

**APLICACIÓN DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS COMO INHIBIDORES DE
CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL
CAMPO-ESCUELA COLORADO**

IVÁN DARÍO PEÑARANDA ARENAS

YOIRYN RINCÓN MURILLO

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

2007

**APLICACIÓN DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS COMO INHIBIDORES DE
CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL
CAMPO-ESCUELA COLORADO**

IVÁN DARÍO PEÑARANDA ARENAS

YOIRYN RINCÓN MURILLO

**Proyecto para optar al título de
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR
JORGE ENRIQUE PULIDO**

**CODIRECTOR
RAMIRO AUGUSTO SALAZAR LA ROTTA**

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

2007

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CRUDO PARAFÍNICO	3
1.2 CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS	4
1.3 CARACTERIZACIÓN DE UN CRUDO PARAFÍNICO	5
1.4 TRATAMIENTO DE DEPÓSITOS DE PARAFINA	7
1.5 TRATAMIENTO DE PARAFINAS MEDIANTE ADITIVOS	8
1.5.1 Características de los aditivos	8
1.5.2 Mecanismos de acción de los aditivos	9
1.6 COMPUESTOS ANFIFÍLICOS A PARTIR DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	11
1.6.1 Ésteres derivados de poliol-ácido graso	11
1.6.2 Amidas derivadas de ácidos grasos	11
1.6.3 Copolímeros de grasa de polietileno	12
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
2.1 SÍNTESIS DE LOS ADITIVOS	13
2.1.1 Obtención del poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo)	13
2.1.1.1 Obtención del cloruro de estearilo	15
2.1.1.2 Esterificación del alcohol polivinílico con el cloruro de estearilo	15
2.1.2 Obtención del copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico	15
2.1.3 Obtención de la N,N-Dibutil oleamida	16
2.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	16
2.3 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LOS ADITIVOS	17
2.3.1 Preparación de las soluciones de aditivos	17
2.3.2 Preparación de la muestra	17
2.3.3 Medición del punto de fluidez	17
2.3.4 Medición de viscosidad	18

2.3.5 Calorimetría diferencial de barrido	18
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS SINTETIZADOS	19
3.2 EFECTO DE LOS ADITIVOS EN EL PUNTO DE FLUIDEZ DEL CRUDO	22
3.3 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL CRUDO	25
3.4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS SOBRE LAS PARAFINAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	29
4. PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN	34
4.1 ESTERIFICACIÓN DE POLIOLES (PVA O EVOH) CON ÁCIDOS GRASOS DE CADENA LARGA	34
4.2 HIDROGENACIÓN DE CAUCHOS	35
4.3 MODIFICACIÓN DEL POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILO) (EVA)	37
CONCLUSIONES	38
RECOMENDACIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	40
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Depresión en el punto de fluidez del crudo del Campo-Escuela Colorado con cada uno de los compuestos ensayados	22
Tabla 2. Incremento del punto de fusión de las parafinas en el crudo con los copolímeros de etileno-acetato de vinilo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min	31
Tabla 3. Valores de la WAT y disminución de la WAT para muestras del crudo con y sin aditivo a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 0. Diagrama de flujo de los pasos seguidos en la elaboración del proyecto	14
Figura 1. Espectro infrarrojo del poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo)	19
Figura 2. Espectro infrarrojo del poli(ácido acrílico)-grasa de polietileno	20
Figura 3. Espectro infrarrojo de la N,N-Dibutil oleamida	21
Figura 4. Curvas de punto de fluidez para el crudo del Campo-Escuela Colorado variando la concentración de Elvax 250 y el contenido de parafina	24
Figura 5. Curvas de punto de fluidez para el crudo del Campo-Escuela Colorado variando la concentración de Elvax 460 y el contenido de parafina	25
Figura 6. Curvas de viscosidad respecto a la temperatura para el crudo del Campo-Escuela Colorado con y sin aditivo.	26
Figura 7. Curvas de viscosidad respecto a la temperatura para el crudo sin aditivo y con los aditivos Elvax 250 y Elvax 460	27
Figura 8. Curvas de viscosidad frente a la velocidad de corte para el crudo del Campo-Escuela Colorado con Elvax 250 y sin aditivo a 30 °C	28
Figura 9. Curvas de viscosidad frente a la velocidad de corte para el crudo del Campo-Escuela Colorado con Elvax 460 y sin aditivo a 30 °C	29
Figura 10. Termogramas ampliados de las muestras de crudo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min	30
Figura 11. Termogramas ampliados de las muestras de crudo a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min	32
Figura 12. Hidrogenación del poli(estireno-co-buteno) mediante THS	36
Figura 13. Equipo empleado para la medición del punto de fluidez	47
Figura 14. Pasos empleados durante la preparación del EVA-g-PS a partir del EVOH	48

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Lista de reactivos empleados en la síntesis de los aditivos	46
Anexo 2. Equipo utilizado para la medición del punto de fluidez	47
Anexo 3. Esquema de las etapas para la obtención del EVA-g-PS a partir del EVOH o EVAL	48

RESUMEN

TÍTULO: APLICACIÓN DE COMPUESTOS POLIMÉRICOS COMO INHIBIDORES DE CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS EN EL CRUDO DEL CAMPO-ESCUELA COLORADO*

AUTORES: IVÁN DARÍO PEÑARANDA ARENAS
YOIRYN RINCÓN MURILLO****

PALABRAS CLAVES: PARAFINAS, ADITIVOS POLIMÉRICOS, TEMPERATURA DE APARICIÓN DE LA CERA (WAT), PUNTO DE FLUIDEZ, VISCOSIDAD, COPOLÍMEROS ETILENO-ACETATO DE VINILO.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo inicia con un estudio de las principales características de los crudos parafínicos, el fenómeno de cristalización de las parafinas y los problemas que éste genera en la industria petroquímica. A continuación, se mencionan los métodos de control de deposición de parafinas, haciendo énfasis en la inhibición mediante aditivos químicos y señalando los mecanismos de acción de estos compuestos. Después de realizar un estudio sobre los materiales con carácter anfífilo y su influencia en la cristalización de parafinas, se optó por efectuar la síntesis de tres compuestos derivados de ácidos carboxílicos: poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo), copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico y la N,N-Dibutil oleamida.

En la siguiente parte del trabajo se describen la síntesis de los compuestos derivados de ácidos carboxílicos y su caracterización mediante espectroscopía infrarroja. Posteriormente, se hace una evaluación de la eficiencia de estos materiales como depresores del punto de fluidez del crudo. Debido a que los resultados obtenidos con los compuestos sintetizados y otros materiales disponibles en el mercado nacional no fueron satisfactorios, se decidió el ensayo de dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo: Elvax 250 y Elvax 460, los cuales poseen un 28 y 18% de acetato de vinilo, respectivamente. La eficiencia de estos aditivos como inhibidores de cristalización de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado, fue estudiada mediante ensayos de punto de fluidez, viscosidad y temperatura de aparición de la cera; esta última fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados de estas pruebas demostraron que los copolímeros de etileno-acetato de vinilo reducen notablemente el punto de fluidez y la viscosidad del crudo al aplicar una dosis que no supere la concentración de 500 ppm. Mientras que la reducción en la temperatura de aparición de la cera confirma que estos aditivos se comportan como inhibidores de cristalización de parafinas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. PULIDO, Jorge Enrique; SALAZAR, Ramiro Augusto.

ABSTRACT

TITLE: APPLICATION OF POLYMERIC COMPOUNDS AS PARAFFINS CRYSTALLIZATION INHIBITORS IN THE COLORADO FIELD-SCHOOL CRUDE OIL *

AUTHORS: IVÁN DARÍO PEÑARANDA ARENAS
YOIRYN RINCÓN MURILLO****

KEY WORDS: PARAFFINS, POLYMERIC ADDITIVES, WAX APPEARANCE TEMPERATURE (WAT), POUR POINT, VISCOSITY, ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMERS.

DESCRIPTION:

The present work begins with a study of the main characteristics of paraffinic crude oils, the paraffin crystallization phenomenon and the problems that this generates in the petrochemical industry. Next, the paraffins deposition control methods are mentioned, making emphasis in the inhibition by means of chemical additives and pointing out the action mechanisms of these compounds. After carrying out a study on the materials with amphiphilic character and their influence in the crystallization of paraffins, it was opted to make the synthesis of three derived compounds of carboxylic acids: poly(vinyl alcohol-co-vinyl stearate), polyethylene grease-acrylic acid copolymer and N,N-Dibutyl oleamide.

In the following part of the work the synthesis of the derived compounds of carboxylic acids and their characterization by means of infrared spectroscopy is described. Later on, an evaluation of the efficiency of these materials is made as pour point depressors of the crude oil. Because the results obtained with the synthesized compounds and other available materials in the national market were not satisfactory, it was decided to test two ethylene-vinyl acetate copolymers: Elvax 250 and Elvax 460, which possess a 28 and 18% of vinyl acetate, respectively. The efficiency of these additives like paraffins crystallization inhibitors in the Colorado Field-School crude oil, was studied by means of tests of pour point, viscosity and wax appearance temperature; this last one was determined by means of differential scanning calorimetry (DSC). The results of these experiments demonstrated that the ethylene-vinyl acetate copolymers reduces notably the pour point and the viscosity from the crude oil when applying a dose that doesn't overcome the concentration of 500 ppm. While the reduction in the wax appearance temperature confirms that these additives behave as paraffins crystallization inhibitors.

* Degree Project

** Faculty of Physico-Chemicals Engineerings. School of Chemical Engineering. PULIDO, Jorge Enrique; SALAZAR, Ramiro Augusto.

INTRODUCCIÓN

El acuerdo firmado entre la Universidad Industrial de Santander y ECOPETROL mediante el cual se logró la entrega del Campo-Escuela Colorado a la UIS, constituye un hecho de gran importancia en lo referente a la interacción academia-industria en el sector de hidrocarburos. Gracias a ello, se han venido desarrollando trabajos de investigación en las áreas tecnológica y social.

Uno de los objetivos fundamentales que persigue la UIS en el Campo-Escuela es aumentar su producción mediante técnicas modernas de operación de campos maduros y el manejo de crudos parafínicos, como es el caso del crudo Colorado. Este crudo ha generado problemas de precipitación de parafinas responsables del taponamiento de tuberías y equipos de superficie. Esto hace necesario la implementación de métodos de control de parafinas, entre los cuales se encuentra el tratamiento con aditivos químicos (polímeros, surfactantes y solventes entre otros).

En el presente trabajo se estudia la eficiencia como inhibidores de parafinas de tres tipos de compuestos sintetizados: éster derivado de poliol-ácido graso, copolímero graso de polietileno-ácido acrílico y amida disustituida derivada de un ácido graso. Asimismo, se probaron varios polímeros adquiridos en el mercado nacional como los cauchos (polibutadieno, EPDM) y copolímeros a base de etileno (EVOH y Elvax).

El trabajo comienza con una descripción de los fundamentos teóricos que guiaron la presente investigación, relacionados con el fenómeno de cristalización de parafinas y su tratamiento, haciendo énfasis en el uso de aditivos químicos. En la siguiente parte se detallan las etapas experimentales llevadas a cabo en la síntesis de los aditivos y la evaluación de su eficiencia como depresores de punto de fluidez, mejoradores de flujo e inhibidores de parafinas.

El trabajo se complementó con una serie de propuestas tendientes a obtener aditivos que podrían emplearse como inhibidores de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado, para ser tenidos en cuenta en el desarrollo de futuras investigaciones. Finalmente, se hace una serie de recomendaciones y se presentan las conclusiones a las cuales se llegó después del desarrollo de la metodología planteada.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 CARACTERÍSTICAS DE UN CRUDO PARAFÍNICO

Los crudos parafínicos tienen un alto punto de fluidez, y por lo tanto su producción, transporte y almacenamiento trae muchos problemas debido a la separación de la cera. Más específicamente el problema se manifiesta en una reducción en la velocidad de bombeo, inconvenientes para reiniciar después de un cierre de la tubería y deposición de cera. Cuando un crudo parafínico es enfriado aparecen cristales de cera, los cuales modifican el flujo y comienzan a aglomerarse hasta formar una estructura en gel. Las características de esta estructura dependen fuertemente de la composición química del crudo (distribución y composición de la cera, contenido de resinas y asfaltenos) y de parámetros físicos tales como velocidad de enfriamiento, cizalladura y resistencia térmica. Por debajo de la temperatura de aparición de los cristales, el flujo llega a ser no-newtoniano y cercano al modelo plástico de Bingham (Denis y Durand, 1991). De hecho, un esfuerzo cortante mínimo debe alcanzarse antes de que tenga lugar cualquier movimiento del fluido. Este comportamiento reológico explica los problemas de transporte de crudos parafínicos por tubería a bajas temperaturas. Por lo tanto, antes de transportar por tubería un crudo parafínico, es esencial conocer las características térmicas y reológicas de este crudo (Denis y Durand, 1991).

Las parafinas lineales o normales con 18 o más carbonos son sólidas a temperatura ambiente, con puntos de fusión que aumentan progresivamente con el aumento del número de carbonos (Espinosa, 1990). Por lo tanto, en crudos parafínicos, no solo la cantidad de cera parafínica es la que determina el problema, sino cuán largos son los compuestos parafínicos.

1.2 CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS.

El fenómeno de formación de depósitos parafínicos es común en la industria del petróleo y ocurre como resultado de modificaciones termodinámicas que alteran la solubilidad de las fracciones de parafina presentes en el petróleo. El problema se presenta en crudos parafínicos, combustibles Diesel y aceites lubricantes. El fenómeno de parafinación implica principalmente a hidrocarburos saturados de alto peso molecular y cadena recta y se presenta durante la producción, tratamiento y transporte del crudo y sus derivados. Asimismo, los n-alcanos lineales tienen una limitada solubilidad en la compleja matriz aromática-alifática y al cristalizarse pueden presentar las siguientes morfologías: 1) Placas o láminas en forma de rombo, las cuales aparecen especialmente cuando el enfriamiento es lento. 2) Agujas obtenidas principalmente cuando el enfriamiento es rápido y si las n-parafinas contienen impurezas. Estas formas cristalográficas representan mayores inconvenientes, ya que cuando dejan la solución, se agrupan en una red tridimensional. 3) Otras formas menos comunes son dendritas, cristales largos, bloques piramidales o en forma de paralelepípedo (Denis y Durand, 1991).

