

LAS FASES SÓLIDAS ORGÁNICAS EN LA EXPLOTACIÓN DE PETRÓLEO Y GAS – UNA CONTRIBUCIÓN AL ANÁLISIS DE SUS CAUSAS

AUTOR: Juan Carlos Sotomayor
GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL

Curriculum del autor:

Técnico químico – recibido en ENET N°1 A. Thomas, La Plata

- 1970-1978 – YPF – Laboratorio Investigación y Desarrollo – M. Y G. De Explotación
- 1978-1989 – INLAB SA – Sector Análisis Aguas y Petróleo
- 1989-1994 – OEA SA – Sector Mediciones Físicas
- 1994 – actual – Socio Gerente de GPA Estudios y Servicios Petroleros SRL

Autor de trabajos técnicos presentados en:

- 1° y 2° Congreso de Producción
- 2° Congreso de Corrosión
- 2° Jornadas Preservación de Agua, Aire y Suelo en la Industria Petrolera

Todos organizados por el IAPG.

Abstract

El presente trabajo explora las causas termodinámicas, cinéticas y fluidodinámicas que, combinadas pueden generar depósitos orgánicos en formación, pozos, instalaciones de tratamiento y oleoductos.

Por su significación se tratan en este trabajo las causas de la formación de depósitos de parafinas, asfaltenos y mixtos.

El trabajo ha sido redactado desde la óptica de quien ha debido, a partir del análisis de depósitos recuperados en pozos, oleoductos e instalaciones de superficie, inferir. Las causas de su formación y evaluar distintos tratamientos de remoción. Sin embargo, no es un trabajo experimental aún cuando los análisis que se mencionan han sido efectuados por el autor como parte de la evaluación de crudos nacionales y sus depósitos, sino una revisión del estado del arte ordenada de una forma que, en opinión del autor, puede resultar novedosa para el lector. El tratamiento del tema sigue el mismo lineamiento con el que actualmente se evalúan las causas de formación de los depósitos inorgánicos conocidos comúnmente como incrustaciones.

Introducción

Los depósitos orgánicos (DO) han sido motivo de preocupación permanente de ingenieros en reservorios, producción, refino, transporte y especialistas en asfaltos.

El daño producido por los DO a reservorios, los taponamientos en tubing y oleoductos, las pérdidas de capacidad en tanques y la incompatibilidad entre asfaltos son algunos de los problemas que a diario los especialistas han debido superar.

En 1932, en un trabajo precursor sobre la deposición de parafinas, Riestle (1) escribía:

- Los depósitos de parafinas que se acumulan en líneas consisten en muy pequeños cristales que tienden a aglomerarse y formar partículas granulares del tamaño de granos de sal. La parafina también contiene gomas, resinas, material asfáltico, crudo, arena-limo y en ocasiones agua.
- La solubilidad de las parafinas es mayor en crudos que contienen mayores fracciones livianas y directamente proporcional a la temperatura.
- La deposición de parafina es más severa con el incremento de la diferencia de temperatura entre el punto de enturbiamiento del crudo y la temperatura de la pared metálica (o de la pared del depósito de parafina).

En 1965, en uno de los primeros trabajos relativos a la deposición de asfaltenos, a la luz de los conocimientos de la época sobre estructura coloidal, Hasket y Tartera (2) explicaron las causas de los severos depósitos que se producen durante la depleción del mismo y antes que el fluido de reservorio alcance el punto de burbuja (Pb). La causa, según los autores, es la abundancia de componentes livianos en el crudo (40% de gasolina) que actúan como depeptizantes (precipitantes) de los asfaltenos, solo en la región monofásica.

Existe abundante información sobre la causalidad de DO, tanto de parafinas como de asfaltenos: modelos termodinámicos y coloidales, correlaciones, ensayos de laboratorio y a escala, estudios sobre eficiencia de solventes y ensayos sobre inhibidores de deposición.

Sin embargo, en conocimiento del autor, es limitado el análisis de la simultaneidad de los fenómenos que conducen a la formación de los DO de naturaleza mixta.

No es frecuente en Argentina el hallazgo de depósitos únicos de asfaltenos aunque si lo es de parafinas y los mixtos, estos últimos especialmente en las cuencas Neuquina y del Golfo San Jorge.

Este trabajo revisa, desde la perspectiva de quien debe evaluar las causas de la formación de DO en pozos o instalaciones, los aspectos más relevantes de su origen.

Visión general del problema

Desde el punto de vista de su composición, un DO cae en algún punto entre una parafina blanda de color blanco hasta un “asfalto” brillante negro con o sin retención de petróleo, agua, arena, limo, sales, óxidos o incrustaciones.

En 1861, Graham distinguió entre soluciones moleculares y coloidales. Las parafinas se encuentran en su estado original en el primer grupo: hidrocarburos de alto peso molecular disueltos en hidrocarburos de bajo peso molecular.

Por su parte, los asfaltenos son “soluciones” o dispersiones coloidales de hidrocarburos de muy alto peso molecular en el crudo que se desempeña como solvente.

Disueltas o dispersos, parafinas o asfaltenos se presentan íntimamente asociadas/os al petróleo en tanto el fluido de reservorio se encuentre en estado monofásico.

En el Pb, el fluido de reservorio pasa del estado monofásico, al bifásico, este cambio termodinámico parece ser el factor *condicionante* aunque no *determinante* para la formación de los DO.

