

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS EN  
EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS  
DEL CRUDO COLORADO 33**

**MARIA DANIELA CONTRERAS MATEUS  
DIANA CATHERINE CARREÑO MOYANO**

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

**2015**

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS EN  
EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS  
DEL CRUDO COLORADO 33**

**MARIA DANIELA CONTRERAS MATEUS  
DIANA CATHERINE CARREÑO MOYANO**

Trabajo de Grado para optar al título de  
**INGENIERO QUÍMICO**

**Director**

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

**Codirector**

**Emiliano Ariza León, M.Sc.**

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

**2015**

*A Dios, porque su presencia y amor ha llenado mi vida de infinitas bendiciones.*

*A mi mamá por su confianza, tolerancia, sabiduría, inagotable amor  
y por ser la mejor madre del mundo.*

*A mi hermana y mi papá por su apoyo y motivación incansables en  
cada uno de mis pasos.*

*A toda mi familia por su amor, confianza, apoyo, unión e  
incondicionalidad.*

*A mis amigos y colegas Oscar Tarazona y Lina Peña por su apoyo en  
cada paso de mi formación como ser humano y profesional.*

*A mis amigas Nayla Peña y Sheíla Solano por los gratificantes  
momentos compartidos.*

*A mis profesores y compañeros por cada una de sus enseñanzas.*

*Daniela C.*

*A Dios, por acompañarme en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente*

*A mis Padres, Isabel Moyano y Carlos Carreño, por su gran amor, paciencia y sabiduría, les puedo decir con toda seguridad que son un gran orgullo para mí y que estaré totalmente agradecida por las enseñanzas dejadas. Este proyecto es por y para ustedes, así como cada uno de mis logros a futuro.*

*A todos mis familiares y amigos que me han acompañado durante esta etapa profesional, caminando a mi lado durante este proceso, con los que superé retos y compartí alegrías y tristezas. El aprender lecciones de vida junto a ustedes ha creado lazos que perdurarán en el tiempo.*

*Gracias*

*Diana Carreño*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander, en especial, a la Escuela de Ingeniería Química y al campo Escuela Colorado, por su apoyo en el desarrollo de la investigación en el área de precipitación de orgánicos y aseguramiento de flujo de hidrocarburos.

A los profesores Arlex Chaves Guerrero y Emiliano Ariza León por su dirección, apoyo, dedicación, conocimiento y sobre todo, por ser nuestra brújula en cada paso del desarrollo de esta investigación.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>15</b>
<b>1. GENERALIDADES SOBRE CRUDOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2. PARAFINAS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. FENÓMENO DE PRECIPITACION DE PARAFINAS</b> .....	<b>18</b>
<b>3. REOLOGÍA DE CRUDOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2. VISCOELASTICIDAD</b> .....	<b>20</b>
3.2.1. Caracterización de fluidos viscoelásticos .....	20
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MALTENOS (CRUDO SIN ASFALTENOS) CON ASFALTENOS COLORADO 33</b> .....	<b>24</b>
<b>4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLOGICOS- PRETRATAMIENTO</b> .....	<b>25</b>
<b>4.3. PRUEBAS REOLÓGICAS</b> .....	<b>26</b>
4.3.1. Ensayos rotacionales.....	26
4.3.2. Ensayos oscilatorios .....	27
<b>5. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>28</b>
<b>5.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA CRISTALIZACIÓN</b> .....	<b>28</b>
<b>5.2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA HISTORIA DE CIZALLA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO</b> .....	<b>29</b>
5.2.1. Efecto combinado de la temperatura, la historia de cizalla y la concentración de asfaltenos en la viscosidad.....	31

5.3. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE GEL Y EL ESFUERZO DE FLUENCIA .....	32
5.4. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA HISTORIA TÉRMICA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO .....	36
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	39
7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
8. BIBLIOGRAFÍA .....	46
ANEXOS .....	52

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Disoluciones de Asfaltenos en Maltenos.....	24
<b>Tabla 2.</b> Factores y niveles del diseño experimental .....	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico. ....	20
<b>Figura 2.</b> Metodología de experimentación. ....	23
<b>Figura 3.</b> Montaje para la preparación de disoluciones de maltenos dopados con asfaltenos. ....	25
<b>Figura 4.</b> Viscosidad en función de la temperatura en la muestra de maltenos 0.11% en peso de asfaltenos. ....	28
<b>Figura 5.</b> Efecto de la concentración de asfaltenos en la temperatura de cristalización en el crudo Col-33. ....	29
<b>Figura 6.</b> Efecto de la concentración de asfaltenos y la historia de cizalla en la viscosidad a una temperatura constante a) $T = 50^{\circ}\text{C}$ ( $T > \text{WAT}$ ) b) $T = 18^{\circ}\text{C}$ ( $T < \text{WAT}$ ) c) $T = 10^{\circ}\text{C}$ ( $T < T_{\text{gel}}$ ).....	30
<b>Figura 7.</b> Efectos principales en la Viscosidad.....	32
<b>Figura 8.</b> Ensayo oscilatorio en el Crudo Colorado 33. ....	33
<b>Figura 9.</b> Efecto de la concentración de asfaltenos en la temperatura de gel. ....	34
<b>Figura 10.</b> Efecto de la concentración de asfaltenos en el esfuerzo de fluencia. ...	35
<b>Figura 11.</b> Módulo de almacenamiento en función de la rampa oscilatoria de esfuerzo. ....	36
<b>Figura 12.</b> Efecto combinado de la historia térmica y la concentración de asfaltenos en la temperatura de gel. ....	37
<b>Figura 13.</b> Efectos principales en la temperatura de gel. ....	38

## LISTA DE ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Análisis SARA.....	52
<b>Anexo B.</b> Fenómeno de precipitación de parafinas. ....	53
<b>Anexo C.</b> Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico. ....	57
<b>Anexo D.</b> Tiempo de disolución de asfaltenos en maltenos.....	58
<b>Anexo E.</b> Pruebas reológicas preliminares. ....	59
<b>Anexo F.</b> Curvas de ensayos rotacionales.....	64
<b>Anexo G.</b> Curvas de ensayos oscilatorios.....	65
<b>Anexo H.</b> Análisis de varianza en la viscosidad.....	67
<b>Anexo I.</b> Análisis de varianza en la temperatura de gel. ....	70

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO Y LA PRECIPITACIÓN DE PARAFINAS DEL CRUDO COLORADO 33\*.

**AUTORES:** MARIA DANIELA CONTRERAS MATEUS, DIANA CATHERINE CARREÑO MOYANO\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Parafinas; asfaltenos; interacciones parafinas-asfaltenos; reología; temperatura de gel; esfuerzo de fluencia; temperatura de cristalización; precipitación de parafinas.

### DESCRIPCIÓN:

La precipitación y deposición de componentes orgánicos (parafinas, asfaltenos y resinas) afecta la producción, transporte y almacenamiento de hidrocarburos, causando obstrucciones y pérdidas económicas. En conjunto, las parafinas y los asfaltenos son las fracciones orgánicas más problemáticas y han sido objeto de estudio y análisis en las últimas décadas. Este trabajo de investigación tiene como propósito evaluar el efecto de la presencia y concentración de los asfaltenos en el comportamiento reológico y la cristalización de parafinas, a través de mediciones reológicas en el crudo Col-33 del Campo Colorado. Se prepararon muestras de maltenos (crudo sin asfaltenos) dopadas con asfaltenos del crudo, a diferentes concentraciones entre los maltenos y el crudo (0,15 % en peso). Se determinó la temperatura de cristalización, la temperatura de gel, el esfuerzo de fluencia y se evaluó el efecto de la historia térmica y la historia de cizalla en las propiedades reológicas. Sobre la influencia de los asfaltenos, se encontró que retrasan el proceso de cristalización de parafinas, disminuyendo la viscosidad, la elasticidad y resistencia del gel parafínico, resultado de interacciones físicas débiles con las parafinas, con efectos significativos a una concentración crítica de 0,11 % en peso. En términos generales, los asfaltenos del crudo Col-33 actuaron como depresores naturales de la temperatura de gel, el esfuerzo de fluencia y la viscosidad y su presencia garantiza mejoras en los procesos de transporte y restablecimiento de flujo.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Arlex Chaves Guerrero. Codirector M.Sc. Emiliano Ariza León.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF THE EFFECT OF ASPHALTENE CONCENTRATION OVER THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR AND PRECIPITATION OF WAXES FROM COLORADO 33 CRUDE OIL.

**AUTHORS:** MARIA DANIELA CONTRERAS MATEUS, DIANA CATHERINE CARREÑO MOYANO\*\*.

**KEYWORDS:** Waxes; asphaltenes; interactions asphaltenes-waxes; rheology; gelation temperature; yield stress; wax appearance temperature; wax precipitation.

### DESCRIPTION:

The precipitation and deposition of organic compounds (waxes, asphaltenes and resins) affect the production, transport and storage of hydrocarbons, causing obstructions and economic losses. Together, waxes and asphaltenes are the most problematic organic fractions and have been studied and analyzed over the last decades. This investigation aims to evaluate the effect of the presence and concentration of asphaltenes in the rheological behavior and waxy crystallization process, through rheological measurements in Col 33 crude oil from Campo Colorado. Maltenes (Crude oil without asphaltenes) samples were prepared doped with asphaltenes from the crude oil; at different concentrations between the maltenes and the crude oil (0.15 weight %). The crystallization temperature, the gelation temperature, the yield stress were determined and the effect of thermal and shear history on the rheological properties assessed. About the influence of asphaltenes, we found that they delay the process of precipitation of waxes, decreasing the viscosity, paraffinic gel elasticity and strength because of weak asphaltene and waxy physical interaction, with significant effects at a critical concentration of 0.11 weight %. Overall, asphaltenes from Col 33 crude oil acted as natural depressants in the gelation temperature, yield stress and viscosity and their presences ensures improvement in transport processes and reflow.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Physic-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director PhD. Arlex Chaves Guerrero. Co-director M.Sc. Emiliano Ariza León.

## INTRODUCCIÓN

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de peso molecular y estructura variada. Está constituido principalmente por parafinas, aromáticos, naftenos, asfaltenos y resinas [1].

Las parafinas, pertenecientes a los saturados, presentan estructuras ramificadas (iso), cíclicas y en su mayoría, lineales de elevado peso molecular con cadenas de longitud de más de 17 átomos de carbono y potencialmente, hasta más de 100; estos compuestos pueden formar fases de cera sólidas a baja temperatura en tuberías e instalaciones, disminuyendo drásticamente las tasas de producción y causando daños permanentes en las líneas de flujo. Por otro lado, los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas dispersas en una fase continua, se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar, que actúan como agentes peptizantes, estos siguen una trayectoria aleatoria dentro del crudo conocida como movimiento Browniano [2]. En conjunto, estas fracciones orgánicas son las más problemáticas y han sido objeto de estudio y análisis en las últimas décadas. Varios investigadores han mencionado la posibilidad de que los asfaltenos podrían tener un efecto considerable sobre la precipitación de ceras parafínicas, y en su defecto, en los procesos de gelificación de crudos, sin embargo, los resultados reportados no muestran completa claridad y en muchos casos entran en contradicción. Algunos autores han atribuido estas diferencias a la naturaleza química y/o el estado de agregación de los asfaltenos utilizados en las muestras de estudio, mientras que otros creen que existe un umbral de concentración de asfaltenos en parafinas, que refleja el efecto sobre las propiedades. Por ejemplo, García [3] evaluó el efecto de la presencia de asfaltenos en tres mezclas sintéticas de componentes fraccionados de un crudo insensible a depresores de punto nube, dos de ellas dopadas con asfaltenos, la temperatura de cristalización para estas mezclas resultó ser mayor que la mezcla no dopada, observando que la presencia de asfaltenos floculados genera sitios de nucleación en la cristalización de

parafinas. Venkatesan *et al.* [4] estudiaron el efecto de la concentración y naturaleza de los asfaltenos en la gelificación de crudos; para ello emplearon un aceite sintético compuesto por parafinas comerciales, aceite mineral y tolueno, cambiando el porcentaje en peso de asfaltenos en las muestras (<0,2%) y la polaridad de las fracciones utilizadas; encontraron que los asfaltenos actúan como depresores de la temperatura de gel y del esfuerzo de fluencia; además concluyeron que fracciones menos polares de estos compuestos reducen en mayor proporción la temperatura de gel. Kriz y Andersen [5] usaron tres asfaltenos de diferente naturaleza disueltos en tolueno y doparon un crudo parafínico a varias concentraciones. Las mezclas fueron evaluadas por viscosimetría y ensayos de esfuerzo de fluencia y las compararon con el petróleo crudo original. Observaron una interacción compleja parafinas/asfaltenos en función de la concentración de asfaltenos y el grado de dispersión de los mismos en condiciones dinámicas y estáticas que afectaba significativamente la temperatura de cristalización y el esfuerzo de fluencia de las muestras; concluyeron que existe una concentración crítica que impide la formación de una estructura parafínica organizada, generando una disminución en ambas propiedades. Oh y Deo [6] evaluaron la resistencia de geles a temperaturas inferiores al punto de fluidez, mediante la medición de esfuerzos de fluencia a muestras de crudo sintético, que consistían en una mezcla de parafinas comerciales, aceite mineral, kerosene desodorizado, tolueno y asfaltenos. Para las muestras sin asfaltenos, se observó que el esfuerzo de fluencia aumentó linealmente con la disminución de la temperatura, con un efecto más significativo en las muestras con mayor concentración de parafinas de elevado peso molecular; con la adición de asfaltenos, se observó la misma tendencia con valores de tensión de fluencia menores. Alcazar *et al.* [1] evaluaron el efecto de la naturaleza de los asfaltenos en el comportamiento reológico de crudos, por medio de calorimetría diferencial de barrido y reología, en su trabajo doparon dos ceras parafínicas de cadena larga y corta, disueltas en n-decano con la misma concentración de asfaltenos de distinto peso molecular (AsphIri y AsphPC) previamente disueltos en o-xileno, encontraron que la temperatura de

cristalización y de fusión de los sistemas utilizados son ligeramente afectados por la presencia de asfaltenos, a diferencia de la temperatura de gel y el esfuerzo de fluencia, que están influenciadas significativamente por la concentración y naturaleza química de los mismos.

Es importante mencionar que hasta el momento, la mayoría de investigaciones han sido llevadas a cabo a partir de crudos sintéticos, que no representan el efecto real de dichos componentes en el comportamiento reológico de crudos y la precipitación de parafinas.

Con esta investigación se buscó evaluar el efecto de la presencia y concentración de los asfaltenos sobre la precipitación de parafinas, a través de cambios en el comportamiento reológico entre los maltenos (crudo desasfaltado) y el crudo (0,15 % en peso de asfaltenos). En los resultados, se encontró que los asfaltenos presentes en el crudo Col-33 afectan el proceso de cristalización de parafinas, lo cual se evidenció en la variación de las propiedades de la temperatura de cristalización, viscosidad, temperatura de gel y esfuerzo de fluencia.

## **1. GENERALIDADES SOBRE CRUDOS**

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de refinación del petróleo, consiste en una mezcla compleja de diversos tipos de compuestos orgánicos, cuyas moléculas se componen de carbono e hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos, constituyendo hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos órgano metálicos, sedimentos inorgánicos y agua [7].

Durante el proceso de refinación se considera muy importante la caracterización química de los crudos, para el monitoreo, selección de condiciones operacionales y control de calidad de las etapas involucradas. En la caracterización de fracciones pesadas, es usado normalmente el análisis SARA. La fortaleza de este método

radica en que analiza la muestra entera, permitiendo la comparación entre hidrocarburos de la misma naturaleza en base a un estándar consistente [8].

El análisis SARA permite clasificar el petróleo en cuatro fracciones: Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, basándose en la diferencia de solubilidad, polaridad y peso molecular [8]. Estas fracciones tienen características especiales y se pueden separar para su estudio y caracterización [9]. Para una descripción detallada, consulte el Anexo A.

## **2. PARAFINAS**

Las parafinas normales son cadenas de hidrocarburos saturados, entre  $C_{17}$  y  $C_{100}$ , caracterizados por tener cadenas lineales (n-alcanos), ramificadas (iso-alcanos) o cíclicas [10]. Los depósitos de parafinas están acompañados de resinas, material asfáltico, arena, escamas y en ocasiones agua. Son de naturaleza cristalina y precipitan del crudo por debajo de su punto de cristalización. Son moléculas apolares, cuya interacción se debe a fuerzas de Vander Waals. [11]. Por ser hidrocarburos saturados, son sustancias químicamente inertes ante la mayoría de los reactivos químicos, resisten al ataque de ácidos y bases.