La precipitación de parafinas puede ocurrir debido a tres causas: 1) *Efecto termodinámico*. Cuando la reducción de temperatura y la pérdida de presión causan la precipitación y una posterior deposición de cristales que abandonan la solución. 2) *Efecto de la estructura molecular*. Cuando la linealidad de las parafinas y su alto peso molecular facilitan su agregación. 3) *Efecto de la dinámica del fluido*. Cuando un régimen turbulento que provoca difusión molecular y una dispersión cortante favorece un gran intercambio térmico y consecuentemente parafinas que abandonan la solución; igualmente un régimen laminar que provoca sujeción y adherencia a las paredes, alineando además estos cristales y favoreciendo la deposición de parafinas (Gentili et al., 2005).

Se ha demostrado que la cristalización de parafinas está determinada por tres fenómenos sucesivos, estos son: 1) *Nucleación*. Ocurre cuando los primeros núcleos cristalinos

aparecen debido a que al disminuir la temperatura, las fuerzas intermoleculares de atracción alcanzan un punto donde son más grandes que las interacciones solvente-parafina.

2) **Crecimiento.** Se presenta cuando la masa producida abandona la solución. Este fenómeno ocurre sobre los sitios donde la energía de cohesión superficial entre el cristal y las parafinas libres es la más alta. Por lo tanto, el crecimiento es más rápido sobre las caras laterales, en una velocidad que se incrementa repentinamente con la sobresaturación.

3) **Aglomeración.** Esta se presenta cuando el producto es enfriado a una temperatura más baja que el punto de nube, aumentando drásticamente el tamaño del cristal y modificando las propiedades reológicas de la solución. Finalmente los cristales se aglomeran dentro de partículas que se depositan o se organizan en redes cristalinas rígidas (Denis y Durand, 1991).

1.3 CARACTERIZACIÓN DE UN CRUDO PARAFÍNICO

Dentro del proceso de caracterización de un crudo parafínico se realiza un análisis microscópico (distribución de parafinas por cantidad y número de carbonos) y un análisis macroscópico mediante la medición de propiedades reológicas tales como punto de fluidez, punto de nube, yield point y viscosidad.

- **Microscopía.** En este ensayo una pequeña muestra se calienta, se transfiere a un capilar de vidrio y se ubica en el plato del microscopio. Cada muestra se calienta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para lograr la completa fusión de las parafinas y posteriormente se enfría ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en forma controlada. Generalmente se utiliza un microscopio de luz polarizada. Aquí se verifica la morfología de los cristales de parafina, en presencia o ausencia de aditivo polimérico, permitiendo el monitoreo del crecimiento de los cristales, observando su tamaño y su forma (Ashbaugh et al., 2005).
- **Punto de fluidez.** Es la temperatura a la cual el crudo deja de fluir debido a que la parafina cristalizada atrapa en su red cristalina las fracciones líquidas de este, formando una sustancia altamente viscosa en forma de gel. Su medición se hace enfriando la

muestra hasta que no se aprecie ninguna tendencia a fluir al inclinar el recipiente que la contiene. La muestra tiene incorporado un termómetro que permite tomar las respectivas lecturas (Espinosa, 1990).

- **Punto de nube.** También denominado temperatura de aparición de cera o WAT (wax appearance temperature), es la temperatura a la cual aparecen los primeros cristales de parafina cuando se reduce la temperatura del crudo. Para determinar el punto de nube se somete la muestra de crudo a un enfriamiento regular o lento, siendo detectado por una celda fotoeléctrica o por calorimetría de barrido diferencial utilizando el efecto exotérmico de la cristalización. Los valores del punto de nube pueden ser obtenidos por calorimetría, calentando las muestras hasta 60°C y luego enfriando hasta 0°C a una velocidad de 1°C/minuto, obteniéndose las respectivas curvas. De aquí se obtiene también el calor involucrado en el proceso de cristalización. El valor del punto de nube se obtiene de la intersección de la prolongación de la línea de base y el inicio de la formación del pico durante el enfriamiento (Gentili et al., 2005).
- **Yield point.** También denominado yield stress, es definido como el esfuerzo cortante de mínima deformación. Corresponde al esfuerzo por debajo del cual no ocurre flujo. Se mide en un reómetro de esfuerzo controlado en función de la temperatura. Generalmente la muestra a analizar se calienta inicialmente a 70°C, minimizando la evaporación. La temperatura debe disminuir rápidamente hasta la temperatura de la prueba. Después que la muestra se deja reposar a temperatura constante por 20 minutos, se aplica un esfuerzo estático y se incrementa cada 10 s y se mide la viscosidad (Ashbaugh et al., 2005).
- **Viscosidad.** Mediante el uso de viscosímetros pueden determinarse además de la viscosidad, el punto de fluidez y el esfuerzo mínimo de deformación permanente (yield point). Se puede emplear un reómetro de esfuerzo cortante controlado, el cual puede ser usado como un reómetro de velocidad de giro controlada a través del uso de un software especial. Se usa un sistema de medida de cono y plato para determinar la rata

de cambio de la viscosidad y del esfuerzo cortante mientras la temperatura desciende a una velocidad de giro constante. Para calcular el yield point, se utiliza un cilindro concéntrico para generar curvas de esfuerzo cortante versus velocidad de giro a temperatura constante (Marie et al., 2005).

1.4 TRATAMIENTO DE DEPÓSITOS DE PARAFINA

El diseño de un tratamiento de control de parafina se deriva generalmente después de una serie de pruebas de laboratorio las cuales simulan la dinámica del sistema. El control de la deposición de parafinas puede realizarse por tres métodos: 1) **Métodos de predicción**. Se hacen simulaciones físicas, numéricas y de modelos moleculares del crudo para predecir su actividad, conociendo los parámetros fisicoquímicos de este. 2) **Métodos preventivos**. Se usan aislamiento térmico e inhibición magnética y química. En el caso de inhibición magnética se aplica un campo magnético a un flujo de crudo parafínico, el cual polariza las partículas de parafina, haciendo que se repelan y no formen agregados. En la inhibición química se utiliza un inhibidor de cristalización para mantener los cristales de parafina dispersos y así no formen grandes agregados. Los modificadores interactúan directamente con los cristales modificándolos de láminas delgadas a cristales irregulares dispersos. También se ha aplicado la inhibición por recubrimiento a través del transporte del crudo por tubería plástica recubierta con material antiadherente. 3) **Métodos correctivos**. Cuando se lleva a cabo remoción fisicoquímica por un sistema generador de nitrógeno o por remoción mecánica con el uso de marranos, cuchillas raspadoras, disolventes o inyección de fluidos calientes. En el tratamiento con solventes se han usado CCl_4 , aceite diesel, keroseno, tolueno, xileno, entre otros. La eficiencia de los solventes puede ser mejorada por la adición de compuestos tales como solventes mutuales, surfactantes y co-surfactantes (Son et al., 1993).

1.5 TRATAMIENTO DE PARAFINAS MEDIANTE ADITIVOS

Los problemas que surgen de los procesos de parafinación no tienen una solución sencilla y están fuertemente asociados a las condiciones de flujo y a la naturaleza química del petróleo. Existen modificadores de cristales de cera, los cuales son capaces en parte de resolver estos problemas a baja temperatura, modificando las propiedades reológicas de los crudos parafínicos y reduciendo la deposición de cera, lo cual resulta en un mejor bombeo y mayor facilidad para restaurar el flujo después de un cierre de la tubería. Para crudos parafínicos donde predominan los compuestos saturados, los aditivos tienen la habilidad de alterar el crecimiento de los cristales, variando su morfología en una manera que impide su progresiva deposición (Son et al., 2005). Los aditivos están hechos para tener segmentos hidrocarbonados, capaces de interactuar con las parafinas, y grupos polares, capaces de modificar sus hábitos cristalinos. Asimismo, los estudios han mostrado que los modificadores de cristales de cera reducen las interconexiones de las redes tridimensionales de cera (Son et al., 1993). A la luz de las teorías de solubilidad, el principio “semejante disuelve semejante”, significa en este caso que entre más parecidas sean las estructuras del aditivo y de la cera, mejor es su habilidad para conservar la cera en solución. Para mantener dispersos los cristales de cera y prevenir la coalescencia, opera un mecanismo llamado impedimento estérico mediante el cual el aditivo químico interactúa con los compuestos de cera creando una barrera para la formación de redes de cera interconectadas (Son et al., 1993). Con el impedimento estérico, se previene o se retrasa la coalescencia de la cera, requiriendo más energía para remover la cera desde el sistema, lo cual experimentalmente se traduce en puntos de fluidez más bajos.

1.5.1 Características de los aditivos. La efectividad de un aditivo la determinan su capacidad para modificar la cristalización de la cera y reducir el punto de fluidez, la viscosidad a baja temperatura y también el yield point (esfuerzo cortante mínimo de deformación). Algunos aditivos también limitan la deposición de cera y reducen ligeramente la temperatura de cristalización (punto de nube). Sin embargo no hay un

aditivo universal y es necesario adaptar un aditivo al crudo a tratar después de un completo análisis de este (Son et al., 1993).

Para que un aditivo sea efectivo debe ser soluble en el crudo, capaz de sujetar a la parafina, detener y modificar el modo de crecimiento de los cristales de cera (El-Gamal et al., 1998). Asimismo, la eficiencia de un depresor de punto de fluidez depende de su habilidad para mantener los componentes de cera parafínica en solución o dispersos. De un aditivo polimérico para el tratamiento de parafinas se puede decir entre otras cosas lo siguiente: 1) Tiene en su estructura química secciones similares a las moléculas de parafina, es decir, cadenas hidrocarbonadas con alto número de carbonos. 2) Pueden ser copolímeros de bloque, copolímeros aleatorios o copolímeros de injerto o ramificados. 3) En el caso de los copolímeros de bloque, uno de los bloques debe ser polietileno. 4) En el caso de copolímeros aleatorios o random, en la estructura deben estar presentes oligómeros de etileno. 5) Si se trata de un copolímero de injerto o ramificado, las ramificaciones deben ser cadenas largas hidrocarbonadas, las cuales generalmente provienen de alcoholes, aminas o α -olefinas.

1.5.2 Mecanismos de acción de los aditivos. Según la estructura química del aditivo polimérico este puede actuar sobre la parafina como (Marie et al., 2005):

- **Promotor de nucleación.** Cuando cristaliza a una temperatura mas alta que las parafinas, promoviendo la nucleación y por lo tanto incrementando el número de núcleos y el punto de nube de la solución de parafina. Por el contrario, otros aditivos nucleantes bajan el punto de nube entre 3 y 5 °C. Esta reducción puede deberse al incremento de la solubilidad de los nuevos cristales de cera que son incorporados dentro de la asociación molecular del aditivo, ya que sus cadenas ramificadas parafínicas son más solubles en el crudo que las ceras. Asimismo, mediante el estudio de los efectos térmicos de los aditivos, se puede establecer a través de las entalpías de disolución que

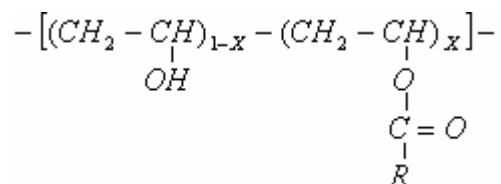
estos reductores de temperatura de cristalización forman soluciones sólidas con las n-parafinas, las cuales se aprecian como una sola fase o dos fases dendríticas, dependiendo de la naturaleza del complejo copolímero-n-parafina.

- **Inhibidor del crecimiento del cristal** por adsorción en la superficie de este en crecimiento, impidiendo algunas formas cristalográficas. El crecimiento del cristal puede ser modificado en dos formas:
 1. Se crean morfologías poco definidas y arreglos en bloque, en lugar de una morfología laminar. El impedimento del crecimiento laminar mediante cadenas ramificadas y grupos polares de los aditivos inhibe la formación de la red cristalina, ya que estos cristalizan antes que las parafinas e inician la cristalización en forma de una delgada pirámide laminar o pseudo-esferas, sobre las cuales los cristales de parafina se aglomeran en la forma de conos huecos o diedros. Este tipo de morfología hace que la torta de cera sea mas permeable y por la tanto la filtración, la fluidez y el bombeo mas fáciles.
 2. Se detiene el crecimiento del cristal en cada dirección para reducir el tamaño del cristal al rango de micras. Para obtener este resultado, es necesario usar aditivos multifuncionales, los cuales primero promueven un gran número de núcleos, luego obstruyen el crecimiento del cristal por la fijación de moléculas perturbadoras y finalmente previenen la aglomeración de estos cristales finos por fenómenos tales como repulsión electrostática bajo la influencia de grupos iónicos. Este tipo de morfologías se utiliza en combustibles diesel para prevenir el taponamiento del filtro, ya que los cristales son tan pequeños que pasan a través de este.

1.6 COMPUESTOS ANFIFÍLICOS A PARTIR DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Un compuesto anfifílico es un tipo de sustancia que presenta afinidad hacia compuestos polares y apolares, por tener una estructura química con grupos de características opuestas. Su aplicación se da en la industria de los compatibilizantes y surfactantes. Los ésteres derivados de poliol y ácido graso y las amidas de ácidos grasos son dos de los grupos de compuestos con doble afinidad.

