

EVALUACIÓN DE LA DEPOSICIÓN DE PARAFINAS EN CONDICIONES DINÁMICAS (WAX FLOW LOOP) EN CRUDOS DE VACA MUERTA Y SU RESPUESTA FRENTE A TRATAMIENTOS QUÍMICOS

Milton L. Bergero, Inlab S.A., miltonbergero@gmail.com; mbergero@inlab.com.ar
Paula Garcia Quenardelle, Inlab S.A., pquenardelle@inlab.com.ar

Palabras claves

Wax Flow Loop, Parafinas, Tratamientos Químicos, No Convencional

Resumen

La deposición de parafinas en crudos provenientes del shale de Vaca Muerta es un problema que se viene presentando desde los comienzos de la puesta en producción de las diferentes áreas dentro de la cuenca. En vista de esta problemática este trabajo se centra en la evaluación de este fenómeno en dos crudos de diferentes horizontes de navegación (Orgánico y Cocina), y su respuesta frente a la acción de productos químicos de distinta naturaleza y a diferentes concentraciones. La metodología implementada consiste en dos etapas, la primera de ellas responde a la caracterización de las propiedades Físico-Químicas y geoquímicas de los crudos, donde se determinan el punto de escurrimiento, viscosidad, densidad, WAT (DSC y Viscosimetría), composición (HTGC), entre otros parámetros, bajo procedimientos comúnmente utilizados en la industria. La segunda etapa emplea un sistema de circulación continua de crudo a lo largo de una cañería de dimensiones conocidas (Wax Flow Loop), se fijan las condiciones de operación y se evalúa la presión diferencial entre la entrada y la salida de la misma, permitiendo así estimar la reducción del diámetro efectivo de flujo. Los resultados al final del trabajo permiten definir qué tipos de tratamientos tienen mejor performance y establecer posibles estrategias de aplicación para la mitigación del fenómeno de deposición de parafinas en función de las características de cada crudo, como así también se espera poder visualizar la influencia de los productos químicos sobre la temperatura de aparición de parafinas (WAT).

Abstract

The deposition of paraffin's in crude oil from the Vaca Muerta shale has been a problem since the beginning of production in different areas within the basin. Given this issue, this study focuses on evaluating this phenomenon in two crudes from different horizons (Organic and Kitchen), and their response to chemicals of different nature and concentrations. The methodology implemented consists of two stages. The first one involves the characterization of the physicochemical and geochemical properties of the crudes, where parameters such as pour point, viscosity, density, WAT (Differential Scanning Calorimetry and Viscosimetry), composition (HTGC), among others, are determined using procedures commonly used in the industry.

The second stage employs a continuous circulation system of crude oil along a pipeline with known dimensions (Wax Flow Loop). The operating conditions are set, and the differential pressure between the inlet and outlet is evaluated, thus allowing the estimation of the effective flow diameter reduction. The results at the end of the study allow defining which types of treatments have better performance and establishing possible application strategies for mitigating the paraffin deposition phenomenon based on the characteristics of each crude. Additionally, it is expected to observe the influence of the chemical products on the wax appearance temperature (WAT).

Introducción

En el caso de los petróleos no convencionales de Vaca Muerta, se presenta un problema bastante común relacionado con el depósito de parafinas en las líneas de conducción y cañerías de producción. Esta situación ocasiona una pérdida significativa de producción debido a que las parafinas se acumulan en las paredes internas de las cañerías, lo que conlleva a una reducción en el diámetro efectivo de flujo. Como resultado, el caudal de producción o transporte de petróleo se ve afectado negativamente, incluso pudiendo llegar a obstruirse por completo.

Las parafinas o denominadas generalmente como ceras, son compuestos alcanos lineales y/o pobremente ramificados de altos pesos moleculares (compuestos lineales superiores al eicosano - $C_{20}H_{42}$ y que pueden llegar a superar la cadena del octacontano - $C_{80}H_{164}$) cuyos puntos de fusión de los depósitos se encuentran por sobre los $40^{\circ}C$. Muchas de las ceras que se encuentran en depósitos son compuestos de cadena recta saturada, aunque ocasionalmente pueden estar presentes pequeñas cantidades de compuestos ramificados, isómeros y cíclicos. Los cristales generados pueden ser depositados como placas, agujas, esférulas o mezcla de éstas, determinando fuerzas de absorción y propiedades de adhesión que mantienen el depósito de parafina fijo sobre una superficie (Rodríguez 1999). Las parafinas pueden clasificarse en: microcristalinas, las cuales están constituidas en su mayor parte por la presencia de hidrocarburos parafínicos, y macrocristalinas cuyo desarrollo está condicionado por la presencia de aromáticos y nafténicos. Un mismo compuesto puede desarrollar diferentes estructuras de cristalización, las cuales dependen de las condiciones que se presenten durante su formación.

El proceso en que estos componentes co-precipitan y finalmente se depositan puede simplificarse en 3 etapas (Fig.1), la primera de ellas cuando estos compuestos aún se encuentran disueltos a condiciones de reservorio, una segunda etapa cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de aparición de parafinas (WAT) durante la producción conformándose lo que algunos autores denominan gel de parafinas (donde podrían o no darse procesos de deposición) (Probjot Singh 2020) y un tercer estadio en donde el proceso de precipitación y deposición ya es evidente y severo, cuyo continuo crecimiento de la capa depositada finalmente puede provocar un aumento significativo en la presión de trabajo o bien la obstrucción de las instalaciones generando paradas transitorias de los sistemas.

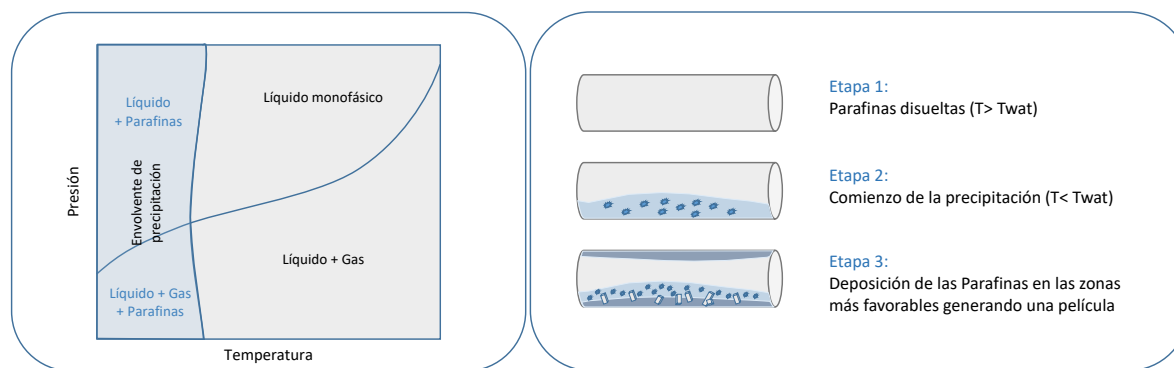


Fig. 1 – Representación esquemática de la deposición de parafinas (modificado de Nagu Daraboina *et. al.* 2021).

En vista de esta problemática este trabajo se centra en la evaluación de este fenómeno en dos crudos de diferentes horizontes de navegación (Orgánico y Cocina) dentro de la formación Vaca Muerta, sus

diferencias como así también su respuesta frente a la acción de productos químicos de distinta naturaleza y a diferentes concentraciones.

