



ESTUDIO DE LA FUERZA DE GEL Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN Y VISCOSIDAD DE CRUDOS DE LA Pcia. DE MENDOZA

María Cecilia Gorosito - Juan Manuel Tovar Toulouse - María E. Barbeito - Adriana Fornés

FACULTAD DE INGENIERIA UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

Abstract:

Cuando se transportan crudos pesados a través de largos oleoductos se requiere tener un cuidado especial en la temperatura a la cual es transportado. Una interrupción en el flujo podría producir la gelificación del fluido debido al enfriamiento por la pérdida de calor hacia el medio.

En los últimos años han aparecido varios trabajos de medición de fuerza de gel de fluidos viscosos, tanto con viscosímetros rotativos como en loops. En ellos se le da un peso especial al contenido de asfaltenos como causa del aumento de esta magnitud.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de medición de la fuerza de gel, mediante viscosímetro rotativo, de varios crudos de distintas características pertenecientes a la provincia de Mendoza, en sus condiciones reales de enfriamiento en cañería.

Para cada uno de los crudos se midió el peso molecular, contenido de asfaltenos, viscosidad en condiciones de flujo en cuanto a temperatura y gradiente de corte (ya que algunos de ellos son no-Newtonianos), y composición del mismo mediante estudios cromatográficos.

La fuerza de gel resultó ser netamente mayor en uno de los crudos de menor

viscosidad, en comparación con los demás.

Un estudio viscosimétrico más complejo de este crudo muestra que su viscosidad aumenta repentinamente por debajo de los 35 °C. Este crudo presenta un bajo porcentaje de asfaltenos y una importante cantidad de hidrocarburos parafínicos de cadena larga. En cambio el más viscoso que presentó una fuerza de gel menor, presenta un alto contenido de asfaltenos.

Estos resultados podrían implicar que las parafinas de cadena larga serían las responsables de la gelificación de los crudos y no los asfaltenos, aunque hacen falta mayor cantidad de determinaciones experimentales para poder afirmarlo con absoluta certeza.

Por otra parte se midieron las fuerzas de gel de los mismos crudos a distintas velocidades de enfriamiento obteniendo diferencias en los resultados.

Esto indica en primera instancia la necesidad de realizar este tipo de estudio antes de interrumpir el flujo dentro de una cañería, sobre todo en zonas frías, ya que crudos de baja viscosidad en condiciones de flujo pueden tener serios problemas al momento de reestablecer el mismo luego de interrumpido durante varias horas.

Introducción :

El transporte de crudos viscosos en oleoductos en Mendoza se realiza generalmente a elevadas temperaturas debido a los altos puntos de escurrimiento que presentan los crudos parafínicos y asfalténicos. A bajas temperaturas las viscosidades son mayores, lo que origina mayores pérdidas de carga en las cañerías.

Uno de los inconvenientes que puede surgir cuando se detiene el flujo en oleoductos por un tiempo prolongado es el enfriamiento del hidrocarburo por la pérdida de calor a través de la cañería al medio ambiente, y la formación de estructuras cristalinas (geles) a raíz de las bajas temperaturas. Estas estructuras son débiles y se rompen al aplicar un determinado esfuerzos de corte, dependiente de varios factores.

La sobrepresión necesaria para reiniciar el movimiento se denomina “*fuerza de gel*” y aumenta a medida que se enfría el fluido pudiendo llegar a tomar valores mayores que los que puede entregar la bomba o los que pueden soportar las cañerías.

Las características del gel que se forma dependen también de la composición, de los gases disueltos, de la cantidad de agua emulsionada, de su “historia térmica” y del porcentaje de asfaltenos entre otros.⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁵⁾

Es habitual tomar precauciones antes de detener el flujo en una cañería en crudos muy viscosos, sin embargo no existe la misma precaución cuando la viscosidad del crudo es baja en condiciones normales de transporte (altas temperaturas).

En trabajos anteriores se menciona el contenido de asfaltenos y densidad como influyentes en la fuerza de gel ⁽⁶⁾, pero no aportan datos experimentales que avalen esta hipótesis.

Por ello se consideró que sería de interés estudiar la fuerza de gel para crudos de diferentes características y viscosidades tratando de encontrar una relación entre fuerza de gel y los componentes de los crudos.