1.6.1 Ésteres derivados de poliol-ácido graso. Un gran número de importantes aplicaciones de materiales poliméricos implica tener propiedades anfifílicas, entre estos materiales se encuentran los copolímeros de injerto, donde la cadena principal y sus ramificaciones tienen propiedades de afinidad opuestas hacia un mismo solvente (Biver, 2002). Tal es el caso del copolímero injertado derivado de una cadena principal hidrófila de alcohol polivinílico (PVA) sobre la cuál fueron enlazadas aleatoriamente cadenas laterales hidrófobas provenientes de ácido graso mediante reacciones de esterificación. La fórmula general de estos copolímeros de injerto puede escribirse como:



Donde X corresponde a la razón de injertado con respecto al número total de grupos hidroxilo. La esterificación de PVA por la reacción de sus grupos hidroxilo con grupos hidrófobos resulta en copolímeros de éster vinílico-alcohol vinílico insolubles en agua. Una forma de esterificación consiste de la reacción de los grupos hidroxilo del PVA con cloruros de ácido, que pueden ser aromáticos o alifáticos (Gimenez et al., 1996).

1.6.2 Amidas derivadas de ácidos grasos. Las amidas de ácido grasos de cadena larga actualmente tienen numerosas aplicaciones y potenciales usos; muchas publicaciones han

aparecido describiendo su preparación. Presentan características surfactantes (Magne et al., 1970) ya que su estructura es la de una cadena o cola hidrocarbonada y una cabeza polar, lo cual le da carácter anfifílico al compuesto.

1.6.3 Copolímeros de grasa de polietileno. Durante los últimos años se han venido desarrollando investigaciones relacionadas con la aplicación de copolímeros anfifílicos como compatibilizantes de mezclas poliméricas empleando la grasa de polietileno como materia prima (Rivero, 1992; Arenas y Zarate, 1996; Barajas, 2001). Estos copolímeros están constituidos por una cadena principal o espina de polietileno con el polímero polar injertado a través de ella. La grasa de polietileno es un polímero de bajo peso molecular que se obtiene como subproducto en el proceso de polimerización del etileno, presenta un aspecto de grasa cristalina. Este compuesto posee insaturaciones las cuales son centros activos donde se injerta el otro polímero. El polietileno puede actuar como sitio de aglomeración de la parafina, mientras las ramificaciones de tipo polar mantienen suspendido el copolímero en el seno del crudo, impidiendo la formación de redes cristalinas que le resten fluidez al líquido.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del proyecto se siguieron las etapas que aparecen en el diagrama de flujo que se encuentra en la siguiente página. Se partió de un amplio análisis bibliográfico con respecto al fenómeno de cristalización de parafinas y más específicamente a su inhibición. Seguidamente se llevaron a cabo tres síntesis de compuestos a probarse como inhibidores de parafinas basados en sus características estructurales. Estos son el poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo), el copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico y la N,N- Dibutil oleamida. Luego se procedió a probar copolímeros de etileno comercializados en nuestro país: copolímero aleatorio etileno-propileno (Propilco), caucho etileno-propileno dieno (EPDM) suministrado por la empresa Extrusiones S.A., el copolímero etileno-acetato de vinilo (Elvax) producido por Dupont y distribuido por Cabarría S.A. y el copolímero etileno-alcohol vinílico (EVOH) suministrado por la empresa Plastilene S.A. Se realizaron estudios reológicos para analizar el efecto del aditivo en la viscosidad del crudo parafínico y posteriormente se efectuaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para estudiar el efecto de los aditivos sobre la cristalización de las parafinas, especialmente lo relativo a la temperatura de aparición de la cera (WAT). Finalmente se plantearon varias alternativas de síntesis de compuestos poliméricos, que de contar con los recursos apropiados podrían probarse como aditivos para crudos parafínicos.

2.1 SÍNTESIS DE LOS ADITIVOS

Se realizó la síntesis de tres compuestos, que según sus características estructurales podrían tener aplicación como inhibidores de parafinas. En el anexo 1 se encuentra la lista de los principales reactivos empleados en la síntesis de los aditivos.

2.1.1 Obtención del poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo). Para obtener compuestos altamente esterificados se hace reaccionar directamente el alcohol polihídrico

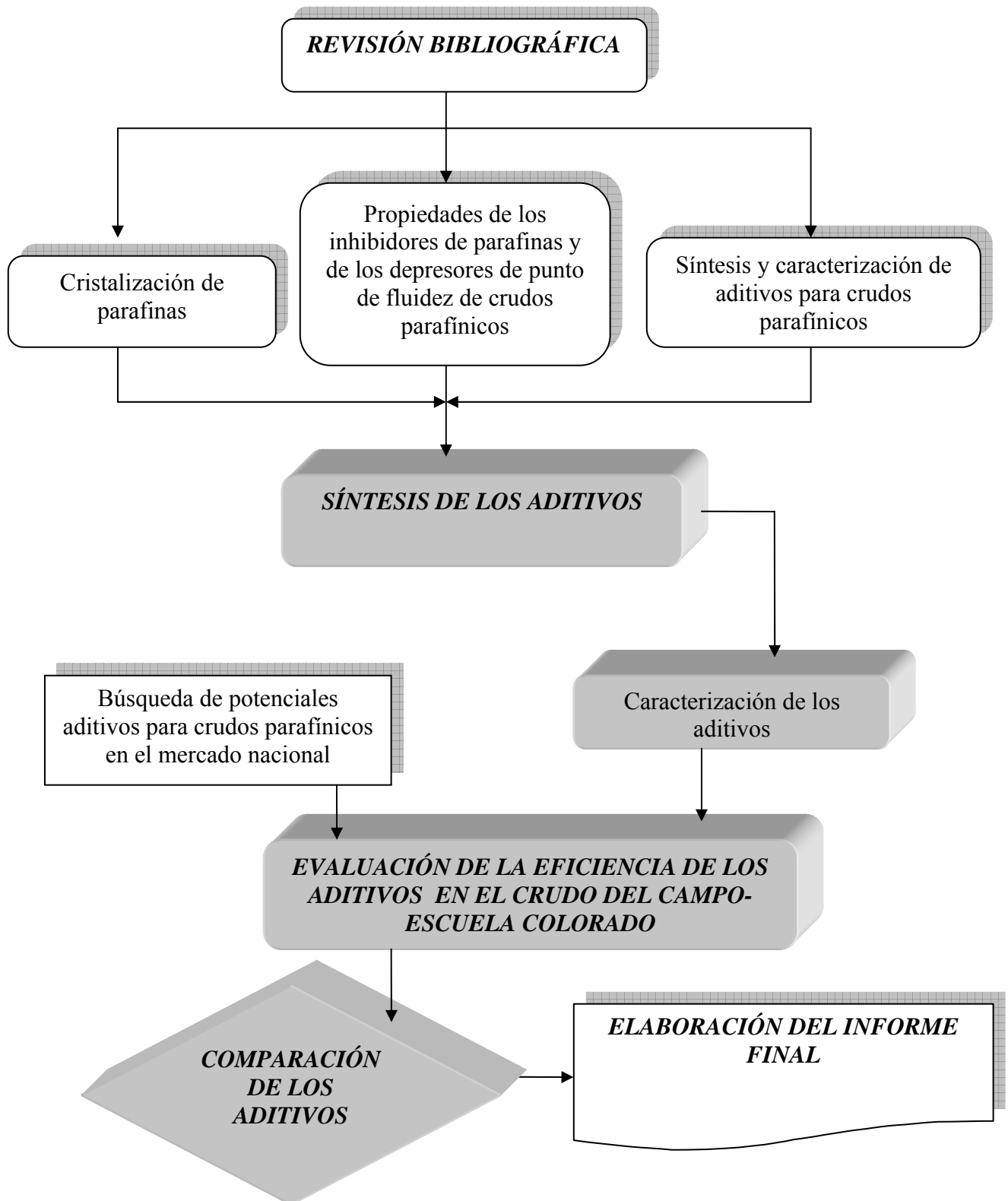


Figura 0. Diagrama de flujo de los pasos seguidos en la elaboración del proyecto

con el ácido graso en presencia de un solvente polar y aprótico (DMF, piridina o dimetil sulfóxido) y de un buen catalizador (ácido p-toluensulfónico). Debido a la no disponibilidad del catalizador, se procedió a obtener inicialmente el haluro del ácido esteárico.

2.1.1.1 Obtención del Cloruro de estearilo. Este compuesto se obtuvo por reacción entre el cloruro de tionilo en exceso y el ácido esteárico. El cloruro de tionilo se descompone cuando se calienta a una temperatura superior a 140°C formando Cl_2 , SO_2 y S_2Cl_2 . El cloro producido se incorpora a la cadena de ácido desplazando el grupo $-\text{OH}$ de este. Se acopló un balón de dos bocas de 250 mL con un condensador y un embudo de adición. Se depositó el ácido (2 moles) en el balón diluyéndolo en 100 mL de DMF y se calentó a 75°C , sometiendo el sistema a reflujo. Se comenzó a adicionar el cloruro de tionilo (2.4 moles) gota a gota mediante el embudo. Se elevó la temperatura hasta 90°C y se mantuvo así por 4 horas. El solvente y el exceso de cloruro de tionilo se removieron mediante destilación al vacío en un rotoevaporador.

2.1.1.2 Esterificación del alcohol polivinílico con el cloruro de estearilo. Con esta reacción se obtienen copolímeros injertados que tienen una cadena principal hidrófila de alcohol polivinílico y cadenas laterales de ácido graso hidrófobas. Se hicieron reaccionar 3 g de alcohol polivinílico y 12 g de cloruro de estearilo utilizando dimetilformamida como solvente durante 2 horas a 80°C y agitando continuamente. La reacción se llevó a cabo en un balón de 100 mL provisto de un agitador magnético. Al terminar la reacción se vertió la mezcla reaccionante en 100 mL de agua destilada para precipitar el éster. El precipitado se lavó con agua y se llevó a un desecador por 24 horas.

2.1.2 Obtención del copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico. Se acopló un balón de dos bocas provisto de un condensador y una manguera para el ingreso del nitrógeno (atmósfera inerte). Se diluyeron 10 g de grasa de polietileno en hexano y se añadió laurilsulfato de sodio (1% peso) como emulsificante. Se agitó magnéticamente por 30 min.

Luego se adicionaron 12 g. de ácido acrílico y 0.22 g de peróxido de benzoilo como iniciador y se continuó la agitación, calentando hasta 80°C y manteniendo el flujo de nitrógeno. La reacción duró 50 min. El sólido formado se lavó primero con agua y posteriormente con hexano para remover respectivamente el ácido y la grasa que no reaccionaron.

2.1.3 Obtención de la N,N-Dibutil oleamida. Se utilizó un balón de una boca de 250 mL acoplado a una trampa Dean-Stark y un condensador. Se adicionaron 81 mL de ácido oleico a 35 mL de tolueno y se agitó hasta homogenizar. Luego se adicionaron 48 mL de dibutilamina y se elevó la temperatura hasta 160 °C. La reacción se llevó a cabo en reflujo hasta que se minimizó la acumulación de agua en la trampa. La purificación de la amida se llevó a cabo mediante destilación al vacío para retirar el solvente y la amina que no reaccionó. La solución resultante se disolvió en éter dietílico y se lavó con ácido clorhídrico diluido.

2.2 ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Para verificar la formación de los respectivos compuestos se hizo un análisis de espectroscopia infrarroja a cada producto en la región entre 4000 y 500 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin-Elmer. Para el poli(estearato de vinilo) se analizaron los rangos de número de onda entre 1760 cm^{-1} y 1710 cm^{-1} (enlace C=O) y 1300 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} (enlace C-O-C). Para el copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico se comparó con el registrado en el trabajo de Barajas. Finalmente para la dibutil oleamida se analizaron las bandas correspondientes a los enlaces N-H, C=O, C-N y C-N-H

2.3 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LOS ADITIVOS

2.3.1 Preparación de las soluciones de aditivos. Los aditivos fueron inicialmente diluidos en solventes apropiados. El poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo) y el copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico fueron disueltos en piridina, ya que fue el único solvente capaz de formar una solución homogénea. La N,N-Dibutil oleamida se disolvió en hexano, los copolímeros de etileno (EPDM y Elvax) se disolvieron en ciclohexano y el EVOH en piridina. Se prepararon soluciones de cada compuesto de 0.01 g/mL. Cada mililitro de estas soluciones equivale a 500 ppm en la muestra de crudo.

2.3.2 Preparación de la muestra. Se trabajó con crudo del Campo-Escuela Colorado extraído del pozo 70. Este crudo, al parecer, presenta un contenido muy bajo de parafinas (punto fluidez menor a -12°C). Fue necesario inicialmente adicionar cantidades medidas (2%, 3%, 4%, 5%, 6% en peso) de cera con el fin de establecer una relación punto de fluidez y porcentaje de parafina. Se empleó para las pruebas de los aditivos sintetizados una muestra de crudo con 4% de parafina por tener un punto de fluidez relativamente alto (26°C).

2.3.3 Medición del Punto de fluidez. El punto de fluidez se determinó mediante el método reportado por Machado. Inicialmente la parafina adicionada se disolvió en el crudo a 70°C agitando manualmente durante 10 min. Después se dejó enfriar exponiéndola al ambiente hasta alcanzar 30°C . Luego se procedió a llevarla al equipo de medición de punto de fluidez provisto de un baño de hielo (ver anexo 2 para consultar detalles sobre el equipo utilizado), hasta alcanzar la temperatura a la cual deja de fluir. Esto se hizo observando la muestra cada vez que la temperatura disminuía en 3°C . A esta temperatura obtenida se le adicionan 2°C (Machado et al., 2001: 160). Se midió el punto de fluidez del crudo con concentraciones de aditivo entre 250 y 1000 ppm. Para el caso del copolímero etileno-acetato de vinilo (Elvax) se emplearon dos tipos de copolímero, uno con 18% de acetato de

vinilo (Elvax 460) y otro con 28% acetato de vinilo (Elvax 250), según datos suministrados por el distribuidor. Se analizó el efecto de la concentración de Elvax 460 y 250 a distintas concentraciones de parafina adicionada.