Para ello, se ha diseñado una secuencia operativa que consta de diferentes pasos que abarcan desde la toma de muestra, recepción y preparación de las muestras hasta la realización de pruebas y análisis específicos en dos etapas bien diferenciadas, la primera de ellas abocada a la caracterización general de cada crudo y una segunda etapa empleando la utilización de un Wax Flow Loop con la incorporación de químicos a la caracterización.

Durante el proceso, se trabajó con dos crudos obtenidos de boca de pozo en un mismo PAD en el sector centro-norte de la cuenca neuquina con target en la formación Vaca Muerta, en donde cada muestra corresponde a un landing característico los cuales al momento del muestreo no se encontraban dosificados ni aditivados con ningún químico; las muestras fueron recolectadas en recipientes herméticos directamente de la boca del pozo y en condiciones dinámicas de producción, por lo que las mismas son representativas a modo de flash a condiciones atmosféricas.

Las caracterizaciones de ambos fluidos permitieron encontrar diferencias entre ellos en cuanto a sus propiedades reológicas, composicionales como geoquímicas lo que los enmarco como un buen escenario para la evaluación de químicos de diferente naturaleza. Si bien los resultados obtenidos al final del estudio no pueden ser generalizados permitieron estudiar las tendencias frente al agregado de los químicos empleados y sentar bases para estudiar sus posibles interacciones a futuro.

Métodos de análisis

En esta sección se describen las metodologías para la obtención de los valores utilizados en la caracterización de los crudos y posibles cambios en sus comportamientos luego de la aplicación de los productos químicos.

Determinación del contenido de Agua:

Determinación del contenido de agua por destilación bajo el procedimiento de la norma ASTM D95, la cual establece calentar una muestra de petróleo y/o producto a una temperatura controlada en un equipo adecuado, donde el agua presente en la muestra se convierte en vapor. Luego, el vapor de agua se condensa y se separa cuantificándose.

Viscosidad y densidad en función de la temperatura

El viscosímetro Stabinger es un tipo de viscosímetro rotacional que utiliza un tubo de medición con un sensor de presión para determinar la viscosidad y la densidad del líquido en condiciones controladas. El procedimiento de la norma ASTM D7042 especifica las condiciones de operación que son precargadas en el equipo por el fabricante.

El viscosímetro Stabinger aplica un esfuerzo de corte a la muestra y mide la resistencia al flujo en alto régimen de giro determinando así la viscosidad dinámica midiendo el tiempo que tarda la muestra en fluir a través de un tubo de medición bajo un gradiente de presión controlado.

Viscosidad en función del esfuerzo de corte y la temperatura

Este procedimiento consiste en determinar la viscosidad en un equipo rotacional Brookfield (DVII + PRO) al elevar la temperatura de la muestra entre unos 60/70°C (encima de temperatura de reservorio/trabajo) a modo que todas las parafinas presentes estén en estado de fluidez; luego se comienza a disminuir la temperatura determinando la viscosidad en función del esfuerzo de corte.

En caso de que existiera una variación respecto a la curva de viscosidad newtoniana del crudo, se podría inferir el intervalo de temperaturas en la cual se comienza a afectar la viscosidad producto de la cristalización y/o precipitación de componentes en el seno del fluido. (WAT por Viscosimetría).

Punto de Escurrimiento (Pour Point)

El punto de escurrimiento se identifica como la temperatura más baja a la cual el líquido ya no fluye o fluye en un grado muy limitado según la observación visual. Este es el punto en el que se detiene el movimiento observable del líquido y se considera que ha alcanzado su punto de solidificación o gelificación.

La norma ASTM D97 describe un procedimiento de testeo en el cual se enfría gradualmente una muestra del Crudo o derivado a una velocidad constante, mientras se observa si el líquido deja de mostrar signos de escurrimiento.

Wax Appearance Temperature (WAT) por DSC

La técnica por DSC empleada permite la medición de cualquier diferencia en el flujo de calor (energía) entregado a la muestra. Para ello la muestra y el material de referencia (Indio) se mantienen a la misma temperatura ($\Delta T = T_m - T_r = 0$) durante todo el programa de análisis y lo que se mide es la diferencia de energía entregada a la muestra y al material de referencia.

Esta técnica basada en la metodología de la norma ASTM D-4419 permite evaluar la temperatura de aparición de parafinas dentro de la masa fluida (WAT - Wax Appearance Temperature) como así también la temperatura de disolución de parafinas (WDT - Wax Dissolved Temperature) dependiendo si se evalúa el ciclo de enfriamiento o calentamiento respectivamente.

Análisis Composicional por Cromatografía Gaseosa (HTGC)

La técnica empleada para la determinación composicional y posterior caracterización de los perfiles geoquímicos se basa en la utilización de un sistema cromatográfico de alta resolución (Agilent GC7890A-7683B) compuesto por un inyector Split/splitless, columna capilar y un inyector de ionización de llama (FID). Esta técnica permite la separación de la mayoría de los componentes volátiles del crudo, su identificación, cuantificación y determinación de parámetros geoquímicos.

Contenido total de Parafinas:

El contenido total de parafinas fue determinado bajo el procedimiento de extracción de cristales de parafinas en crudos utilizando una técnica de precipitación con acetona y éter de petróleo basado en "Studies of Wax Deposition in the Trans-Alaska Pipeline" por Burger; Perkins y Striegler; 1075-86; JPT; Junio de 1981.

Análisis S.A.R.A.:

La técnica de separación de los componentes constituyentes del petróleo en cuatro grandes grupos por sus características químicas es conocida como "SARA", la misma se corresponde con el nombre de los componentes Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.

En la metodología de laboratorio utilizada, los Asfaltenos son separados y cuantificados de la muestra inicialmente mediante el agregado de n-Heptano (basado en ASTM D6560) obteniéndose como resultado una mezcla denominada "maltenos" que es constituida por las fracciones restantes, las cuales posteriormente son separadas y cuantificadas por medio de su paso en una columna de Sílica gel activada por elución diferencial frente al agregado de solventes de diferente polaridad (modificado de ASTM D2007).

Wax Flow Loop:

Se trata de un sistema experimental diseñado para simular las condiciones de flujo y temperatura presentes en los sistemas de producción de petróleo y estudiar el fenómeno de la deposición de parafinas.

El proceso de medición consiste en hacer pasar el flujo de petróleo a una temperatura específica, ya sea la temperatura de boca del pozo, la salida de calentadores, u otras condiciones relevantes. Esto se realiza a través de un arrollamiento de cañería sumergida en un baño termostatzado que refleja las temperaturas típicas de las cañerías de transporte en el campo, instalaciones o incluso simula las peores condiciones esperadas durante las operaciones a evaluar.

La configuración inicial del equipo se establece con base en los objetivos iniciales del estudio. A medida que avanzan los ensayos, se pueden evaluar aspectos clave, como la deposición de parafinas en las paredes de la cañería, lo cual lleva a una reducción del diámetro interno. Esta reducción se puede observar mediante el aumento de la presión diferencial entre la entrada y la salida del sistema. Además, es posible realizar una comparación de diferentes productos químicos de inhibición para seleccionar los tratamientos más eficaces, así como obtener la concentración crítica necesaria de dichos productos.

Etapas 1: Caracterización de Fluidos

En esta primera etapa se llevó a cabo la caracterización de las propiedades físico-químicas de las muestras de petróleo que se utilizaron a lo largo de todo el estudio conjuntamente con una evaluación de las características geoquímicas de cada fluido. Sobre los inhibidores solo se especificará el carácter químico-estructural general y su acción específica por tratarse de productos comerciales y que escapen del objetivo del estudio.

