Profundidad Promedio | Ft | 1700 | 3500 |
| Aceite Original | MMBls | 20 | 37,3 |
| Porosidad Promedio | % | 13,2 | 17,6 |
| Espesor Promedio Arena | Ft | 22,5 | 33,6 |

Tomado de DETERMINACIÓN DEL UMBRAL DE CRISTALIZACIÓN DE LAS PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO COLORADO. 2008.

Las muestras de crudo COL-25 y COL-33 fueron tomadas de muestreos previamente realizados para otras investigaciones, estas se envasaron en dos

botellas, cada una de 500 ml, y se conservaron a temperatura ambiente hasta el momento del pretratamiento.

A continuación, se describen los pasos necesarios para la preparación de la muestra para su utilización en las mediciones a realizar, en especial para las mediciones reológicas. Esta preparación se realiza a través de adaptación del protocolo experimental de Marchesini y colaboradores [15]. El procedimiento es dividido en tres etapas: pretratamiento, mantenimiento térmico y fijación térmica; esto se hace para garantizar historias térmicas y de corte bien definidas de una muestra de los crudos parafínicos que se someterá a mediciones reológicas. En cuanto a las mediciones calorimétricas en el trabajo de Ekulu y colaboradores [30], denominado *Caracterización del proceso de agregación en crudos usando la calorimetría diferencial de barrido*; se concluye que en el caso de crudos no mezclados los efectos térmicos dependen de la historia de la muestra.

- **ETAPA 1: PRETRATAMIENTO**

Esta etapa solo se realizó una vez durante todo el proyecto. Consistió en aplicar un tratamiento térmico a las muestras de crudo, para así obtener una composición química estable. Se calentaron los crudos por separado en botellas abiertas, y así, fue posible evaporar las fracciones ligeras; esto se hizo con el fin de evitar la pérdida de fracciones ligeras durante el transcurso de los experimentos, especialmente en las mediciones reológicas, es decir, para reducir los cambios de composición. Para evitar que este método produzca cambios no despreciables en la composición de los crudos antes de las mediciones, se tuvo en cuenta que la aplicación del calentamiento debía ser dentro de un rango de temperatura representativa del proceso de interés, es decir, las temperaturas usadas no debían

exceder las que se tengan en el proceso de producción y tratamiento del crudo a utilizar.

En nuestro caso, las dos botellas abiertas (con los crudos COL-25 y COL-33) se calentaron durante 2 horas a 50 °C que es la temperatura máxima del proceso. A continuación, se cerraron las botellas y se dejaron en reposo manteniéndolas a temperatura ambiente durante 48 horas antes de empezar a realizar las mezclas.

- **ETAPA 2: MANTENIMIENTO ISOTÉRMICO**

Esta etapa se realizó cada vez que fue necesaria la preparación de una nueva mezcla de los crudos COL-25 y COL-33. Esta etapa tiene dos objetivos, el primero es realizar la mezcla de los dos crudos a estudiar y el segundo es disolver los cristales de parafinas en la mezcla de crudos. Cada una de las botellas que contenían crudo a temperatura ambiente fue agitada con la ayuda de un agitador magnético. Usando una micropipeta, se recogió la muestra de cada botella para realizar la mezcla. La mezcla se realizó en proporción 70:30 en volumen. 70 % para el crudo COL-25 (Arena B) y 30% para el crudo COL-33 (Arena C). Las mezclas fueron envasadas en tubos de ensayo de 7 mL sellados y marcados para cada tiempo de análisis. Seguido de esto, los tubos de ensayo con la mezcla se pasaron a un agitador especial para este tipo de envase y se mantuvieron agitados durante 10 minutos, el cumplimiento de este lapso, se define como el tiempo 0 horas ($t=0$) y a partir de este, la mezcla se conservó en un baño térmico a 50 °C (la temperatura del baño esta 24,4°C por encima del WAT estimado para la mezcla) para que se disuelvan todas las parafinas que pueden haber precipitado a temperatura ambiente, durante un tiempo de 1, 12, 24 y 48 horas para las pruebas a realizar.