### **2.1. FENÓMENO DE PRECIPITACION DE PARAFINAS**

En el proceso de producción, transporte y almacenamiento, los hidrocarburos experimentan fenómenos fisicoquímicos (cambios composicionales) y termodinámicos (presión y temperatura) complejos, debido a variaciones en las condiciones de operación. Estas alteraciones generan cambios de fase, con la correspondiente segregación y deposición de partículas orgánicas de elevado peso molecular (parafinas, asfaltenos y resinas) sobre la superficie de las tuberías, causando obstrucción del flujo, disminución de la producción [11] e incremento en la potencia consumida por los sistemas de bombeo; incluso en condiciones extremas, abandono de pozos que implican detrimentos millonarios anuales. A temperaturas de yacimiento (70-150°C), la solubilidad de estas moléculas es lo

suficientemente alta para mantenerse totalmente disueltas en la mezcla, y el crudo se comporta como un fluido newtoniano con baja viscosidad. Una vez abandona el yacimiento, la temperatura empieza a caer debido al enfriamiento del ambiente [12]. La solubilidad de las parafinas de elevado peso molecular disminuye drásticamente, agregándose y depositándose como cristales estables, en condiciones de flujo [12].

Los diversos factores que controlan la precipitación son: temperatura, tasa de flujo, presión y naturaleza de la solución. Así mismo, durante la cristalización, las estructuras sólidas ordenadas son producidas a partir de una fase desordenada o solución diluida mediante tres procesos conocidos como: nucleación, crecimiento y aglomeración [13]. Una descripción detallada de estos conceptos, se puede consultar en el Anexo B.

### **3. REOLOGÍA DE CRUDOS**

En este apartado se presentan los conceptos de reología necesarios para el desarrollo del trabajo de investigación. La reología es la ciencia del flujo que estudia la deformación de un cuerpo sometido a esfuerzos externos [14]. La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su elaboración, transporte, almacenamiento o utilización [15].

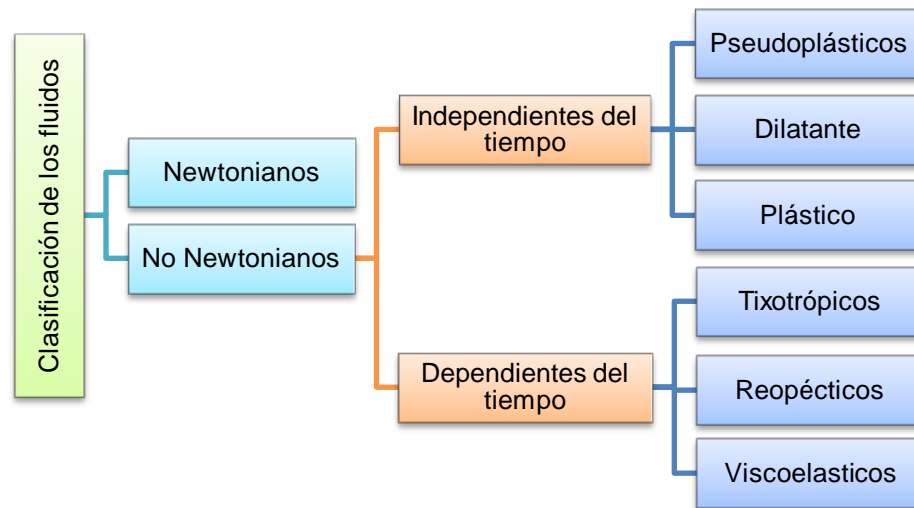
Generalmente los crudos que contienen ceras parafínicas tienen un comportamiento newtoniano por encima del punto de cristalización; a temperaturas entre el punto de cristalización y el punto de fluidez presentan un comportamiento viscoelástico o no newtoniano.

#### **3.1. CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS**

Un fluido es cualquier sustancia que se deforma continuamente cuando se somete a un esfuerzo cortante o de cizallamiento (esfuerzo tangencial que tiende a deformar el elemento fluyente) por muy pequeño que éste sea [16]. Los fluidos

son divididos en tres grupos según el comportamiento reológico: fluidos newtonianos, no newtonianos (viscosos no lineales) independientes del tiempo y cuyo comportamiento puede ser descrito por un modelo generalizado; y no newtonianos dependientes del tiempo (Figura 1). Para una descripción detallada, consulte Anexo C.

**Figura 1.** Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.



### 3.2. VISCOELASTICIDAD

Los fluidos viscoelásticos presentan características de flujo tanto elástico como viscoso, dependiendo de la forma en que sea aplicado un esfuerzo [17]. En un fluido newtoniano o viscoso toda la energía aplicada es disipada en forma de calor. En el extremo contrario, en un material elástico toda la energía aplicada se queda concentrada en el material.

#### 3.2.1. Caracterización de fluidos viscoelásticos

La caracterización de un fluido viscoelástico se realiza utilizando tres tipos de ensayos: ensayos estáticos, cuyo objetivo es observar el comportamiento del material por largos periodos de carga [18]; de transición, aplicados comúnmente en periodos de carga cortos y oscilatorios, los cuales consisten en deformaciones sinusoidales, estos últimos se describirán detalladamente, pues son los que van a emplearse en este trabajo de investigación:

Se aplica una deformación de tipo sinusoidal con una amplitud,  $\gamma_o$  y una velocidad angular,  $\omega$ , en el tiempo,  $t$ .

$$\gamma = \gamma_o \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

El reómetro mide la tensión resultante del fluido,  $\tau$ , que tendrá una amplitud  $\tau_o$  y un ángulo de fase respecto de la deformación,  $\delta$ . [19]

$$\tau = \tau_o \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} \delta &= \theta_\gamma - \theta_\tau \\ &= 90^\circ \end{aligned} \quad (3)$$

Dónde  $\theta_\gamma$  es el ángulo de fase de la deformación aplicada y  $\theta_\tau$  es el ángulo de fase de la tensión resultante.

Por lo tanto, un fluido viscoelástico ideal presentará un desfase entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ , que indicará la relación entre elasticidad y viscosidad, y dependerá de la frecuencia de oscilación [15]. En esos casos, la tensión generada por un material viscoelástico, que se mide en un experimento dinámico, se denomina tensión compleja ( $\tau^*$ ), cuyo modulo coincide con la amplitud máxima ( $|\tau^*| = \tau_o$ ). Esta tensión puede separarse en dos componentes: una tensión elástica ( $\tau'$ ) en fase con la deformación y una tensión viscosa ( $\tau''$ ) en fase con la velocidad de deformación, pero con un desfase de  $90^\circ$ , respecto a la deformación [19].

$$\tau' = |\tau^*| \cdot \cos\delta \quad (4)$$

$$\tau'' = |\tau^*| \cdot \text{sen}\delta \quad (5)$$

Las tensiones elástica y viscosa representan el comportamiento como sólido elástico ideal y fluido viscoso ideal, respectivamente y se pueden relacionar con

las propiedades del material mediante la relación tensión-deformación o módulo de cizalla.

El módulo de cizalla complejo ( $G^*$ ) mide la resistencia total de los materiales a la deformación y su valor corresponde a la relación entre la tensión compleja y la deformación. Puede entenderse como la suma compleja de las componentes elástica y viscosa del material, que se representan respectivamente por el módulo elástico ( $G'$ ) y el módulo viscoso ( $G''$ ), como se muestra en la ecuación (6):

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma} = G' + iG'' \quad (6)$$

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

$$G' = \frac{\tau'}{\gamma} = |\tau^*| \cdot \cos\delta \quad (7)$$

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

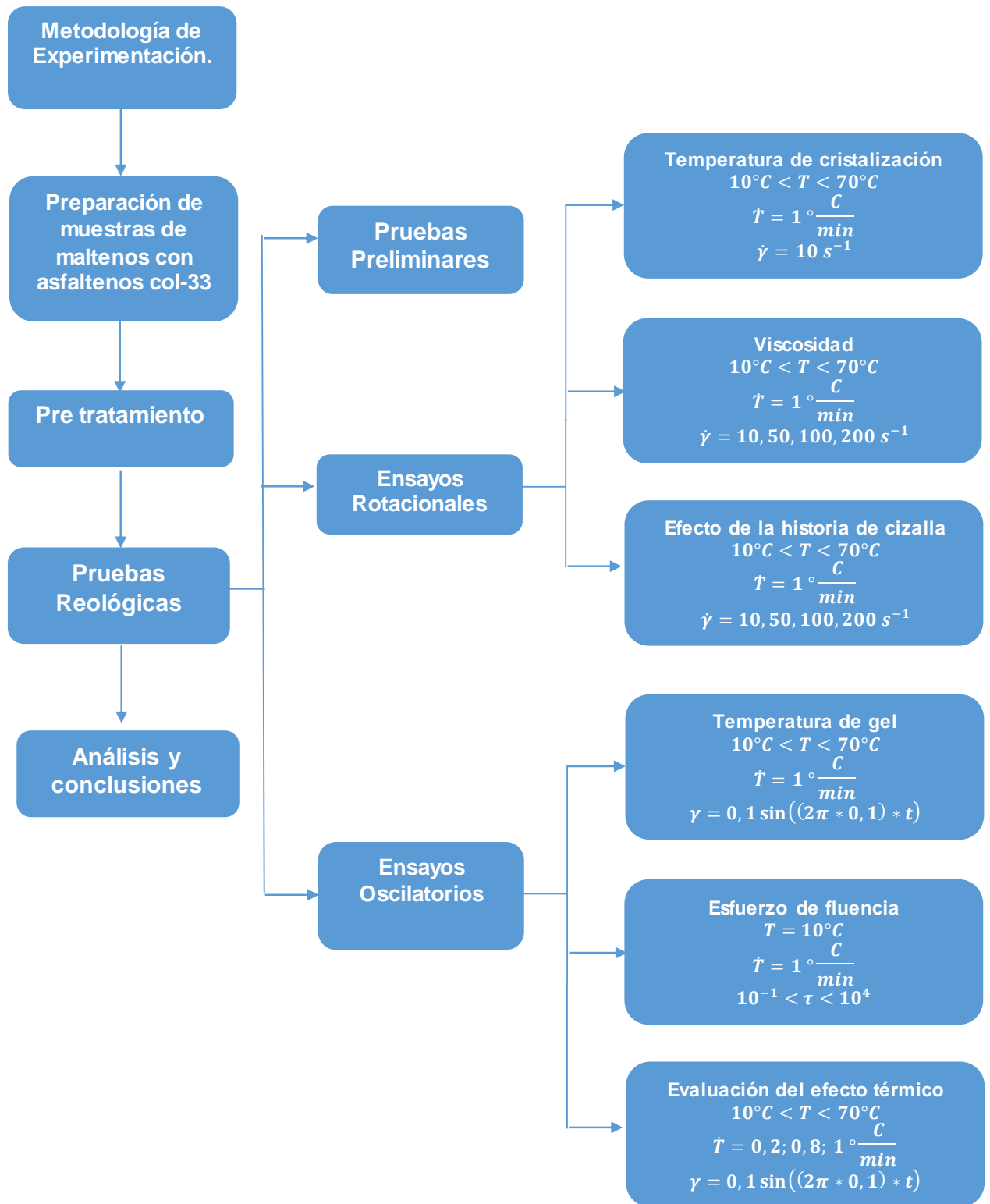
$$G'' = \frac{\tau''}{\gamma} = |\tau^*| \cdot \sin\delta \quad (8)$$

La razón del módulo de pérdida ( $G''$ ) con el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), es la tangente de pérdida  $\tan(\delta)$  [17].

#### 4. METODOLOGÍA

En esta sección se ilustra una síntesis de la metodología usada en el proceso de experimentación. La Figura 2 muestra la secuencia y relación de las técnicas implementadas y resultados de las mismas.

**Figura 2.** Metodología de experimentación.



#### 4.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MALTENOS (CRUDO SIN ASFALTENOS) CON ASFALTENOS COLORADO 33

Para esta investigación se usaron muestras de petróleo Colorado 33 (39°API), asfaltenos del mismo pozo separados siguiendo la norma ASTM D6560-12 [20] y maltenos (crudo sin asfaltenos). El procedimiento inicial consistió en la preparación de disoluciones de maltenos dopados con asfaltenos del Col-33, a diferentes concentraciones entre los maltenos (0% en peso) y el crudo (0,15% en peso), con el fin de evaluar su efecto en la precipitación de parafinas, como se indica en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Disoluciones de asfaltenos en maltenos.

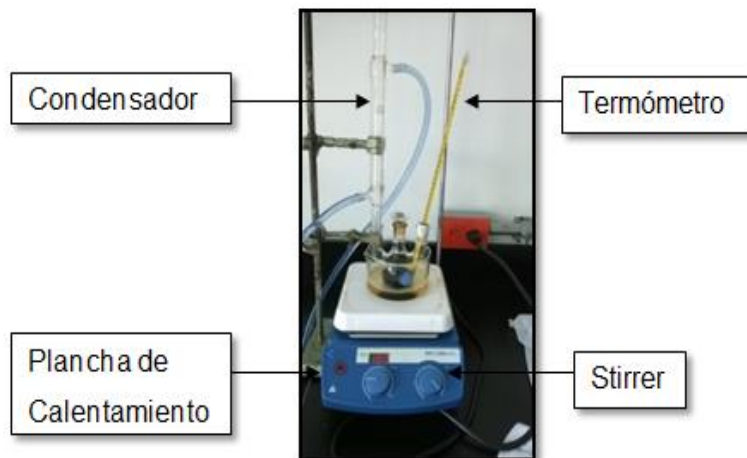
Muestra	Peso de maltenos [g]	Peso de asfaltenos [mg]	Concentración de asfaltenos (% peso)
1	16.6	0	0
2	16.6	5	0.03
3	12.2	10.26	0.08
4	11.7	13.34	0.11
5 *	16.6	24.93	0.15

\*Crudo Col-33.

La preparación de las muestras 2, 3, y 4 se efectuó en un montaje que consta de un balón de tres bocas, una plancha de calentamiento para el control de temperatura y un condensador (Figura 3). Los maltenos fueron adicionados al balón y posteriormente la cantidad específica de asfaltenos, según se indica en la Tabla 1. Se ajustó la agitación en 300 rpm y la temperatura de la plancha para que la disolución tuviera en promedio 60°C, que representa la temperatura de fondo de pozo. La homogenización de las muestras se llevó a cabo por 24 horas; para determinar este tiempo, se realizó el proceso de disolución de la mayor concentración de asfaltenos en maltenos para diferentes tiempos de calentamiento-agitación, después se tomaron muestras para medir el punto de cristalización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) hasta lograr la estabilización de este valor (*Anexo D*). El procedimiento consiste en la medición del flujo de calor requerido para mantener la muestra de estudio y la de un

material de referencia a la misma temperatura. El calorímetro usado fue un TA Instruments, modelo Discovery. La muestra se agrega a un crisol de aluminio sellado herméticamente y posteriormente se carga al equipo con un crisol de referencia vacío del mismo material. Durante la prueba el equipo fue continuamente purgado con un flujo de nitrógeno de 40 ml/min (preestablecido en procedimientos anteriores). La muestra se fijó a una temperatura inicial de 30°C y se sometió a un ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento en un intervalo de -40°C a 120°C con una tasa de temperatura de 3°C/min. La temperatura de cristalización está definida como el inicio del pico exotérmico durante el proceso de enfriamiento [21].

**Figura 3.** Montaje para la preparación de disoluciones de maltenos dopados con asfaltenos.



#### **4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA ENSAYOS REOLOGICOS- PRETRATAMIENTO**

Se utilizó el método de pre tratamiento propuesto por Marchesini et al. [22] que consiste en un proceso de calentamiento en recipientes abiertos, durante tres horas a una temperatura de 50°C, seguido de un calentamiento de 1 hora a 60°C, para finalmente almacenarse en recipientes sellados a temperatura ambiente.

### **4.3. PRUEBAS REOLÓGICAS**

Las propiedades reológicas de las muestras se determinaron con un reómetro MCR-302 de Anton Paar con geometría de platos paralelos de 50 mm de diámetro, provisto con un sistema Peltier de control de temperatura, situado en las instalaciones UIS-Guatiguará.

Considerando que el principal objetivo de esta investigación es la evaluación del efecto de la concentración de asfaltenos en el proceso de precipitación de parafinas, se realizaron ensayos oscilatorios y rotacionales en los que se determinó: la temperatura de cristalización, temperatura de gel y esfuerzo de fluencia. Estas propiedades fueron consideradas teniendo en cuenta su importancia en los procesos de producción y transporte y con base en lo propuesto por Venkatesan *et al.* [4] y Marchesini *et al.* [22]. Es importante tener en cuenta que las propiedades reológicas del crudo presentan gran dependencia de las condiciones de operación (historia térmica, de cizalla, y composición del crudo) por lo que fue necesario en la ejecución de las mediciones reométricas considerar factores tales como: la geometría del instrumento, distancia entre platos y la temperatura inicial. La determinación de los mismos y su incidencia en los resultados se ilustran en el Anexo E.