En general, la formación de cualquier depósito, sea este de naturaleza orgánica o inorgánica (incrustación) debe satisfacer tres condiciones:

TERMODINÁMICA → CINÉTICA → FLUIDODINÁMICA

La termodinámica define el sentido y equilibrio de las reacciones y la cinética estudia los términos que determinan la velocidad de reacción. Por su parte, la fluidodinámica, luego de haberse satisfecho las condiciones termodinámicas y cinéticas, ayuda a describir los sitios preferenciales de flujo en donde se alojarán los depósitos.

Similares conductas termodinámicas y cinéticas pueden presentar diferentes condiciones fluidodinámicas, por ejemplo, distintos sistemas de extracción produciendo de un mismo reservorio y con gradientes térmicos similares pueden presentar DO en algunos pozos y no en otros.

Las parafinas halladas en los DO originalmente se encuentran en solución, mientras que los asfaltenos lo hacen como una suspensión coloidal en la cual las resinas rodean a las moléculas de asfaltenos conformando una micela y siendo responsables de la peptización (equilibrio de solubilidad).

Mientras la micela permanezca intacta los asfaltenos no presentarán problemas, mientras las parafinas permanezcan disueltas en el petróleo, tampoco presentarán problemas.

Termodinámica del fluido de Reservorio

Aunque ocasionalmente, por deficiencias de operación en unidades interceptoras, se han encontrado y descripto parafinas en corrientes de gas natural, la formación de los DO está ligada a los crudos comúnmente caracterizados como petróleos negros.

Un “petróleo negro” es líquido en reservorio exhibiendo un punto de burbuja —Pb, presión a la cual se separa de la fase líquida la primer fracción del gas disuelto en la misma. El Pb se encuentra en cualquier punto de presión entre reservorio y superficie.

Si por debajo del Pb se libera el gas pero este no se purga, quedando la fase líquida en contacto con el gas liberado, se está produciendo una separación o liberación flash.

Si por el contrario, se remueve el gas liberado del fluido residual, estamos produciendo una separación diferencial.

El gas que se libera es usualmente un gas seco porque las grandes moléculas que quedan en la fase líquida atraen a las intermedias (a diferencia de los petróleos volátiles cuyos gases liberados pierden compuestos condensables en su recorrido de presión descendente).

El volumen del gas liberado y la composición del líquido residual son diferentes siendo la separación flash o diferencial. Ambos procesos de separación existen durante la explotación del reservorio. Desde la formación y hasta el separador la liberación es flash, en separador es mixta o diferencial dependiendo de las etapas de separación.

La reducción en el volumen de líquido causada por cualquier mecanismo de separación y/o por contracción térmica se denomina “shrinkage” o dilatación volumétrica.

Existen petróleos con alto shrinkage y otros con bajo, y este es diferente según la separación a la que el fluido de reservorio sea expuesto.

El shrinkage se debe a un fenómeno causado por la gran cantidad de compuestos intermedios del crudo que resultan “arrastrados” por la fase gaseosa. El ingreso de compuestos intermedios a la fase gaseosa se debe a que tienen una inherente alta energía cinética y resultan atraídos por las moléculas livianas del gas que, especialmente a alta presión, se encuentran densamente espaciadas.

Si el gas no es removido, como sucede en la separación flash, las moléculas intermedias pierden mucha de su tendencia a vaporizar debido a que en la fase gaseosa abundan compuestos intermedios y que los mismos son atraídos tanto por la fase gaseosa como por la líquida.

Hasket y Tartera (2) utilizaron el argumento del alto shrinkage para explicar el mecanismo de deposición de asfaltenos en Hassi Messaoud, y aun cuando no hicieron referencia

directa al shrinkage, sí aludieron a las “gasolinas del crudo” cuya pérdida, en el entorno del Pb contribuye a la estabilidad de los asfaltenos en el crudo remanente. Otros autores posteriores suscribieron idéntico razonamiento para explicar el fenómeno de deposición de asfaltenos en otros yacimientos.

Dentro de un reservorio, las condiciones son isotérmicas o muy próximas a ellas. Esto resulta de la alta capacidad térmica de la roca reservorio combinada con las grandes áreas de transferencia térmica.

Aún cuando es el gradiente geotérmico local el que determina la temperatura del reservorio, la del pozo en producción cae debido al flujo de fluidos desde el reservorio hacia la superficie.

Cada vez que el pozo se cierra, su perfil de temperatura se desplaza hacia la forma de un perfil natural geotérmico. En el perfil de un pozo en producción la temperatura de la boca del pozo puede ser bastante menor que la del fondo. La magnitud de la pérdida de temperatura cuando el fluido del reservorio se mueva hacia la superficie dependerá del caudal total, las relaciones agua/petróleo y los calores específicos de los fluidos producidos.

En el tratamiento de pozos desde la superficie hay dos perfiles de temperatura posibles:

a) el del caso de la inyección de un solvente de DO sin precalentar en superficie, donde la temperatura del solvente en el fondo del pozo es cercana a la de la superficie porque el mismo no alcanza a tomar calor de los reservorios atravesados.

b) El del “hot oil” o “hot water” donde petróleo o agua se precalientan en superficie e inyectan al pozo con el objeto que el fluido inyectado tenga capacidad solvente y térmica de disolución del DO; en este caso el perfil es bastante más complejo de predecir.

Cuando el fluido de reservorio se encuentre a una presión inferior a P_b , el flujo ascendente comenzará a ser bifásico y la cantidad de gas libre en el tubing variará en función de la presión. La presencia de agua puede convertir el flujo en multifásico.

Mono o multifásico, el flujo puede ser laminar tal como sucede en reservorio y llegar a ser de transición o aun turbulento tal como es habitual en punzados, tubulares e instalaciones de superficie.

Hsu y otros (3), en un estudio sobre la fluidodinámica más conveniente para petróleos “parafinosos” concluyeron que la deposición de parafinas puede ser reducida significativamente bajo condiciones de flujo turbulento.