La denominación de los diferentes fluidos de ahora en adelante se llevará a cabo de la siguiente manera:

- Muestra de Petróleo 1: “*Orgánico*”
- Muestra de Petróleo 2: “*Cocina*”
- Inhibidor 1: *Tratamiento “A”* – familia de los Poliéster como base general – Inhibidor de Parafinas.
- Inhibidor 2: *Tratamiento “B”* – familia de los poliacrilatos/polimetacrilatos como base general – Reductor de punto de precipitación.

A continuación, se detallan los diferentes procedimientos llevados a cabo:

1. Observación visual y homogenización de las muestras recibidas:
Se realizó una observación visual detallada de los recipientes y las muestras recibidas, seguida de la homogenización para eliminar cualquier historial térmico. Esto se logró calentando el material en un recipiente hermético a 50°C.
2. Determinación y eliminación del contenido de Agua (ASTM D95) y sedimentos por filtrado directo.
3. Curva de viscosidad y densidad: Se realizaron mediciones de viscosidad y densidad utilizando el equipo Anton Paar-Stabinger, siguiendo la norma ASTM D7042.
4. Curvas de viscosidad versus esfuerzo de corte y a diferentes temperaturas: Se llevaron a cabo mediciones de viscosidad en función del esfuerzo de corte a diferentes temperaturas utilizando el equipo Brookfield DV+PRO. El rango de temperatura abarcó desde 60°C hasta 0°C.
5. Se determinó el Punto de Escurrimiento (Pour Point) de las muestras utilizando la norma ASTM D97.
6. Wax Appearance Temperature (WAT) y Wax Dissolved Temperature (WDT) por DSC: Se realizó el ensayo de Wax Appearance Temperature utilizando un calorímetro diferencial de

barrido (DSC) basado en la metodología de la norma ASTM D-4419. Este ensayo permitió obtener la temperatura crítica a la cual comienzan a aparecer los primeros cristales de parafina en la muestra, utilizando menos de 1 ml de muestra.

7. Contenido total de Parafinas.
8. Determinación S.A.R.A.
9. Análisis composicional y caracterización geoquímica: Se realizó el análisis cromatográfico el cual incluye la determinación experimental del contenido de C20+ (lineamientos ASTM D86), determinación de peso molecular medio (PM_m) del petróleo completo y del residuo, como así también el cálculo de parámetros geoquímicos de cada uno de los petróleos por separado.

Resultados

Para llevar a cabo el objetivo de esta primera etapa en donde se desea visibilizar la diferencia entre ambos petróleos en la tabla 1 se resumen los valores de densidad, °API, Pour Point, WAT y WDT, como así también la viscosidad, C20+ y PM_m de cada fluido determinados, mientras que en la tabla 2 se presentan los datos del análisis S.A.R.A.

Tabla 1 – Propiedades Físico-Químicas			
Análisis	Unidad	Orgánico	Cocina
% Agua	[%p/p]	1,4	1.7
% Sólidos	[%p/p]	0.8	0.6
Densidad STD	[g/cm ³]	0.8442	0.8384
°API		36.1	37.3
Pour Point	[°C]	< -6	< -6
Viscosidad 25°C	[cP]	16.0	8.95
Parafinas	[%p/p]	6.4	7.6
WAT	[°C]	28.2	25.5
WDT	[°C]	34.3	30.8
C20+	[%p/p]	50.0	48.9
PM _m	[g/mol]	221.0	217.0

Tabla 2 – Análisis S.A.R.A.			
Componentes	Unidad	Orgánico	Cocina
Saturados	[%p/p]	65.8	67.0
Aromáticos	[%p/p]	18.9	17.5
Resinas	[%p/p]	15.0	15.1
Asfaltenos	[%p/p]	0.3	0.3

Continuando con la caracterización, se presentan en la Fig. 2 las curvas de viscosidad en función de la temperatura para cada uno de los petróleos, junto con una comparación gráfica de los valores de viscosidad obtenidos después de agregar a ambos crudos los tratamientos en concentraciones de 500 y 1000ppm. Se puede apreciar que la incorporación de cualquiera de estos tratamientos resulta en una disminución de la viscosidad, lo cual se acentúa cuando la temperatura se encuentra por debajo de los 30°C.

También fueron determinados los puntos de escurrimiento en cada una de las muestras con el agregado de los tratamientos, registrándose en todos los casos temperaturas por debajo del límite de detección del estudio ($< -6^{\circ}\text{C}$). Este parámetro no evidencio cambios con respecto a los crudos sin químicos.

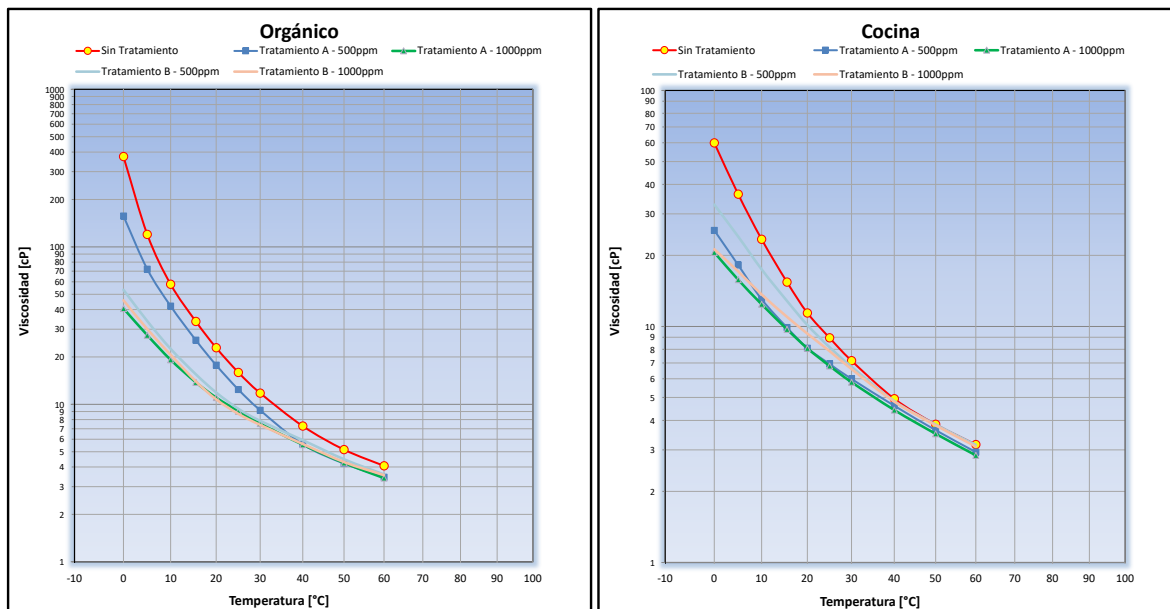


Fig. 2 – Curvas de Viscosidad en función de la temperatura –
Petróleo Orgánico (izq.) y Petróleo Cocina (der.)

Con el fin de continuar con la caracterización y obtener más evidencia que permita diferenciar el petróleo "Orgánico" del petróleo "Cocina", se llevó a cabo una curva de viscosidad de los crudos sin tratamiento en función del esfuerzo de corte y la temperatura. Los resultados de ambas mediciones se plasman en la Fig. 3, en la cual cada curva de color se refiere a un esfuerzo de corte diferente, lo que permite obtener, mediante el análisis de las mismas, un valor de WAT por viscosimetría que se encuentra entre los 25°C y 30°C para ambas muestras.

Este valor de WAT obtenido coincide con las mediciones determinadas por DSC, lo que sugiere que ambas técnicas concuerdan en la evaluación de la temperatura de comienzo transición líquido-sólido de las parafinas. Además, este resultado respalda la acción de los tratamientos sobre los crudos, los cuales disminuyen considerablemente la viscosidad por debajo de dichas temperaturas.