#### **4.3.1. Ensayos rotacionales**

La determinación de las propiedades se efectuó en curvas de viscosidad contra temperatura para cada una de las muestras (Anexo F), como se indica a continuación.

##### **4.3.1.1. Determinación de la temperatura cristalización**

Se cargó la muestra pretratada al reómetro (entre 3-4 ml) y se mantuvo isotérmicamente a 70°C (definida como temperatura inicial) durante 30 minutos en condiciones estáticas, con el fin de disolver todos los cristales de cera que puedan haber precipitado a temperatura ambiente y eliminar la historia térmica, resultado de estas variaciones. Posteriormente, la temperatura de la muestra fue llevada hasta 10°C usando una rampa de enfriamiento de 1°C/min y manteniendo una velocidad de corte constante de  $10 \text{ s}^{-1}$  [22].

#### **4.3.1.2. Evaluación del efecto de la historia de cizalla en la viscosidad del crudo**

El mismo procedimiento utilizado en la determinación de la temperatura de cristalización se realizó para velocidades de corte de 50, 100 y 200  $s^{-1}$  [22], usando la misma muestra, con el fin de evaluar el efecto de la historia de cizalla.

#### **4.3.2. Ensayos oscilatorios**

La determinación de las propiedades se efectuó en curvas de módulos de pérdida, almacenamiento y tangente de pérdida en función de la temperatura (Anexo G), como se indica a continuación.

##### **4.3.2.1. Determinación de la temperatura de gel y el esfuerzo de fluencia**

La muestra pretratada se cargó al reómetro (entre 3-4 ml) y se mantuvo isotérmicamente a 70°C durante 30 minutos. Luego se sometió a un enfriamiento estático hasta 10°C a una tasa de 1°C/min, bajo un esfuerzo oscilatorio constante de baja amplitud (0.1 Pa y 0.1 Hz) [4] garantizando que todas las mediciones estuviesen dentro de la región viscoelástica del crudo. Se evaluaron los módulos de pérdida ( $G''$ ), almacenamiento ( $G'$ ) y la tangente de pérdida ( $\tan(\delta)$ ) en función de la temperatura. Una vez finalizado el ensayo oscilatorio, la muestra se sometió a un proceso de envejecimiento durante 10 minutos a la temperatura mínima de operación (10°C) y posteriormente se aplicó una rampa logarítmica de esfuerzo de  $10^{-1} Pa$  a  $10^4 Pa$ , el esfuerzo de fluencia se determinó como la disminución drástica del módulo de almacenamiento [23].

##### **4.3.2.2. Evaluación del efecto de la historia térmica en el comportamiento reológico**

El efecto de la historia térmica, se evaluó a partir del comportamiento de la temperatura de gel, al variar la tasa de enfriamiento; se utilizaron tres tasas entre 0.2 y 1 °C/min [4] y 0.6 °C/min por ser la intermedia y se siguió el mismo procedimiento de determinación de la temperatura de gel, empleando una rampa de enfriamiento estática de amplitud y frecuencia de 0.1 Pa y 0.1 Hz, respectivamente.

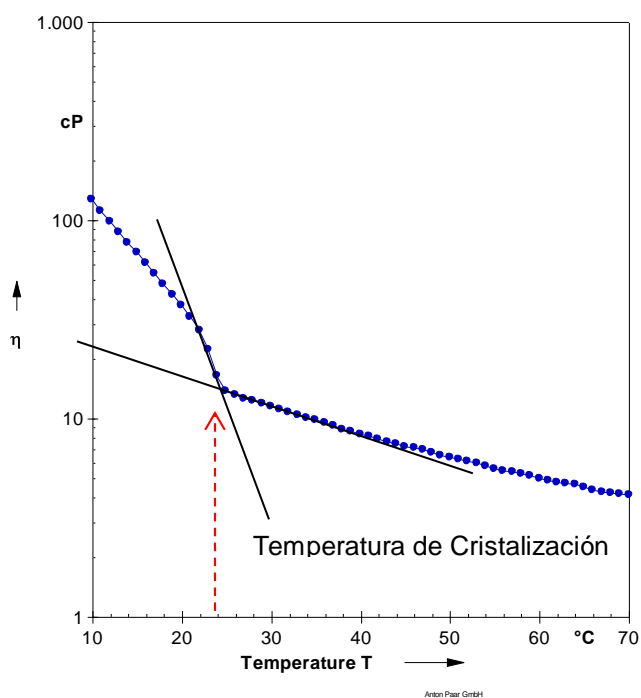
## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este apartado se presenta el análisis de los resultados obtenidos siguiendo la metodología planteada en el capítulo anterior.

### 5.1. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA CRISTALIZACIÓN

La temperatura de cristalización se caracteriza por un cambio drástico en la pendiente de viscosidad [22]. Como se indica en la Figura 4.

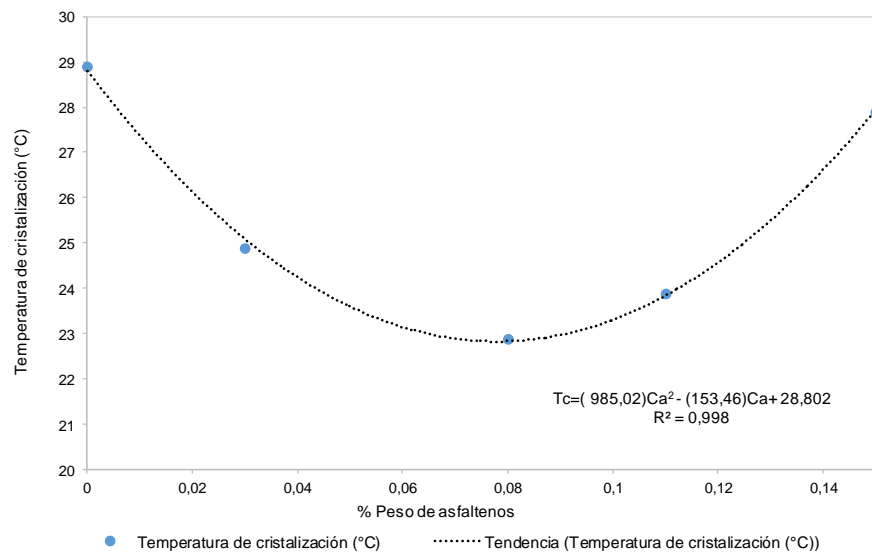
**Figura 4.** Viscosidad en función de la temperatura en la muestra de maltenos 0.11% en peso de asfaltenos.



En la Figura 5 se muestran los resultados de la temperatura de cristalización en función de la concentración de asfaltenos. Se observa que ocurre una disminución desde 28.9°C hasta 22.9°C a una concentración crítica de 0.08% peso, a partir del cual incrementa a 27.9°C, correspondiente al crudo (0.15% peso). Es posible que los asfaltenos utilizados en este estudio puedan compararse con los aditivos poliméricos depresores de la temperatura de cristalización, similar a los copolímeros de ácido maleico anhídrido que contienen cadenas alquílicas laterales

(polímeros MAC) y como se ha visto en otros estudios con Poli(acrilato de alquilo) [24]. Sin embargo, a concentraciones superiores al 0.08% peso hasta la del crudo (0,15% peso) los asfaltenos aumentaron la temperatura de cristalización, probablemente resultado de la formación de agregados de los mismos que sirvieron como sitios de nucleación [25]. La curva se ajusta a un polinomio de orden 2 con un  $R^2$  de 0.998, donde Ca es el porcentaje en peso de asfaltenos y Tc la temperatura de cristalización (°C).

**Figura 5.** Efecto de la concentración de asfaltenos en la temperatura de cristalización en el crudo Col-33.

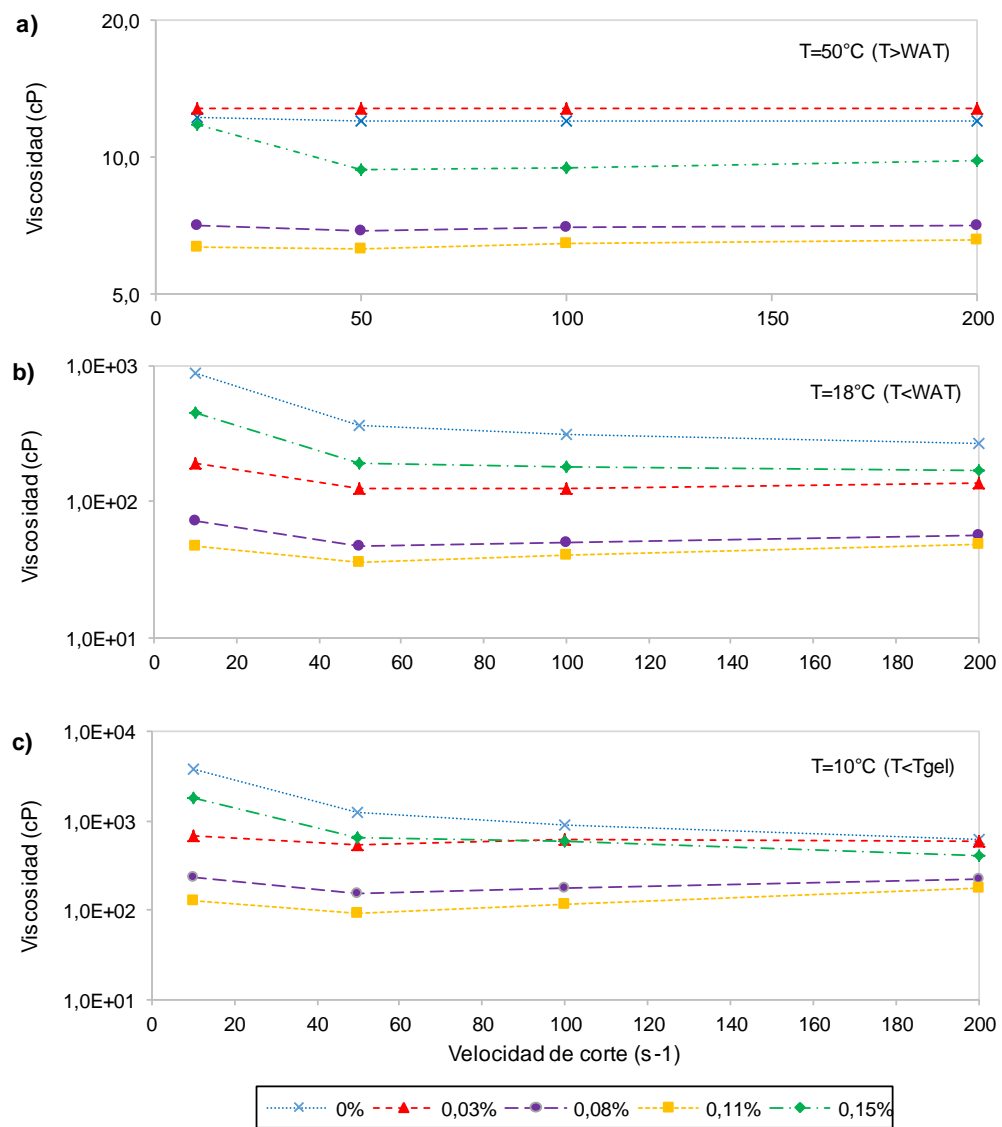


## 5.2. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA HISTORIA DE CIZALLA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

En la Figura 6 se muestran las curvas de viscosidad en función de la velocidad de corte a diferentes temperaturas. De estas se observa que a una temperatura mayor que la temperatura de cristalización (Figura 6a.) todas las soluciones tienden a comportarse como un fluido Newtoniano. Por otro lado, se encuentra que a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización (Figura 6b.) el comportamiento reológico cambia a no Newtoniano, donde se presenta un decremento de la viscosidad con el aumento de la velocidad de corte en la mayoría de las muestras (hasta  $100 \text{ s}^{-1}$ ), con un efecto más significativo en las

soluciones de 0% y 0,15% peso de asfaltenos. Se puede evidenciar que la viscosidad disminuye al aumentar la concentración de asfaltenos hasta alcanzar la concentración crítica (0,11% peso). A una temperatura menor que la temperatura de gel (Figura 6c.) se observa un comportamiento no Newtoniano, pero con un aumento drástico de la viscosidad.

**Figura 6.** Efecto de la concentración de asfaltenos y la historia de cizalla en la viscosidad a una temperatura constante *a) T = 50 ° C (T > WAT) b) T = 18 ° C (T < WAT) c) T = 10 ° C (T < T<sub>gel</sub>).*



### 5.2.1. Efecto combinado de la temperatura, la historia de cizalla y la concentración de asfaltenos en la viscosidad

Con el fin de evaluar el nivel de significancia de estos factores en la viscosidad, se efectuó un diseño experimental 3x4x5, como se indica en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Factores y niveles del diseño experimental

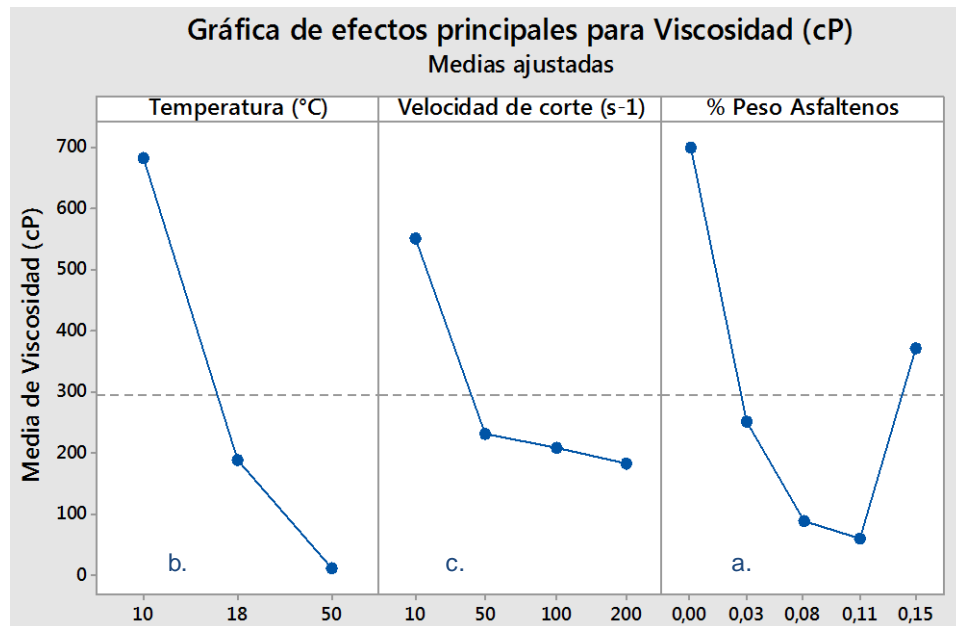
Factor	Niveles				
%Peso Asfaltenos	0	0.03	0.08	0.11	0.15
Temperatura (°C)	10	18	50		
Velocidad de Corte ( $S^{-1}$ )	10	50	100	200	

El análisis del diseño se efectuó con ayuda de la herramienta Minitab® V17, cuyos resultados se pueden consultar en el Anexo H.

En el análisis de varianza, se utilizó un nivel de confianza para la prueba de hipótesis del 95%. Se observa que los tres factores y la combinación de la temperatura y la concentración de asfaltenos son estadísticamente significativos en la viscosidad; con valores de P de 0.000 en la temperatura, 0.010 en la velocidad de corte, 0.001 en el %peso de asfaltenos y 0.008 en la combinación de temperatura y la concentración de asfaltenos. En la Figura 7a y 7c se comprueba la hipótesis anterior, se observa por un lado, que la presencia de asfaltenos y la temperatura son los factores que generan mayor efecto en los cambios de viscosidad del crudo; indicando que el aumento en la temperatura y la presencia de asfaltenos hasta la concentración crítica reducen dicha propiedad. Posiblemente se retrasa la precipitación de cristales parafínicos, disminuyendo la viscosidad cerca del 90% a temperaturas inferiores a la WAT, sin embargo, al aumentar la concentración desde 0.11% peso hasta la del crudo (0.15 % peso), los asfaltenos actúan como sitios de nucleación en la precipitación de parafinas, contribuyendo a acelerar el proceso (valores de viscosidad mayores en el crudo) [13]. Por otro lado, de la figura 7b se comprueba el efecto de la historia de cizalla, el mayor cambio en la viscosidad ocurre a bajas tasas de velocidad de corte (10-

$50s^{-1}$ ), en el que la estructura de la parafina precipitada presenta cristales y agregados de mayor tamaño que dificultan el flujo [12].