El estudio de las incrustaciones está muy ligado al de los DO. El petróleo tiene en su composición tantas especies significativas a la formación de los DO como el agua tiene iones disueltos a la formación de incrustaciones. En ambos casos puede decirse que la termodinámica ha avanzado mucho más que la cinética y la fluidodinámica como herramientas de diagnóstico.

Mientras que los depósitos de parafinas se originan mayormente en diferenciales de temperatura, los depósitos asfálticos pueden tener su origen en cambios termodinámicos de composición y electrocinéticos.

ASFALTENOS – que son y por que se depositan

Los asfaltenos son compuestos heterocíclicos que se encuentran suspendidos en estado coloidal en un solvente formado por parafinas saturadas, compuestos aromáticos y resinas. EL estado coloidal es una forma de suspensión estable – solución coloidal, al menos bajo ciertas condiciones termodinámicas.

El límite superior en el tamaño de una partícula coloidal es el punto en el cual el movimiento browniano, que tiende a mantener la solución en estado disperso es superado por la fuerza gravitacional que tiende a decantar la partícula. El límite inferior es más difuso, el tamaño de la partícula debe ser lo suficientemente grande tal que una descripción del continuo del sistema sea aún aplicable.

Acerca de la estabilidad de los sistemas coloidales existen dos grandes teorías:

- D.V.L.O. (Deryaguin – Verwey – Landou – Overbeek) – aplicable a sistemas electrolíticos donde la estabilización es por doble carga eléctrica.
- Estérica – en este modelo la fase dispersa (partícula) es estabilizada por interacciones repulsivas entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie de las partículas suspendidas.

El agregado coloidal formado por asfaltenos y resinas se denomina micela y la estabilidad de una micela se origina en la interacción entre capas de anillos aromáticos (4). Los asfaltenos solo reconocen como adecuadas para formar micelas a moléculas con cierta forma espacial y composición química que haga máximo el número de interacciones atractivas y mínimas las repulsiones.

Este reconocimiento molecular por enlaces no covalentes permite explicar por qué solo ciertas resinas son las adecuadas para formar una micela estable con un tipo de asfalto mientras que no contribuyen a la formación de agregados estables con otros. En resumen, existe una *compatibilidad* entre resinas y asfaltenos (5).

Por lo expuesto, es evidente que las resinas tienen un papel esencial en la estabilidad de la micela. Esa estabilidad es función de las concentraciones de resina en el crudo y de los sitios superficiales resina: asfalto y resina: petróleo.

Si las resinas son insuficientes para preservar la micela los asfaltenos se asocian entre si y floculan con posibilidades de deposición si existen condiciones fluidodinámicas propicias. Varios investigadores han sostenido que cuanto mayor es la relación RESINA/ASFALTENO, mayor es la estabilidad de la micela.

El análisis S.A.R.A. permite discriminar entre los cuatro protagonistas del equilibrio de los asfaltenos: compuestos saturados y aromáticos, resinas (polares) y asfaltenos.

La tabla 1 reproduce el análisis SARA de varios crudos argentinos.

Tabla 1 – Análisis SARA (formalmente ASTNA D 2007) para distintos crudos de Argentina.

CRUDO	TENDENCIA A DEPOSITAR	S	A	R	A
C. Austral	Parafinas	81,5	18,5	20,1	20,1
C. G. San Jorge	Mixtos	49,9	22,7	18,6	8,8
C. Neuquina	Mixtos	66,6	24,0	6,0	4,0
C. Cuyana	Mixtos	61,0	31,0	4,0	7,0
C. Noroeste	Parafinas	81,5	15,5	2,0	1,0

Los crudos con alta relación resina-asfalto, en la práctica están menos sujetos a potencial deposición que aquellos con grandes cantidades de compuestos saturados en relación a aromáticos.

La micela es una estructura eléctricamente estable que puede ser alterada por el potencial eléctrico generado debido al flujo de petróleo en reservorio y tubulares (6).

Dado que asfaltenos y resinas no son compuestos individuales con pesos moleculares propios, sino agrupaciones que presentan cierta distribución de pesos moleculares y propiedades grupales importantes nos detendremos en algunas.

Las resinas pueden ser altamente polares (ácidos nafténicos, quinolinas y piridinas son algunos de sus componentes), o bien fácilmente polarizables (tiofenos, alquilfenoles), el balance de sus componentes puede hacerles adquirir carácter ácido, básico o neutro.

Por su estructura química también polar, los asfaltenos influyen la polaridad del crudo, es por ello que se les atribuye poder estabilizador de las emulsiones envejecidas. La polaridad del petróleo resulta del sinergismo entre sus constituyentes polares – no polares – polarizables (7).

Al igual que otras especies que precipitan tal como las incrustaciones y las parafinas, los asfaltenos deben alcanzar cierto grado de sobresaturación antes de depositarse.

Si los procesos de sobresaturación y deposición fuesen inmediatos la producción de muchos yacimientos no sería posible (8). EL grado de sobresaturación requerida para la precipitación depende de: tiempo, temperatura, turbulencia (fluidodinámica) y composición del crudo. Debido a que la floculación (sobresaturación) es irreversible – aunque algunos autores la consideren reversible a efectos termodinámicos, la disminución de la presión en un sistema floculado puede *activar* el inicio de la deposición.

Gas y asfaltenos *compiten* por su solvencia en el crudo, es por ello que la pérdida de los extremos livianos del crudo estabiliza la micela (explicación de Hasket y Tartera). Cuando el reservorio “envejece” y la presión disminuye cabría esperar que los problemas de asfaltenos tiendan a disminuir.