Las botellas en las cuales se encuentran los crudos COL-25 y COL-33 no fueron calentadas otra vez después de la etapa de pretratamiento y antes de recoger una muestra. Esto debido a que, después de un gran número de pruebas, recalentar la botella entera cada vez antes de recoger una muestra puede inducir cambios irreversibles significativos en la composición, debido a los efectos de ciclos térmicos. Marchesini y colaboradores [15], obtuvieron excelentes resultados en más de 1000 pruebas realizadas al no calentar toda la botella antes de tomar cada muestra. Se obtiene una muestra representativa de cada crudo siempre y cuando la botella que lo contenga se homogenice previamente. La disolución de la parafina presente en el crudo se trató en el proceso de mezclado de los dos crudos.

- **ETAPA 3: FIJACIÓN TÉRMICA**

Esta etapa fue solo para las mediciones reológicas. El objetivo de esta etapa es fijar una historia térmica conocida a la muestra a estudiar en el reómetro. Este procedimiento se lleva a cabo después de la etapa de mantenimiento isotérmico a 50°C a la cual se tenía la mezcla de los dos crudos. Específicamente, esta etapa se realizó para las mediciones de viscosidad para garantizar su repetibilidad. Consiste en el periodo de tiempo donde la muestra es pasada del tubo de ensayo al plato del reómetro precalentado a la temperatura de partida (la misma de la mezcla, 50 °C) y es enfriada hasta la temperatura de medición a una tasa constante fija de 0,5 °C/min y se deja isotérmicamente a la temperatura de medición durante 20 minutos antes que se inicie a cizallar la muestra. Las temperaturas de medición son constantes y serán 3: una por encima del WAT de la mezcla (40 °C), una cercana por debajo del WAT de la mezcla (20 °C) y otra muy por debajo del WAT de la mezcla (10 °C).

El proceso de enfriamiento o calentamiento a una tasa constante para la mezcla de crudo desde la temperatura de partida hasta la temperatura de medición se lleva a cabo para asegurar que las mediciones se realizan bajo historias de cizallamiento e historias térmicas controladas a la temperatura de medición.

PRUEBAS PRELIMINARES

Al realizar las pruebas preliminares se buscará corregir o prevenir posibles fuentes de error, problemas logísticos y experimentales durante el desarrollo de las pruebas, así como determinar las cantidades adecuadas y precisas de crudo a mezclar, tiempos de desarrollo de cada prueba, montajes de experimento y distribución de equipos en el laboratorio. Este proceso se llevará a cabo en el laboratorio mediante el acompañamiento, orientación y realización de pruebas en los equipos a utilizar en el proyecto, los cuales son: reómetro, DSC y centrífuga.

Pruebas preliminares en la centrífuga

Se tomó inicialmente una muestra de la mezcla y se observó el efecto de las revoluciones por minuto en la cantidad de asfalteno agregado, se ajustó la temperatura inicial, el tiempo y cantidad de muestra. Se determinó la cantidad de n-heptano necesaria para el lavado del cake y el tiempo de secado de las muestras.

Pruebas preliminares del reómetro

Se ajustó la mejor temperatura de inicio para la realización de las pruebas, además de las temperaturas a las cuales se realizaría el cizallamiento, cantidad de muestra a emplear, y duración de las mismas. Se analizó en detalle el equipo, partes, funcionamiento del software, visualización de resultados y ejecución paso a paso de los procedimientos a realizar.

Caracterización fisicoquímica de los crudos

En esta etapa inicialmente se realizaron pruebas de viscosidad, WAT y temperatura de gel a cada crudo. De igual manera se corrieron pruebas de caracterización para la mezcla de crudos durante el transcurso de la experimentación para diferentes tiempos. La mezcla de crudos se hizo en relación en volumen 70 -30 para los pozos COL-25 y COL-33 los cuales producen crudo de las arenas B y C respectivamente.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS ASFALTENOS EN SOLUCIÓN EN LA MEZCLA

La mezcla de los crudos se realizó de la siguiente manera: primero, cada crudo por separado fue agitado durante 10 minutos con un agitador magnético, luego se extraía de cada crudo la cantidad necesaria para obtener la mezcla de ellos (70% COL 25 y 30% COL 33) y se envasaba en un tubo de ensayo, por último, el tubo de ensayo que contenía la mezcla era agitado por 10 minutos. El WAT de la

mezcla fue medido en el tiempo 0, y dio 25,6°C. Para estudiar la cinética de la transición de los asfaltenos la mezcla en los tubos de ensayo fue dejada en un baño térmico a 50 °C (24,4 °C por encima del WAT de la mezcla). Después de 4 diferentes periodos de tiempo 1, 12, 24 y 48 horas, la mezcla de crudos fue retirada del baño térmico para realizar las respectivas mediciones.