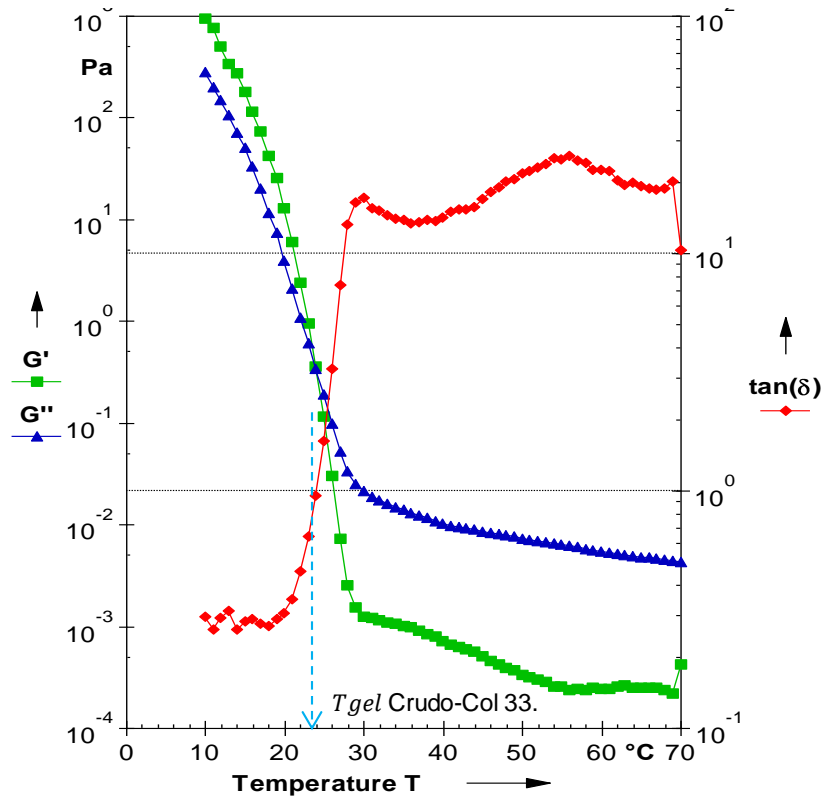
**Figura 7.** Efectos principales en la Viscosidad.



### 5.3. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE GEL Y EL ESFUERZO DE FLUENCIA

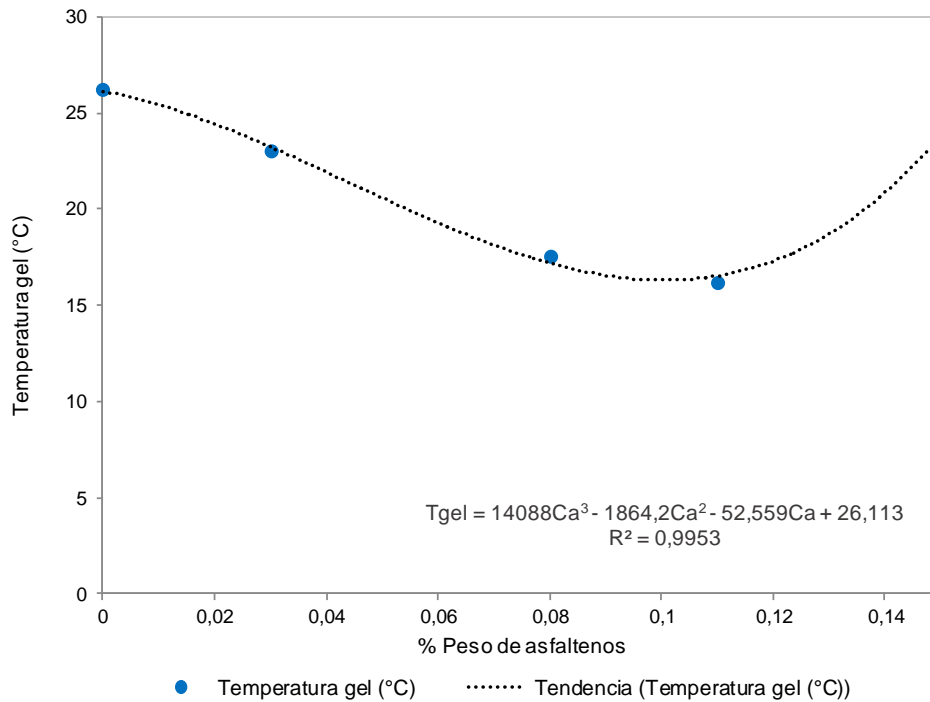
La temperatura de gel corresponde al punto en el cual el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), característico del comportamiento elástico (respuesta en fase) y de pérdida ( $G''$ ), característico del comportamiento viscoso (respuesta fuera de fase) son iguales, o en su defecto, la tangente de pérdida ( $\tan(\delta)$ ), definida como la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento ( $\frac{G''}{G'}$ ), alcanza la unidad [4]. Como se muestra en la figura 8.

**Figura 8** Ensayo oscilatorio en el Crudo Colorado 33.



En la Figura 9 se presentan los resultados de la temperatura de gel en función de la concentración de asfaltenos. Se observa que ocurre una disminución en esta propiedad desde 26.2 °C en los maltenos hasta 16.2 °C a una concentración crítica de asfaltenos de 0.11 % peso; luego aumenta hasta la concentración del crudo (0.15% peso) donde la temperatura de gel es de 23.9 °C. La disminución en la temperatura de gel muestra que los asfaltenos intervienen en la formación de la red cristalina de parafinas y actúan como depresores naturales del punto de fluidez [25]. La curva se ajusta a un polinomio de orden 3 con un  $R^2$  de 0.9953, donde  $T_{gel}$  es la temperatura de gel y  $C_a$  la concentración de asfaltenos.

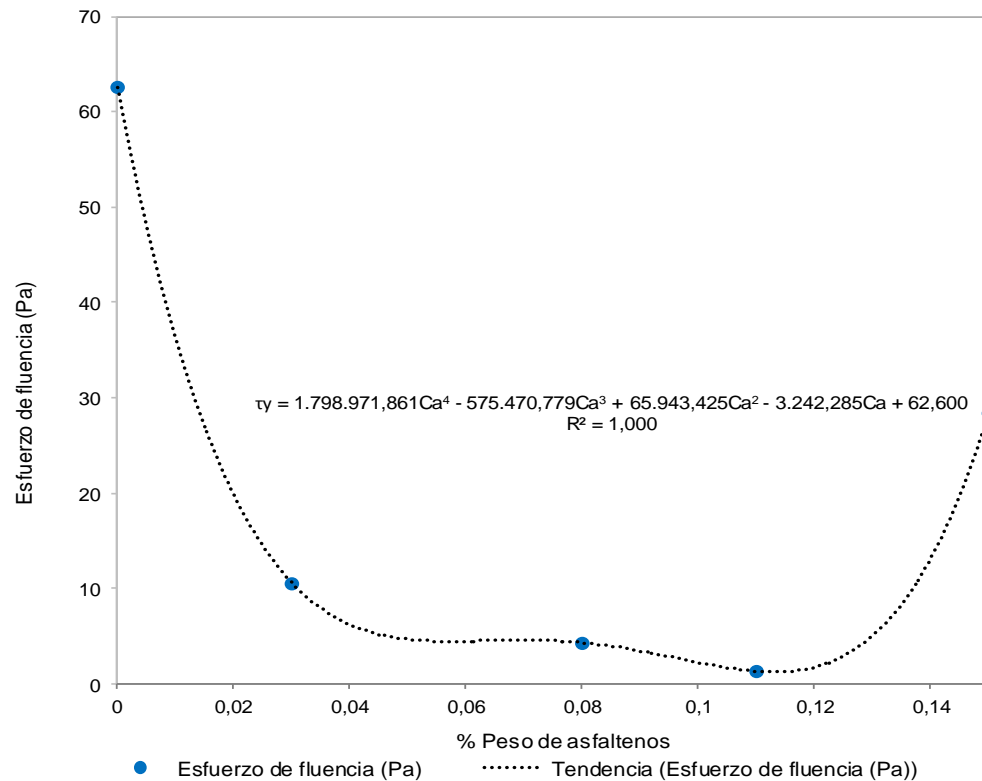
**Figura 9.** Efecto de la concentración de asfaltenos en la temperatura de gel.



En la Figura 10 se muestra la variación del esfuerzo de fluencia con la concentración de asfaltenos; observando una disminución desde 62.6 Pa para los maltenos hasta 1.3 Pa a una concentración de 0.11% peso y a una temperatura de 10 °C [4], estos resultados indican que un depósito con dicha concentración crítica de asfaltenos podría removerse fácilmente mediante métodos de limpieza convencionales. A partir de esta concentración el esfuerzo se incrementa hasta 28.5 Pa correspondiente al crudo. El comportamiento de los asfaltenos puede explicarse a partir de lo mencionado en la temperatura de gel, éstos a concentraciones inferiores a la concentración crítica (0,11% peso) actúan como depresores naturales del punto de fluidez, posiblemente porque se encuentran bien dispersos en la mezcla y existirá una interacción directa de las cadenas alifáticas de los mismos y las parafinas [4], sin embargo, al aumentar la concentración hasta la del crudo, existirá una tendencia a formar agregados con un efecto competitivo entre la interacción asfalteno-asfalteno y asfalteno-parafina, lo cual se evidencia en el ligero incremento del esfuerzo de fluencia [25]. La tendencia de la curva muestra que el esfuerzo de fluencia como función de la

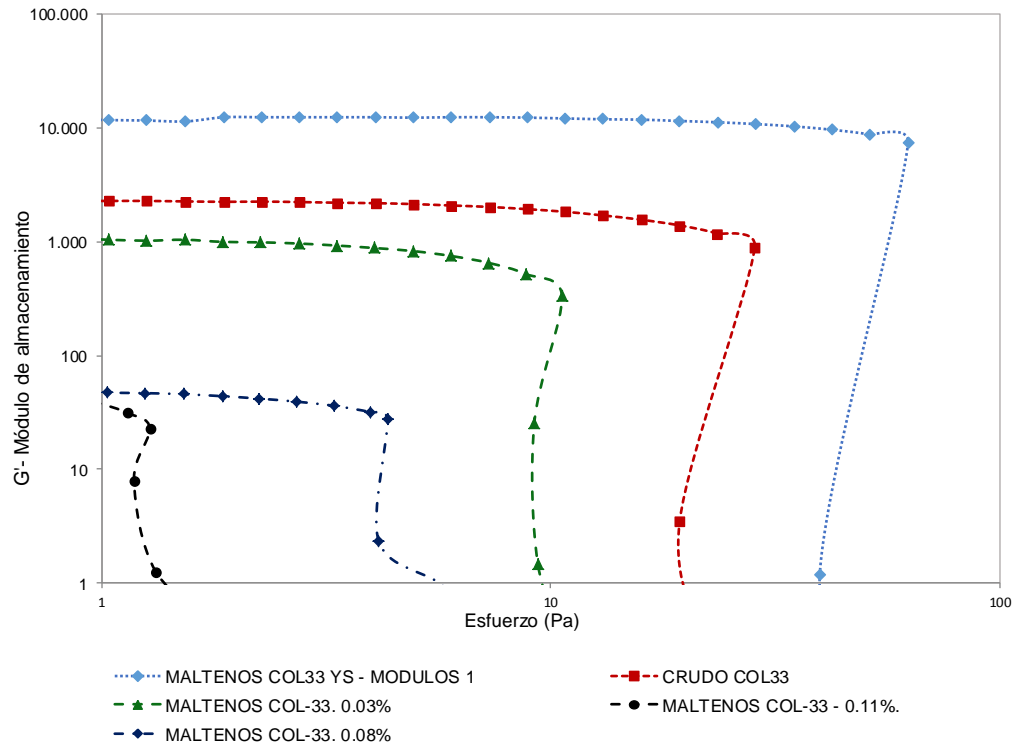
concentración se ajusta a un polinomio de orden 4 con un  $R^2$  de 1 entre los maltenos y el crudo, donde  $\tau_y$  es el esfuerzo de fluencia y Ca el porcentaje en peso de asfaltenos.

**Figura 10.** Efecto de la concentración de asfaltenos en el esfuerzo de fluencia.



En la Figura 11 se ratifican los resultados anteriores, la estructura cristalina de las parafinas precipitadas en los maltenos es la más resistente, debido a que presenta los mayores valores del módulo de almacenamiento, característico del comportamiento sólido o elástico y de esfuerzo de fluencia, indicando que los asfaltenos le aportan un carácter menos elástico y débil a la estructura cristalina del crudo de estudio, esto representa una ventaja potencial en procesos de restablecimiento de flujo, pues la energía necesaria en los sistemas de bombeo puede reducirse significativamente.

**Figura 11** Módulo de almacenamiento en función de la rampa oscilatoria de esfuerzo.

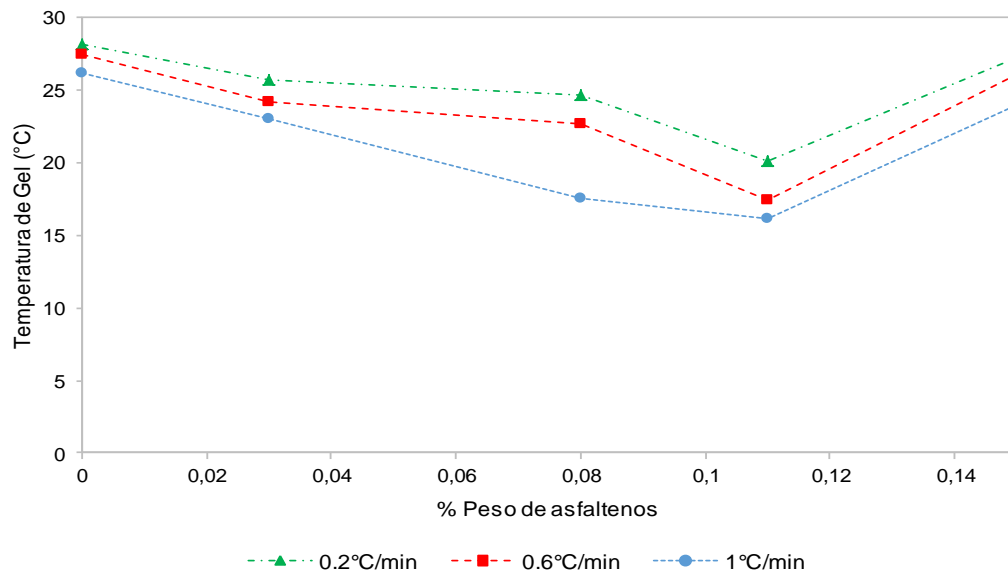


#### 5.4. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA HISTORIA TÉRMICA EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO

En la Figura 12 se muestra la temperatura de gel en función de la concentración de asfaltenos para tres tasas de enfriamiento (0.2; 0.6 y 1 °C/min), se puede observar una disminución en dicha propiedad con el aumento de la velocidad de enfriamiento y una tendencia similar hasta una concentración crítica de 0.11% en peso, a partir del cual se incrementa hasta la concentración del crudo. Este comportamiento indica que la estructura de las parafinas precipitadas depende significativamente de la historia térmica, cuando el enfriamiento se produce a bajas velocidades (0.2 y 0.6 °C/min), posiblemente el tamaño de los agregados parafínicos generados es menor y precipitan formando redes uniformes de consistencia más dura, como indica el aumento en la temperatura de gel al disminuir la velocidad de enfriamiento. Contrario a esto, la temperatura de gel es menor cuando las muestras se someten a un enfriamiento más rápido (1 °C/min),

probablemente porque se presentan tamaños irregulares, redes no uniformes y de consistencia más suave, es decir, más frágiles frente a un esfuerzo externo [13]. Las curvas son continuas en todo el rango de concentraciones, lo cual indica que debido a procesos rápidos de precipitación de parafinas, no se presentó separación de fases (componente elástico y viscoso) y se puede inferir que el crudo Col-33 es sensible al efecto de la historia térmica en la temperatura de gel con un cambio del 12% entre una tasa de 0.2°C/min y 1°C/min; variaciones en la transferencia de calor del fluido al medio durante el transporte puede causar fenómenos acelerados de precipitación de parafinas. Estos resultados aportan información valiosa, por ejemplo en la producción de hidrocarburos cuando se inyectan fluidos fríos al yacimiento por el anular del pozo, lo cual puede disminuir la temperatura de los fluidos que están dentro de la tubería de producción; también puede ocurrir en el transporte en superficie por cambios climáticos fuertes.