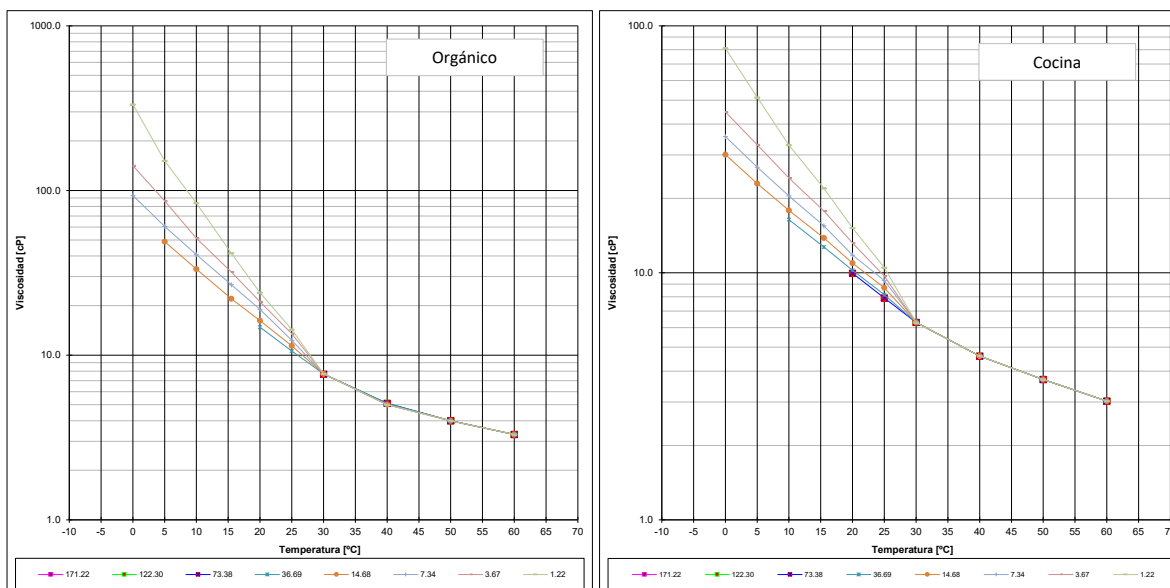


Fig. 3– Curvas de Viscosidad en función del esfuerzo de corte y la temperatura –
Petróleo Orgánico (izq.) y Petróleo Cocina (der.)

Análisis Composicional y Caracterización Geoquímica:

Se realizó un análisis composicional detallado de cada una de las muestras de petróleo con el objetivo de identificar y cuantificar los componentes presentes en ambos fluidos. Los resultados revelaron distribuciones en masa que muestran diferencias apreciables entre los petróleos.

Además, se llevó a cabo un análisis geoquímico sobre ambas muestras para identificar y diferenciar sus características globales desde otra perspectiva. En las tablas 3 y 4 se presentan los análisis composicionales hasta C20+ y algunos de los parámetros geoquímicos obtenidos de cada una de las muestras, respectivamente.

Las Figuras 4 y 5 exhiben de manera gráfica las diferencias encontradas, proporcionando un argumento adicional para la distinción entre ambos fluidos. Evidenciando un carácter de mayor madures en la muestra del landing “Cocina” en comparación con el “Orgánico”. Esto acompaña la tendencia antes observada en la determinación de los °API, viscosidad y WAT, donde el fluido obtenido de la cocina sea algo más liviano que el orgánico.

Este conjunto de diferencias son fundamentales para comprender que los petróleos poseen propiedades fisico-químicas distintivas, lo que permitirá evaluar el efecto de los tratamientos químicos sobre cada uno de ellos frente a la deposición de parafinas. Estos análisis serán abordados en la siguiente etapa de este estudio.

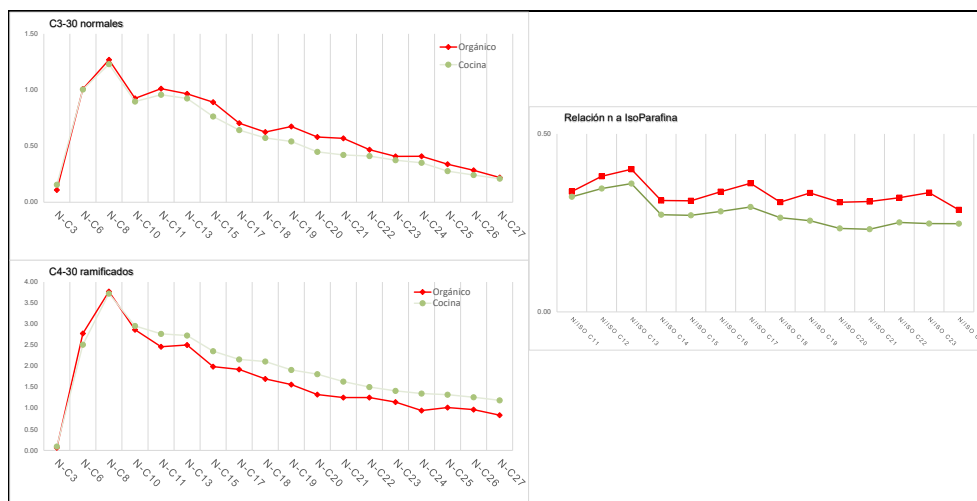


Fig. 4– Distribuciones cromatográficas en % p/p – y relaciones n-Parafina a iso-parafina Petróleo Orgánico (rojo) y Petróleo Cocina (verde)

Tabla 3 – Análisis Composicional				
Componente		Unidad	Orgánico	Cocina
C ₁	Metano	[%p/p]	0.000	0.000
C ₂	Etano	[%p/p]	0.000	0.000
C ₃	Propano	[%p/p]	0.104	0.156
i-C ₄	i-Butano	[%p/p]	0.163	0.093
C ₅	Butano	[%p/p]	0.059	0.436
i-C ₅	i-Pentano	[%p/p]	0.571	0.403
C ₅	Pentano	[%p/p]	0.526	0.751
C ₆	Hexanos	[%p/p]	1.449	1.922
C ₇	Heptanos	[%p/p]	3.279	3.674
C ₈	Octanos	[%p/p]	4.842	5.032
C ₉	Nonanos	[%p/p]	4.652	4.725
C ₁₀	Decanos	[%p/p]	4.484	4.483
C ₁₁	Undecanos	[%p/p]	3.896	3.916
C ₁₂	Dodecanos	[%p/p]	3.741	3.730
C ₁₃	Tridecanos	[%p/p]	3.574	3.489
C ₁₄	Tetradecanos	[%p/p]	3.514	3.474
C ₁₅	Pentadecanos	[%p/p]	3.653	3.578
C ₁₆	Hexadecanos	[%p/p]	3.069	3.024
C ₁₇	Heptadecanos	[%p/p]	2.889	2.822
C ₁₈	Octadecanos	[%p/p]	2.809	2.735
C ₁₉	Nonadecanos	[%p/p]	2.716	2.655
C ₂₀₊	Eicosanos y Sup	[%p/p]	50.010	48.900