Medición de la temperatura de cristalización.

La cristalización de la parafina que ocurre en la mezcla de crudos se analizó mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) SERIE DISCOVERY de la marca TA INSTRUMENTS, el equipo permite el enfriamiento de la muestra mediante una unidad refrigeradora denominada RCS 90. La celda del DSC es purgada usando nitrógeno a una rata de 40 mL/min. Las mediciones se llevaron a cabo a una rata de calentamiento y enfriamiento constante de 3 °C/min de la siguiente manera: inicialmente la celda está precalentada a 30 °C; luego se aplica una rampa de calentamiento hasta 120 °C; la muestra es enfriada hasta -40 °C; por último, la muestra es calentada hasta 120 °C. La medición se realiza para cada muestra de la mezcla en cada tiempo determinado. El WAT se determinó como la temperatura de inicio del pico de la exoterma en el proceso de enfriamiento correspondiente a la transición de fase líquido-sólido. El calor total liberado durante el proceso de enfriamiento es proporcional al área entre la línea base y el pico de la exoterma. La cantidad de parafina se obtuvo por integración de la curva desde el WAT hasta el punto final del ciclo de enfriamiento. Algunos investigadores han recomendado que el valor de la entalpia de precipitación de parafina sea de 210 (J/g) para crudos en los que no se conozca la composición parafínica [16]. En nuestro caso se tomó el valor de 210 (J/g), y la cantidad de parafina precipitada a cierto tiempo puede ser calculada dividiendo el calor entregado por 210 (J/g).

Medición de la temperatura de gel.

Las propiedades reológicas de las muestras se determinaron con un reómetro MCR-302 Anton Paar con geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro, provisto con un sistema Peltier de control de temperatura. El procedimiento experimental es el siguiente: el segmento de prueba del reómetro es precalentado a 50 °C por 5 minutos; la muestra es cargada al reómetro (~2 mL); la muestra es mantenida isotérmicamente durante 15 minutos; la muestra es enfriada hasta 10 °C a una velocidad de 0,5 °C/min; se aplica un esfuerzo de cizallamiento constante de amplitud de 0,03 Pa y una frecuencia constante de 0,5 Hz durante el enfriamiento. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') se registraron durante el procedimiento de enfriamiento, y la temperatura de gelificación se tomó como la temperatura a la que G' es igual a G'' . Para asegurar la exactitud de las mediciones, otras dos pruebas se llevan a cabo utilizando el mismo procedimiento.

Medición de la viscosidad.

La viscosidad de la mezcla se midió con un reómetro MCR-302 Anton Paar, provisto con un sistema Peltier de control de temperatura. El procedimiento experimental es el siguiente: el segmento de prueba del reómetro es precalentado a 50 °C; la muestra es cargada al reómetro (~2 mL) y se mantiene isotérmicamente durante 5 minutos; la muestra es enfriada hasta la temperatura de prueba a 0,5 °C/min; al llegar a la temperatura deseada la muestra se mantiene isotérmicamente durante 20 minutos; por último, se aplica una rampa de cizallamiento a la muestra entre el rango de 20 a 250 (1/s) tomando 100 puntos (1

punto cada 2 segundos). Para asegurar la exactitud de las mediciones, otras dos pruebas se llevan a cabo utilizando el mismo procedimiento.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS ASFALTENOS DISPERSOS EN LA MEZCLA

En esta sección se obtuvo el efecto de los asfaltenos dispersos en la mezcla de crudos. Primero, se realizó una centrifugación a la mezcla lo cual permitió separar las asfaltenos agregados y dejar un crudo remanente que contiene los asfaltenos dispersos al cual se le realizaron las mismas mediciones de temperatura de cristalización y cuantificación de parafina precipitada, medición de temperatura de gel y medición de viscosidad.

Cuantificación con el tiempo de los asfaltenos agregados.

La cuantificación se realizó usando la técnica de separación basada en la centrifugación. El procedimiento experimental es el siguiente: después de un tiempo determinado (1, 12, 24 ó 48 horas) la mezcla de crudo fue centrifugada a 11000 rpm durante 15 minutos y a temperatura de 35 °C (~9 °C por arriba del WAT de la mezcla). El líquido restante se utilizó para las mediciones anteriormente mencionadas y la torta de la centrifugación se lavó utilizando n-heptano, después fue centrifugada durante dos ciclos más a las mismas condiciones de la primera centrifugación con el fin de ver la torta casi incolora. La torta lavada, es decir los asfaltenos agregados, fueron secados en un horno a una temperatura de 50-100 °C durante varios días hasta no observar cambios significativos en el peso. La cantidad de asfaltenos agregados con el tiempo se registró en partes por millón.