**Figura 12.** Efecto combinado de la historia térmica y la concentración de asfaltenos en la temperatura de gel.

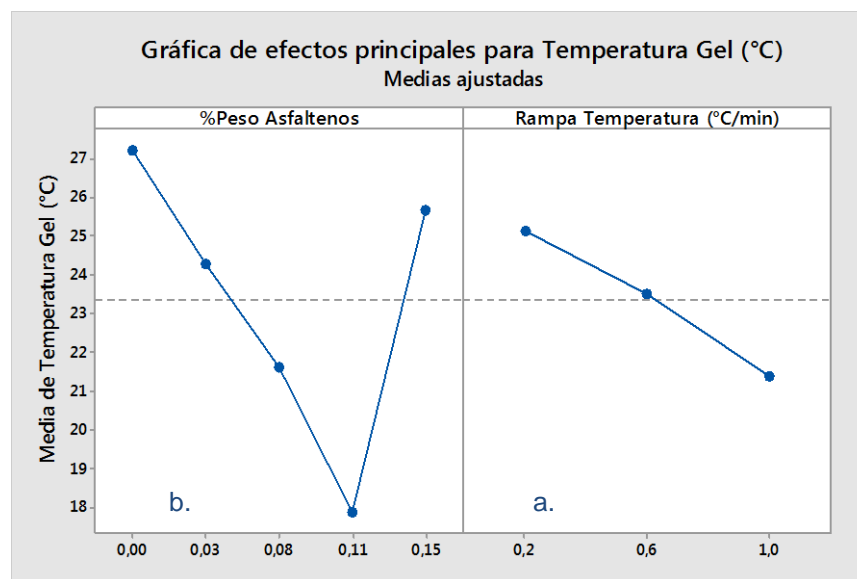


Con el fin de evaluar el nivel de significancia de estos factores en la variable respuesta ( $T_{gel}$ ), se planteó un diseño experimental 3x5, es decir, de dos factores,

velocidad de enfriamiento de 3 niveles (0.2, 0.6 y 1 °C/min) y concentración de asfaltenos de 5 niveles (0, 0.03, 0.08, 0.11 y 0.15 % peso). El análisis del diseño se efectuó con ayuda de la herramienta Minitab® V17, cuyos resultados pueden consultarse en el Anexo I.

En el análisis de varianza, se utilizó un nivel de confianza para la prueba de hipótesis del 95%. Se observa que los dos factores tienen un efecto estadísticamente significativo en la temperatura de gel; con un valor P de 0.000 en la concentración de asfaltenos y 0.002 en la velocidad de enfriamiento. En la Figura 13 se muestra el comportamiento de los efectos principales; la concentración de asfaltenos es el factor que genera la mayor variación en la temperatura de gel (Figura 13a) y es una evidencia de que la presencia de los mismos hasta la concentración crítica retrasa el proceso de gelificación y la cristalización de parafinas, lo cual es positivo en la producción de hidrocarburos. En la Figura 13b, se comprueba el efecto de la velocidad de enfriamiento en la temperatura de gel.

**Figura 13.** Efectos principales en la temperatura de gel.



## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En los ensayos rotacionales, por un lado, la temperatura de cristalización hasta la concentración de asfaltenos de 0.08 por ciento en peso disminuyó 6°C (20.8%) y en 1°C (3.5%) entre maltenos (crudo sin asfaltenos) y crudo. La concentración de asfaltenos, la temperatura y la historia de cizalla tuvieron un efecto estadísticamente significativo en la viscosidad; la presencia de asfaltenos hasta la concentración crítica (0.11% en peso) disminuyó la misma cerca del 90% a temperaturas inferiores a la temperatura de cristalización y después la incrementa, lo cual evidencia que su concentración en el crudo afecta el proceso de cristalización de parafinas.
- El comportamiento de la temperatura de gel entre maltenos y el crudo Col-33 es función de la concentración de asfaltenos y de la historia térmica (velocidad de enfriamiento). Se observó a una tasa de enfriamiento de 1 °C/min una disminución en el valor de la temperatura de gel de 10 °C (38.2%) desde los maltenos hasta la concentración crítica (0.11% peso) y de 2.3 °C (8.8%) entre los maltenos y el crudo. Así mismo, a menor velocidad de enfriamiento la temperatura de gel determinada fue mayor, lo que indica que los cristales formados son más consistentes y organizados dentro de la red cristalina que a mayores tasas.
- Se encontró una tendencia similar con la temperatura de gel en el esfuerzo de fluencia contra la concentración de asfaltenos, es decir, disminución de este esfuerzo hasta un valor crítico de concentración (0.11% peso), a partir del cual incrementó hasta la concentración del crudo (0.15% peso). Específicamente, el esfuerzo de fluencia varió en 61.3 Pa (97.9%) desde los maltenos hasta la concentración crítica y con respecto al crudo en 34.1 Pa (54.5%), se evidenció que la presencia de asfaltenos como una fracción del crudo contribuye a disminuir el esfuerzo de fluencia.

- En términos generales, para el crudo utilizado en este estudio, los asfaltenos le aportaron un carácter menos elástico y más débil a la estructura cristalina de las parafinas y se observó su efecto en la disminución de propiedades importantes para el transporte tales como temperatura de cristalización, de gel y esfuerzo de fluencia; la presencia de los mismos contribuye a favorecer el flujo y los procesos restablecimiento de flujo.
- A fin de profundizar en la explicación del efecto de los asfaltenos en la precipitación de parafinas es necesario determinar parámetros moleculares de los asfaltenos relacionados con la polaridad y aromaticidad, los cuales pueden ser determinados por técnicas espectroscópicas, tales como RMN.

## 7. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Luis Alberto Alcazar Vara, Jorge Alberto García Martínez, and Eduardo Buenrostro Gonzales, "Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems.," *Fuel*, pp. 200-212, 2012.
- [2] José Gregorio Delgado, *ASFALTENOS. Composición, agregación, precipitación*. Mérida-Venezuela.: Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de Los Andes. Escuela de Ingeniería Química., 2006.
- [3] María del Carmen García, "Crude Oil Wax Crystallization. The Effect of Heavy n-Paraffins and Flocculated Asphaltenes.," *Energy & Fuels*, pp. 1043-1048, 2000.
- [4] Ramachandran Venkatesan et al., "The effect of Asphaltenes on the Gelation Temperature of Waxy Oils," *Energy & Fuels*, pp. 1630-1640, 2003.
- [5] Pavel Kriz and Simon I. Andersen, "Effect of Asphaltenes on Crude Oil Wax Crystallization," *Energy & Fuels*, vol. 19, pp. 948-953, 2005.
- [6] Kyeongseok Oh and Milind Deo, "Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes," *Energy & Fuels*, vol. 23, pp. 1289-1293, 2009.
- [7] Richard S. Kraus. *Petroleo: Prospección y perforación*. [Online]. <http://www.insht.es/>
- [8] C. Lamus, A. Guzman , B. Murcia, R. Cabanzo, and E. Mejía Ospino, "Uso de Análisis Multivariado En La Determinación SARA De Crudos Por Espectroscopia NIR," *Revista Colombiana de Física*, vol. 43, p. 635, 2011.
- [9] Emiliano Ariza leon, *Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo del campo colorado*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [10] J. G. Speight , *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: Marcel-Dekker, 1999.
- [11] Sandra Del Pilar Chavarría Gil and Angelica Niño Sandoval, "Evaluación del

- daño a la formación por precipitación de parafinas y asfaltenos en el Campo Colorado," *Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander.*, 2010.
- [12] Probjot Singh, H.Scott Fogler, and Nagi. Nagarajan, "Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer," *Journal of Rheology*, vol. 43, no. 6, pp. 1437-1460, 1999.
- [13] L. Rodríguez and M. Castañeda, "ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS DE CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS EN EL COMPORTAMIENTO FLUIDODINÁMICO DE CRUDOS PARAFÍNICOS-FASE1," *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 2, no. 2, 2001.
- [14] Juan Sebastian Ramirez Navas, *Fundamentos de Reología de Alimentos*. Cali: JSR e-books, 2006.
- [15] Alicia Maestro Garriga, *Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo*. Barcelona, 2002.
- [16] Franci del valle Balza Rodríguez, *Evaluación de un diseño de fluido de perforación con las condiciones de las formaciones perforadas en el campo san diego de cabrutica*. Barcelona: Universidad de Oriente, 2009.
- [17] Orlando Rojas, Isabel Briceño, and Jorge Avendaño , *Fundamentos de reologia*. Merida, 2012.
- [18] José de Jesús Angeles Hernandez, *Caracterización mecánica del comportamiento viscoelástico de muestras de hueso trabecular bovino*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [19] Juan Carlos Dominguez Toribio, *Comportamiento viscoelastico de resinas resol y ligno-resol. Quimio-Reología de la cinetica del curado de una resina resol.*, 2009.
- [20] Jose Luis Gomez Chajin and Jose Ivan Gomez Rios, *Evaluación de la movilidad de un crudo sintético en presencia de asfaltenos bajo la influencia*

*de un campo eléctrico externo*. Bucaramanga: Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander., 2014.

- [21] Luis Alberto Alcazar Vara and Eduardo Buenrostro Gonzalez, "Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements.," in *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry.*, 2013, ch. 11, pp. 253-276.
- [22] Flávio H. Marchesini, Alexandra A. Alicke, Paulo R. de Souza Mendes, and Cláudio M. Ziglio, "Rheological Characterization of Waxy Crude Oils: Sample Preparation.," *Energy & Fuels.*, pp. 2566-2577, 2012.
- [23] Diogo E.V. Andrade , Ana C. B. da Cruz , Admilson T. Franco , and Cezar O. R. Negrão, "Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils.," *Rheol Acta*, 2014.
- [24] Kang-Shi Wang, Jefferson L. Creek, Chien-Hou Wu, Shuler Patrick J. , and Yongchun Tang, "Evaluation of Effects of Selected Wax Inhibitors on Wax Appearance and Disappearance Temperatures.," *Petroleum Science and Technology*, vol. 21, pp. 359-368, 2003.
- [25] Jack F. Tinsley, Justin P. Jahnke, Heather D. Dettman, and Robert K. Prud'home, "Waxy Gels with Asphaltenes 1: Characterization of Precipitation," *Energy & Fuels* , vol. 23, pp. 2056–2064, 2009.
- [26] Juan Murgich, Jesús M., and Yosslen Aray, "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins," *Energy & Fuels*, vol. 10, no. 1, pp. 68–76, January 1996.
- [27] Belsay Borges, Edgar Del Carpio, Caribay Urbina de Navarro, and Natalia Ortega, "CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE DIFERENTES CRUDOS.," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, pp. 218-229, 2014.
- [28] L. Carbognani and E. Rogel , "Density Estimation of Asphaltenes Using

- Molecular Dynamics Simulations," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 2, pp. 378–386, February 2003.
- [29] Kyeongseok Oh and Milind Deo, "Yield and strength recovery of wax gels," in *The 8th international conference on petroleum phase behavior and fouling.*, Pau, 2007.
- [30] Ismael Orlando Ochoa Lara and Sergio Lopez Arteaga, *Evaluación de un tratamiento químico para del control de parafina en el crudo del Campo Colorado*. Bucaramanga: Tesis de Pregrado. UIS., 2009.
- [31] Miguel Amaya Bohórquez, Rosa Martinez Galindo, Emiliano Ariza Leon, and Crisóstomo Barajas Ferreira, "Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafinas en la tubería de producción en el crudo del campo escuela colorado," *El Reventón Energético*, vol. 10, no. 1, pp. 5-12, 2012.
- [32] A. Majeed, "Model calculates wax deposition for North Sea oils," *Oil & Gas Journal.*, vol. 25, pp. 63-69, 1990.
- [33] Jesus David Badillo Acevedo and Johana Andrea Gomez, *Efecto del tratamiento electromagnético y químico sobre la inhibición en la formación de cristales de parafinas en crudos de alto punto de fluidez*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [34] John J Bloomer, *Practical fluid mechanics for engineering applications*. Dresher: Marcel Dekker, 2000.
- [35] Y. Meneses, *Evaluación del comportamiento reológico de la formulación de fluidos de baja densidad con microesferas de vidrio*. Caracas, 2001.
- [36] H.P Rønningsen, B Bjørndal, A.B. Hansen, and W.B. Pedersen, "Wax precipitation from North Sea Crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties.," *Energy & Fuels.*, pp. 895–908, 1991.
- [37] A. Japper-Jaafar, P. Bhaskoro, M.Z. Sariman, and R. Rozlee, "Rheological Investigation on the Effect of Shear and Time Dependent Behavior of Waxy

Crude Oil.," *EDP Sciences.*, 2014.

- [38] M. Dirand, V. Chevallie, E. Provost, M. Bouroukb, and D. Petitjean, "Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: Structural and thermodynamic state.," *Fuel*, pp. 1253–1260 , 1998.
- [39] Maria del Carmen Alfaro Rodriguez, *Comportamiento reologico de sistemas emulsionante/agua y emulsiones concentradas o/w que contienen un estearato de sacarosa con un alto grado de poliesterificacion.* sevilla: Universidad de Sevilla, 1993.
- [40] Baudilio Coto, Martos Carmen, Juan José Espada, María Dolores Robustillo, and José Luis Peña, "Experimental study of the effect of inhibitors in wax precipitation by different techniques," *Energy Science & Engineering*, pp. 196-203, 2014.
- [41] Xiaoli Yang and Peter Kilpatrick, "Asphaltenes and waxes Do Not interact Synergistically and Coprecipitate in solid Organic Deposits," *Energy & Fuels*, pp. 1360-1375, 2005.
- [42] Yun Lei et al., "Study on the Effect of Dispersed and Aggregated Asphaltene on Wax Crystallization, Gelation, and Flow Behavior of Crude Oil," *Energy & fuels*, p. 2314–2321, 2014.
- [43] D. Chanda et al., "Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of indian waxy crude oil," *Elsevier*, pp. 1163-1167, 1998.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements. INTECH Open Access Publisher, 2013.

ALCAZAR-VARA, Luis Alberto; GARCIA-MARTINEZ, Jorge Alberto; BUENROSTRO-GONZALEZ, Eduardo. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. En: Fuel, 2012, vol. 93, p. 200-212.

ALFARO-RODRÍGUEZ, María Del Carmen. Comportamiento reológico de sistemas emulsionante/agua y emulsiones concentradas o/w que contienen un estearato de sacarosa con un alto grado de poliesterificación. Sevilla: Universidad de Sevilla, 1993.

ANDRADE, Diogo EV, et al. Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. En: Rheologica Acta, 2014, p. 1-9.

ANGELES-HERNANDEZ, J. Caracterización mecánica del comportamiento viscoelástico de muestras de hueso trabecular bovino. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.

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

BADILLO-ACEVEDO, J., & GOMEZ, J. A. Efecto del tratamiento electromagnético y químico sobre la inhibición en la formación de cristales de

parafinas en crudos de alto punto de fluidez. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2011.

BALZA RODRÍGUEZ, F. Evaluación de un diseño de fluido de perforación con las condiciones de las formaciones perforadas en el campo san diego de cabrutica. Barcelona: Universidad de Oriente, 2009.

BLOOMER, J. J. Practical fluid mechanics for engineering applications. Dresher: Marcel Dekker, 2000.

BOHÓRQUEZ, Miguel I. Amaya, et al. Aplicación de un tratamiento químico para el control de parafinas en la tubería de producción en el crudo del campo escuela colorado. En: Fuentes: El reventón energético, 2012, vol. 10, no 1, p. 1.

BORGES RODRÍGUEZ, Belsay Carolina, et al. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ASFALTENOS PROVENIENTES DE DIFERENTES CRUDOS. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2014, vol. 34, no 2, p. 1-12.

CHANDA, D., et al. Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behaviour of Indian waxy crude oil. En: Fuel, 1998, vol. 77, no 11, p. 1163-1167.

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

COTO, Baudilio, et al. Experimental study of the effect of inhibitors in wax precipitation by different techniques. En: Energy Science & Engineering, 2014, vol. 2, no 4, p. 196-203.

DELGADO, J. G. ASFALTENOS. Composición, agregación, precipitación. Mérida-Venezuela.: Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos. Universidad de Los Andes. Escuela de Ingeniería Química, 2006.

DIRAND, M., et al. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: structural and thermodynamic state. En: Fuel, 1998, vol. 77, no 12, p. 1253-1260.

DOMÍNGUEZ TORIBIO, Juan Carlos. Comportamiento viscoelástico de resinas resol y ligno-resol. Químico-reología de la cinética del curado de una resina resol, 2009.

GARCÍA, María del Carmen. Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes. En: Energy & fuels, 2000, vol. 14, no 5, p. 1043-1048.

GARRIGA, Alicia Maestro. REOLOGÍA DE ESPESANTES CELULÓSICOS PARA PINTURAS AL AGUA: MODELIZACIÓN Y MECANISMO DE ESPESAMIENTO ASOCIATIVO.

GOMEZ CHAJIN, J. L., & GOMEZ RIOS, J. I. Evaluación de la movilidad de un crudo sintético en presencia de asfáltenos bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Bucaramanga: Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander, 2014.