Para ello se eligieron crudos de baja y alta viscosidad en condiciones habituales de flujo en cañería de la provincia de Mendoza.

Antecedentes:

Los crudos parafínicos contienen, entre otros, largas cadenas de n-parafinas de alto peso molecular ⁽³⁾, las cuales cristalizan a diferentes temperaturas por debajo de una temperatura máxima de cristalización.

Cuando la temperatura desciende, los cristales de la parafina comienzan a formar progresivamente agregados o clusters. Las fuerzas que mantienen unidos los cristales son débiles (de Van der Waals) y pueden romperse cuando se los somete a esfuerzos de corte. Cuando el flujo se detiene, el gradiente de velocidad se hace cero y se observa un comportamiento similar a un sólido débil formado por redes cristalinas.

También es conocido este tipo de comportamiento en los asfaltenos . Los mismos tienden a formar agregados al disminuir la presión y la temperatura. No todos los asfaltenos presentan este tipo de comportamiento. Las causas de esta floculación en los casos que se presentan no son bien conocidos, se ha propuesto que además de la fuerza de van der Waals habría otro tipo de fuerzas mayores como interacción dipolo dipolo, o simplemente atracción de cargas libres en los heteroátomos que lo componen.

En estos casos , es de esperar que sea necesario mayores fuerzas de gel que en los parafínicos.

Si los cristales son pequeños, la suspensión es Newtoniana, a medida que crecen, el fluido se comporta como no-Newtoniano.

Este tipo de comportamientos se pueden clasificar en tres grupos principales:

Bingham: aquellos que necesitan un esfuerzo mínimo para empezar a fluir y una vez en movimiento tienen comportamiento newtoniano.

Bingham plásticos: idem a los anteriores pero no Newtonianos.

Pseudoplásticos: Fluidos cuya viscosidad disminuye con el gradiente de velocidad.

Dilatantes: fluidos cuya viscosidad aumenta con el gradiente de velocidad.

El comportamiento de un hidrocarburo determinado puede ser una mezcla de dos o más de estos tipos principales.

Otra propiedad que pueden presentar los fluidos es la variación de la viscosidad en función del tiempo bajo esfuerzo de corte, se denominan tixotrópicos o reopéxicos, según la viscosidad disminuya o aumente respectivamente.

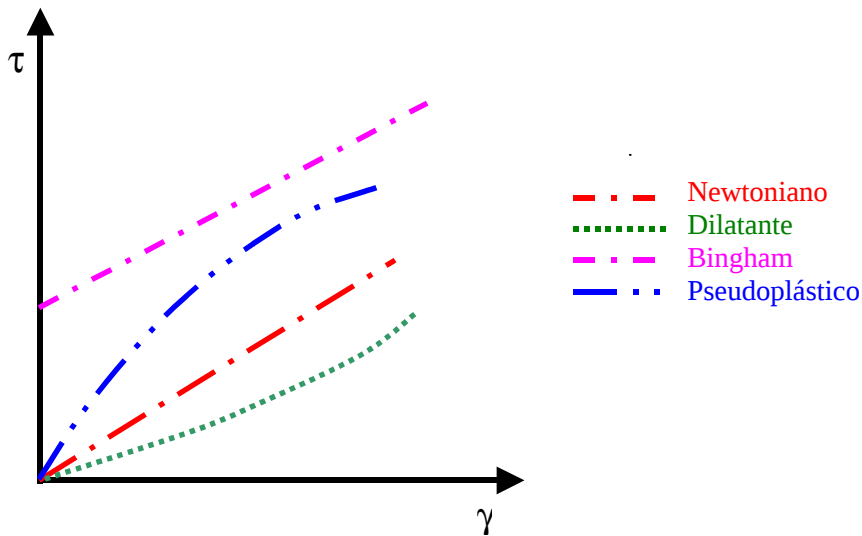
Estudios anteriores ⁽²⁾ indican que los valores de fuerza de gel obtenidos con viscosímetros son algo mayores que los obtenidos en los modelos de cañerías, aunque los equipos experimentales que se usaron en la parte viscosimétrica no eran los óptimos, de todos modos, como primera aproximación y para fines comparativos, es válido el estudio con el viscosímetro.