Tabla 4 – Parámetros geoquímicos		
Parámetro	Orgánico	Cocina
Pr/F	1.155	0.931
Pr/n-C17	0.485	0.479
F/n-C18	0.524	0.623
Valor Heptano	25.98	27.56
V. IsoHeptano	1.36	2.06
Tol/n-C7	0.37	0.35
n/Iso C11	0.34	0.32
n/Iso C12	0.38	0.35
n/Iso C13	0.40	0.36
n/Iso C14	0.31	0.27
n/Iso C15	0.31	0.27
n/Iso C16	0.34	0.28
n/Iso C17	0.36	0.29
n/Iso C18	0.31	0.26
n/Iso C19	0.33	0.26
n/Iso C20	0.31	0.23
n/Iso C21	0.31	0.23
n/Iso C22	0.32	0.25
n/Iso C23	0.34	0.25
n/Iso C24	0.29	0.25
n/Iso C25	0.18	0.21
n/Iso C26	0.15	0.18
n/Iso C27	0.15	0.17

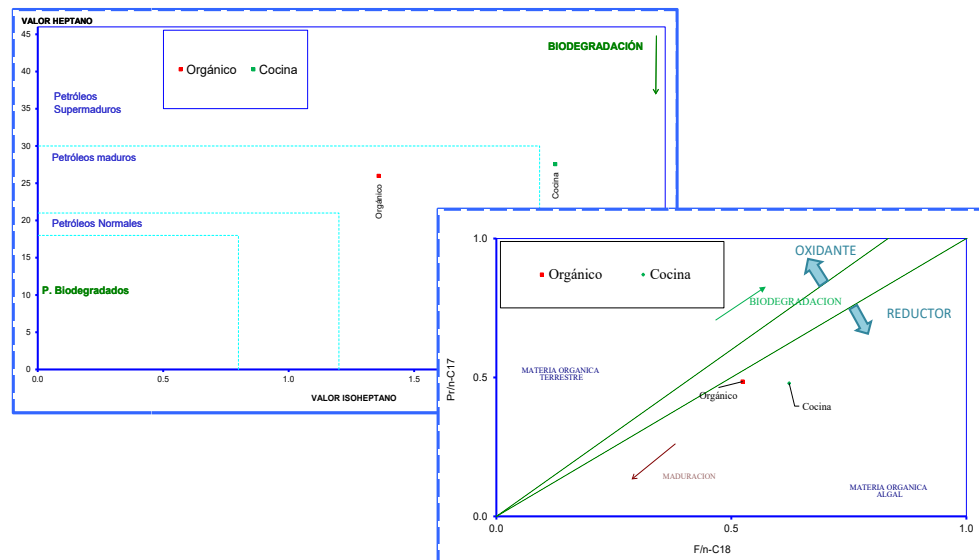


Fig. 5– Gráfico de Thomson y relación isoprenoides a normales evidenciando diferencias entre ambos landings. Petróleo Orgánico (rojo) y Petróleo Cocina (verde)

Etapa 2: Estudios en Wax Flow Loop (WFL)

La segunda etapa se llevó a cabo de manera continuada a la caracterización de los petróleos, en donde el objetivo principal es evaluar la acción de los dos tratamientos disponibles frente a su agregado en los petróleos de la etapa 1. Como se mencionó en el comienzo de este trabajo se cuenta con un producto de base Poliester y un producto de base Poliacriliato/Polimetacrilato (Tratamientos “A” y “B”).

Para tal fin se utilizará un equipo de WFL en donde bajo las mismas condiciones de análisis controladas se evaluará comparativamente la interacción de estos tratamientos sobre las parafinas presentes en cada crudo. A continuación en la Fig 6, se puede observar el equipamiento utilizado conjuntamente con un pequeño diagrama esquemático. El mismo consiste en un contenedor de petróleo que es agitado internamente y calefaccionado a la temperatura seleccionada por sobre el WAT de la muestra. Dicho contenedor se encuentra conectado a una bomba de caudal constante que es la encargada de movilizar el fluido por todo el sistema; inmediatamente a continuación se encuentra un baño calefactor que compensa posibles pérdidas de temperatura entre el reservorio contenedor y la salida de la bomba. A su vez este baño asegura la temperatura objetivo al ingreso del loop, el cual para la configuración actual tiene una longitud total de 6,3 m y un diámetro interno de 0,88 mm. El loop se encuentra sumergido dentro de un baño refrigerante de mayor capacidad de trabajo. Todo el sistema se encuentra controlado por un software de desarrollo interno el cual evalúa por medio de sensores de temperatura cada una de las partes descriptas y un sensor diferencial de presión que permite evaluar el aumento de la presión a la entrada respecto a la salida del loop durante todo el tiempo de análisis.

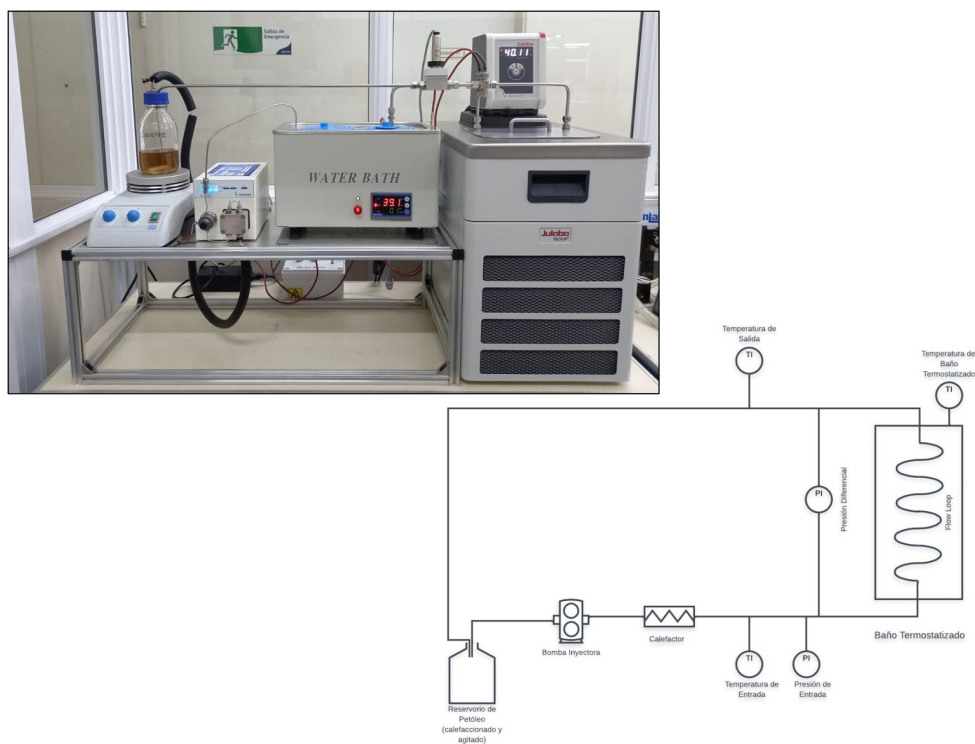


Fig. 6– Equipo de Wax Flow Loop – Diagrama esquemático

Selección de condición de análisis y parámetros de control

Dadas las características de los crudos visualizadas en la etapa 1, en donde las temperaturas de comienzo de aparición de parafinas (WAT) para ambos fluidos se encuentran entre 25°C y 30°C (tabla 1; fig 3), y en función de que las temperaturas de desaparición de parafinas (WDT; tabla 1) sugieren temperaturas no mayores a 35°C, se decidió establecer 40°C como temperatura inicial de entrada al loop y a la cual el fluido se termostatiza durante todo el análisis.

El caudal de circulación fue establecido en 10 ml/min para obtener un buen intercambio de calor dentro del loop. La temperatura a la cual se somete el loop una vez que el sistema se encuentra en régimen y la presión a la entrada y salida se encuentra estabilizada fue establecida en 15°C, temperatura donde ambos fluidos ya presentaban evidencias sustanciales de cristalización de parafinas.