Thawer (9) estudió las causas de deposición de asfaltenos en el yacimiento ULA efectuando interesantes consideraciones a la cuestión fluidodinámica:

La velocidad de deposición alcanza un equilibrio con la velocidad erosional de las partículas depositadas. Aún cuando exista una fuente continua de asfaltenos floculados, la deposición no se extiende más allá del Pb. Una posible explicación es que el flujo bifásico impide la deposición y la solvencia del crudo por los asfaltenos aumenta por debajo del Pb. Es aún posible que los asfaltenos floculados se “repepticen” antes de “agregarse” en partículas mayores, pero esto es solo posible si una significativa cantidad de resinas está aún asociada a los asfaltenos.

Los pozos en gas lift presentan deposición en sus válvulas, la causa parece ser el “stripping” o liberación violenta que desestabiliza la micela cuando el gas inyectado “burbujea” en el petróleo.

Se ha observado en separadores que los asfaltenos removidos de sus resinas se depositan. Similares depósitos se han observado en tratadores eléctricos, veremos a continuación las causas de esto último.

El tema de la estabilidad eléctrica fue expuesto por primera vez por Lichaa y Herrera (10) en referencia a petróleos venezolanos. En ensayos de deposición, observaron la migración, por efecto de un campo eléctrico hacia el electrodo negativo, de depósitos que resultaron ser solubles en benceno e insolubles en n-heptano, típica conducta de los asfaltenos.

Mansoori (11) describió la conducta electrocinética de ciertos crudos en pozos vinculándolos con la fluidodinámica. Cuando el crudo ingresa a un ducto se genera una diferencia de carga entre asfaltenos (+) y petróleo (-) creándose un campo de potencial entre pared y fluido y entre entrada y salida del ducto. Esa diferencia de potencial se opone al flujo multifásico como resultado de lo cual las partículas tienden a contrafluir, esa transferencia de carga se llama “corriente de pérdida” o potencial espontáneo (SP).

Siendo posible la floculación por SP es también posible que exista un cierto umbral (12) de velocidad de fluido más allá del cual ocurre la floculación.

Aunque este umbral no ha sido aún estudiado, es en la convergencia al pozo donde se dan las mayores velocidades. En pozos con problemas potenciales de deposición de asfaltenos deberían evitarse altos DRAWDOWN especialmente durante la limpieza del pozo.

PARAFINAS – que son y porque se depositan

El estudio de la formación de depósitos de parafinas abunda en referencias termodinámicas, cinéticas y fluidodinámicas.

Los avances en la técnica analítica, en especial la cromatografía en fase gaseosa, han contribuido significativamente al conocimiento de la composición de los crudos parafinosos y sus residuos.

La tabla 2 presenta la composición de un crudo y sus depósitos producidos.

Los depósitos de parafina, según la composición que predomina en la fracción neta “parafinosa” pueden considerarse de dos tipos: macro y microcristalinos – tabla 3.

Tabla 2 – Composición de crudos parafinosos y sus depósitos.

CRUDO A		
	Petróleo	Depósito
C ₁₀ -	44,6%	0%
i C ₁₀ -C ₂₉	41,2%	29,7%
N C ₁₀ -C ₂₉	13,8%	69,5%
C ₃₀ +	0,4%	0,8%

Tabla 3 – Características de parafinas Macro y Microcristalinas

	Macrocristalinas	Microcristalinas
ocurrencia	En producción y tpre	En fondos de tanque
n-parafinas	80-95%	0-15%
i-parafinas	2-15%	15-30%
Ciclo-parafinas	2-8%	65-75%
Punto fusión	50-65°C	60-90°C
Peso molecular	500-800	350-430
Nºcarbono típico	30-60	18-36

La solubilización de parafinas es un ejemplo típico de equilibrio entre fases sólida-líquida y su comportamiento puede explicarse mediante la termodinámica de las soluciones: componentes sólidos de alto peso molecular disueltos en componentes líquidos de bajo peso molecular (13). Cuando algún efecto termodinámico altera el solvente – la fase líquida, los sólidos sobresaturan la solución y se hacen insolubles, luego se depositarán a una velocidad definida por la cinética y en sitios preferenciales estudiados por la fluidodinámica.

Las tres causas más frecuentes de alteración del fluido de reservorio son:

- a) fenómenos de fluidos supercríticos: pérdida de todos los hidrocarburos con temperaturas críticas menores a la temperatura de reservorio que además presentan alta afinidad por solutos macromoleculares (parafinas).
- b) Cambios de temperatura entre tubing y reservorio.
- c) Cambios combinados de presión y temperatura en la columna productora y en superficie.

La presión de reservorio mantiene los compuestos volátiles en solución aumentando el volumen del solvente disponible para mantener la parafina en solución pero en el Pb comienza la pérdida de los “livianos compensadores”.

A presión constante, la separación del soluto comienza cuando, en su descenso, la temperatura alcanza la de enturbiamiento que es la de aparición de los primeros cristales pequeños de parafina y continua hasta la temperatura de escurrimiento que es aquella en la cual el petróleo se solidifica por efecto del crecimiento de la red cristalina de parafina en la masa del petróleo.

Termodinamicamente, la formación de depósitos de parafina podría ocurrir a cualquier temperatura entre el punto de enturbiamiento y el de escurrimiento (14). Es frecuente que lo antedicho suceda en punzados, tubulares y equipos / líneas de superficie.

Dentro y fuera del reservorio, toda obstrucción por parafina separada puede no recuperarse aun cuando se restaure la temperatura local, a menos que se pueda lograr una temperatura superior a la de fusión de la parafina depositada. Esto se debe a que el punto de fusión de un depósito de parafina es bastante diferente de la temperatura de precipitación.