En una primera aproximación podemos calcular la fuerza de gel con la ecuación:

$$\Delta p = L \cdot \tau_c \cdot 4/D$$

Δp = fuerza de gel L = longitud cañería

τ_c = esfuerzo crítico D = diámetro cañería



2-1 Método Experimental:

Se calcularon las curvas de enfriamiento y gradiente de corte en cañería para diferentes crudos, la muestra 1 es un crudo altamente pesado y viscoso las muestras 2 y 3 poseen bajas viscosidades a la temperatura de flujo y la muestra 4 es medianamente viscosa en las mismas condiciones. Se supusieron las siguientes condiciones de flujo :

- T° de circulación: 90°C
- caudal = 40 m3/hora
- diámetro de cañería = 6 pulg.

El oleoducto se encuentra enterrado a un metro de profundidad y el coeficiente de conductividad del terreno $k=1$ Kcal / m.h.°C.

Los calores específicos (Cp) se obtuvieron de los diagramas de Cp en función de la temperatura para hidrocarburos de "Databook of hydrocarbons" de Maxwell y Van Nostrand company Inc.

Los resultados de las curvas de enfriamiento se encuentran tabulados en las tablas N° 2 , 3 , 4 y 5.

Por otra parte se determinó el peso molecular medio, contenido de asfaltenos, densidad y composición por cromatografía de los crudos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Dada la dependencia de la fuerza de gel con la historia previa del crudo, se debería utilizar una muestra diferente para cada ensayo. Y dada la extensa duración de cada ensayo se decidió ensayar una muestra cada 2 horas siguiendo la curva de enfriamiento.

Uno de los crudos se ensayó para distintas velocidades de enfriamiento, elegidas arbitrariamente, con el fin de

verificar la dependencia de la fuerza de gel con la historia térmica.

2-2 Equipo experimental y Resultados:

Viscosidades : se utilizó un rotoviscosímetro marca Haake, modelo RV 20 con reocontroller RC 20 conectado a PC , con rotor MV II, MV III y con cabezal M5 o M10 dependiendo del rango de viscosidad. La temperatura se controló con un baño criotermostático marca Haake modelo K conectado al rotoviscosímetro mediante un cabezal Haake modelo F3, controlado por un programador Haake modelo PG 20.

Pesos moleculares: se determinaron con el método de Beckham y se utilizó para ello el equipo CRYETTE WR de Precision Systems. Se utilizó benceno marca Merk como solvente y se calibró con n-hexano y n-octano también marca Merk.

Composiciones: se realizaron por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica . Se trabajó por el sistema áreas normalizadas utilizando patrones de calidad certificada para la determinación de los factores de respuestas.

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU GC – 9ª con detector de conductividad térmica. Columna de 2 metros de propac Q.

% de Asfaltenos: se determinaron según norma ASTM D 3279-78.

2-3 Resultados experimentales:

Los esfuerzos críticos (τ_c) y las fuerzas de gel calculadas para 100 m de cañería se muestran en las figuras nº 1, 2, 3, y 4. En la figura nº 5 y nº6 se muestra en forma comparativa la variación de la fuerza de gel para los distintos tipos de crudos. La figura nº 9 muestra el esfuerzo crítico de la muestra 2. en función del tiempo a 9 °C, donde podemos ver que el crudo presenta un comportamiento tixotrópico. En la figura nº 7 se representaron las viscosidades de las distintas muestras en función de la temperatura a un gradiente de velocidad correspondiente a la velocidad de flujo en cañería de el crudo.

En la tabla 1 se puede ver a modo comparativo la densidad, el peso molecular, % de asfaltenos, % en volumen de parafinas destilables a 320 °C y viscosidades a 40°C.

Se observa en la figura nº8 las variaciones de los esfuerzos críticos en función de la temperatura para distintas velocidades de enfriamiento.

2-3 Análisis de los resultados:

En los gráficos de τ_c en función del tiempo se puede ver una marcada diferencia entre los comportamientos de las muestras. La muestra 1 tiende a aumentar su τ_c hasta un determinado valor en el que tiende a estabilizarse, en cambio, la muestra 2 aumenta repentinamente y toma valores mucho más elevados que la muestra 1, a pesar de que este último contiene mayor % de asfaltenos que la muestra 2. La muestra 3 tiene un τ_c muy pequeño en comparación con los otros y la muestra 4 la cual contiene el mayor % de asfaltenos presenta un comportamiento intermedio.