El tiempo total de estudio en base a las experiencias anteriores y evaluaciones de tratamientos químicos de características similares fue establecido en 18hs totales de circulación. Este lapso de tiempo permitió la formación, acumulación y deposición dentro del equipo para poder ser evaluada. Para las experiencias por disponibilidad de crudos y de las dimensiones de las instalaciones dentro del laboratorio los volúmenes de petróleo para cada ensayo fue de 350 ml el cual se recirculo de manera constante.

Estudios y Resultados

Para llevar a cabo el objetivo de segunda etapa se realizaron diez análisis totales, cinco por cada muestra de petróleo. Donde se evaluó cada crudo sin tratamiento a modo de línea de base y luego para cada tratamiento dos concentraciones nominales de 500 y 1000 ppm (± 20 ppm).

Los resultados son mostrados en la fig. 7 de manera gráfica en 2 columnas ordenadas para cada uno de los petróleos. A modo de resumen en la fig. 8 y 9 se presentan las curvas en conjunto para cada petróleo y en la fig. 10 y 11 la conjunción de las curvas en función del tratamiento utilizado.

Los resultados a priori permiten de manera comparativa evaluar la eficacia de los tratamientos. Como primera conclusión directa y esperable ambos tratamientos muestran eficacia en mayor o menor medida frente al no agregado de ningún producto químico. Esto es evidenciado por una disminución de la presión final al cabo del estudio y de la tendencia general de las deriva de cada curva respecto del crudo sin tratamiento.

También es posible evaluar que a una mayor concentración de los tratamientos aplicados la respuesta de los mismos a la acción de inhibición de depositos es mayor. Esto último a excepción del tratamiento “A” en el crudo “Orgánico” en donde las curvas presentan diferencias poco significativas en la deriva y presiones finales entre 500 ppm y 1000 ppm. Esto puede ser atribuible a que el tratamiento en este crudo no supere la concentración umbral para actuar de la manera esperada solo siendo su poder de acción frente a las parafinas muy leve.

Si ahora analizamos los resultados de los tratamientos en el crudo “cocina” se puede ver que la acción de ambos productos se ve magnificada con el aumento de la concentración de los mismos en su agregado como antes se mencionó. Y a su vez, ambos tratamientos actúan de manera prometedora en la inhibición de los depósitos. La estabilización de las presiones a valores aproximadamente constantes tanto en el tratamiento “A” como en la concentración de 1000 ppm del tratamiento “B” estaría indicando que el sistema se encuentra en régimen estacionario (derivadas con pendientes cercanas a cero). Este fenómeno también es observable para el tratamiento “B” en el crudo “Orgánico”.

Cabe señalar que en el tratamiento “B” para ambos crudos, más allá de que el sistema se encuentre en un régimen estacionario, se visualizan picos de ascenso de la presión diferencial. Estos con el paso

del tiempo de circulación son dejados atrás por la misma dinámica del sistema volviendo la presión a valores de la línea de base alcanzada de cada estudio. Esto indica que si bien hay una acción inhibitoria del tratamiento se pueden llegar a generar acumulaciones en el sistema no críticas. Este fenómeno no es evidenciado en el crudo cocina aditivado con el tratamiento "A", donde una vez alcanzado el régimen estacionario no se visualizan acumulaciones de depósitos durante los análisis.

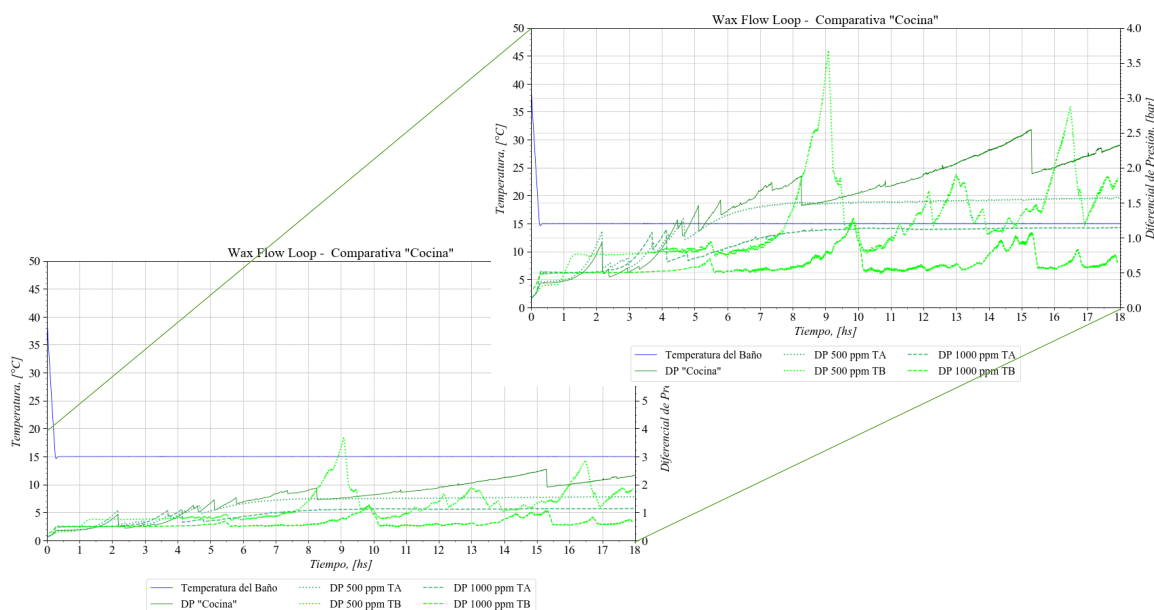


Fig. 8 – Curvas de presión diferencial en función del tiempo para los petróleos Cocina con y sin tratamiento. En verde las curvas se corresponden cada uno con un ensayo, la línea azul, indica la temperatura del loop constante durante todo el análisis.