Con el propósito de asegurar la exactitud de los datos experimentales se realizaron tres repeticiones.

ANEXO F. VALORES DESCRIPTIVOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ASFALTENOS AGREGADOS

Tabla 2. Cantidad de asfaltenos agregados a diferentes tiempos.

| Repeticiones | ASFALTENOS AGREGADOS (ppm) | | | |
|-------------------------|--|-----|------|------|
| | Tiempo transcurrido desde la mezcla de crudos (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 1 | 538 | 670 | 1067 | 1539 |
| 2 | 667 | 608 | 1156 | 1634 |
| 3 | 678 | 541 | 1202 | 1303 |
| Promedio (ppm) | 628 | 606 | 1142 | 1492 |
| Desviación (ppm) | 78 | 65 | 69 | 170 |
| Error Estándar % | 12 | 11 | 6 | 11 |

ANEXO G. VALORES DESCRIPTIVOS PARA EL WAT Y LA CUANTIFICACIÓN DE LA PARAFINA PRECIPITADA ACUMULADA

Tabla 3. Valores obtenidos para el WAT mediante la técnica DSC.

| Tiempo (hr) | WAT (°C) | | Diferencia por tiempo |
|-------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | Asfaltenos Agregados y Dispersos | Asfaltenos Dispersos | |
| 1 | 25,00 | 25,53 | 0,53 |
| 12 | 25,23 | 24,84 | 0,39 |
| 24 | 24,60 | 24,56 | 0,04 |
| 48 | 24,39 | 23,73 | 0,66 |

Tabla 4. Desviación estándar respecto al tiempo para el WAT.

| Desviación Estándar respecto al tiempo para el WAT (°C) | |
|--|-------------------------|
| Asfaltenos Agregados y Dispersos | Asfaltenos Dispersos |
| 0,38 | 0,75 |

MÉTODO DE ESTIMACIÓN DE LA PARAFINA PRECIPITADA EN EL TIEMPO

Gráfica proporcionada por el calorímetro diferencial de barrido (DSC) SERIE DISCOVERY de la marca TA INSTRUMENTS para las mediciones de WAT y cuantificación de parafina precipitada a las condiciones anteriormente descritas en la metodología. Teniendo la gráfica, se realiza una ampliación a la zona de interés para tener mayor claridad en el punto que se establece como el WAT de la muestra y es posible integrar el área bajo la curva del proceso de enfriamiento (desde el punto de WAT hasta -40 °C).

Tabla 5. Valores descriptivos de la integral bajo la curva del Termograma DSC (J/g).

| Entalpía de Precipitación de Parafina 210 (J/g) | Integral del área bajo la curva (J/g) | |
|---|---------------------------------------|----------------------|
| | Asfaltenos Agregados y Dispersos | Asfaltenos Dispersos |
| Tiempo (hr) | | |
| 1 | 6,97 | 6,94 |
| 12 | 7,73 | 8,00 |
| 24 | 6,66 | 7,60 |
| 48 | 7,03 | 7,95 |

Tabla 6. Valores descriptivos de la cuantificación de parafina precipitada acumulada a diferentes tiempos.

| Tiempo (hr) | Cuantificación de Parafina Precipitada Acumulada (% p/p) | | |
|-------------|--|----------------------|-----------------------|
| | Asfaltenos Agregados y Dispersos | Asfaltenos Dispersos | Diferencia por tiempo |
| 1 | 3,32 | 3,31 | 0,01 |
| 12 | 3,68 | 3,81 | 0,13 |
| 24 | 3,17 | 3,62 | 0,45 |
| 48 | 3,35 | 3,78 | 0,44 |