La determinación de la viscosidad en función de la temperatura al gradiente de velocidad de la cañería para la muestra 2, indica un aumento repentino de la viscosidad por debajo de los 35 °C, prácticamente igualando a la viscosidad de la muestra 1, en este caso la muestra 4 también presenta un comportamiento intermedio.

En las temperaturas a las cuales el comportamiento de los crudos fuera no Newtoniano, el valor del gradiente de corte de la cañería, fue obtenido a partir del modelo de Kozicki y Tiu, y desarrollado para fluidos que cumplen el modelo de Ostwald. Los valores de los coeficientes n y k fueron obtenidos utilizando procesadores matemáticos convencionales.

Analizando los cromatogramas se determinó que la muestra 2 tiene un contenido de parafinas de cadena larga mayor que el de las muestras 1 y 4, y el contenido de aromáticos de estas últimas es mayor que el de la muestra 2 (ver tabla 1).

La muestra 3 tiene menor contenido de parafinas y asfaltenos que las otras, y prácticamente se puede decir que no tiene esfuerzo crítico.

En la fig 9 se puede observar para la muestra 2 que luego de 30 min en reposo, el esfuerzo crítico se mantiene cte. Al cabo de dicho tiempo se aplicaron esfuerzos de corte sucesivos lo que trajo aparejado una disminución notoria en el esfuerzo necesario para movilizar el fluido. Este comportamiento es propio de los fluidos tixotrópicos

Conclusiones:

Puede observarse que las muestras 2 y 3 a pesar de tener bajas viscosidades ambas presentan distintos comportamientos con la variación de la temperatura.

Según puede verse en la tabla 1, la muestra 3 no contiene un porcentaje importante de parafinas y asfaltenos.

La muestra 2 presenta un fuerte aumento de la viscosidad por debajo de los 35°C lo que indica que ha habido una cristalización de las parafinas.

Este efecto no se observó en la muestra 3, que contiene un porcentaje menor de las mismas.

Los asfaltenos de la muestra 1 pertenecen al tipo que no forma clusters, ya que a pesar de tener un alto porcentaje de ellos la fuerza de gel es despreciable frente a las que presentaron las otras muestras.

Los asfaltenos de la muestra 4 presentan esfuerzos críticos mucho más elevados que la muestra 1 lo que podría indicar una diferencia en el tipo de asfalto presente (ver figura n° 5 y 6).

Los asfaltenos no parecen ser responsables, al menos en los casos estudiados, de la fuerza de gel, sino las parafinas de cadena larga de acuerdo a lo postulado por Lorge y Djabourov ⁽⁴⁾.

El % de parafinas de la muestra 4 es más elevado que el de la muestra 1 esto podría explicar que a pesar de que ambos tienen un alto contenido asfáltico sus valores de esfuerzos críticos difieren en gran medida. Harían falta más estudios para poder afirmarlo con certeza.

Cuando un crudo tiene baja viscosidad en condiciones de flujo no se debe suponer que tiene baja fuerza de gel. Se debe tomar precauciones en el transporte de

crudos parafínicos y realizar siempre el estudio experimental de fuerzas de gel antes de detener una cañería. También se debe tener un plan de contingencia en caso de una detención no programada.

Agradecimientos:

Agradecemos a la Ing. Silvia Maturano por su apoyo técnico. A la Lic. Bibiana Raudi por su ayuda en la determinación de porcentaje de asfaltenos y a YPF S.A. por la donación de los equipos utilizados.

Bibliografía:

- 1 . Perkins and Turner -“Starting behavior of gathering lines & pipelines filled with gelled Prudhoe Bay oil.” - JPT - March 1971 -(301-308).
- 2 . Sifferman -“Flow properties of difficult to handle Waxy crude oils”- JPT- August 1979 - (p-1042).
- 3 . van Engelen, Kaun,Vos,Aranha -“Study of flow improvers for transportation of Bombay high crude oil through submarine pipelines.” -JPT December 1981.
- 4 . Lorge and Djabourov- “Crystallisation and gelation of waxy crude oils under flowing conditions.” - Revue de L’Institut du pétrole.- Vol. 52. -N°2.- Mars’Avril -1997.
- 5 . Rai, Sarkar and Dalal -“Multiphase transportation of waxy crudes”.- SPE -April-1994.
- 6 . Loeber, Muller, Morel and Sutton -“Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach”. -Fuel- Vol. 77- N°13- (p’1443-1450)- 1998.