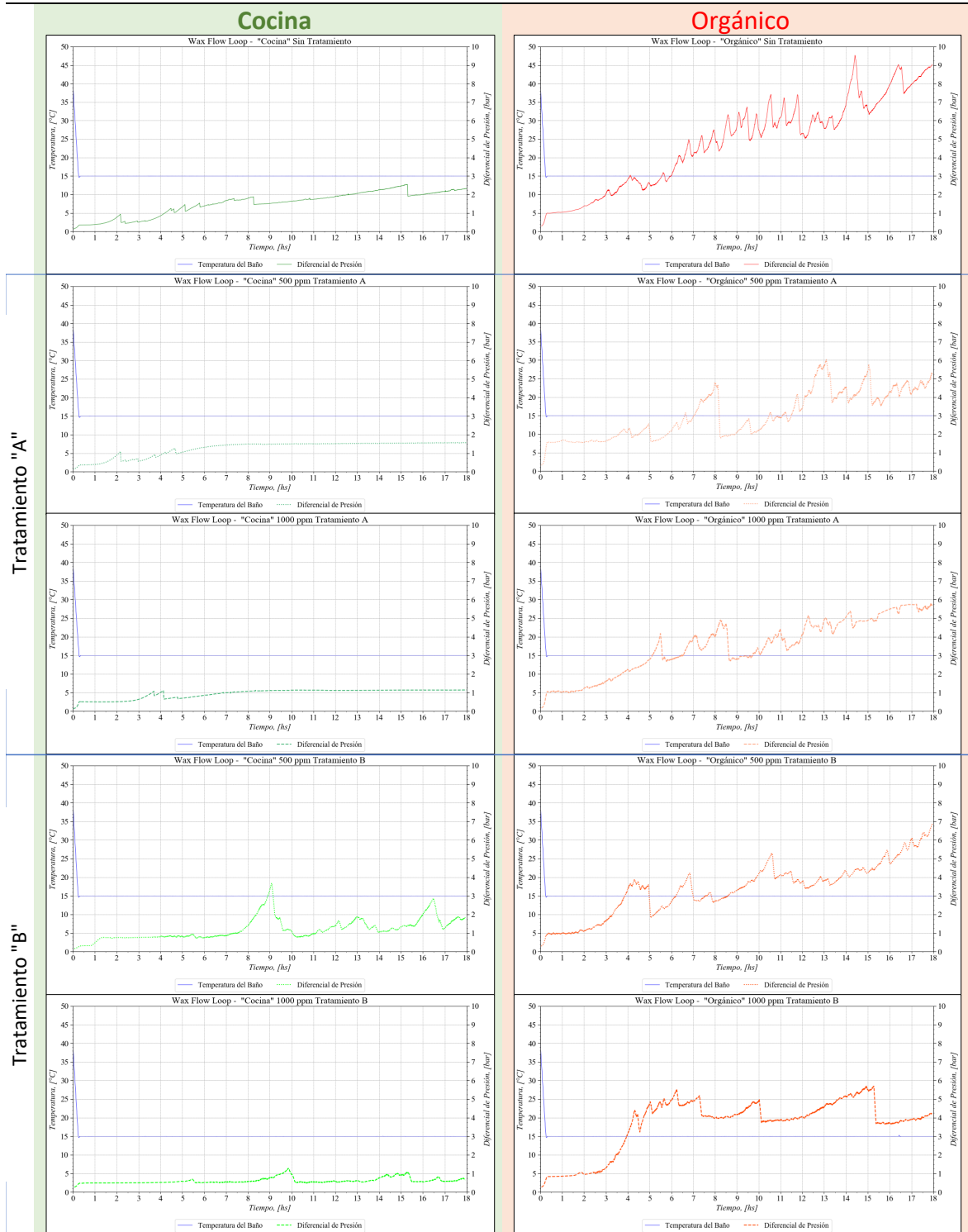


Fig. 7– Curvas de presión diferencial obtenidas del WFL.
 Columna izquierda petróleo “Cocina” a la derecha petróleo “Orgánico”

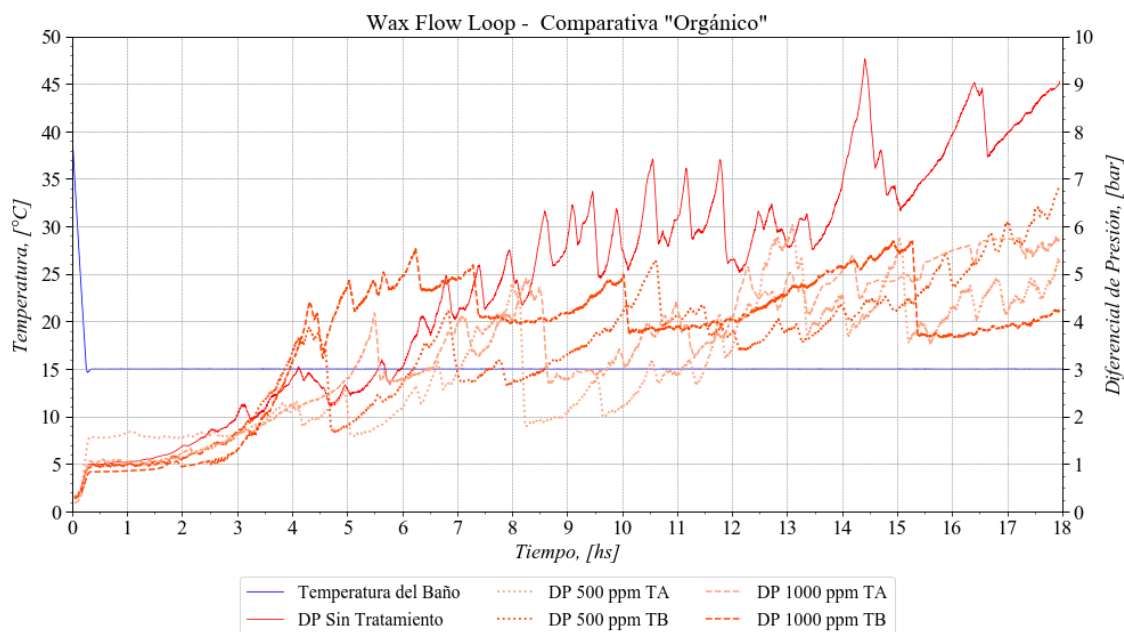


Fig. 9 – Curvas de presión diferencial en función del tiempo para el petróleo Orgánico con y sin tratamiento. En rojo las curvas se corresponden cada uno con un ensayo, la línea azul, indica la temperatura del loop constante durante todo el análisis.

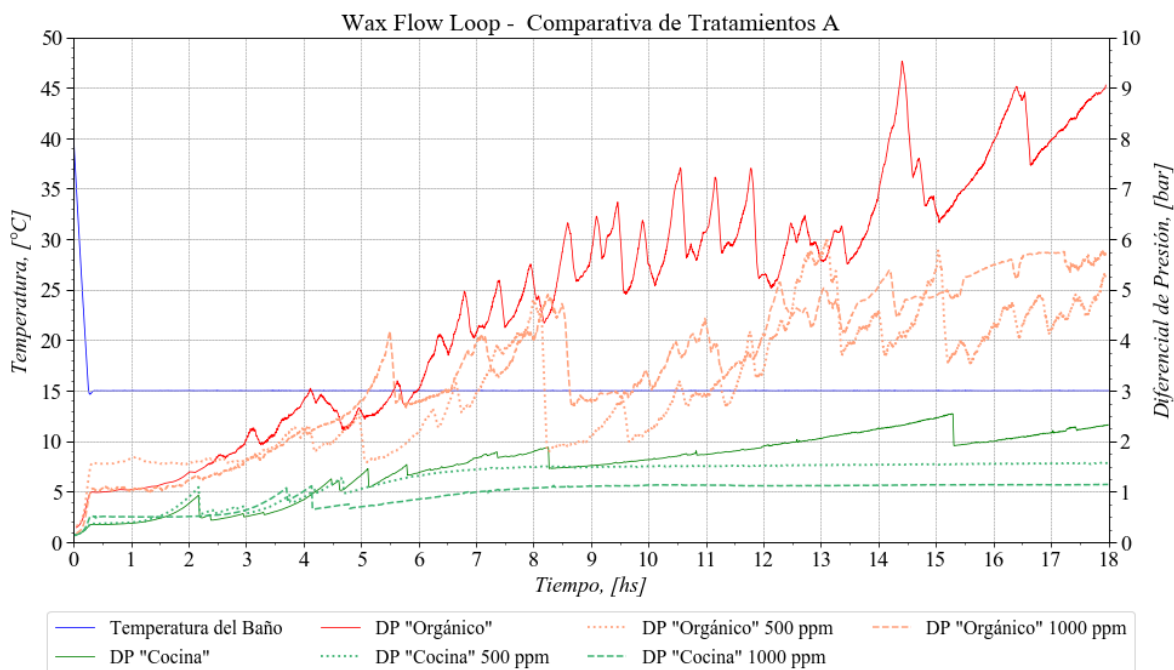


Fig. 10 – Curvas de presión diferencial en función del tiempo para ambos petróleos con y sin la aplicación del tratamiento "A".