JAPPER-JAAFAR, A., et al. Rheological Investigation on the Effect of Shear and Time Dependent Behavior of Waxy Crude Oil. En MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2014. p. 02034.

KRAUS, Richard S. Prospección, perforación y producción de petróleo y gas natural [En línea]. <http://www.insht.es/> [citado el 10 de marzo de 2015].

KRIZ, Pavel; ANDERSEN, Simon I. Effect of asphaltenes on crude oil wax crystallization. En: Energy & fuels, 2005, vol. 19, no 3, p. 948-953.

LAMUS, C., GUZMAN , A., MURCIA, B., CABANZO, R., & MEJÍA OSPINO, E. Uso de Análisis Multivariado en la determinación SARA de crudos por espectroscopia NIR. En: Revista Colombiana de Física, 2011, 43, 635.

LEI, Yun, et al. Study on the Effect of Dispersed and Aggregated Asphaltene on Wax Crystallization, Gelation, and Flow Behavior of Crude Oil. En: Energy & Fuels, 2014, vol. 28, no 4, p. 2314-2321.

MAJEED, A.; BRINGEDAL, B.; OVERA, S. Model calculates wax deposition for North-Sea oils. En: Oil & Gas Journal, 1990, vol. 88, no 25, p. 63-69.

MARCHESINI, Flávio H., et al. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation. En: Energy & Fuels, 2012, vol. 26, no 5, p. 2566-2577.

MENESES, Y. Evaluación del comportamiento reológico de la formulacion de fluidos de baja densidad con microesferas de vidrio. Caracas, 2001.

MURGICH, Juan; RODRÍGUEZ, Jesús; ARAY, Yosslen. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. En: Energy & Fuels, 1996, vol. 10, no 1, p. 68-76.

OCHOA LARA, I. O., & LOPEZ ARTEAGA, S. Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafina en el crudo del Campo Colorado. Bucaramanga: Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander, 2009.

OH, Kyeongseok; DEO, Milind. Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes. En: *Energy & Fuels*, 2008, vol. 23, no 3, p. 1289-1293.

OH, Kyeongseok; DEO, Milind. Yield and strength recovery of wax gels. The 8th international conference on petroleum phase behavior and fouling, 2007.

RAMIREZ-NAVAS, J. Fundamentos de Reología de Alimentos. Cali: JSR e-books, 2006.

RODRÍGUEZ, L.; CASTAÑEDA, M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafinicos-fase 1. En: *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 2001, vol. 2, no 2, p. 65-79.

ROENNINGSEN, Hans Petter, et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. En: *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, no 6, p. 895-908.

ROGEL, E.; CARBOGNANI, L. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. En: *Energy & fuels*, 2003, vol. 17, no 2, p. 378-386.

ROJAS, O., BRICEÑO, I., & AVENDAÑO, J. Fundamentos de reología. Merida, 2012.

SINGH, Probjot; FOGLER, H. Scott; NAGARAJAN, Nagi. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. En: Journal of Rheology (1978-present), 1999, vol. 43, no 6, p. 1437-1459.

SPEIGHT, James G. The chemistry and technology of petroleum. CRC press, 2014.

TINSLEY, Jack F., et al. Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology. En: Energy & Fuels, 2009, vol. 23, no 4, p. 2056-2064.

VENKATESAN, Ramachandran, et al. The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils. En: Energy & fuels, 2003, vol. 17, no 6, p. 1630-1640.

WANG, Kang-Shi, et al. Evaluation of effects of selected wax inhibitors on wax appearance and disappearance temperatures. En: Petroleum science and technology, 2003, vol. 21, no 3-4, p. 359-368.

YANG, Xiaoli; KILPATRICK, Peter. Asphaltenes and waxes do not interact synergistically and coprecipitate in solid organic deposits. En: Energy & fuels, 2005, vol. 19, no 4, p. 1360-1375.

## ANEXOS

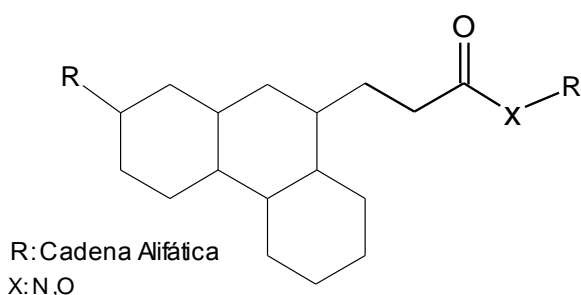
### Anexo A. Análisis SARA.

**SATURADOS (S):** Son grupos de hidrocarburos no polares, a los cuales pertenecen las ceras parafinicas o parafinas de enlace sencillo, denominados alcanos; estos no son afectados por soluciones de alcalis, acidos, ni agentes oxidantes a temperatura ambiente.

**AROMATICOS (A) :** Son hidrocarburos que contienen una o mas estructuras de anillos similares al benceno; son denominados solventes universales y no causan problemas de precipitacion, al contrario contribuyen a la solubilidad del crudo para mantener las demás fracciones en solucion o suspension.

**RESINAS (R):** se pueden definir como la fracción del crudo que constituye la transición entre la parte más pesada y polar (asfaltenos) y las fracciones relativamente no polares (maltenos), Figura 1A; permiten dispersar y solubilizar a los asfaltenos, estabilizando la interfase entre los mismos y el resto del crudo. Se pueden definir como la fracción no coloidal del crudo, la cual es soluble en solventes como: Tolueno, n-pentano, n-hexano y n-heptano, e insolubles en ésteres como etil-acetato [26].

**Figura 1A.** Estructura molecular promedio de las resinas.

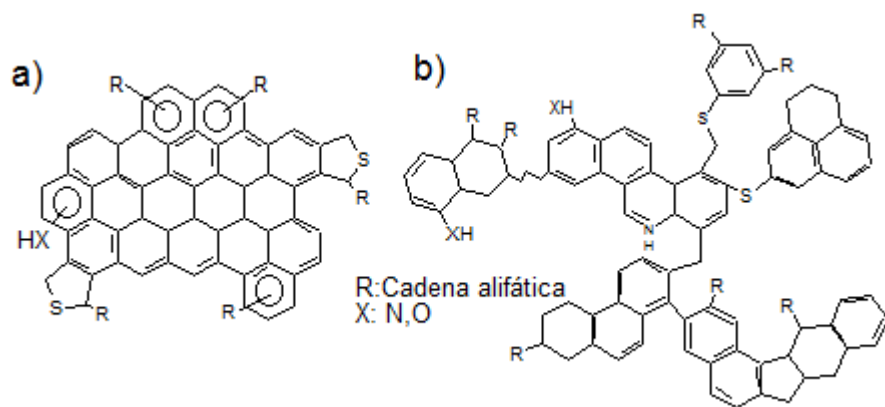


Fuente: [27]

**ASFALTENOS (A) :** Son hidrocarburos aromáticos policíclicos con estructuras alifáticas y alicíclicas y con masas moleculares cercanas a los 2000 g/mol [28], que contienen heteroátomos tales como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales

como vanadio y níquel; No son solubles en el crudo pero permanecen en suspensión como coloides ( partículas de mayor tamaño de 1 micra) a condiciones de presión y temperatura de yacimiento. Se pueden definir de acuerdo a su solubilidad como la fracción del crudo que es insoluble en n-solventes parafínicos de baja masa molecular como n-pentano, n-hexano y n-heptano, y solubles en solventes como tolueno, benceno y tetrahidrofurano [27]. La Figura 2A muestra estructuras moleculares aproximadas tipo continental y archipiélago de algunos asfaltenos, respectivamente.

**Figura 2A.** Estructura promedio de asfaltenos a) tipo Continental b) tipo Archipiélago



Fuente: [27]

## **Anexo B. Fenómeno de precipitación de parafinas.**

### **a. FACTORES QUE AFECTAN LA PRECIPITACIÓN**

#### **i. TEMPERATURA**

La principal causa de la formación y posterior precipitación de cristales de parafina es el gradiente térmico del crudo. El enfriamiento se da a medida que el crudo se acerca a la superficie y en sistemas de transporte; en cualquier parte del sistema de producción o yacimiento donde sea posible una disminución de la temperatura por debajo del punto nube, dando inicio a la precipitación y formación de depósitos. La diferencia de temperatura ocurre cuando se liberan los componentes

más livianos, provocando el aumento de la acumulación de depósitos orgánicos. La precipitación de parafinas está caracterizada por tres temperaturas: Temperatura de cristalización, temperatura de gel y temperatura de fluidez [9].

**TEMPERATURA DE NUBE O DE CRISTALIZACIÓN:** Está definida como la temperatura a la cual la primera molécula de parafina precipita fuera del crudo cuando se somete a un enfriamiento, teóricamente no depende de las condiciones de operación [4]. Se denomina temperatura de cristalización cuando se determina a una presión dada y en caso que esta sea atmosférica temperatura de nube [13]. Existen varias técnicas para determinar la temperatura de cristalización, también denominada de precipitación o WAT (wax appearance temperature), tales como DSC (differential scanning calorimetric) y reología.

**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) [4]. Usualmente está entre el punto de nube y el punto de fluidez [29]. Tiene una gran dependencia de las condiciones de operación (velocidad de flujo, temperatura ambiente, temperatura del crudo, conductividad térmica del aceite y la tubería, etc.), historia térmica y de cizalla y la composición del crudo, considerado como el factor más crítico [4]. Por reología, se determina en un ensayo oscilatorio y corresponde al punto en el cual el módulo de pérdida ( $G''$ ) es igual al módulo de almacenamiento ( $G'$ ).

Debido a que las propiedades elásticas de varios materiales son función de la temperatura, los módulos elástico y de almacenamiento también varían con esta. Cuando un crudo parafínico se encuentra a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización, se comporta como un líquido newtoniano (fluido viscoso), a esta temperatura el módulo de pérdida es mucho mayor que el módulo de almacenamiento, indicando así que  $\tan(\delta)$  es mayor que 1. A una temperatura justo debajo del punto de cristalización, las partículas de cera comienzan a aparecer y en este rango de temperatura, el módulo de pérdida y la viscosidad

comienzan a aumentar, siendo el módulo de almacenamiento constante o en su defecto presenta un ligero crecimiento. En una temperatura entre el punto de cristalización y el punto de gelificación, las partículas interactúan formando una red [30] y debido a esto, el módulo de almacenamiento se incrementa rápidamente comparado con el módulo de pérdida. Cuando la temperatura es aún más baja, el grado de interacción entre las partículas de cera aumenta y la muestra forma un gel [12].

**TEMPERATURA DE FLUIDEZ (POUR POINT):** Es la más baja temperatura a la cual el petróleo fluirá bajo condiciones normales, debido al aumento de la viscosidad, producto de la parafina precipitada a medida que se enfría. [11]. Se determina mediante la norma ASTM D-97.

## ii. TASA DE FLUJO

En flujo laminar se incrementa la precipitación de parafinas debido al tiempo de residencia prolongado del crudo en la tubería (envejecimiento). En flujo turbulento disminuye gradualmente la precipitación debido a la velocidad de dispersión. Pero aquellas parafinas que precipitan bajo este régimen son más duras y compactas, es decir, los cristales son más difíciles de remover de las tuberías [13].

## iii. PRESIÓN

Los cambios de presión, inferiores al punto de burbuja conllevan a la volatilización y liberación de los hidrocarburos más livianos, disminuyendo la solubilidad de la parafina en el crudo, fenómeno que favorece el inicio de la precipitación de las parafinas presentes [31]. Una forma de disminuir el punto de cristalización, es incrementando la presión de operación del separador, este tema es actualmente objeto de investigación.

#### **iv. NATURALEZA DE LA SOLUCIÓN**

La naturaleza de la solución hace referencia a la composición física y química del 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. Si la composición físico-química de la solución tiende a ser más liviana (disminución del peso molecular), disminuye el punto de cristalización, lo cual es favorable para asegurar el flujo de los hidrocarburos [31].

#### **b. MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN DE PARAFINAS**

**i. NUCLEACIÓN:** Ocurre cuando los primeros núcleos cristalinos aparecen y la temperatura de la solución líquida disminuye hasta el punto de cristalización, causando que las fuerzas intermoleculares lleguen a un punto donde las interacciones solvente-parafina se hacen más grandes. La formación de estos núcleos determinará el tamaño y distribución de los cristales producidos, llegando a ser estables hasta alcanzar un tamaño crítico [32]. Este es el mecanismo a controlar en la formación de depósitos parafínicos, ya que, además de los cristales de cera, cualquier partícula inorgánica, agua o asfaltenos puede actuar como un sitio de nucleación.

**ii. CRECIMIENTO:** Una vez los núcleos son formados y la temperatura es cercana al punto de cristalización, el crecimiento de los cristales es normalmente espontáneo, debido a que las moléculas de parafinas precipitan sucesivamente sobre las caras laterales de los cristales.

**iii. AGLOMERACIÓN:** Se presenta cuando el producto es enfriado a una temperatura más baja que el punto nube, modificando las propiedades reológicas de la solución. En este mecanismo se unen los cristales ya formados dando lugar a redes cristalinas rígidas [33].

## **Anexo C. Clasificación de los fluidos según su comportamiento reológico.**

### **a. FLUIDO NEWTONIANO**

Un fluido newtoniano es aquel que se caracteriza por tener una relación lineal entre la magnitud del esfuerzo cortante aplicado ( $\tau$ ) y la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) [34]. La viscosidad de los fluidos newtonianos depende de los cambios de temperatura, no se ve afectada por el tiempo ni la velocidad de deformación [35].

### **b. FLUIDO NO NEWTONIANO INDEPENDIENTE DEL TIEMPO**

Son aquellos cuya viscosidad varía al cambiar la tasa de corte, es decir, el esfuerzo de corte no es directamente proporcional a la velocidad de deformación. Según como varía la viscosidad con respecto a la velocidad de deformación, los fluidos independientes del tiempo se clasifican en: *pseudoplásticos (shear thinning)*, cuya viscosidad aparente decrece cuando aumenta el gradiente de velocidad de deformación; este comportamiento indica una ruptura o reorganización continua de la estructura, dando como resultado una menor resistencia al flujo; *dilatantes (shear thickening)* en los cuales la viscosidad aumenta con el incremento de la tasa de corte y *plásticos* que son fluidos que requieren de una velocidad mínima de cizallamiento igual al esfuerzo de fluencia (yield stress) para iniciar el movimiento [16].

### **c. FLUIDOS NO NEWTONIANOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO**

Bajo una tasa de corte constante, la viscosidad cambia con el tiempo hasta que se establece un equilibrio. En estos fluidos la viscosidad es dependiente de la temperatura, la velocidad de deformación y el tiempo [35].

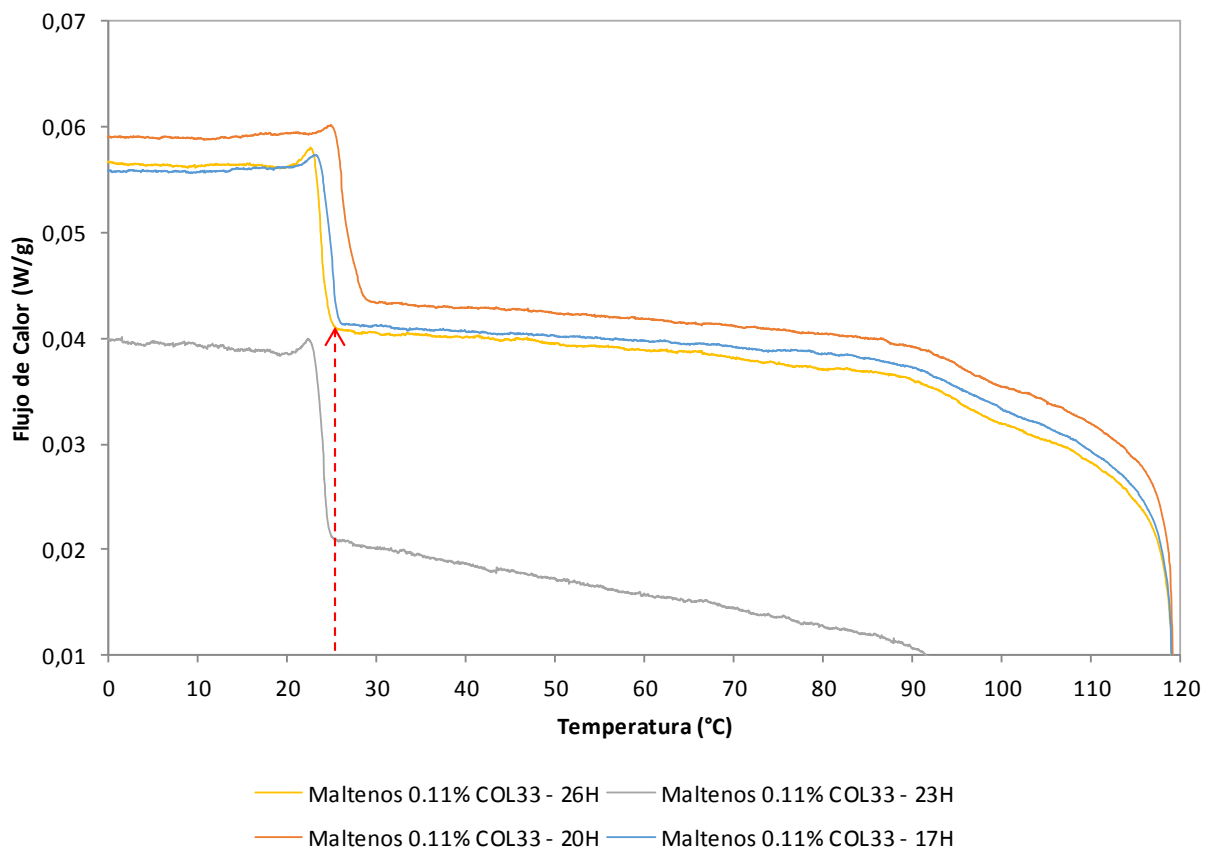
Según como varía la viscosidad con respecto al tiempo se clasifican en dos tipos: *los fluidos tixotrópicos*, en los que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un

reposito prolongado, y *los fluidos reopécticos*, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo [14].