TABLA 1 PROPIEDADES				
	muestra 1	muestra 2	muestra 3	muestra 4
PesoMolecular (gr./mol)	556,96	313,78	210,13	433.3
Densidad (Kg/m3)	974	870	865	870
%Asfaltenos	9,05	2,00	1,64	13.5
%Parafinas	35,08	66,505	40,19	46,38
Viscosidad cp (40 °C 9.7 1/seg)	23200	27.7	7	4838.6

TABLA 2 FUERZA DE GEL		- muestra 1	
Tiempo (hr)	Temp. (°C)	Esfzo. corte crítico (Pa)	Fuerza de gel c/100m (atm/100m)
0	89,5	0,128	3.06E-3
2	36,2	0,37	8.85E-3
4	18,5	2,81	0.067
6	12,5	7,85	0.18
8	10,6	11,4	0.27
10	9,4	13,9	0.33
12	9,1	14,4	0.34
14	9	14,8	0.35
16	9	14,9	0.36

TABLA 3 FUERZA DE GEL		- muestra 2	
Tiempo (hr)	Temp. (°C)	Esfuerzo crítico (Pa)	Fuerza de gel c/100m (atm/100m)
0	90	0,0275	6.58E-4
2	41	0,1	2.39E-3
4	22,3	1,14	0.027
6	14,2	85,7	2.05
8	13,8	145	3.47
10	11,2	280	6.7
12	9,8	319	7.63
14	9	427	10.22

TABLA 4 FUERZA DE GEL		- muestra 3	
Tiempo (hr)	Temp. (°C)	Esfuerzo crítico (Pa)	Fuerza de gel c/100m (atm/100m)
0	90	0,0502	1.2E-3
2	34,4	0,0403	9.64E-4
4	17,2	0,0343	8.4E-4
6	11,4	0,0179	4.28E-4
8	9,8	0,0154	3.68E-4
10	9,2	0,0192	4.59E-4
12	9	0,0104	2.48E-4
14	9	0,0101	2.41E-4

TABLA 5 FUERZA DE GEL - muestra 4-			
Tiempo (hr)	Temp. (°C)	Esfuerzo crítico	Fuerza de gel c/100m
		(Pa)	(atm/100m)
0	90	0	0.00
2	36.5	0.743	0.02
4	18.3	15.7	0.41
6	12.2	47.4	1.23
8	10.4	67.5	1.75
10	9.4	87	2.25
12	9.1	94	2.44
14	9	98.4	2.55
16	9	102	2.64