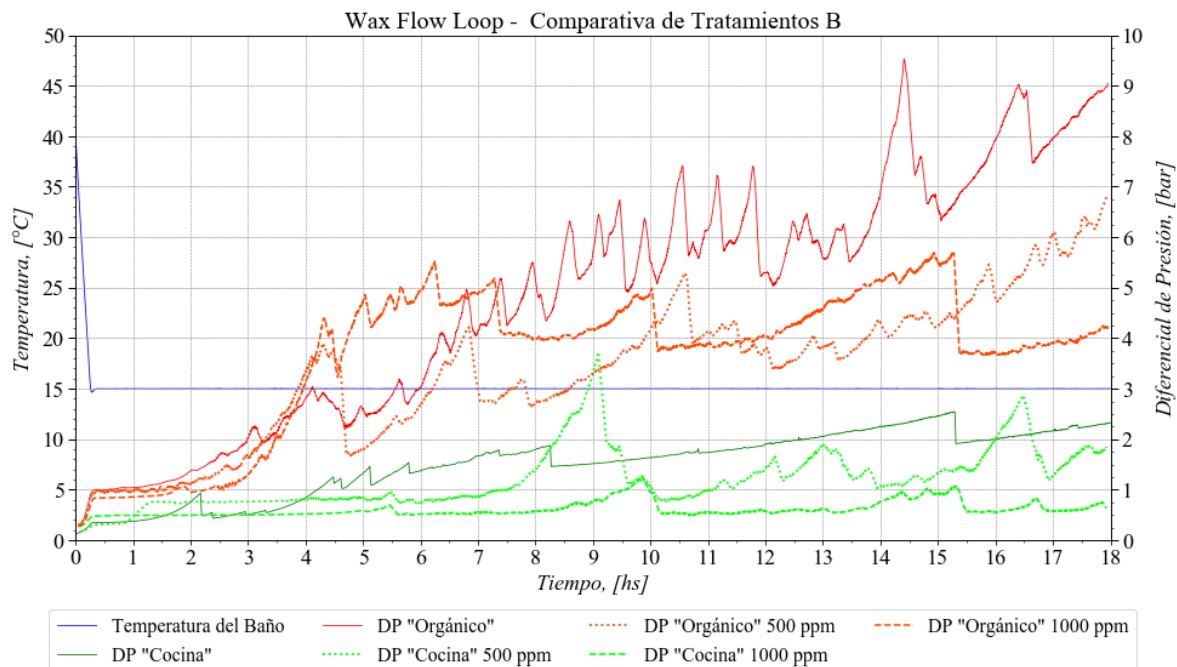


Fig. 11 – Curvas de presión diferencial en función del tiempo para ambos petróleos con y sin la aplicación del tratamiento “B”.

Conclusiones

Finalizadas ambas etapas del trabajo podemos resumir brevemente algunos puntos relevantes de cada una de ellas siendo satisfactorio el estudio llevado a cabo:

- La primera etapa permitió la caracterización de los petróleos evaluando sus propiedades físico-químicas y geoquímicas, evidenciando que se tratan de fluidos con propiedades y características diferentes lo que los enmarco como un buen escenario para evaluación y la aplicación de diferentes tratamientos de parafinas.
- Sus composiciones, °API, densidad y viscosidades indican que el petróleo “orgánico” es levemente más inmaduro y pesado que el petróleo “cocina”.
- Los valores de WAT para ambas muestras determinados por viscosidad como por DSC, fueron similares no superando los 30°C en ningún caso.
- El uso de cualquier de los los tratamientos con base Poliester (“A”) como Poliacrilato/Polimetacrilato (“B”) sin importar su concentración redujo la viscosidad en ambos crudos.
- No fue posible ver cambios en el punto de escurrimiento en las determinaciones llevadas a cabo dado que se llegó al límite inferior del instrumental utilizado.
Se deja para próximos estudios la evaluación de las otras propiedades frente al agregado de dichos productos.
- La evaluación de los petróleos por medio del equipo de Wax Flow Loop, permitió definir que la aplicación de cualquiera de los tratamientos muestra en mayor o menor medida una acción frente al no agregado de ningún producto a los petróleos.
- A mayor concentración de los tratamientos aplicados se observa una mayor respuesta a la acción de inhibición de depósitos, a excepción del tratamiento “A” en el petróleo “orgánico” donde las diferencias no fueron significativas entre ambas concentraciones aplicadas.

- *Ambos tratamientos muestran performance prometedoras en el crudo “cocina”, siendo el tratamiento “A” en el crudo “orgánico” el menos efectivo a la inhibición para las concentraciones evaluadas.*
- *En rasgos generales el tratamiento “A” funcionaria de mejor manera frente al crudo cocina que el tratamiento “B” dado que no se visualizan depósitos una vez que el sistema llega al régimen estacionario.*
- *Si bien los datos obtenidos permiten presentar un precedente en la acción diferencial de los distintos tratamientos químicos ofrecidos hoy en la industria, para poder generalizar las conclusiones arribadas en este estudio se deberían evaluar estadísticamente mayor cantidad de crudos por horizonte (landing) dentro de la formación Vaca Muerta y en distintos sectores de la cuenca.*

Referencias:

- Burger, E.D., Perkins, T.K., and Striegler, J.H., “*Studies of Wax Deposition I the Trans Alaska Pipeline*,” JPT (June, 1981) 1075.
- Daraboina N., Alhosani, A. “*Particulate Deposition Modeling for Predicting Paraffin Thickness in Flowlines: Application of Data Analytics for Model Parameters*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 2021 60 (43), 15793-15804
- Pedersen, Chistensen, Peter Lindskou, Shaikh, Jawad Azeem, “*Phase behavior of Petroleum Reservoir fluids*”. Cap. 11, 269-298.
- Rodriguez, L., Castañeda, M., Garzon, J., 1999. “*Fenómenos de cristalización de parafinas y sus efectos en las propiedades de flujo de crudos parafínicos*”. Proyecto de investigación Fase I. Ecopetrol-ICP.
- Savoy et. al. “*Mejora en la productividad de pozos afectados por deposición de Parafinas en Vaca Muerta*”. 6to Congreso Producción - IAPG 2016.
- Santos, G. Daraboina, N., Sarica, C. “*Dynamic Microscopic Study of Wax Deposition: Particulate Deposition*” Energy Fuels 2021, 35, 12065–12074.
- Singh, P., and H. S. Fogler, “*Fused Chemical Reactions: The Use of Dispersion to Delay Reaction Time in Tubular Reactors*,” Ind. Eng. Chem. Res., 37, 2203 (1998).
- Singh, P., H. S. Fogler, and N. Nagarajan, “*Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax-Oil Gel in a Flowloop: An Application of the Controlled-Stress Rheometer*,” J. Rheol., 43, 1437 (1999).
- Singh, P., R. Venkatesan, H. S. Fogler, and N. Nagarajan, “*Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels*,” AZChE J., 46, 1059 (2000).
- Singh, P., R. Venkatesan, H. S. Fogler and N. R. Nagarajan, “*Morphological Evolution of Thick Wax Deposits During Aging*,” AIChE J. 47, 6 (2001).
- Venkatesan, R., H. S. Fogler “*Comments on Analogies for Correlated Heat and Mass Transfer in Turbulent Flow*”. AIChE J. 50, 7 (2004).
- Zhu Tao, “*Evaluation of Wax Deposition and Its Control During Production of Alaska North Slope Oils*”. Petroleum Development Laboratory Institute of Northern Engineering University of Alaska Fairbanks 2008.