2.3.4 Medición de viscosidad. Con los compuestos que mostraron buenos resultados en la depresión del punto de fluidez, se procedió a analizar el efecto de estos en la viscosidad del crudo parafínico. Las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo en un viscosímetro rotacional Brookfield empleando la aguja No. 12 con 12 pasos (90 hasta 240 rpm). Se tomó como valor de viscosidad el obtenido a 200 rpm.

2.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se empleó para determinar la temperatura de aparición de la cera o punto de nube y apreciar el efecto del polímero en este. Se utilizó un calorímetro TA Instruments DSC Q10 V8.1. Se tomó una muestra de 3 mg en cápsula de aluminio. La muestra inicialmente fue calentada desde 25 °C hasta 80 °C a una velocidad de 5 °C/min y luego se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, registrando los termogramas de calentamiento y enfriamiento. Los puntos de fusión y de nube se determinaron mediante el uso del software disponible en el equipo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACION DE LOS ADITIVOS SINTETIZADOS

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja para verificar su obtención. En las figuras 1 a 3 se aprecian los respectivos espectros.

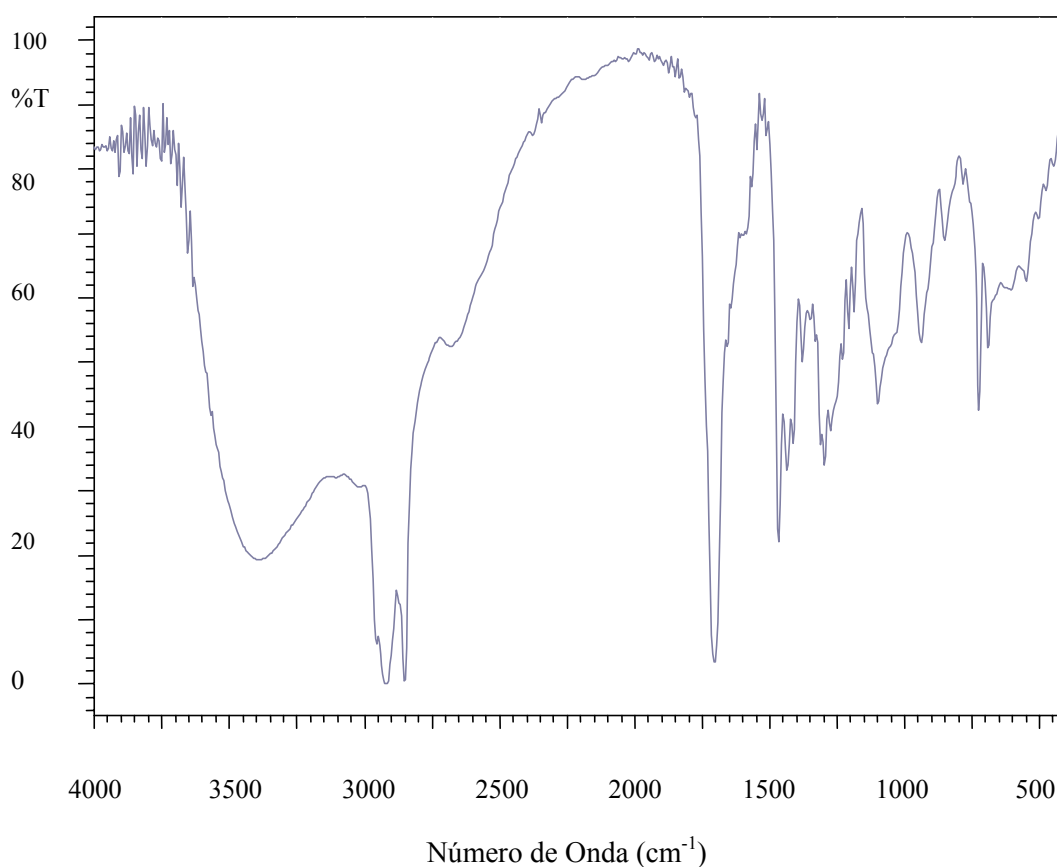


Figura 1. Espectro infrarrojo del poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo)

Los espectros que aparecen en las figuras 1 y 2 demuestran la obtención del éster a partir de alcohol polivinílico y ácido esteárico, y del copolímero grasa de polietileno-ácido acrílico. En la figura 1 la intensa absorción observada a 3400 cm⁻¹ se debe a la vibración de

estiramiento de los grupos -OH , lo cual demuestra que el poliéster obtenido no posee un alto grado de esterificación. En la figura 2, se observa una intensa banda de absorción a 3500 cm^{-1} que corresponde a los grupos -OH aportados por el ácido acrílico.

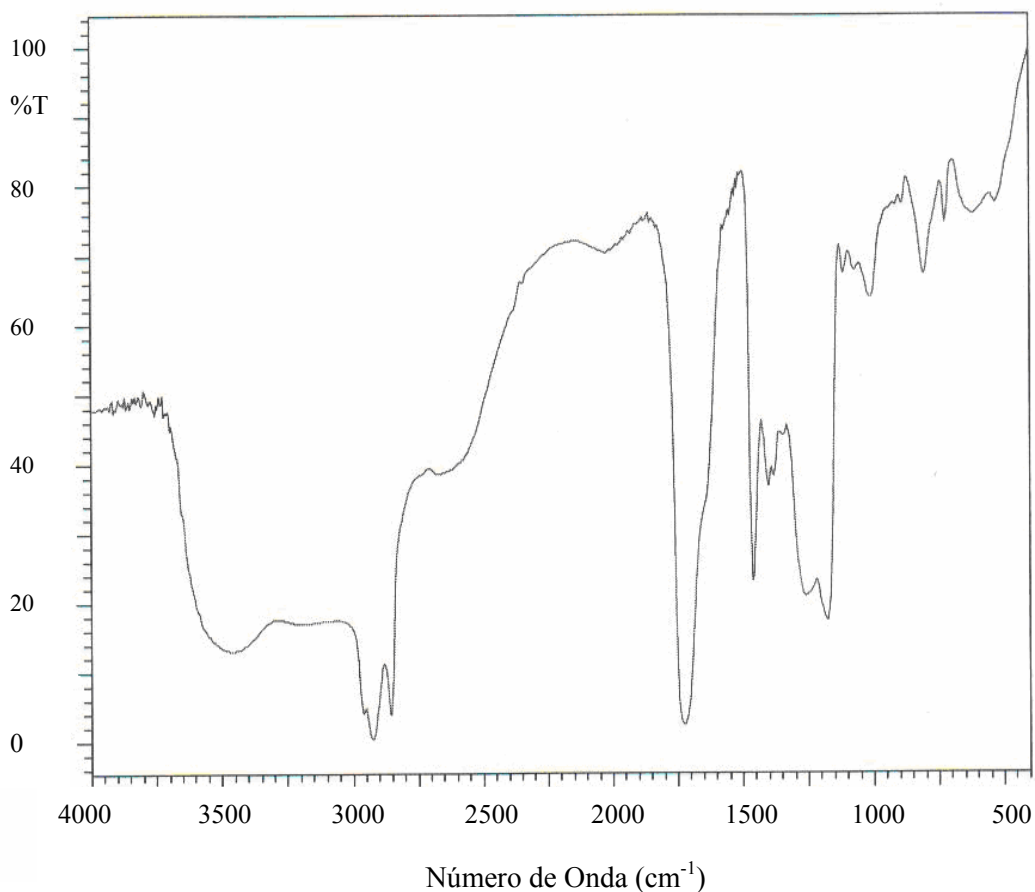


Figura 2. Espectro infrarrojo del poli(ácido acrílico)-grasa de polietileno

La banda entre 2950 y 2850 cm^{-1} que se aprecia en ambos espectros resulta de las vibraciones de estiramiento de los grupos metileno (-CH_2). La fuerte banda de absorción a 1700 cm^{-1} en la figura 1 y cercana a 1750 cm^{-1} en la figura 2 se debe a la vibración del grupo carbonilo (C=O). En el segundo espectro la ausencia de una banda entre 1680 y 1640 cm^{-1} demuestra que en el compuesto obtenido no existen dobles enlaces, esto constituye una señal de que las instauraciones de la grasa de polietileno han sido atacadas por el ácido acrílico para injertarse a la cadena de la grasa. Las bandas entre 1500 y 1300 cm^{-1}

corresponden a la vibración asimétrica fuera del plano del grupo metileno. Las bandas entre 1300 y 1100 cm^{-1} son producidas por las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-C(=O)-O (grupo éster) y O-C-C en el primer espectro, mientras que en la figura 2 corresponden a la vibración de alargamiento generada por el enlace C-O del ácido acrílico. Las bandas entre 1100 y 500 cm^{-1} obedecen a vibraciones asimétricas en el plano de los grupos metileno (Chetri y Dass, 1996: 5290-5291).

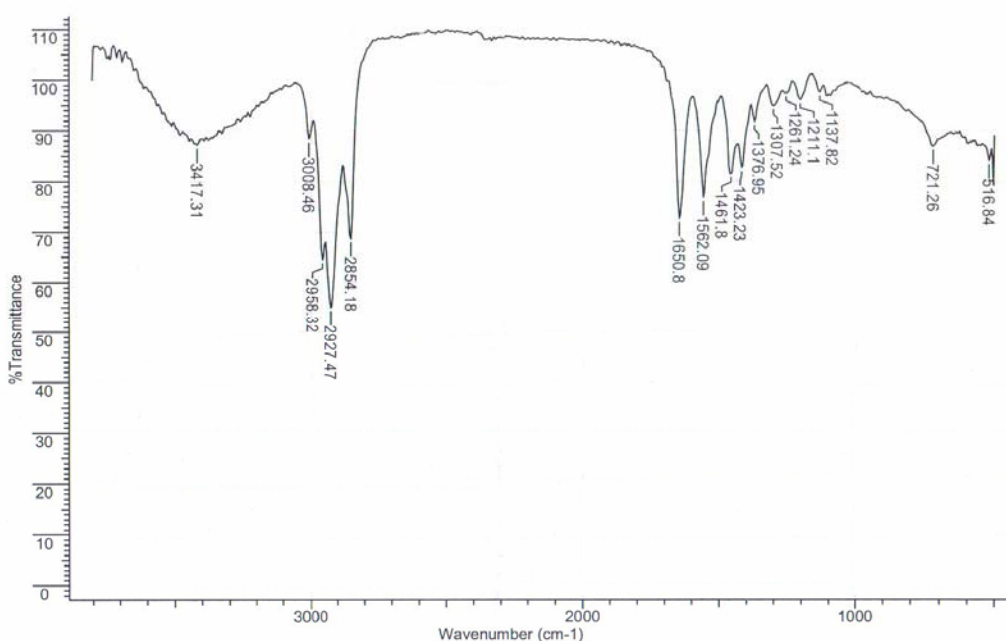


Figura 3. Espectro infrarrojo de la N,N-Dibutil oleamida

El tercer espectro demuestra la obtención de la N,N-Dibutil oleamida mediante la reacción entre la dibutilamina y el ácido oleico. La banda cercana a 3400 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace N-H. Las bandas entre 3000 y 2850 cm^{-1} son producidas por la vibración de alargamiento de los grupos metileno. La banda en 1650 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento del grupo C=O, la cual ocurre en las amidas a una frecuencia más baja que la absorción “normal” del grupo carbonilo debido a un efecto de

resonancia (Silverstein, 2005: 100). La banda cercana a 1560 cm^{-1} resulta de la interacción entre la flexión del enlace N-H y el estiramiento del enlace C-N del grupo C-N-H. Las bandas entre 1460 y 1420 cm^{-1} corresponden a la vibración asimétrica fuera del plano del grupo metileno. La banda en 721 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión simétrica fuera del plano del enlace N-H.

3.2 EFECTO DE LOS ADITIVOS EN EL PUNTO DE FLUIDEZ DEL CRUDO

Después de caracterizar los compuestos sintetizados se procedió a ensayar la influencia de éstos en el punto de fluidez del crudo del Campo-Escuela Colorado.

<i>COMPUESTO</i>	<i>CONCENTRACIÓN</i>	<i>ΔT (°C)</i>
Poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo)	250 ppm	-2
	500 ppm	-1
Poli(ácido acrílico)-grasa de polietileno	250 ppm	2
	500 ppm	1
N,N-Dibutil oleamida	12 g/L	3
	45 g/L	11
Poli(etileno-co-alcohol vinílico) (EVOH)	250 ppm	3
	500 ppm	1
Polibutadieno	250 ppm	0
	500 ppm	0
EPDM (caucho etileno-propileno dieno)	250 ppm	-7
	500 ppm	-7

Tabla 1. Depresión en el punto de fluidez del crudo del Campo-Escuela Colorado con cada uno de los compuestos ensayados.

En la Tabla 1 se aprecia el efecto de los aditivos sintetizados y otros compuestos ensayados.

El valor ΔT indica la depresión en el punto de fluidez del crudo, el cual se calcula así: $\Delta T =$

$P_{fo} - P_{fa}$. Donde P_{fo} es el punto de fluidez del crudo sin aditivo y P_{fa} es el punto de fluidez del crudo con aditivo.

Los datos de la tabla anterior permiten afirmar que ninguno de los compuestos probados tuvo un efecto considerable en la depresión del punto de fluidez del crudo del Campo-Escuela Colorado. Incluso hubo compuestos como el poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo) y el EPDM que en lugar de disminuir el punto de fluidez lo aumentaron. En el caso del poli(alcohol vinílico-co-estearato de vinilo) es probable que este efecto se debe a su bajo grado de esterificación, lo cual implica una alta polaridad del compuesto y poca afinidad con las parafinas. En cuanto al EPDM este aumento se debe a su menor solubilidad en el crudo comparada con la de las parafinas. El único compuesto que tuvo un efecto ligeramente notable en la reducción del punto de fluidez fue la N,N-Dibutil oleamida, sin embargo, es posible que la depresión del punto de fluidez obedezca en parte a la reducción de la concentración de parafina causada por la excesiva cantidad de aditivo añadida. En efecto, las pruebas de cada aditivo fueron hechas sin variar la cantidad de parafina, y al realizar un ensayo añadiendo al crudo una cantidad similar de ACPM se obtuvo una depresión de 8 °C en el punto de fluidez.