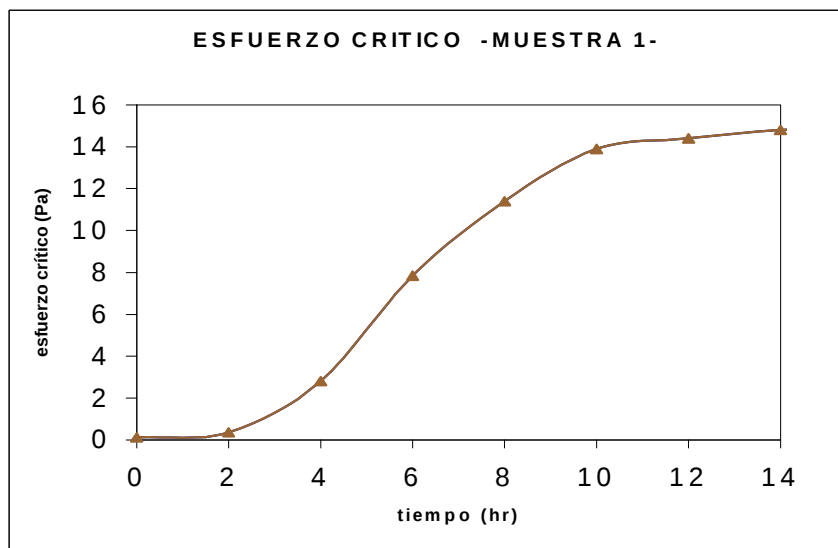


FIGURA 1

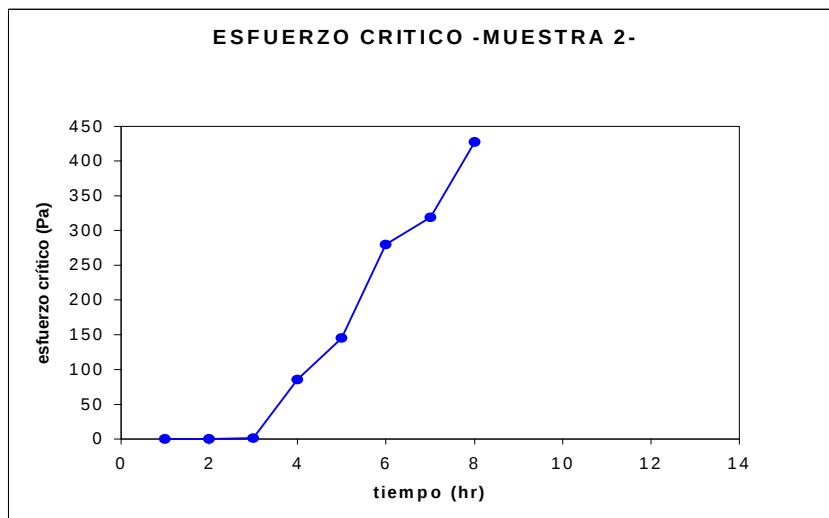


FIGURA 2

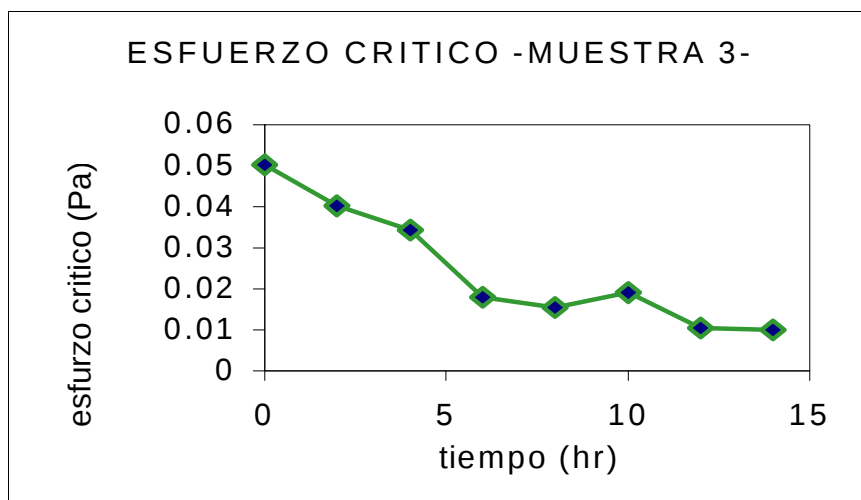


FIGURA 3

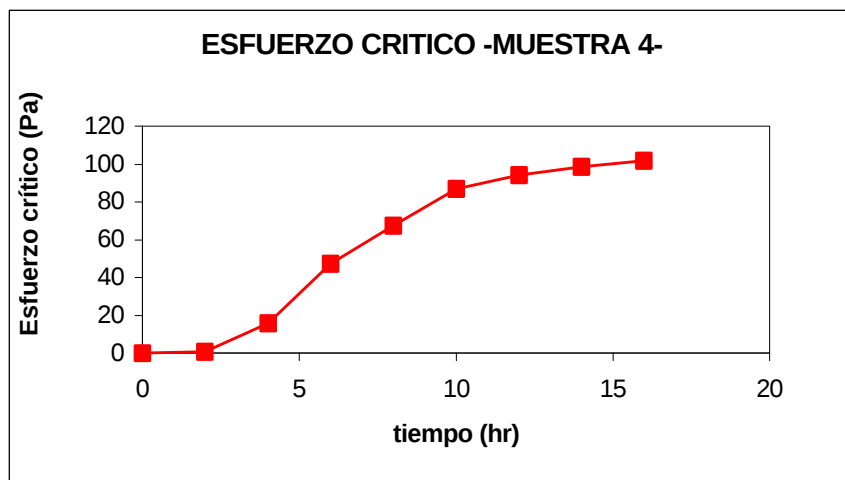