Por ejemplo, el C₃₁ comienza a precipitar en crudo a 20°C, sin embargo su punto de fusión es 68°C (15). La tabla 4 ilustra sobre los puntos de fusión de los hidrocarburos que habitualmente constituyen los depósitos de parafina.

Tabla 4 – Parafinas y Punto de Fusión

Nº átomo carbono	p. fusión ° C	Nº átomo carbono	p. fusión ° C
16	18	30	66
17	22	32	69
18	28	34	72
20	37	36	77
22	44	38	80
24	51	40	83
26	56	42	86
28	61	44	89
		49	91
		60	99

La temperatura de aparición de las parafinas (WAT) puede ser calculada con modelos termodinámicos, sin embargo, muchos de ellos están basados en correlaciones empíricas que fueron desarrolladas en conjunto con métodos específicos de caracterización de crudos y los resultados difieren según el modelo (16). La WAT es el comienzo de la cristalización. Según Mandelkern (20), la cristalización es un proceso en dos etapas: nucleación y crecimiento del cristal, la primera es condición necesaria para la segunda. Por debajo de cierto tamaño la estructura cristalina será inestable y se descompondrá debido a que la tensión superficial del cristal contribuye al potencial químico de la fase cristalina (debe interpretarse la tensión superficial como la resistencia del líquido en contra de un incremento impuesto en el área superficial).

Durante la reducción de temperatura, el tamaño de las estructuras cristalinas formadas espontáneamente aumenta y en algunas etapas tiene lugar la cristalización. El más pequeño radio donde los cristales formados son estables es llamado crítico y es del orden de 10^{-8} m.

Obsérvese que cualquier partícula podría actuar como núcleo de cristalización: arcilla, carbonatos, sales insolubles y asfaltenos entre otros.

Burger (17) fue el primero en describir los términos cinéticos que intervienen en la formación de los depósitos de parafinas además de estimarlos en laboratorio. Weintgarner (18) ajustó los parámetros de Burger y desarrolló un modelo de deposición. Ambos lo hicieron para estudios de deposición en oleoductos.

Las cuatro variables relacionadas con la cinética de la deposición de parafinas son:

Difusión molecular: Cuando el petróleo se enfría se desarrolla un gradiente de temperatura en la subcapa laminar que es la más cercana a la cañería. Si la temperatura está por debajo de la de enturbiamiento, precipitan partículas sólidas aun cuando exista equilibrio termodinámico entre las fases líquida y sólida.

En resumen, el perfil de temperatura en la subcapa laminar genera un gradiente de concentración y se produce el transporte perpendicular al flujo.

Los términos que describen este mecanismo están definidos por la ley de difusión de Fick.

Difusión Browniana: Se produce por bombardeo de partículas de parafina térmicamente agitadas – ha sido descrito principalmente por autores rusos.

Dispersión por corte: Este mecanismo se origina en el hecho que pequeñas partículas de parafina insoluble suspendidas, en flujo laminar, rotan sobre si mismas desarrollando una capa adyacente de flujo. La región que genera el flujo de rotación ejerce una fuerza de arrastre en el entorno de la partícula. Esta colisión resulta en un transporte neto lateral y una dispersión de partículas (autodifusión).

La difusión molecular domina a alta temperatura y régimen turbulento, la dispersión por corte domina a baja temperatura y bajos flujos térmicos.

Decantación gravitacional: Los cristales de parafina se comportan como un sólido disperso en un continuo líquido por lo que pueden estar sujetos a la decantación descrita por la ley de Stokes. Ciertos estudios matemáticos sugieren que la dispersión por corte puede redistribuir sólidos decantados en flujo “neutralizando” el efecto de la decantación.

En realidad, es posible que este último término, aunque no significativo en oleoductos pueda ser importante en el pozo. Es probable que la decantación gravitacional de parafinas y asfaltenos separados de la fase líquida se oponga al flujo vertical producido por la surgencia o extracción artificial. Riemens (36) y en especial Hirsehbergh (37) atribuyeron a la segregación gravitacional un importante rol en la deposición de asfaltenos en pozo.

En reservorio, la redisolución de la parafina separada solo podría ocurrir por difusión molecular, sin embargo sería muy lenta debido a que el crudo se encuentra muy cercano a la saturación y el gradiente de concentración es muy pequeño.

Ensayos de simulación sobre deposición de parafinas en reservorio (19) demostraron que las partículas de parafina sólida no migran lejos luego de precipitadas. Consecuentemente, las partículas sólidas que se forman más allá de los 6 m del pozo no agregan mucho al “skin damage”. La simulación también demostró que la remoción de parafina puede ser permanente mientras el reservorio permanezca por encima del Pb. Cuando cerca del pozo, la presión cae por debajo del Pb, se libera el gas disuelto y precipita parafina, el cambio de temperatura local también contribuye a ello.

La fluidodinámica de los crudos con tendencia a la formación de depósitos de parafinas ha sido estudiada por varios autores:

Newberry (21) encontró que por debajo del punto de enturbiamiento ciertos crudos tienen un rápido aumento de viscosidad debido a la precipitación de parafina, esta conducta es más pronunciada cerca del punto de escurrimiento.

Cuando el crudo gelifica por debajo de la temperatura de escurrimiento se necesita un esfuerzo extra (yield stress) para iniciar el flujo.

Hsu (22) observó que cuando un crudo parafinoso se comporta como pseudo plástico, sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento modifican su estructura requiriéndose un menor “yield stress” para iniciar el flujo aún cuando aumenta la velocidad de precipitación de parafinas.