Debido a que no se obtuvieron resultados satisfactorios con los compuestos que aparecen en la tabla 1, se procedió a ensayar la efectividad de dos aditivos conocidos comercialmente como Elvax 250 y Elvax 460. Ambos compuestos son copolímeros de etileno y acetato de vinilo que tienen una diferente proporción entre sus monómeros, mientras que el Elvax 250 posee un 28% de acetato de vinilo, el Elvax 460 tiene un 18% de acetato de vinilo. En la figura 4 se aprecian los resultados obtenidos con el Elvax 250, variando la cantidad de parafina añadida al crudo. Vale la pena señalar que en todas las pruebas realizadas con aditivos, se añadió parafina al crudo con el fin de simular un crudo parafínico, ya que es probable que el crudo extraído del Campo-Escuela tenga un bajo contenido de parafinas porque estas se depositan en las tuberías que lo conducen. En efecto, el punto de fluidez de este crudo sin añadir parafina es menor a -12 °C, lo cual constituye una prueba que soporta la hipótesis anterior.

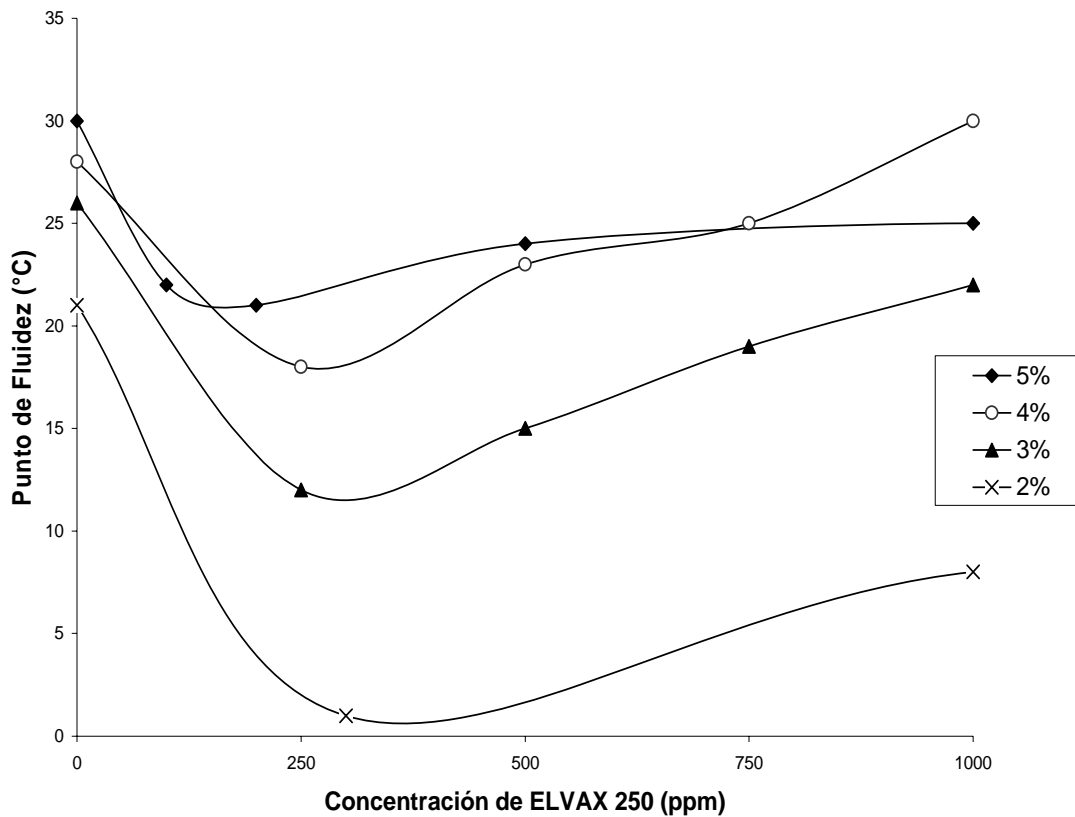


Figura 4. Curvas de punto de fluidez para el crudo del Campo-Escuela Colorado variando la concentración de Elvax 250 y el contenido de parafina

La figura 4 permite observar cómo aumenta el punto de fluidez del crudo con la cantidad de parafina añadida. También se aprecia en estas gráficas que el aditivo Elvax 250 resulta más efectivo como depresor del punto de fluidez a bajas concentraciones, lo cual constituye una de sus ventajas; en efecto, la concentración óptima de aditivo para casi todas las cantidades de cera añadida es cercana a 250 ppm. De igual modo, el aditivo es más eficaz a menores concentraciones de parafina en el crudo, con un 2 % de parafina se obtiene la máxima reducción con 300 ppm de aditivo, la cual equivale a 20 °C.

En la figura 5 se aprecia el efecto del copolímero Elvax 460 sobre el punto de fluidez del crudo del Campo-Escuela Colorado. Tal como sucedió con el Elvax 250, el punto de fluidez aumenta proporcionalmente con el contenido de cera en el crudo. La concentración óptima de aditivo es distinta en este caso, ya que en dos de los tres crudos probados es 500

ppm. Comparando las figuras 4 y 5, se aprecia que el aditivo Elvax 460 es más efectivo que el Elvax 250, ya que se obtiene una mayor depresión del punto de fluidez con este copolímero, inclusive a mayores concentraciones de parafina. Este efecto se debe a que el aditivo Elvax 460 posee un mayor contenido de etileno, lo que trae como consecuencia una mayor afinidad con las parafinas del crudo.

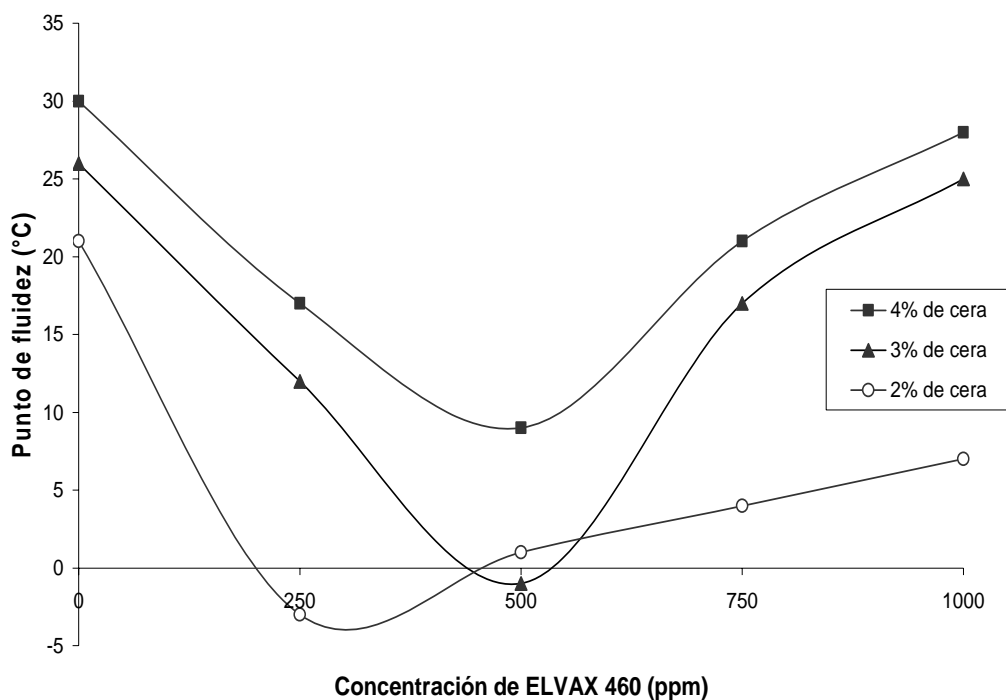


Figura 5. Curvas de punto de fluidez para el crudo del Campo-Escuela Colorado variando la concentración de Elvax 460 y el contenido de parafina

3.3 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL CRUDO

Después de analizar el efecto de estos aditivos sobre el punto de fluidez se procedió a estudiar la influencia de los copolímeros Elvax 250 y Elvax 460 sobre el comportamiento reológico del crudo del Campo-Escuela Colorado. Para ello se midió la viscosidad del

crudo con y sin aditivo, calentando el crudo a partir de una temperatura superior a su punto de fluidez. Las mediciones de viscosidad fueron hechas en un viscosímetro rotacional Brookfield.

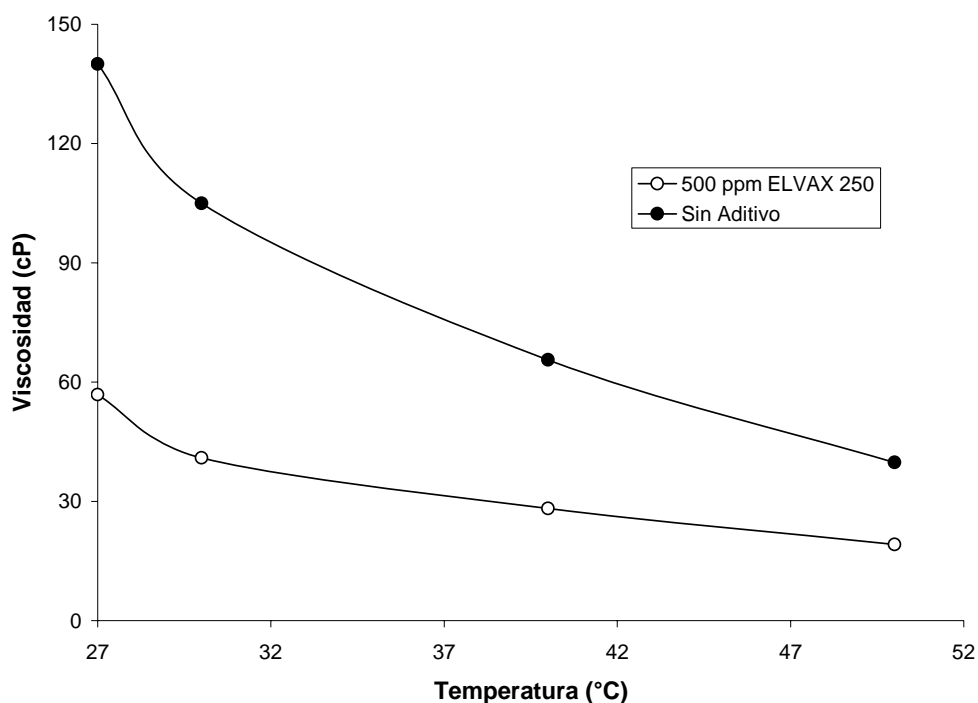


Figura 6. Curvas de viscosidad respecto a la temperatura para el crudo del Campo-Escuela Colorado con y sin aditivo.

En primer lugar se probó el efecto del aditivo Elvax 250 sobre el comportamiento reológico del crudo; los datos que aparecen reportados en las figuras 6 y 7, fueron tomados a una velocidad angular del elemento giratorio igual a 200 rpm para cada temperatura. Llama la atención en la figura 6 la notable reducción de la viscosidad del crudo con la adición del copolímero, lo cual comprueba una característica de los depresores del punto de fluidez y es su efecto como mejoradores de flujo. Se aprecia también que al aumentar la temperatura la reducción en la viscosidad es menor, así, mientras que a 27 °C hay una reducción en la viscosidad igual al 59.4 %, a 50 °C la reducción baja a 51.7 %. El gran aumento de la viscosidad que se observa en estos crudos al disminuir la temperatura, es inducido por un

mayor tamaño y formación de núcleos de parafina que se resisten en mayor grado al cizallamiento (Rodríguez y Castañeda, 2001: 13).

Después de estudiar la efectividad del Elvax 250 como mejorador de flujo, se procedió a comparar su desempeño con el del Elvax 460. La notable diferencia que existe en los datos de viscosidad reportados en ambas gráficas obedece a que se tomaron dos muestras distintas del crudo del Campo-Escuela para elaborar estas gráficas. En la figura 7 se puede apreciar la gran diferencia en el desempeño de ambos aditivos. El Elvax 460 no solo es más efectivo como reductor del punto de fluidez, sino que tiene un mejor desempeño como mejorador de flujo. En efecto, a 27 °C el Elvax 460 reduce la viscosidad del crudo un 66.3 % mientras que el Elvax 250 solamente la reduce un 9.2 %. En esta figura se observa también que el aumento de temperatura del crudo conlleva una disminución en la efectividad del aditivo como mejorador de flujo, ya que las parafinas se disuelven mejor a estas temperaturas y hay pocos cristales sobre los cuales puedan actuar los copolímeros.