#### Anexo D. Tiempo de disolución de asfaltenos en maltenos.

De la figura 1D se observa que a partir de las 23 horas, la temperatura de cristalización se estabiliza en 24.4°C, debido a que para 26 horas el inicio del pico exotérmico se presentó en este mismo valor de temperatura.

**Figura 1D.** Tiempo de disolución de asfaltenos en maltenos



## **Anexo E. Pruebas reológicas preliminares.**

### **DISTANCIA ENTRE PLATOS.**

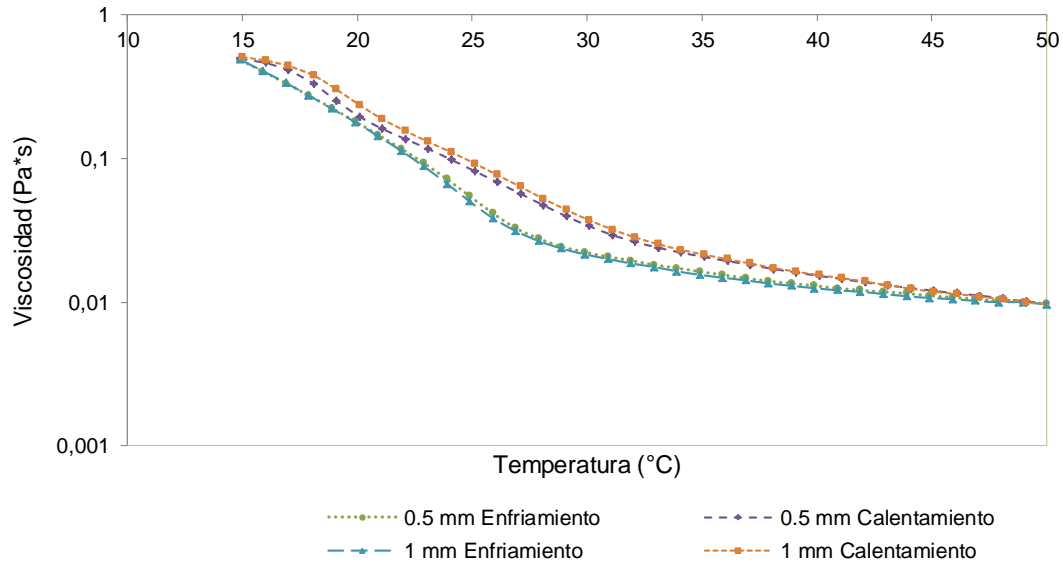
La distancia entre platos debe ser diez órdenes de magnitud mayor al tamaño de partícula, de lo contrario, la presencia de cristales parafínicos puede violar la hipótesis de continuidad en el reómetro [22]. La disminución del espesor de la película genera valores de WAT mayores, aparentemente porque se promueve la precipitación temprana de cristales parafínicos de mayor tamaño, implicando un incremento en los niveles de viscosidad [36].

Las velocidades de corte en las rampas térmicas se definieron con base en lo propuesto por [37] de 10, 50, 100 y 200  $s^{-1}$  con el fin de evaluar la dependencia de la historia de cizalla de cada una de las muestras.

Para la velocidad de corte de 10  $s^{-1}$  además de evaluarse el efecto de la historia de cizalla se calculó y comparó la temperatura de cristalización de cada una de las muestras en una gráfica de viscosidad en función de la temperatura en un intervalo de 70°C a 10°C y una tasa de enfriamiento de 1 °C/min.

Así mismo, para dicha tasa de corte se varió la distancia de separación entre platos en un ciclo térmico de viscosidad contra temperatura hasta que los valores en dicho rango permanecieron invariables, es decir, los resultados son independientes de la separación de platos y puede asegurarse que el tamaño de partícula es diez órdenes de magnitud menor, como se muestra en la Figura 1E.

**Figura 1E.** Ciclo Térmico a una velocidad de corte de  $10 \text{ s}^{-1}$  de Crudo Colorado 33.



A partir de 0.5 mm las curvas se superponen, sin embargo, como van a utilizarse muestras con diferentes concentraciones de asfaltenos, se desconocen los efectos en los procesos de cristalización de parafinas de las mismas, luego se ha definido una separación de platos de 1 mm para todas las mediciones porque se garantizan resultados independientes de la geometría del instrumento.

Elevadas tasas de corte reducen el tamaño de los cristales y agregados [22] y por lo tanto, los resultados para la velocidad de corte de  $10 \text{ s}^{-1}$  que es la menor, corresponden a los tamaños de cristales más grandes, luego va a utilizarse como referencia en la selección de la distancia entre platos respecto a las velocidades de corte restantes.

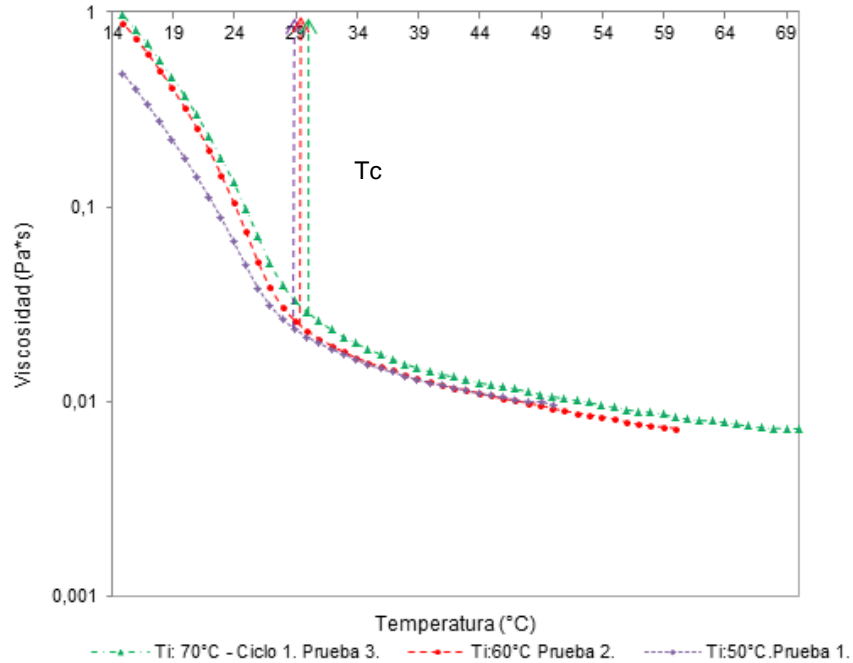
### TEMPERATURA INICIAL.

La selección de la temperatura inicial en ciclos térmicos dinámicos (Viscosidad en función de la temperatura a una velocidad de corte constante) y estáticos (ensayo oscilatorio) es uno de los factores más críticos. Su efecto en la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) está fuertemente influenciado por la presencia de resinas y

asfaltenos. En esta investigación es de vital importancia asegurar el máximo valor posible en la  $T_c$  que correspondería al peor escenario en el proceso de transporte y desde luego, el resultado real de la presencia de asfaltenos en el comportamiento reológico del crudo, el cual puede lograrse a una temperatura lo suficientemente alta que permita disociar por completo las resinas de las ceras, de manera que actúen como depresores naturales de punto nube y bloqueen la formación de redes parafínicas [22]. Así mismo, de acuerdo con estos autores, *existe una temperatura crítica inicial, por encima de la cual la temperatura de cristalización permanece constante.*

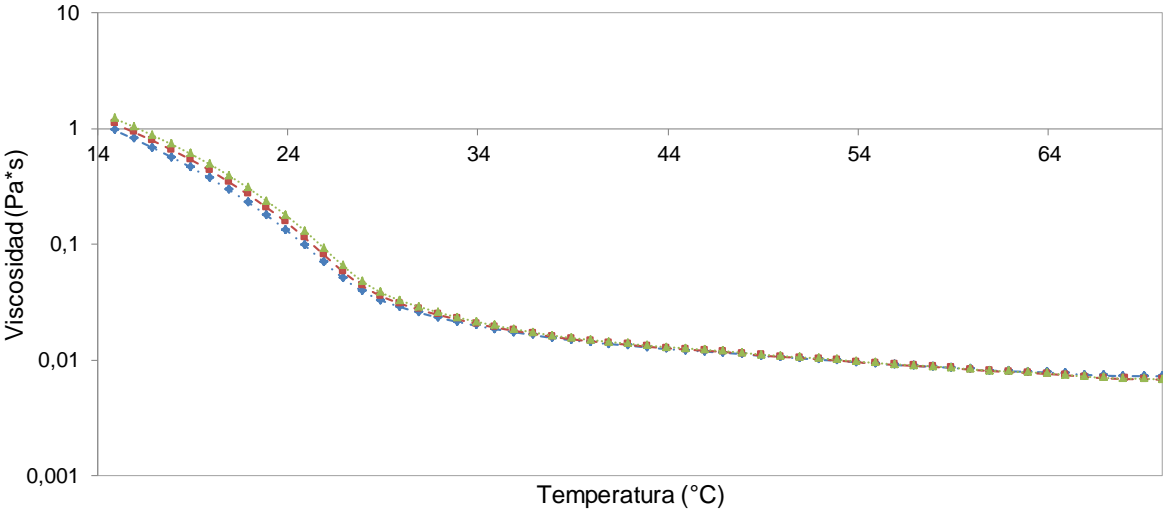
Otro factor trascendental del proceso de selección de la temperatura inicial es su efecto en la repetibilidad de ciclos térmicos sobre la misma muestra, debido a que en este caso se cuenta con escasa disposición de muestras. Si ésta es lo suficientemente alta (teniendo en cuenta que los livianos se liberaron por completo en el pre tratamiento y se descartan sus secuelas en los cambios en la microestructura del crudo), podría lograr incrementar la estabilidad del crudo. [22]. La temperatura de yacimiento del crudo colorado 33 se encuentra en el rango de 60°C-70°C, luego para su proceso de transporte supondremos una temperatura máxima de 70°C que va a usarse como la inicial en todos los procedimientos porque cumple con los requisitos de operación. Como se indica en la figura 2E.

**Figura 2E.** Ciclo de Enfriamiento de crudo colorado 33 a una Velocidad de Corte de 10 RPS y 1 mm Gap



A 70°C la muestra presenta el máximo valor en la temperatura de cristalización (30°C), y se garantiza el efecto real de resinas y asfaltenos. Respecto a la repetibilidad de la muestra, un factor importante en esta investigación, se demostró que a 70°C en una gráfica de viscosidad contra temperatura los datos no difieren significativamente, luego de enfriar la misma muestra de 70°C a 10°C a una tasa de enfriamiento de 1°C/min y una velocidad de corte de  $10 \text{ s}^{-1}$  en tres rampas consecutivas y tiempo de reposo de 30 minutos entre cada una (figura 3E).

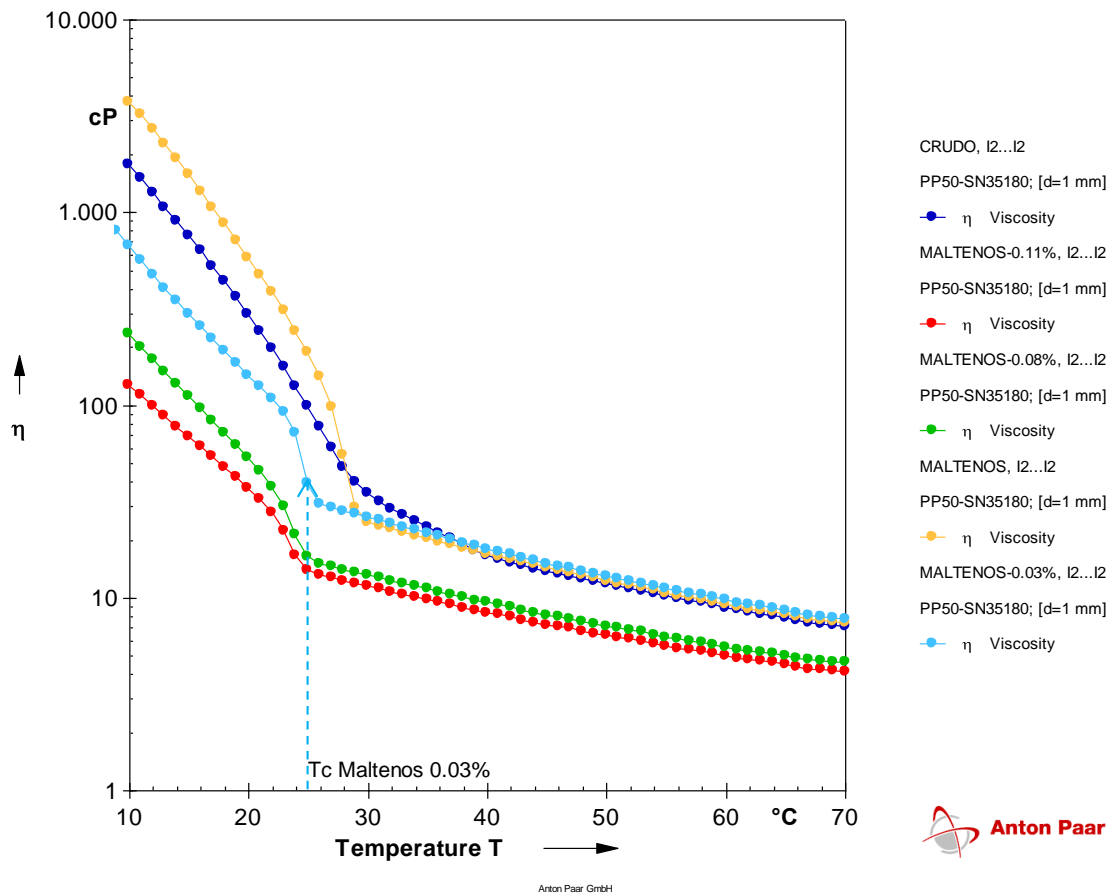
**Figura 3E. Prueba de Repetibilidad**



--- Ti: 70°C - Ciclo 1.Prueba 3.    - - - Ti: 70°C - Ciclo 2. Prueba 3    ..... Ti: 70°C - Ciclo 3. Prueba 3.