Newberry (23) estimó que en líneas de flujo la deposición de parafina tiene lugar por una combinación de difusión molecular de la parafina remanente aún en solución y la dispersión por corte de los cristales visibles de parafina.

Sarkar (24) refiere que Jessen y Howell concluyeron en un estudio en que la deposición de parafina aumenta con el aumento del caudal en régimen laminar ($Re < 4000$) y la separación alcanza un máximo en la transición laminar – turbulenta para luego disminuir (toda esta conducta por debajo de la temperatura de enturbiamiento).

Brown (25) encontró que la velocidad de deposición disminuye con el aumento de la velocidad de corte en oposición con el mecanismo de deposición por corte.

También observó que los depósitos formados a altas velocidades de corte son duros y quebradizos y los formados a bajas velocidades blandos y pliables. Ello se debe al petróleo ocluido en los depósitos.

Adewusi (26) desarrolló un método de predicción basado en la variación de la viscosidad con la presión.

Cita el autor que, debido a que densidad y temperatura de escurrimiento son relativamente invariables con la presión, la deposición de parafinas en un régimen específico de flujo debería ser predicha por el comportamiento de la viscosidad.

El efecto de la temperatura, también ha sido estudiado como determinante de la formación de depósitos. Kruka (27) determinó que la parafina en el crudo puede existir aun disuelta en un estado sobreenfriado hasta 6°C por encima de la WAT. Addison (28) sugiere analizar el perfil de temperaturas del pozo comparando las de formación, fondo y boca de pozo con la de enturbiamiento. Si la temperatura de fondo o boca es menor que la de enturbiamiento, se considera al pozo con tendencia a depositar parafinas. Si el pozo produce mucho gas la gran

caída de presión en los punzados produce una caída de temperatura extra y “atomización” del crudo.

Forsdyke (29) estudió depósitos en flujo y concluyó que la mayoría de las parafinas en el crudo cristalizan en el fluido total y son transportadas por el sistema sin deposición o adherencia. La difusión molecular es el mecanismo determinante de la velocidad de deposición en líneas. Las parafinas difunden hacia la superficie fría donde “condensan”. El depósito puede alcanzar un máximo a una temperatura justo menor a la de enturbiamiento pero se reduce a cero cuando la temperatura del crudo tiende a la ambiente.

El rol del agua en la formación de los depósitos orgánicos

El agua parece tener un papel protagónico importante en la formación de los DO.

Con relación a los fenómenos de superficie, Primeaux (30) determinó que ciertos surfactantes empleados en el tratamiento de depósitos de parafinas no solo reducen la tensión superficial partícula de parafina – petróleo sino que además transforman al metal en una superficie WW (water wet) mojabla por agua que resulta en una repelencia de la superficie al DO.

La formación de parafina insoluble reduce significativamente la separación de emulsiones porque altera la velocidad de coalescencia de las gotas de agua y/o petróleo según el tipo de emulsión. Se presume que la causa es la alteración de la curvatura de la interfase la cual define la velocidad de decantación.

Las emulsiones también son tenaces cuando asfaltenos y resinas se encuentran en el crudo en altas concentraciones (31). Los cambios bruscos de presión por ejemplo en punzados, chokes y bombas causan liberación de gas, flujo bifásico y alteran la estabilidad de la micela. Tal alteración “libera” asfaltenos capaces de interactuar en interfase agua-petróleo. Usualmente, los sólidos orgánicos estabilizantes son asociaciones de parafina y asfaltenos con carbonatos procedentes del agua como núcleos de cristalización. La partícula formada presenta partes hidrofílicas e hidrofóbicas (32), las primeras se asocian al agua y las últimas al petróleo.

Travallori (33) atribuyó el carácter anfílico conferido por grupos funcionales oxígeno – nitrógeno – Azufre del crudo la capacidad del mismo para agregarse y adsorberse a las interfases. Sus estudios confirmaron que, juegan un rol importante en la estabilización de las emulsiones posiblemente por la formación de barreras mecánicas que impiden la coalescencia de las gotas de agua emulsionada.

Buckley (34) estudió en detalle la relación asfaltano-agua y extrajo interesantes conclusiones: la conducta de los asfaltenos es diferente según exista o no agua presente, los mecanismos de interacción dependen:

- a) de las interacciones iónicas con la fase acuosa
- b) de los componentes con efecto surfactante del crudo y las propiedades de la superficie de contacto.

Ambos mecanismos contribuyen a definir la mojabilidad preferencial de la superficie (roca, tubing o finos de formación).

Houchin y Hudson (35) desarrollaron un “predictor no analítico” a partir de información estadística de más de 300 pozos, para diagnosticar aquellos con tendencia a formar DO. En referencia a la cuestión del agua expresan:

Existe tendencia a DO en un pozo que exhiba una temperatura de fondo menor a 100° C y un incremento de producción de agua con tendencia incrustante. En formaciones de areniscas, con finos migratorios, al aumentar la producción de agua en el pozo, estos resultan mojables por petróleo y a menudo actúan como sitios de nucleación de DO:

PARAFINAS Y ASFALTENOS – algunas evidencias de su efecto mutuo

Es sorprendente que el tratamiento conjunto de asfaltenos y parafinas haya sido tan escaso en la bibliografía.

Chanda (38) observó que un crudo estudiado (DKL) conteniendo 3,5% de asfaltenos y 11,7% de parafinas, presentó mayor viscosidad que aquellos sin asfaltenos, ello es posible debido a las asociaciones mutuas. Observó también que la velocidad de crecimiento de las parafinas es más lenta que con cristales de n-parafinas sin asfaltenos.