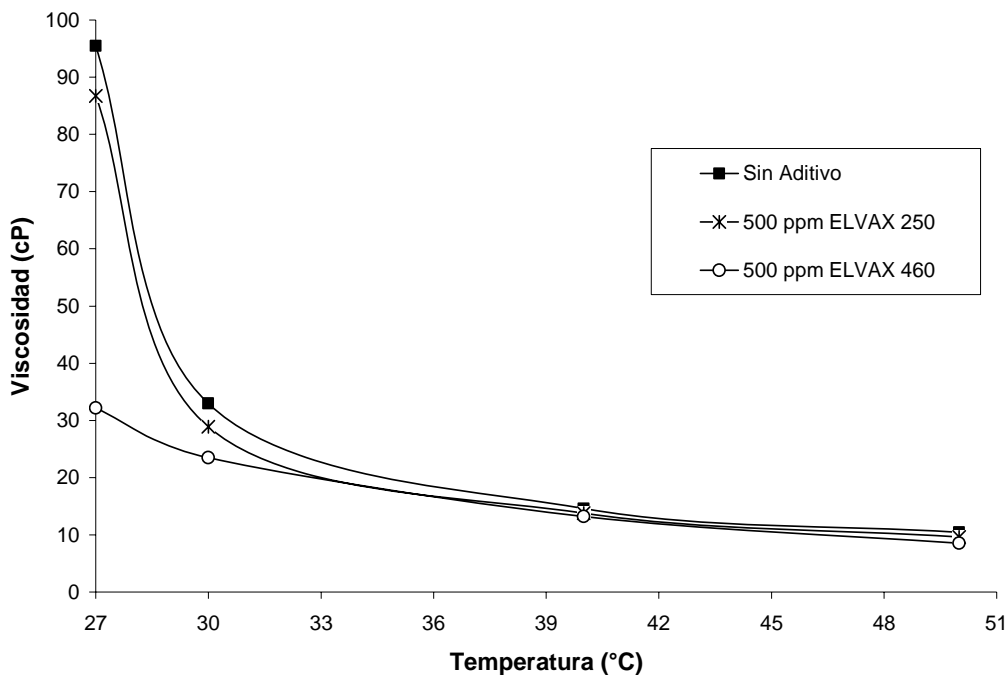


Figura 7. Curvas de viscosidad respecto a la temperatura para el crudo del Campo-Escuela Colorado sin aditivo y con los aditivos Elvax 250 y Elvax 460.

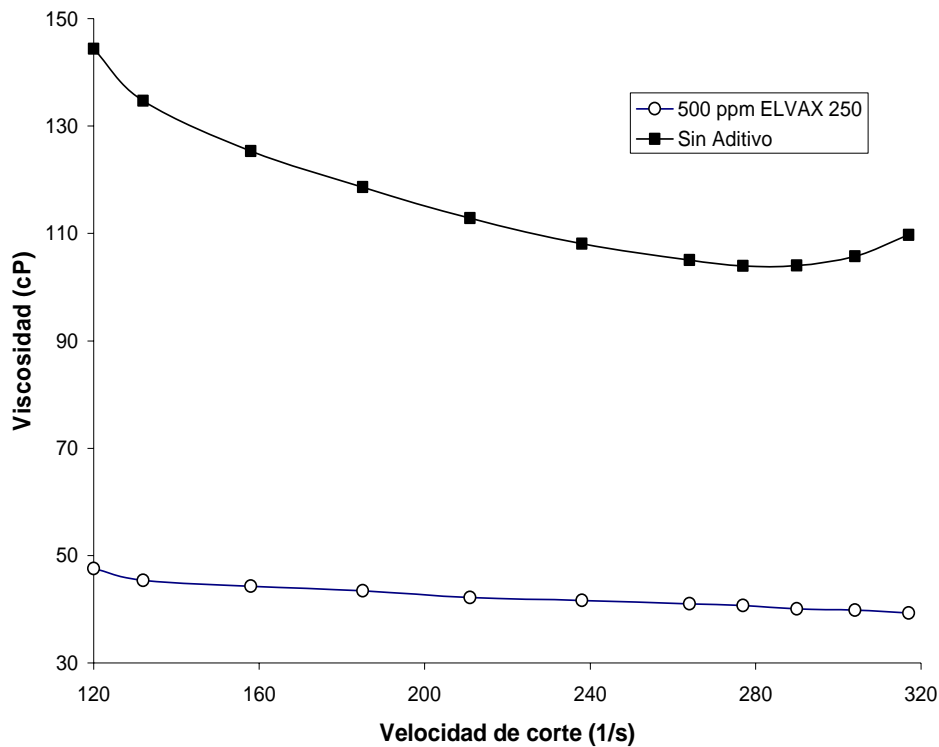


Figura 8. Curvas de viscosidad frente a la velocidad de corte para el crudo del Campo-Escuela Colorado con Elvax 250 y sin aditivo a 30 °C.

Además de estudiar la variación de la viscosidad con la temperatura, se analizó el cambio de esta propiedad con la velocidad de corte o de deformación del crudo, la cual corresponde a la velocidad con que se desplazan las capas de éste. Dicha variable, para el caso del viscosímetro rotacional es proporcional a la velocidad del elemento giratorio. En la figura 8 se observa el comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de corte para el crudo tratado con Elvax 250 de la figura 6. En la figura 9 se aprecia el cambio de la viscosidad respecto a la velocidad de corte para el crudo tratado con Elvax 460 de la figura 7. Los datos que aparecen reportados en ambas gráficas fueron tomados a 30 °C. Analizando las curvas se puede afirmar que el crudo del Campo-Escuela Colorado sin aditivo posee un comportamiento pseudoplástico, ya que su viscosidad disminuye con el aumento de la velocidad de corte. El tratamiento del crudo con aditivos no solo disminuye su viscosidad sino que también reduce su carácter pseudoplástico. Este efecto es más notorio en el crudo

tratado con Elvax 250, el cual tiene un comportamiento reológico cercano al de un fluido newtoniano, ya que su viscosidad es casi independiente de la velocidad de corte. El hecho de que los crudos mantengan su carácter pseudoplástico incluso a altas velocidades de corte es un indicativo de la consistencia adquirida por los cristales de parafina, siendo más drástica la energía equivalente para mantener el flujo del crudo (Rodríguez y Castañeda, 2001: 13).

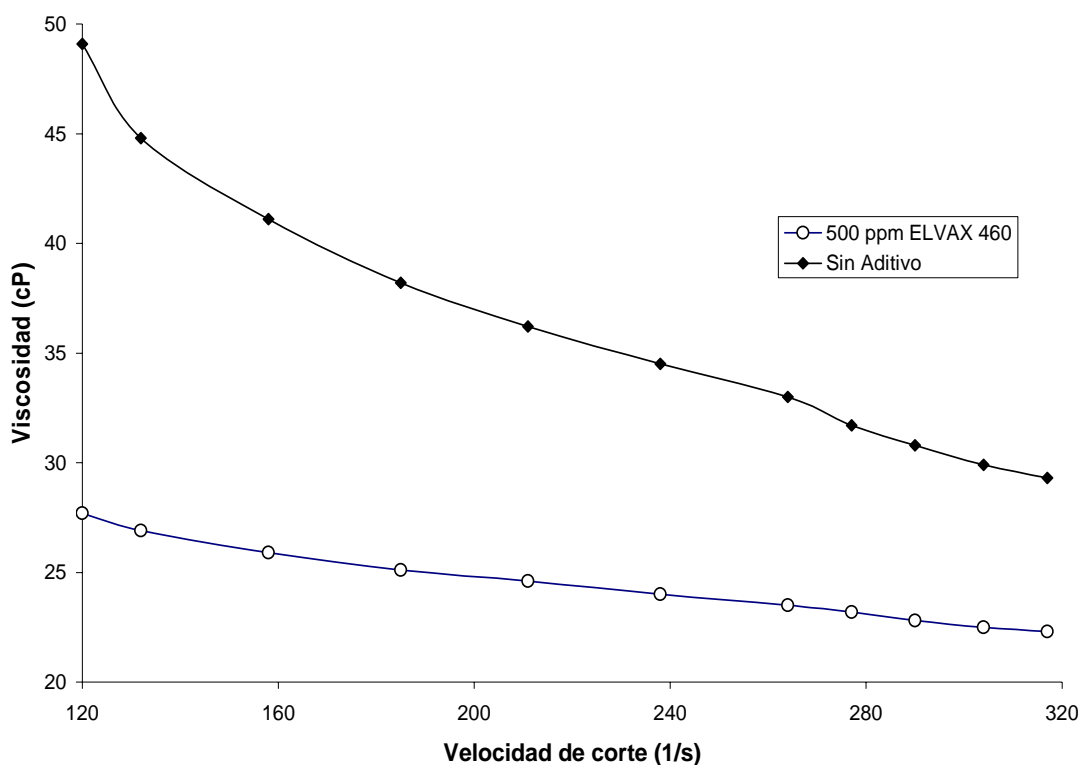


Figura 9. Curvas de viscosidad frente a la velocidad de corte para el crudo del Campo-Escuela Colorado con Elvax 460 y sin aditivo a 30 °C.

3.4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS SOBRE LAS PARAFINAS MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Para estudiar la influencia de los aditivos Elvax 250 y Elvax 460 en la cristalización de las parafinas se llevaron a cabo varias mediciones térmicas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En primer lugar se determinó el punto de fusión de las parafinas

contenidas en el crudo con y sin presencia de aditivo. Los datos que aparecen reportados en la figura 10 se obtuvieron calentando las muestras a una velocidad de 5 °C/min.

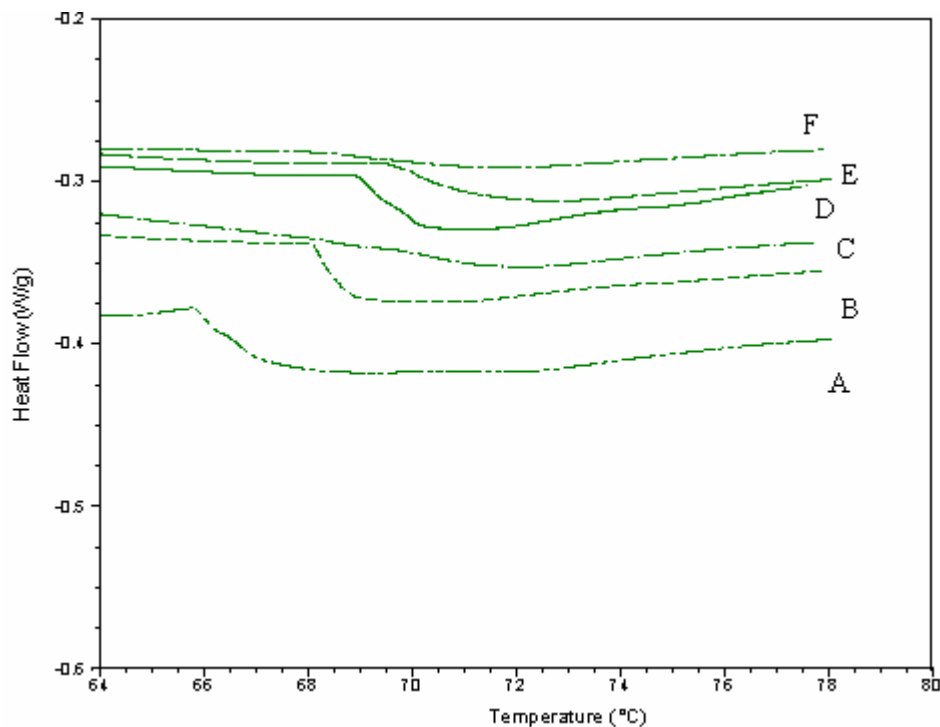


Figura 10. Termogramas ampliados de las muestras de crudo a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min: (A) Crudo con 6% de parafina sin aditivo. (B) Crudo con 6% de parafina y 250 ppm de Elvax 250. (C) Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 250. (D) Crudo con 6% de parafina y 250 ppm de Elvax 460. (E) Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 460. (F) Crudo sin parafina añadida y sin aditivo.

Utilizando el software disponible en el calorímetro se calcularon las temperaturas de los picos de cada termograma, los cuales corresponden a los puntos de fusión de las parafinas en el crudo con y sin aditivo. En la tabla 2 se aprecia el aumento en el punto de fusión de la parafina en el crudo al añadir distintas concentraciones de los copolímeros de etilenoacetato de vinilo expresado como ΔT , el cual se calcula así: $\Delta T = T_f - T_o$. Siendo T_f y T_o los puntos de fusión de la parafina en el crudo con y sin aditivo. El punto de fusión de las parafinas presentes en el crudo sin aditivo es 65.79 °C.

ADITIVO	CONCENTRACIÓN (ppm)	ΔT ($^{\circ}C$)
Elvax 250	250	2.32
	500	2.61
Elvax 460	250	3.11
	500	3.81

Tabla 2. Incremento del punto de fusión de las parafinas en el crudo con los copolímeros de etileno-acetato de vinilo a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}C/min$.

Los termogramas de la figura 10 y los datos de la tabla 2 permiten apreciar el efecto de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo sobre la fusión de las parafinas presentes en el crudo. Se observa que el incremento en el punto de fusión es directamente proporcional a la concentración del aditivo y depende además del copolímero ensayado. En efecto, al añadir Elvax 460 se obtiene un mayor punto de fusión comparado con el Elvax 250. Teniendo en cuenta que los puntos de fusión de los aditivos Elvax 250 y Elvax 460 son 70 y 88 $^{\circ}C$ respectivamente (datos suministrados por el fabricante en la siguiente página virtual: http://www2.dupont.com/Elvax/en_US/products/eva_resins.html); se puede plantear que el aumento en el punto de fusión de las parafinas es producido por la incorporación de los aditivos a los cristales de parafina. También es posible afirmar que debido al mayor punto de fusión que posee el copolímero Elvax 460 se aumenta en mayor grado el punto de fusión de las parafinas al agregar este aditivo en lugar del Elvax 250.

Después de realizar estas pruebas se procedió a determinar la temperatura de aparición de la cera (WAT) para crudos con y sin la presencia de aditivo, añadiendo un 6% de parafina a cada muestra. Las pruebas de determinación de la WAT fueron realizadas enfriando cada muestra a una velocidad de 5 $^{\circ}C/min$. Los datos de estas mediciones aparecen reportados en la figura 11 y en la tabla 3. En la figura 11 las líneas verticales que cortan cada termograma indican el valor que se tomó como temperatura de aparición de la cera. El valor ΔT que aparece en la tabla 3 corresponde a la disminución en la WAT obtenida con la adición de

los aditivos, calculada de la siguiente forma: $\Delta T = T_o - T_a$. Siendo T_o y T_a las temperaturas de aparición de la cera en el crudo sin y con aditivo respectivamente.