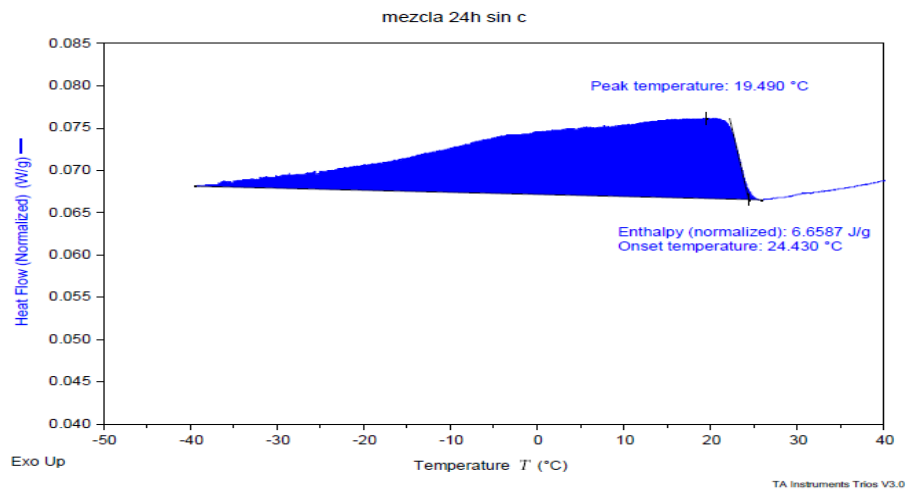
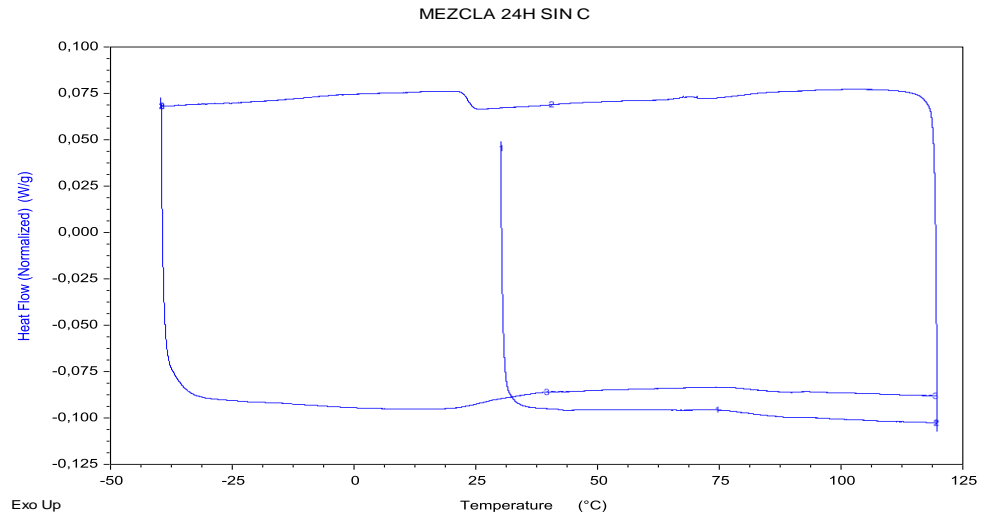
Tabla 7. Desviación estándar respecto al tiempo para la cantidad de parafina precipitada.

| Desviación Estándar respecto al tiempo (% p/p) | |
|--|----------------------|
| Asfaltenos Agregados y Dispersos | Asfaltenos Dispersos |
| 0,22 | 0,23 |

Figura 11. Termograma de la técnica DSC para la determinación del WAT y la cantidad de parafina precipitada acumulada para la mezcla a 24 horas con asfaltenos agregados y dispersos.

MEZCLA 24H SIN C
 JCO
 G:\MEZCLA 24H SIN C.tri

Discovery DSC,28/07/2016 11:09:36 a.m.
 11,7000 mg
 Tzero Aluminum Hermetic



ANEXO H. VALORES DESCRIPTIVOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE GEL CON Y SIN ASFÁLTENOS AGREGADOS

Tabla 8. Valores descriptivos de la temperatura de gel para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos dispersos.

| Mezcla Con Asfaltenos Dispersos | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|------|------|------|
| Repetición | Temperatura de gel (°C) | | | |
| | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 1 | 19,9 | 19,8 | 19,4 | 18,6 |
| 2 | 20,9 | 19,6 | 20,5 | 17,9 |
| 3 | 20,9 | 20,6 | 19,9 | 19,1 |
| Promedio (°C) | 20,6 | 20,0 | 19,9 | 18,5 |
| Desviación (°C) | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,6 |
| % Error estándar | 3,0 | 2,7 | 2,9 | 3,3 |

Tabla 9. Valores descriptivos de la temperatura de gel para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos agregados y dispersos.