Misra (39) menciona que aunque la solubilidad de las parafinas en el petróleo disminuye con el aumento en los asfaltenos, la deposición se reduce.

Por su estado coloidal, los asfaltenos previenen la cristalización intensiva (crecimiento pobre o interlocking) generando depósitos pobres. Los crudos con alto contenido de parafinas / asfaltenos no precipitan las parafinas. Esta conducta se ha observado en crudos de la cuenca cuyana.

Van Engelen (40) describió el mecanismo de cristalización de las parafinas como aquel según el cual la parafina cristalizada forma una red tridimensional en el crudo causando solidificación del petróleo, los aditivos depresores del punto de escurrimiento - y se cree que también así actúan los asfaltenos y resinas, previenen la formación de la red. Se sugirió que el modo de acción comprende un retardo del crecimiento de la red en el plano xy cristalográfico.

En Argentina, las principales manifestaciones de DO se han encontrado en yacimientos de petróleo que contienen parafinas (6-15%) y asfaltenos (3-12%), con temperaturas de formación menores a 100° C y bajos shrinkage.

Depósitos de parafinas se han observado en oleoductos y plantas (fondos de tanques e interfaces de tanques lavadores) que operan con crudos cuyos puntos de enturbiamiento y escurrimiento son superiores a 25° C.

Depósitos de asfaltenos se han encontrado en válvulas gas lift, tratadores eléctricos y separadores.

Historicamente, los DO se han tratado como residuos que deben removerse con solventes o mediante hot-oil, es decir se ha atacado el efecto y no las causas, el motivo es evidente:

El análisis de las causas es por cierto complejo y no toda la información necesaria para aproximar un diagnóstico efectivo está siempre disponible.

Algunos de los elementos que deben evaluarse son:

- Comportamiento termodinámico (estudio PVT) del fluido de reservorio.
- Estudio PVT de deposición de asfaltenos (variable presión) y de deposición de parafinas (variable temperatura).
- Perfiles de temperaturas de los pozos: cerrados y dinámicos.
- Composición del fluido de reservorio.
- Producción de agua y sus características.
- Régimen fluidodinámico del pozo.
- Registro de intervenciones, limpieza de pozos, resultados de hot-oil.
- Análisis de residuos de pozo.

El futuro

La causalidad de la formación de los DO genera un interesante futuro de investigación y experimentación. Es sorprendente que, a más de sesenta años de haberse descrito los depósitos de parafina tan acabadamente como lo hizo Riestle, aún hoy sigan ocasionando pérdidas económicas tan significativas en el mundo.

En 1940, Pfeffer (41) definió el estado peptizado de los asfaltenos por parte de las resinas en el medio hidrocarburo. Sin embargo los depósitos de asfaltenos hoy solo se remedian removiendo los mismos con solventes aromáticos.

A juzgar por los resultados luego de sesenta años de descrito el problema, es probable que el desarrollo de soluciones integrales a la formación de los DO lleve bastante tiempo más.

Quizás haya que observar los avances en otras industrias y procurar insertar sus experiencias para arrojar mayor luz al tema que nos ocupa.

Solamente a título de ejemplo, es interesante mencionar el conocimiento que aporta el estudio de los fluidos electrorreológicos (ER) cuya lectura ilustra lo sostenido en el párrafo anterior.

“Los fluidos ER son dispersiones de partículas polarizables en un fluido base (electricamente aislante), que constituyen un fluido electro activo cuyas propiedades fluidodinámicas varían con el campo eléctrico (42). En ausencia de campo eléctrico el fluido es newtoniano, en su presencia cambia de líquido a semisólido y puede describirse como plástico de Bingham. El fluido activador de la polarización (el proceso es reversible) puede ser agua y operar efectivamente entre 0 y 10° C (en una fase) como tal”.

CONCLUSIONES

- ♦ La formación de los DO obedece a tres condiciones que operan simultáneamente (43) (en términos de tiempo de tránsito del fluido entre reservorio y superficie)

TERMODINÁMICA – CINÉTICA - FLUIDODINÁMICA

- ♦ Las condiciones no pueden, por si mismas expresar íntegramente la causalidad de los DO. Por ello no deberían ser estudiadas aisladas como históricamente parece haberse hecho.
- ♦ Los principales mecanismos de formación de los DO son:
 - La difusión molecular
 - La dispersión por corte
 - El potencial espontáneo
 - La segregación gravitacional.
- ♦ Las principales causas termodinámicas de formación de los DO son:
 - La pérdida de los extremos livianos en el Pb.
 - Las variaciones de temperatura entre reservorio e instalaciones de superficie.

Agradecimientos: A mi hija Verónica por la edición del presente trabajo.

Nota: Las opiniones del autor no comprometen a GPA Estudios y Servicios Petroleros.