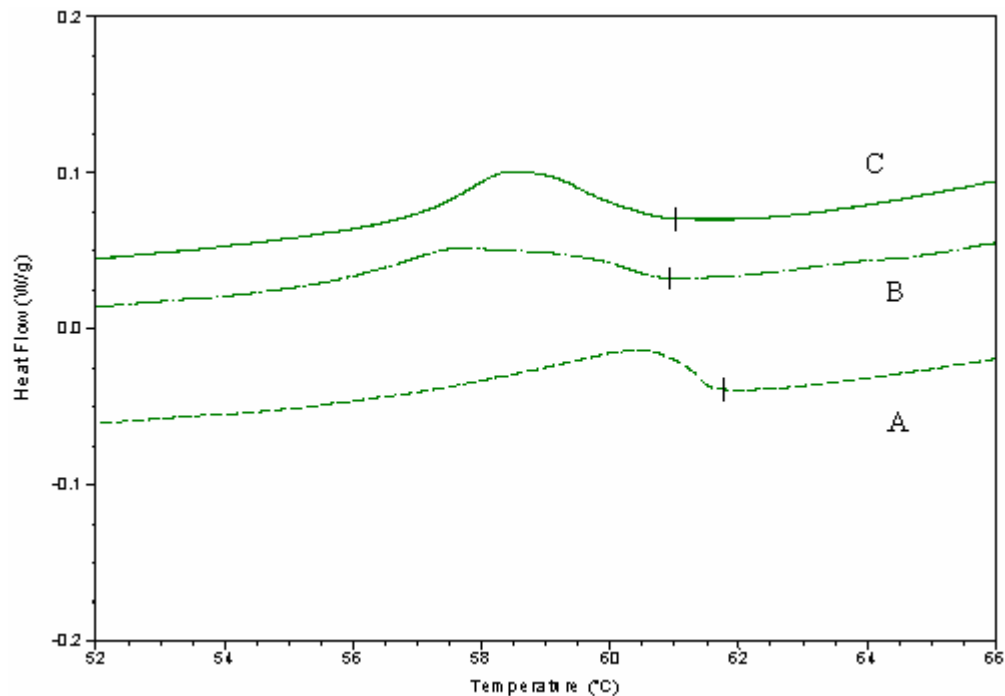


Figura 11. Termogramas ampliados de las muestras de crudo a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min: (A) Crudo con 6% de parafina sin aditivo. (B) Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 250. (C) Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 460.

Muestra	WAT (°C)	ΔT (°C)
Crudo con 6% de parafina sin aditivo	61.81	0
Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 250	60.92	0.89
Crudo con 6% de parafina y 500 ppm de Elvax 460	60.97	0.84

Tabla 3. Valores de la WAT y disminución de la WAT para muestras del crudo con y sin aditivo a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/min.

Los datos de la figura 11 y de la tabla 3 permiten apreciar la reducción que se logra en la WAT mediante la adición de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, lo cual demuestra

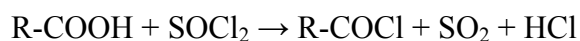
que estos compuestos actúan como inhibidores de la cristalización de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado. Por consiguiente, la reducción en la WAT confirma que estos aditivos modifican el modo de cristalización de las parafinas. Estos datos concuerdan con los resultados de otras investigaciones en las que se han probado otros compuestos como inhibidores de depósitos de parafina, como por ejemplo la Patente 6140276 de Estados Unidos, en la cual se sintetizaron aditivos con los que se obtuvo una reducción de la WAT en el rango de 0.5 a 5 °C (Duncum et al., 2001).

4. PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN

Después de estudiar el fenómeno de cristalización de parafinas y las características de los productos químicos utilizados en el tratamiento de este problema, sugerimos las siguientes alternativas que tienen por objeto la modificación de varios productos comerciales, para usarlos como inhibidores de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado.

4.1 ESTERIFICACIÓN DE POLIOLES (PVA O EVOH) CON ÁCIDOS GRASOS DE CADENA LARGA

Los polímeros utilizados como inhibidores de parafinas tienen un carácter anfífilico, es decir, poseen un segmento apolar que tiene afinidad con las parafinas y un segmento polar que modifica la red cristalina de las ceras. Los copolímeros de injerto, como es el caso del poli(estearato de vinilo) que sintetizamos en la presente investigación, tienen esta propiedad. En el poli(estearato de vinilo) la cadena principal de alcohol polivinílico (PVA) tiene un carácter polar, mientras que las cadenas injertadas de ácido esteárico, poseen un carácter apolar. Como se ha señalado anteriormente, este compuesto tuvo un deficiente desempeño como depresor de punto de fluidez debido a su bajo grado de esterificación; razón por la cual proponemos la esterificación del PVA o el EVOH para obtener un copolímero de injerto con un mayor grado de esterificación. Esta reacción se puede llevar a cabo bien sea tratando el poliol directamente con el ácido graso o con un cloruro de acilo. La experiencia adquirida en la realización del presente proyecto nos lleva a sugerir el empleo de cloruros de acilo como la vía más conveniente para esterificar los polioles. Estos compuestos pueden sintetizarse mediante la reacción de ácidos grasos con cloruro de tionilo (SOCl_2), tal como aparece indicado en la siguiente ecuación:

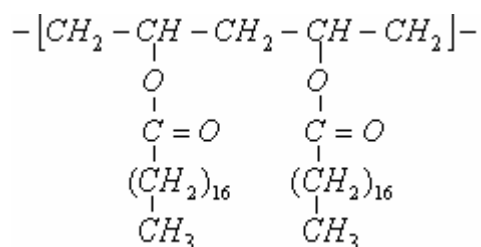


Esta reacción puede efectuarse en reflujo utilizando un 20 % de exceso de cloruro de tionilo, el cual se adiciona gota a gota durante dos horas. A continuación se calienta el

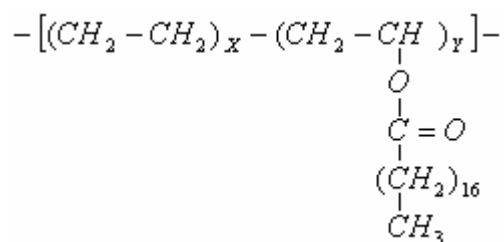
medio de reacción por dos horas a 75 °C y posteriormente se incrementa la temperatura a 90 °C otras dos horas. Transcurrido este tiempo, se purifica el producto mediante destilación al vacío.

Una vez obtenido el cloruro de acilo se procede a la esterificación del polirol. Esta reacción se efectúa disolviendo los reactivos en dimetil sulfóxido (DMSO), dimetil formamida (DMF) o piridina. Debido a la alta reactividad del cloruro de acilo no se requiere el uso de catalizador. Se emplea un exceso de cloruro de acilo y se mantiene la temperatura a 70 °C durante dos horas. El éster es separado añadiendo agua y purificado mediante cristalización (Zeng, Zhang y Li, 1991: 919-920).

Si el cloruro de estearilo se emplea para esterificar el PVA y el EVOH se obtienen los siguientes compuestos respectivamente: poli(estearato de vinilo) y poli(etileno-co-estearato de vinilo), cuyas fórmulas aparecen indicadas a continuación.



Poli(estearato de vinilo)



Poli(etileno-co-estearato de vinilo)

4.2 HIDROGENACIÓN DE CAUCHOS

Los cauchos generalmente presentan insaturaciones en su estructura que al ser hidrogenadas permiten la obtención de copolímeros de etileno, los cuales pueden ser probados como depresores de punto de fluidez. Existen varias formas de llevar a cabo la hidrogenación de estos compuestos. Una de ellas consiste en el empleo de hidrógeno

gaseoso sometido a una presión de 25 a 30 bares, la reacción se efectúa a una temperatura entre 80 y 100 °C utilizando paladio sobre sulfato de bario como catalizador.

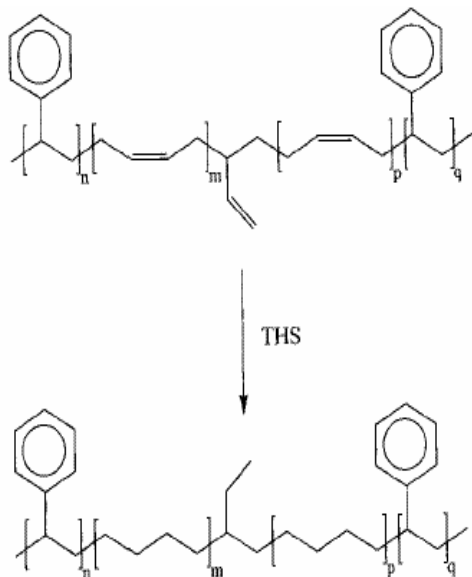


Figura 12. Hidrogenación del poli(estireno-co-buteno) mediante THS

En la figura 12 se puede apreciar otra forma de hidrogenar estos copolímeros. La idea de este método consiste en utilizar la cis-diimina producida in situ por la descomposición térmica del p-toluensulfonhidrácido (THS) en reflujo con tolueno. El poli(estireno-co-buteno) por ejemplo, se diluye en tolueno para obtener una solución cuya concentración sea entre 2-3 % en peso. La solución es tratada con THS y sometida a reflujo durante 8 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar la solución hasta alcanzar la temperatura ambiente y el ácido p-toluensulfínico producido durante la reacción es separado por filtración. El filtrado incoloro de tolueno se trata con etanol y el poli(etileno-co-estireno) precipitado es separado por filtración, se lava con agua caliente para remover las trazas de ácido p-toluensulfínico y se seca a 80 °C hasta peso constante.

4.3 MODIFICACIÓN DEL POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILO) (EVA)

Esta propuesta tiene como objetivo la obtención de copolímeros ramificados o de injerto mediante la modificación del EVA. Una forma de llevar a cabo este proceso tiene como primera etapa la hidrólisis del EVA con metóxido de sodio diluido en metanol. Los reactivos se diluyen en tolueno a una concentración del 5 % en peso y se someten a reflujo durante una hora; dando como resultado la conversión del EVA en EVOH. A este último copolímero se le injertan cadenas hidrocarbonadas largas mediante esterificación con un ácido graso o un cloruro de acilo, tal como se explicó en la primera propuesta.

El EVOH obtenido mediante la modificación del EVA, tal como se explicó anteriormente, puede ser utilizado para obtener el EVA-g-PS, es decir, poli(etileno-co-acetato de vinilo-g-estireno). El procedimiento tiene como primer paso la esterificación del EVOH con ácido mercaptoacético, diluyendo estos reactivos en tolueno y sometiendo el sistema a reflujo. Después de purificar el éster con metanol se procede a la síntesis del copolímero EVA-g-PS, la cual se efectúa en atmósfera inerte. El estireno, el éster de EVOH y el 2,2'-Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), se disuelven en tolueno. La temperatura del medio de reacción se mantiene a 60 °C. El poliestireno no ramificado es removido por extracción con acetona. El copolímero de injerto obtenido es purificado mediante varios lavados con metanol, luego se disuelve en tolueno y se hidroliza con una solución de hidróxido de sodio al 10 % en metanol a 110 °C durante una hora. En el Anexo 3 se puede apreciar un esquema de las etapas de este procedimiento (Barbosa, Soares y Gomes, 1993: 1412)

CONCLUSIONES

En el curso de la presente investigación se sintetizaron y ensayaron varios materiales como inhibidores de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado. Los resultados obtenidos mostraron que los únicos materiales que tuvieron un efecto apreciable en la reducción del punto de fluidez fueron los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, lográndose un mejor desempeño con un mayor contenido de etileno en el copolímero.

Aquellos compuestos que tuvieron un efecto notable en la reducción del punto de fluidez mostraron también un buen desempeño como mejoradores de flujo del crudo. Estos aditivos poliméricos son más efectivos como reductores de viscosidad al disminuir la temperatura, lo cual constituye un punto a favor del empleo de estos materiales. La aplicación de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo no solo reduce la viscosidad, también influye en el comportamiento fluidodinámico del crudo, ya que se cambia de un comportamiento pseudoplástico a un régimen cercano al newtoniano al estar presentes los aditivos.

Los datos de reducción de punto de fluidez y de viscosidad indican que el aditivo Elvax 460 es más efectivo que el copolímero Elvax 250 para el tratamiento de los problemas ocasionados por la cristalización de parafinas en el Campo-Escuela Colorado. Estos resultados muestran que la dosis óptima de Elvax 460 es 500 ppm; sin embargo, al considerar únicamente los factores de orden económico es claro que resulta más conveniente el empleo de 250 ppm. Es indudable que un estudio de factibilidad técnico-económica determinará cual es el aditivo y la dosis más apropiada para ser aplicada en el Campo-Escuela Colorado.

Los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido demuestran que los copolímeros de etileno-acetato de vinilo se comportan como inhibidores de parafinas, ya que impiden la aglomeración de estas, la cual es responsable de la formación de depósitos que causan problemas de taponamiento en las tuberías y otros equipos que manejan crudos parafínicos.

RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta el buen desempeño de los copolímeros Elvax 250 y Elvax 460, se recomienda el ensayo de copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tengan un menor contenido de acetato de vinilo tales como Elvax 560, Elvax 670, Elvax 750 y Elvax 880, los cuales poseen 15, 12, 9 y 7.5 % de acetato de vinilo respectivamente. Sería conveniente comparar la efectividad de estos materiales como inhibidores de parafinas con la de los copolímeros ensayados en la presente investigación. Otros copolímeros de etileno que podrían ensayarse como inhibidores de parafinas en el crudo del Campo-Escuela Colorado son el poli(etileno-co-acrilato de metilo), el poli(etileno-co-acrilato de etilo) y el poli(etileno-co-acrilato de butilo). Estos materiales producidos por Dupont, se denominan comercialmente Elvaloy, su contenido de etileno varía entre el 75 y 93 %.