| Mezcla con Asfaltenos Agregados y Dispersos | | | | |
|---|-------------------------|------|------|------|
| Repetición | Temperatura de gel (°C) | | | |
| | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 1 | 21,4 | 20,5 | 20,3 | 20,1 |
| 2 | 20,0 | 19,5 | 22,9 | 19,3 |
| 3 | 21,4 | 19,5 | 21,7 | 19,5 |
| Promedio (°C) | 21,0 | 19,8 | 21,7 | 19,6 |
| Desviación (°C) | 0,8 | 0,6 | 1,3 | 0,4 |
| % Error Estándar | 3,8 | 3,0 | 6,1 | 2,0 |

ANEXO I. GRÁFICAS DE ESFUERZO CONTRA VELOCIDAD DE CORTE Y PROMEDIO DE REPETICIONES PARA LAS MEDICIONES DE VISCOSIDAD.

Figura 12. Curva de esfuerzo vs. Velocidad de corte a $T_1=40^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos

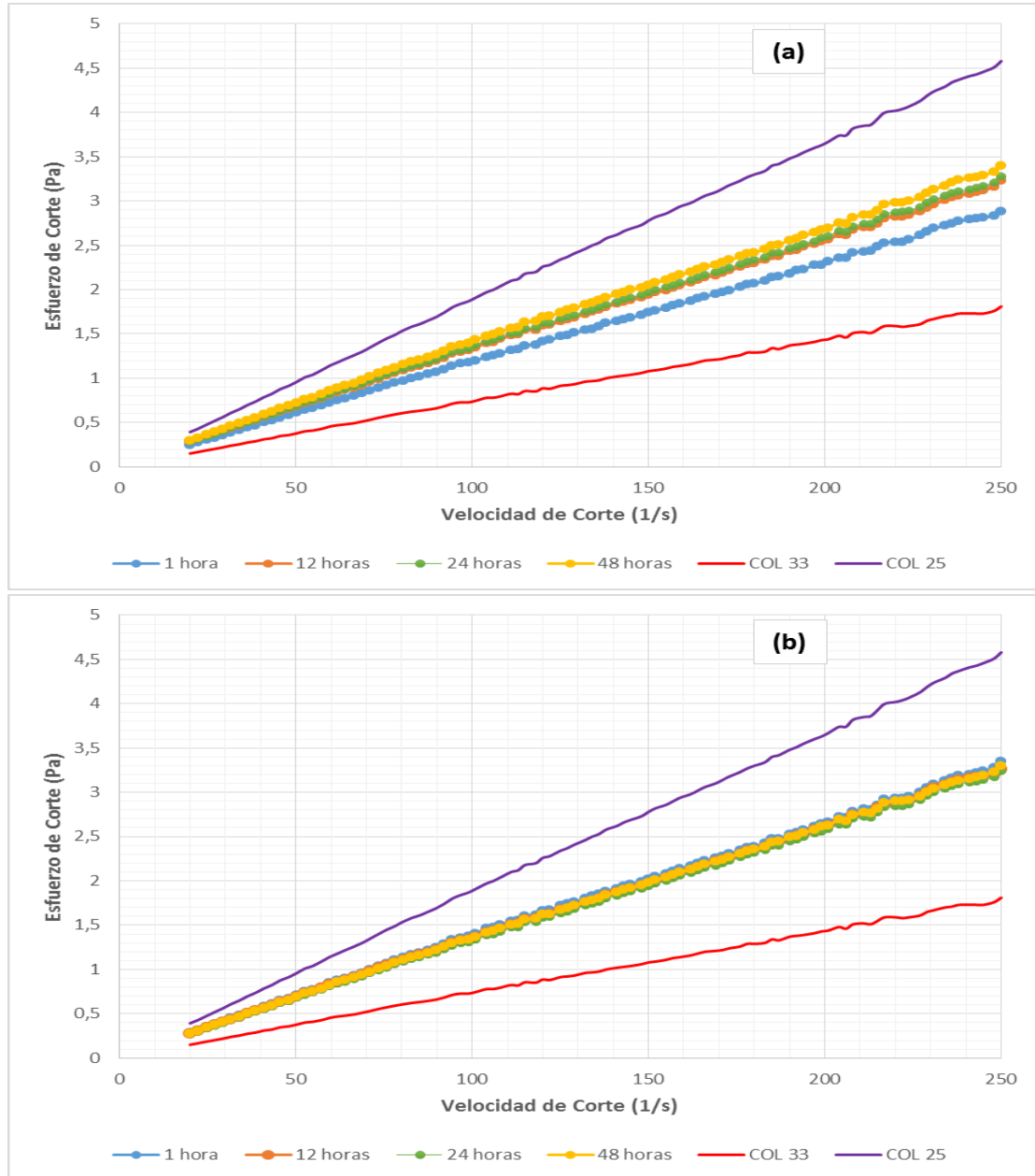
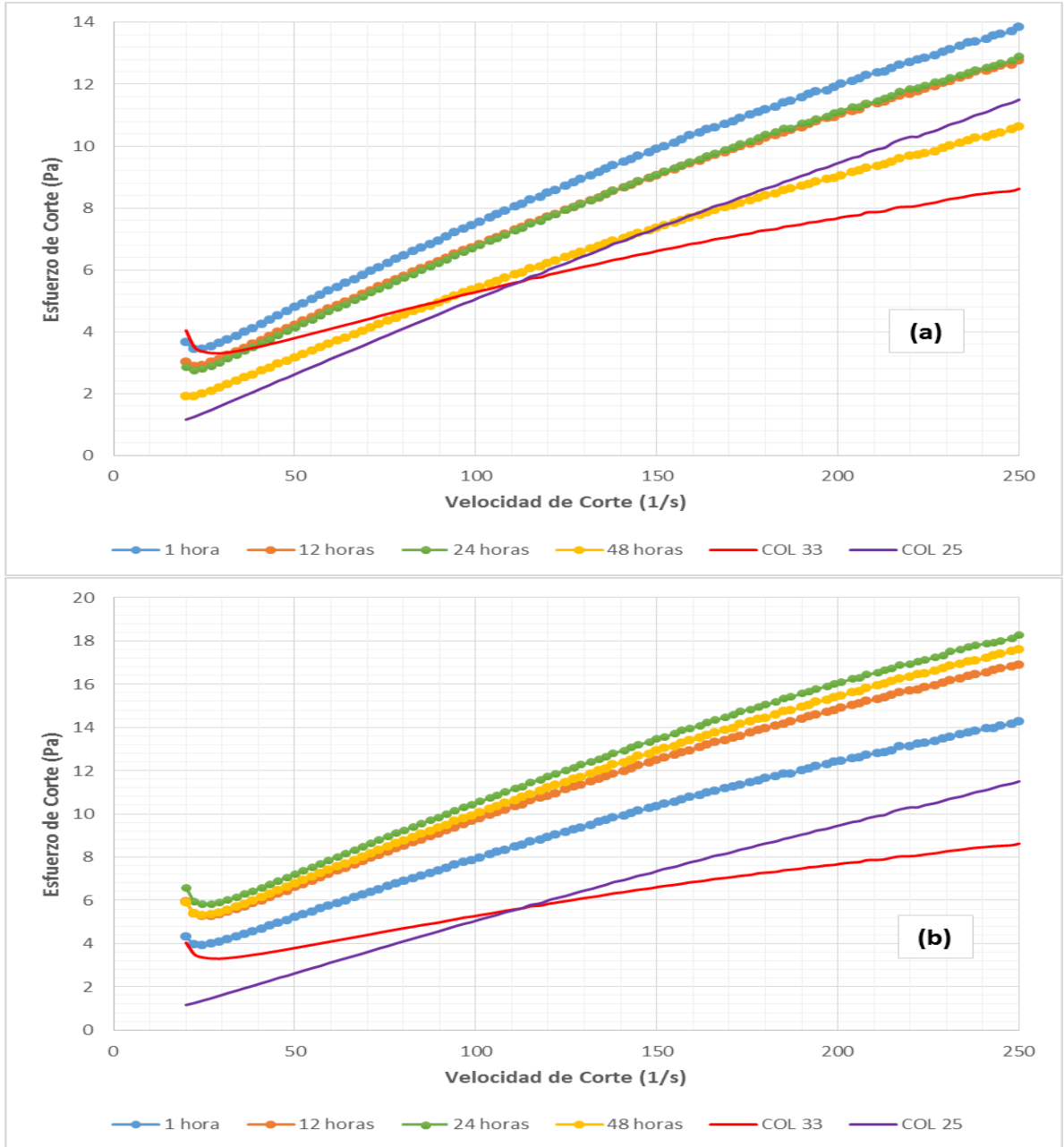


Figura 13. Curva de esfuerzo vs. Velocidad de corte a $T_2=20^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos



La Curva de esfuerzo vs. Velocidad de corte a $T_3=10^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos para la mezcla de crudos: a) con asfaltenos agregados y dispersos; b) con asfaltenos dispersos fue presentada en el Capítulo 3, Figura 7, página 29.