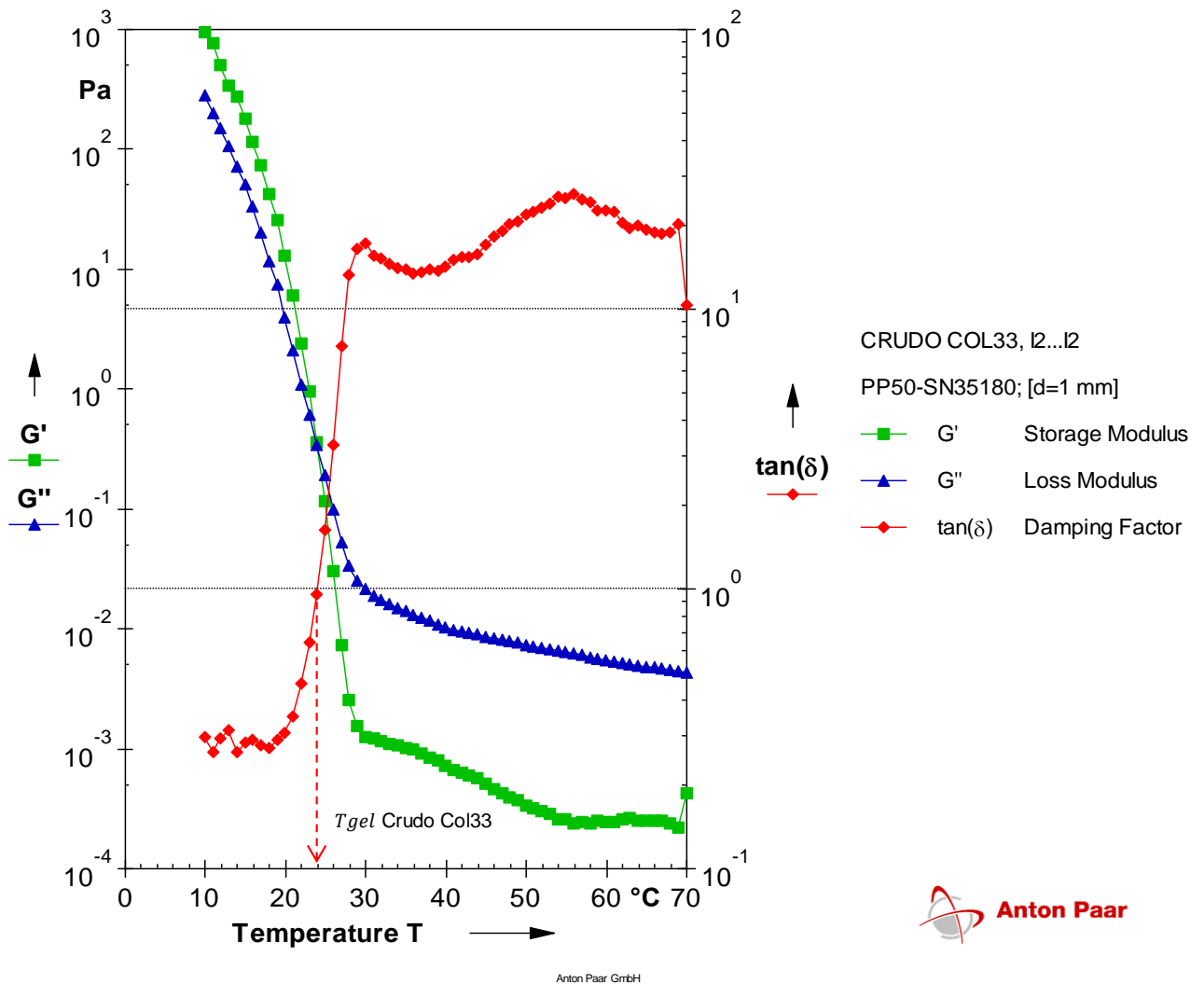
## Anexo F. Curvas de ensayos rotacionales.

**Figura 1F.** Viscosidad en función de la Temperatura para una velocidad de corte constante de  $10s^{-1}$ .

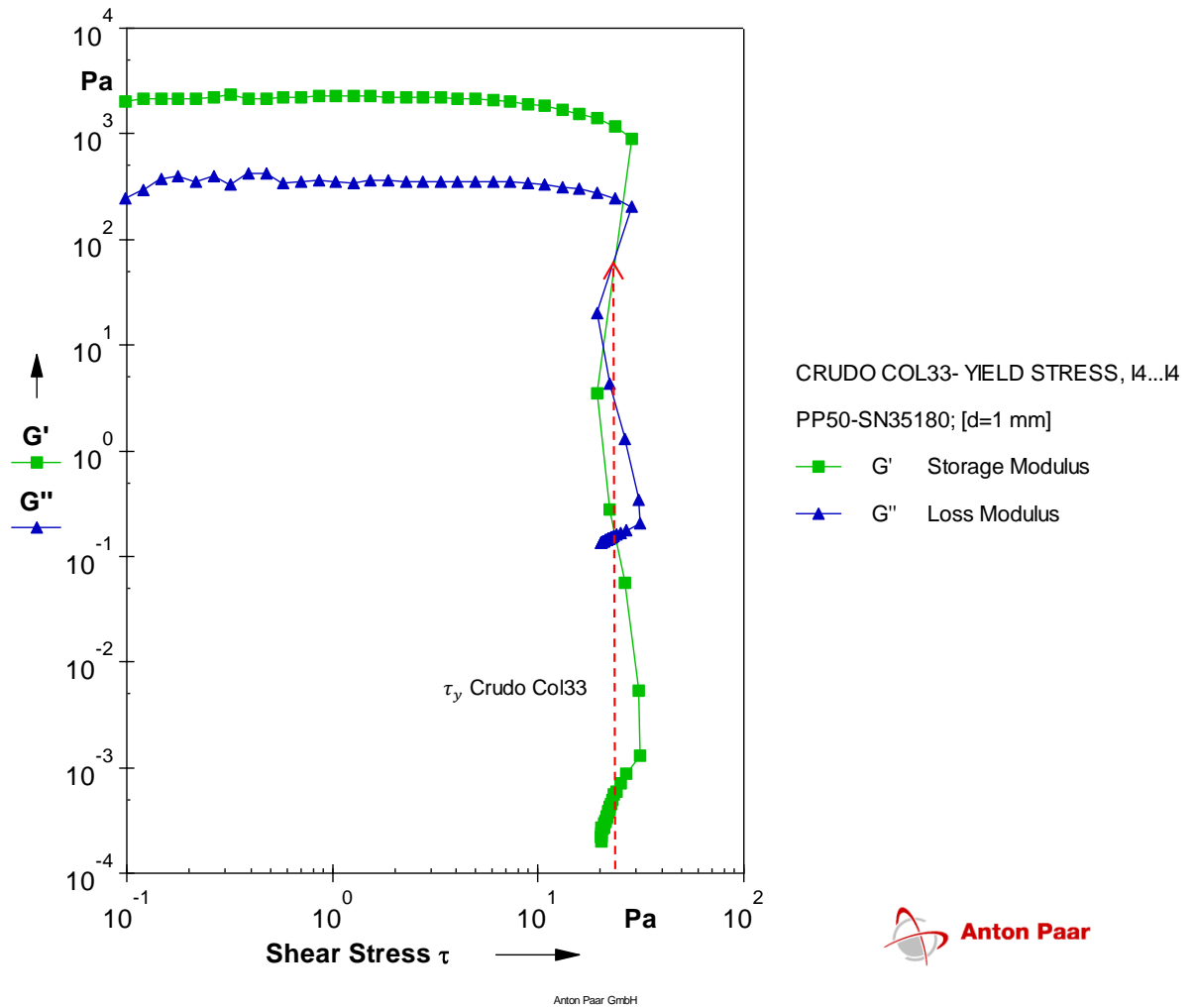


## Anexo G. Curvas de ensayos oscilatorios.

**Figura 1G.** Ensayo oscilatorio del crudo Colorado 33 en función de la Temperatura con una amplitud constante de 0.1 Pa y frecuencia de 0.1 Hz.



**Figura 2G.** Ensayo oscilatorio del crudo Colorado 33 con una rampa logarítmica de esfuerzo de 0.1-10000 Pa. a 10°C,



## Anexo H. Análisis de varianza en la viscosidad.

**Tabla 1H.** Tratamientos en la viscosidad del crudo

Temperatura (°C)	Velocidad de corte (s-1)	% Peso Asfaltenos	Viscosidad (cP)
10	10	0	3770
18	10	0	876
50	10	0	12,3
10	50	0	1250
18	50	0	363
50	50	0	12,1
10	100	0	906
18	100	0	313
50	100	0	12,1
10	200	0	612
18	200	0	271
50	200	0	12,1
10	10	0,03	674
18	10	0,03	192
50	10	0,03	12,9
10	50	0,03	523
18	50	0,03	126
50	50	0,03	12,8
10	100	0,03	608
18	100	0,03	124
50	100	0,03	12,8
10	200	0,03	583
18	200	0,03	138
50	200	0,03	12,9
10	10	0,08	235
18	10	0,08	72,2
50	10	0,08	7,1
10	50	0,08	152
18	50	0,08	47,5
50	50	0,08	6,9
10	100	0,08	180
18	100	0,08	50,9
50	100	0,08	7
10	200	0,08	227
18	200	0,08	57,2
50	200	0,08	7,1
10	10	0,11	128
18	10	0,11	47,9
50	10	0,11	6,4
10	50	0,11	92,4
18	50	0,11	36
50	50	0,11	6,3
10	100	0,11	118
18	100	0,11	40,6
50	100	0,11	6,5
10	200	0,11	177
18	200	0,11	49,3
50	200	0,11	6,6
10	10	0,15	1780
18	10	0,15	442

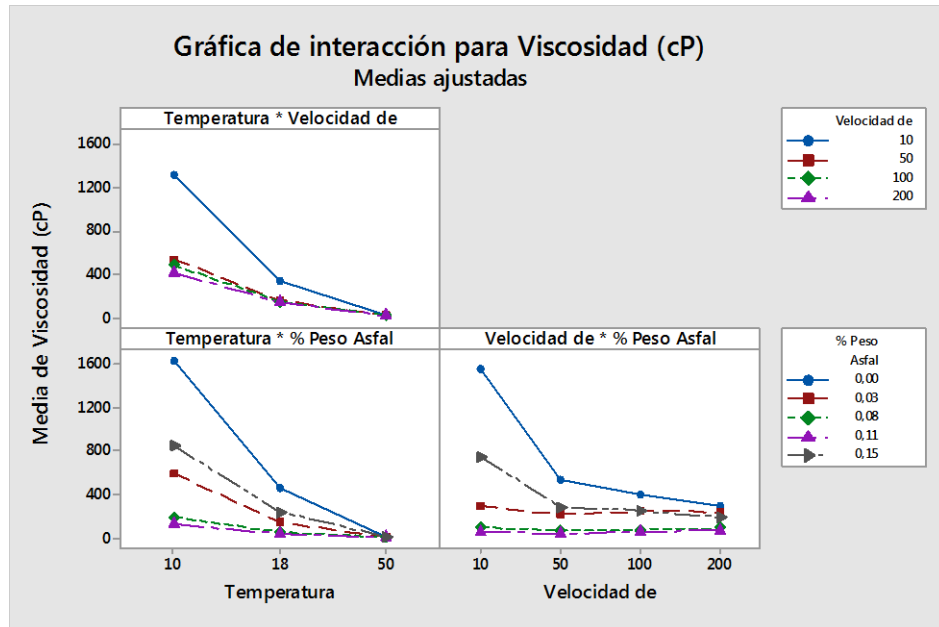
50	10	0,15	11,8
10	50	0,15	659
18	50	0,15	189
50	50	0,15	9,4
10	100	0,15	576
18	100	0,15	181
50	100	0,15	9,5
10	200	0,15	412
18	200	0,15	168
50	200	0,15	9,9

**Tabla 2H.** Análisis de varianza en la viscosidad del crudo

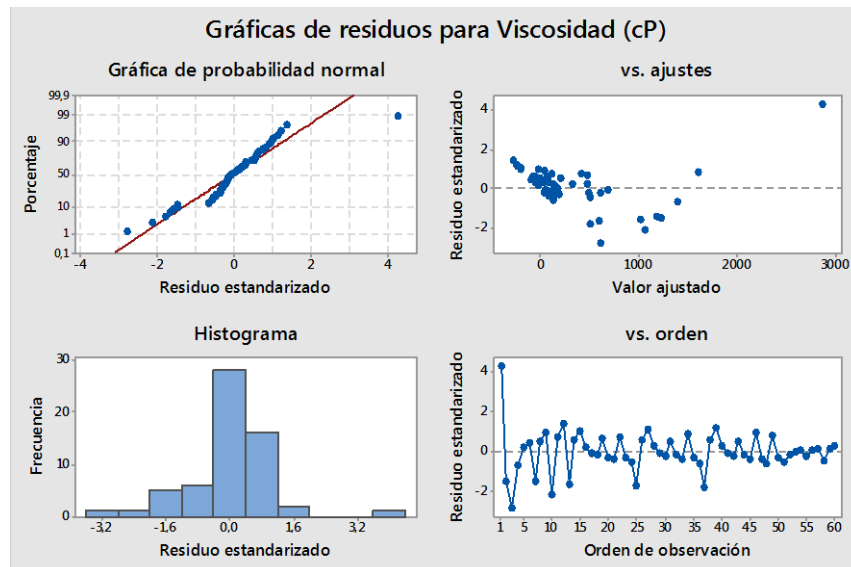
Análisis de Varianza						
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	
<b>Modelo</b>	35	16350149	467147	4,18	0,000	
<b>Lineal</b>	9	9454009	1050445	9,41	0,000	
<b>Temperatura (°C)</b>	2	4864068	2432034	21,78	0,000	
<b>Velocidad de corte (s-1)</b>	3	1340915	446972	4,00	0,019	
<b>% Peso Asfaltenos</b>	4	3249025	812256	7,27	0,001	
<b>Interacciones de 2 términos</b>	26	6896141	265236	2,37	0,018	
<b>Temperatura (°C)*Velocidad de corte (s-1)</b>	6	1511071	251845	2,25	0,072	
<b>Temperatura (°C)*% Peso Asfaltenos</b>	8	3149546	393693	3,53	0,008	
<b>Velocidad de corte (s-1)*% Peso Asfaltenos</b>	12	2235523	186294	1,67	0,138	
<b>Error</b>	24	2680397	111683			
<b>Total</b>	59	19030546				

En la figura 1H se muestra el efecto en la viscosidad, resultado de la interacción de la combinación de dos factores.

**Figura 1H.** Diagramas de factores combinados en la viscosidad del crudo.



**Figura 2H.** Diagramas de residuos estandarizados de los resultados del diseño factorial



Del diagrama de probabilidad normal (Figura 2H) se observa distribución de datos en la línea recta, por lo que puede afirmarse que corresponden a errores

normales. En la prueba de independencia de errores no se presenta ningún patrón en la distribución de datos, se descarta la presencia de errores sistemáticos; la prueba de igualdad de varianzas corrobora lo anterior, los puntos se encuentran dispersos alrededor de 0, de manera que las varianzas son iguales para todos los tratamientos.

### Anexo I. Análisis de varianza en la temperatura de gel.

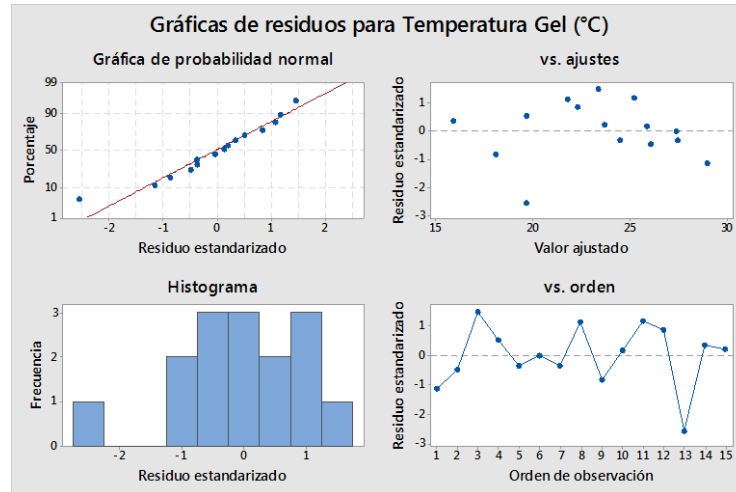
**Tabla 1I.** Tratamientos en la temperatura de gel.

%Peso Asfaltenos	Rampa Temperatura (°C/min)	Temperatura Gel (°C)
0	0,2	28,1
0,03	0,2	25,7
0,08	0,2	24,6
0,11	0,2	20,1
0,15	0,2	27,2
0	0,6	27,4
0,03	0,6	24,2
0,08	0,6	22,7
0,11	0,6	17,4
0,15	0,6	26
0	1	26,2
0,03	1	23
0,08	1	17,6
0,11	1	16,2
0,15	1	23,9

**Tabla 2I.** Análisis de varianza en la temperatura de gel

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor P
<b>Modelo Lineal</b>	6	198.069	33.012	27.32	0.000
<b>%Peso Asfaltenos</b>	4	162.464	40.616	33.61	0.000
<b>Rampa Temperatura (°C/min)</b>	2	35.605	17.803	14.73	0.002
<b>Error</b>	8	9.668	1.209		
<b>Total</b>	14	207.737			

**Figura 1I.** Diagramas de residuos estandarizados de los resultados del diseño factorial



Del diagrama de probabilidad normal (Figura 1I.) puede observarse que los datos se distribuyen a lo largo de una línea recta, por lo que puede afirmarse que siguen una distribución normal. En la prueba de independencia de errores no se observa ningún patrón en la distribución de datos, por lo que además de no presentar dependencia, se descarta la presencia de errores sistemáticos; la prueba de igualdad de varianzas corrobora lo anterior, los puntos se encuentran dispersos alrededor de 0, de manera que las varianzas son iguales para todos los tratamientos.