Conviene probar copolímeros de bloque como inhibidores de parafinas, entre ellos los materiales conocidos comercialmente como Kraton G. Estos productos poseen un bloque de estireno-etileno unido a otro bloque de butileno-estireno (SEBS) o propileno-estireno (SEPS). Entre la gama de estos materiales ofrecidos por la empresa Kraton se recomienda el ensayo de aquellos que tengan menor contenido de estireno, ya que poseen más afinidad con las parafinas.

Es primordial realizar la caracterización del crudo del Campo-Escuela Colorado, con el fin de determinar la fracción liviana y conocer otros aspectos fundamentales como el contenido de parafinas y asfaltenos. Respecto a las parafinas, es muy importante precisar la longitud de sus cadenas hidrocarbonadas y su grado de ramificación. No cabe duda de que la caracterización del crudo facilitará la selección de la estrategia más adecuada para resolver los problemas ocasionados por el fenómeno de cristalización de parafinas.

BIBLIOGRAFÍA

ARENAS, L., ZARATE, E. *Compatibilizantes grasa de polietileno-estireno producido por emulsión para aplicaciones en mezclas y refuerzo en caucho SBR*. Tesis de Grado. Bucaramanga: UIS, Escuela de Ingeniería Química, 1996.

ASHBAUGH, H.; RADULESCU, A.; PRUD'HOMME, R. *Interaction of Paraffin Wax Gels with ethylene/vinyl acetate Copolymers*. En: *Energy & Fuels*. Vol. 19. Londres: Elsevier, 2005.

BARAJAS, M. *Compatibilización de Nylon 6 y polietileno mediante la adición de un copolímero de grasa de polietileno y ácido acrílico*. Tesis de Grado. Bucaramanga: UIS, Escuela de Ingeniería Química, 2001.

BARBOSA, Ronilson V.; SOARES, Bluma G.; GOMES, Ailton S. *Graft Copolymers from Modified Ethylene-Vinyl Acetate (EVA) Copolymer. I. Synthesis of Poly(ethylene-co-vinyl acetate-g-styrene) Using EVA modified by Mercaptoacetic Acid as Chain Transfer Agent*. En: *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 47, pp. 1411-1418. Nueva York: John Wiley & Sons, 1993.

BECKER, J.R. *Oilfield Paraffin Treatments: Hot oil and Hot Water Compared to Cristal Modifiers*. En: Society of Petroleum Engineers, Documento No. 63123-MS, 2000. (On line). Disponible en Internet vía archivo: <http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=00063123&speCommonAppContext=E>
LIBRARY

BIVER, C.; De CREVOISIER, G. *Microphase Separation and Wetting Properties of Palmitate-graf -Poly(vinyl alcohol) Films*. En: *Macromolecules*, Vol. 35. Londres: Elsevier, 2002.

CHETRI, P.; DASS, N.N. *Development of a new method for synthesis of poly(vinyl oleate) from poly(vinyl alcohol)*. En: Polymer. Vol. 37, No. 23, pp. 5289-5293. Londres: Elsevier, 1996.

DENIS, J.; DURAND, J.P. *Modification of Wax Crystallization in Petroleum Products*. En: Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 46. No. 5. Paris : Institut Français du Pétrole, 1991.

DONG, Lijian; XIE, Huizhuan; ZHANG, Fusheng. *Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition*. En: Society of Petroleum Engineers, Documento No. 65380-MS, 2001. (On line). Disponible en Internet vía archivo: <http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=00065380&speCommonAppContext=E>
LIBRARY

DUNCUM, Simon Neil; JAMES, Keith; OSBORNE, Christopher George. *Wax deposit inhibitors*. En: United States Patent 6140276, 2000. (On line). Disponible en Internet vía archivo: <http://www.freepatentsonline.com/6140276.html>

EL-GAMAL, I.M.; KHIDR, T.T.; GHUIBA, F.M. *Nitrogen-based copolymers as wax dispersants for paraffinic gas oils*. En: Fuel, Vol. 77. No. 5, pp. 375-385. Londres: Elsevier, 1998.

EL-GAMAL, I.M.; ATTA, A.M.; AL-SABBAGH, A.M. *Polymeric structures as cold flow improvers for waxy residual fuel oil*. En: Fuel, Vol. 76. No. 14-15, pp. 1471-1478. Londres: Elsevier, 1997.

ESPINOSA, Albio. *Obtención de compuestos poliméricos a partir de metacrilato de metilo para modificar viscosidad y reducir punto de fluidez de crudos parafínicos*. Tesis de Grado. Bucaramanga: UIS, Escuela de Química, 1990.

GENTILI, D.O.; KHALIL, C.N.; LUCAS, E.F. *Evaluation of polymeric phosphoric ester-based additives as wax deposition inhibitors*. En: Society of Petroleum Engineers, Documento No. 94821-MS, 2005. (On line). Disponible en Internet vía archivo: <http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=SPE94821MS&speCommonAppContext=ELIBRARY>

GIMENEZ, V.; MANTECÓN, A.; CÁDIZ, V. *Modification of Poly(vinyl alcohol) with Acid Chlorides and Crosslinking with Difunctional Hardeners*. En: Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 34, 1996.

GUO, Xuhong; PETHICA, Brian; HUANG, John; PRUD'HOMME, Robert. *Crystallization of Long-Chain n-Paraffins from Solutions and Melts As Observed by Differential Scanning Calorimetry*. En: Macromolecules, Vol. 37. Londres: Elsevier, 2004.

JIANG, Z.; HUTCHINSON, J.M.; IMRIE, C.T. *Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry*. En: Fuel, Vol. 80, pp. 367-371. Londres: Elsevier, 2001.

MACHADO, André; LUCAS, Elizabete; GONZÁLEZ, Gaspar. *Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions*. En: Journal of Petroleum Science & Engineering, Vol. 32, 2001.

MAGNE, F.; MOD, R.; SKAU, E. *Some N-Disubstituted Amides of Long-Chain Fatty Acids as Vinyl Plasticizers*. En: Industrial Engineering Chemistry Product Research Development, Vol. 9. Nueva York: American Chemical Society, 1970

MAGNE, Frank ; MOD, Robert; SKAU, Evald. *Some N-Disubstituted Amides of Long-Chain Fatty Acids as Vinyl Plasticizers*. En: Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 50. No. 4, pp. 617-618. Nueva York: American Chemical Society, 1958.

MARIE, E.; CHEVALIER, Y.; EYDOUX, F.; GERMANAUD, L.; FLORES, P. *Control of n-alkanes crystallization by ethylene –vinyl acetate copolymers*. En: Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 290, No. 2, pp. 406-418. Londres: Elsevier, 2005.

PETINELLI, J.C. *Action des copolymères éthylène-acétate de vinyle sur la cinétique de nucléation et de croissance des n-paraffines en milieu hydrocarbure*. En: Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. XXXIV, N° 5. París: Institut Français du Pétrole, 1979.

RIVERO, C. *Preparación y caracterización de materiales a partir de la grasa de polietileno y metil metacrilato*. Tesis de Grado. Bucaramanga: UIS, Escuela de Ingeniería Química, 1992.

RODRÍGUEZ, L.; CASTAÑEDA, M. *Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos – Fase 1*. En: Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol. 2, No. 2. Bucaramanga: Instituto Colombiano del Petróleo, 2001. (On line). Disponible en Internet vía archivo: <http://www.ecopetrol.com.co/documentos/Rodriguez.pdf>.

SEYMOUR, Raimond; CARRAHER, Charles. *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona: Reverté, 1995.

SILVERSTEIN, Robert Milton. *Spectrometric identification of organic compounds*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

SON, A.J.; GRAUGNARD, R.B.; CHAI, B.J. *The effect of Structure of Maleic Anhydride Copolymers as Flow Improvers of Paraffinic Crude Oil*. En: Society of Petroleum Engineers, No. 25186-MS, 1993. (On line). Disponible en Internet vía archivo:<http://www.spe.org/elibrary/servlet/spepreview?id=00025186&speCommonApContext=ELIBRARY>

SON, Y.; REN, T.; XISHENG, F.; XIAOHONG, X. *Study on the relationship between the structure and activities of alkyl methacrylate-maleic anhydride polymers as cold flow improvers in diesel fuels*. En: Fuel Processing Technology, Vol. 86, No. 6, pp. 641-650, 2005.

ZENG, Huiyang; ZHANG, Weibang; LI, Zhuomei. *Synthesis of Polymers with Long Side Chain of N-Alkyl Esters and Their Effects on Pour-Point Depression of Oil*. En: Journal of Applied Polymer Science. Vol. 43, pp. 919-924. Nueva York: John Wiley & Sons, 1991.

ANEXOS

ANEXO 1

LISTA DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS ADITIVOS

- Ácido esteárico, grado comercial distribuido por laboratorios León S.A.
- Cloruro de tionilo, grado analítico marca Merck.
- Alcohol polivinílico referencia PVA-217SB grado comercial, producido por Kuraray, distribuido por Química Comercial Andina S.A. con un grado de hidrólisis de 88% mol (dato suministrado por fabricante).
- Dimetilformamida (DMF) 99% de pureza, grado analítico, producido por Merck.
- Grasa de polietileno, suministrada por el ICP procedente de la refinería de ECOPETROL-Planta de Polietileno de Barrancabermeja
- Ácido Acrílico comercializado por Andercol, producido por la Union Carbide Corporation.
- Peróxido de benzoilo fabricado por Aldrich, utilizado como iniciador en reacciones de polimerización y copolimerización. Es un sólido blanco que se descompone por acción térmica entre 60-80°C generando radicales libres.
- Hexano grado comercial suministrado por el Laboratorio de Procesos de Ingeniería Química
- Dibutilamina para síntesis producida por Aldrich.
- Ácido oleico grado comercial distribuido por Laboratorios León S.A.
- Tolueno 98% de pureza, marca Merck.

ANEXO 2

EQUIPO UTILIZADO PARA LA MEDICIÓN DEL PUNTO DE FLUIDEZ

Se utilizó para la medición del punto de fluidez el equipo que aparece reportado en la norma ASTM D-97, el cual fue facilitado por el Laboratorio de Rocas y Fluidos perteneciente a la Escuela de Ingeniería de Petróleos. En la siguiente figura se puede apreciar un esquema de este equipo.

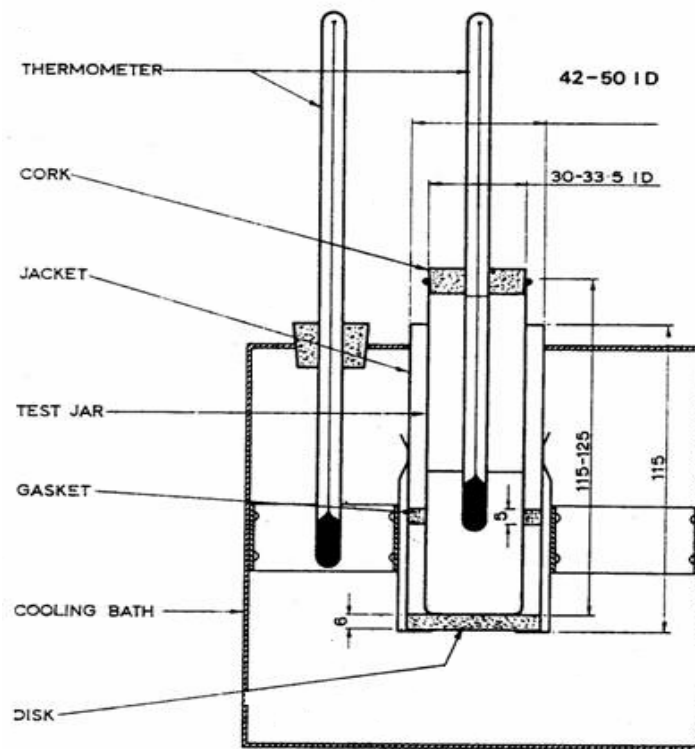


Figura 13. Equipo empleado para la medición del punto de fluidez.

Como baño de enfriamiento se utilizó hielo triturado mezclado con sal. El volumen de muestra utilizado en cada prueba fue de 40 mL. El termómetro introducido en la jarra posee un rango de temperatura entre -50 a 50 °C.

ANEXO 3

**ESQUEMA DE LAS ETAPAS PARA LA OBTENCIÓN DEL
EVA-g-PS A PARTIR DEL EVOH O EVAL**

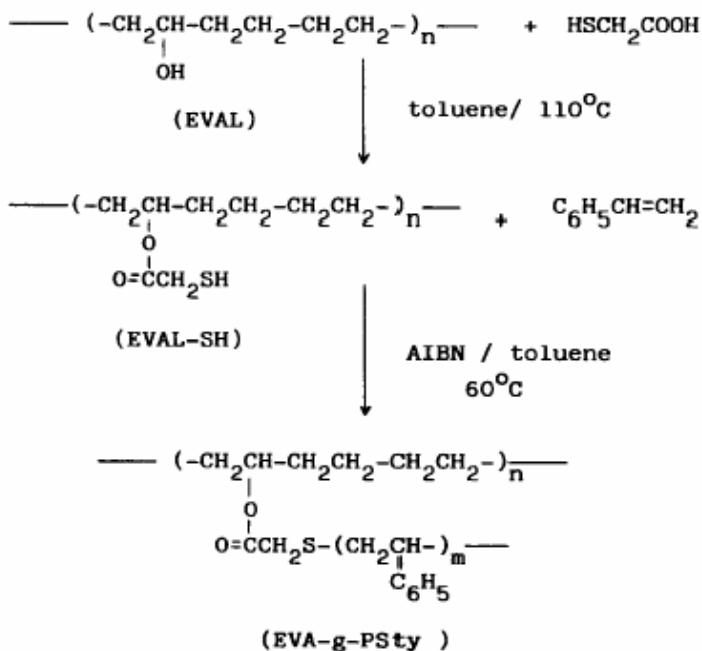


Figura 14. Pasos empleados durante la preparación del EVA-g-PS a partir del EVOH