Tabla 10. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos agregados y dispersos a T1=40°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 12,2 | 14,1 | 14,0 | 14,7 |
| 50,2 | 12,1 | 13,6 | 13,8 | 14,4 |
| 71,1 | 12,1 | 13,5 | 13,7 | 14,2 |
| 101 | 11,8 | 13,3 | 13,6 | 14,1 |
| 120 | 11,8 | 13,3 | 13,5 | 14,1 |
| 150 | 11,6 | 12,9 | 13,1 | 13,7 |
| 201 | 11,5 | 12,7 | 12,9 | 13,4 |
| 250 | 11,5 | 12,9 | 13,1 | 13,6 |

Tabla 11. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos dispersos a T1=40°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 14,2 | 13,8 | 13,5 | 13,8 |
| 50,2 | 14,1 | 13,8 | 13,5 | 13,7 |
| 71,1 | 14,1 | 13,8 | 13,4 | 13,7 |
| 101 | 13,9 | 13,5 | 13,2 | 13,5 |
| 120 | 13,9 | 13,5 | 13,2 | 13,5 |
| 150 | 13,5 | 13,1 | 12,9 | 13,2 |
| 201 | 13,2 | 13,1 | 12,9 | 13,1 |
| 250 | 13,4 | 13,0 | 12,9 | 13,2 |

Tabla 12. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos agregados y dispersos a T2=20°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 183,3 | 151,3 | 142,3 | 96,3 |
| 50,2 | 95,2 | 84,2 | 82,3 | 63,0 |
| 71,1 | 83,7 | 74,9 | 73,9 | 58,0 |
| 101 | 74,5 | 67,4 | 67,1 | 53,7 |
| 120 | 70,8 | 64,4 | 64,3 | 51,9 |
| 150 | 65,9 | 60,2 | 60,5 | 49,0 |
| 201 | 59,7 | 54,8 | 55,3 | 45,0 |
| 250 | 55,4 | 51,5 | 51,6 | 42,6 |

Tabla 13. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos dispersos a T2=20°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 215,0 | 297,7 | 329,3 | 295,3 |
| 50,2 | 103,7 | 131,3 | 143,7 | 134,7 |
| 71,1 | 89,8 | 111,3 | 121,0 | 114,6 |
| 101 | 78,8 | 96,5 | 104,3 | 99,5 |
| 120 | 74,5 | 90,5 | 97,7 | 93,2 |
| 150 | 69,0 | 83,1 | 89,7 | 85,9 |
| 201 | 61,8 | 74,0 | 80,0 | 76,9 |
| 250 | 57,1 | 67,6 | 73,0 | 70,5 |

Tabla 14. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos agregados y dispersos a T3=10°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 1253,3 | 1336,7 | 1108,7 | 1163,3 |
| 50,2 | 461,7 | 450,7 | 400,3 | 410,0 |
| 71,1 | 336,3 | 331,3 | 311,0 | 317,0 |
| 101 | 252,0 | 259,0 | 253,3 | 248,3 |
| 120 | 228,0 | 233,7 | 231,3 | 224,7 |
| 150 | 201,3 | 205,0 | 206,3 | 197,7 |
| 201 | 172,3 | 174,0 | 178,3 | 169,7 |
| 250 | 153,7 | 154,3 | 160,7 | 152,0 |

Tabla 15. Promedio de 3 réplicas para las mediciones de viscosidad para diferentes tiempos para la mezcla con asfaltenos dispersos a T3=10°C.

| Viscosidad (cP) | | | | |
|---------------------------------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Velocidad de corte (1/s) | Tiempo (hr) | | | |
| | 1 | 12 | 24 | 48 |
| 20 | 2586,7 | 2250,0 | 2453,3 | 2740,0 |
| 50,2 | 1123,7 | 936,7 | 858,0 | 1060,7 |
| 71,1 | 784,3 | 595,0 | 487,0 | 519,0 |
| 101 | 485,3 | 425,3 | 354,0 | 326,3 |
| 120 | 419,7 | 352,0 | 312,0 | 283,0 |
| 150 | 289,3 | 260,3 | 267,7 | 239,3 |
| 201 | 220,3 | 212,3 | 223,0 | 197,3 |
| 250 | 189,7 | 185,3 | 196,3 | 172,3 |