Referencias consultadas

- (1) Reistle LE Jr. – Paraffin and Congelating Oil Problem – Bull 348 USBM 1932
- (2) A Practical Solution to the Problem of Asphaltene Deposits – Hassi Messaoud Field, Algeria – JPT April 1965, 387/391. Hasket - Tartera
- (3) Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions – SPE 28480 – Hsu JC – Santamarina M. Brubaker JP
- (4) Reconocimiento Molecular en Micelas Formadas por Modelos de los Asfaltenos y las Resinas Presentes en Crudos Venezolanos. Murgich J. – Aray Y. – Rodriguez J. – 2 CLAF Workshop (1995)
- (5) Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum – Kokal S – Sayeh S. SPE 29787
- (6) Aspectos Físico Químicos sobre la Floculación de los Asfaltenos. Rev. Soc. Venezolana de Química, Julio – Septiembre 1992 p 3 – 11 – Carvajal C. – Ojeda M.
- (7) Polaridade: Un Novo Parametro Para Caracterizaca dos Petroleos – Bol Técnico Petrobras – out-dez – 1989 p 217/226 Bruning IA
- (8) Screening of Crude Oils For Asphalt Precipitation: Theory, Practice and The Selection of Inhibitors – SPE PF feb. 1995 – p 55-61 – de Boer RB – Leerlooyer K. – Eigner M. – Van Bergen ARD
- (9) Asphaltene Deposition in Production Facilities – SPERE nov. 1990 – p 475-480 – Thawer R. – Nicoll D. – Deck G.
- (10) Electrical and Other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltene Deposition Problem in Venezuela – Lechaa P. – Herrera L. – SPE 5304
- (11) Modeling and Prevention of Asphaltene and Other Heavy Organic Deposition in Oil Wells – Mansoori G. – SPE 27070
- (12) Identification and Treating of Downhole Organic Deposits – Addison G. – SPE 18894
- (13) Paraffin Deposition in Petroleum Production – JPT oct. 1989 – p 1024/1025 – Carnahan N.
- (14) Paraffin Precipitation During Fracture Stimulation – Sutton G. – Roberts L. – SPE 4411
- (15) Optimizing Hot Oiling – Watering Jobs to Minimize Formation Damage – Nenninger J. – SPE – CIM 90-57 (1990)
- (16) Brief: Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition – Brown TS – Nilsen V. – Erickson D. – JPT April 1995 – p 328-330
- (17) Studies of Wax Deposition in the Tans Alaska Pipeline – Burger E. – Parkins T. – Striegler J. – JPT June 1981 – p 1075-1086
- (18) Methods for Predicting Wax Precipitation and Deposition – Wemtgarden J. – Eucher J. – SPE 15654
- (19) Stimulation of Paraffin Deposition in Reservoirs – Ring J. – Watemberger R. – Keating J. – Peddibohotia S. – SPE PF – Feb. 1994 – p 36-42
- (20) Properties of Oils and Natural Gases – Pedersen K. – Fredenslung A. – Thomassen D.
- (21) Chemical Effects On Crude Oil Pipeline Pressure Problems – Newberry M. – JPT – May 1984 - p 779-786
- (22) Wax Deposition of Waxy Live Crudes Under Turbulent Flow Conditions – Hsu J. – et al ref.3
- (23) Paraffin Control in the Northern Michigan Niagaran Reef Trend – Newberry M. – Addison G. – Barker K. – SPE PE May 1986 – p 213-220
- (24) Multiphase Transportation of High Waxy Crudes – Rai R. – Sarkar B. – Dalal V. – SPE 27061
- (25) Ref. 16

- (26) Prediction of Wax Deposition Potential of Hydrocarbons Systems from Viscosity – Pressure Correlations – Adewusi V. – Fuel v 76 N°12 – p 1073-1083, 1997
- (27) Cloud Point Determination for Crude Oil – Kruka V. – Cadena E. – Long T. – JPT August 1995 - p681-687
- (28) Identification and Treating of Downhole Organic Deposits – Ref. 12
- (29) Flow Assurance in Multiphase Environments – SPE 37237 – Forsdyke LN.
- (30) Control Paraffin Build Up with Chemical Prevention Programs Primeaux M – Ret. Eng. June 1989 – p 17-20
- (31) The Formation of Stable Dispersions of Crude Oil and Produced Water. The influence of type oil, wax and asphaltene content – Davies G. – Nilsen F. – Gramme D. – SPE 36587
- (32) Physical and Chemical Characterization of Saudi Arabian Crude Oil Emulsions – Sarbar M. – Wingrove M. – ACS – Clem. In Oil Ind. Recent Advances
- (33) Adsorption of Asphaltenes and Its Effect on Oil Production – Gonzalez G. – Travalloni A. – JPT – SPE PF May 1993 – p 91-96
- (34) Wetting Alteration of Solid Surfaces by Crude Oil and their Asphaltenes – Buckley J. – Rev. IPF – May – June 1998 – p 303-308
- (35) The Prediction, Evaluation and Treatment of Formation Damage Caused by Organic Deposition – Houchen L. – Hudson L. – SPE 14818
- (36) Birba Field PVT Variations Along the Hydrocarbous Column and Confirmatory Field Test – Riemens W. – Schulte A. – de Jong LN – JPT – January 1988 – p 83-93
- (37) Role of Asphaltenes in Compositional Grading of a Reservoir's Fluid Column – Hirschberg A. – JPT – January 1988 – p 89-94
- (38) Combined Effect of Asphaltene and Flow Improvers on the Rheological Behaviour of Indian Wax and Crude Oil – Fuel u 77, 1999 – p 1163-67 – Chanda D. Etel
- (39) Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A review SPEPF February 1995 – p 50-53 . Misra S. – Barvah S. – Singh K.
- (40) Study of Flow Improvers for Transportation of Bombay High Crude Oil through Submarine Pipeline – Van Eugelenetal – JPT – Dec. 1989 – p 2534-44
- (41) Pfeffer P. – Saal R. N. – Jour. Phys. Chem. 1940 – 44, 139
- (42) Electrorheological technology: The future is now – Havelka K. – Piolet J. – Clemtech (ACS) – June 1996 – p 36-40
- (43) Predicción, Análisis y Tratamiento de Depósitos en Operaciones de Producción de Petróleo – Revisión Bibliográfica y Estado del arte – J. C. Sotomayor – Simposio de Producción de Hidrocarburos – Bariloche 1988 – p 607-630