FIGURA 4

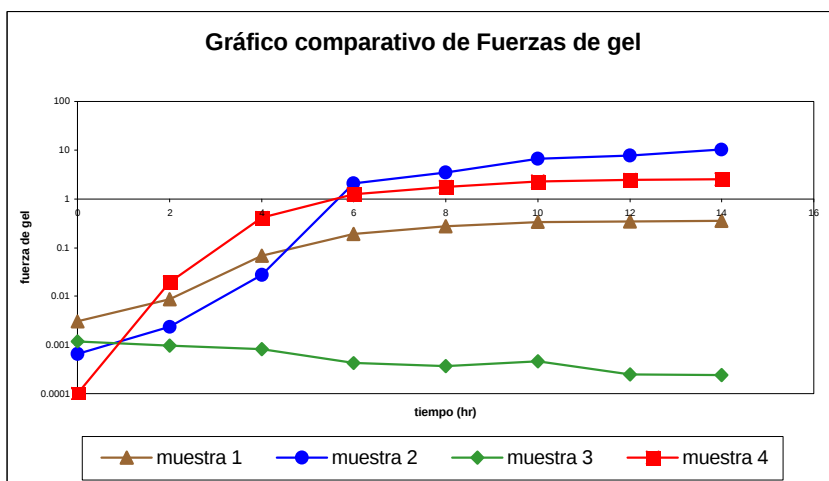


FIGURA 5

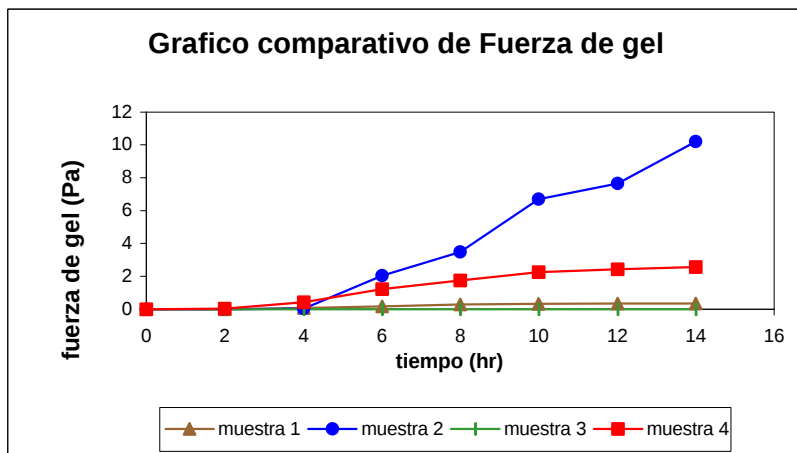


FIGURA 6

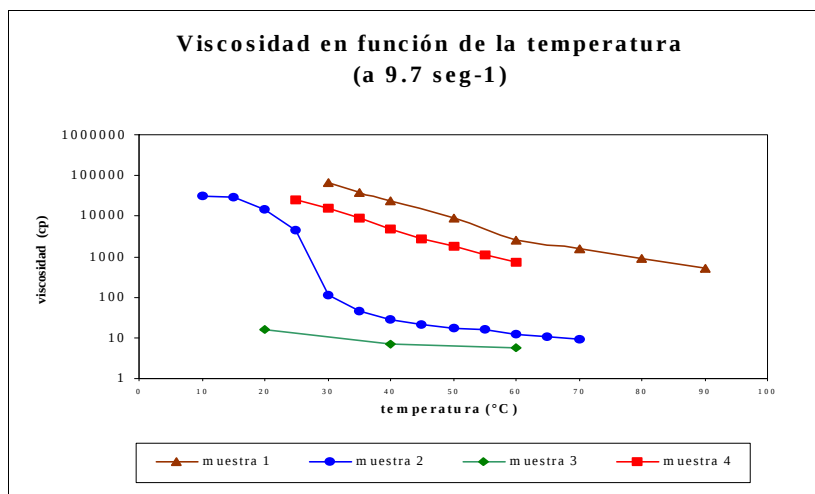


FIGURA 7