

Evaluación de un tratamiento químico para el control de parafinas del crudo campo Colorado

Evaluation of a chemical treatment to control paraffin in oil at Colorado field

Ismael Orlando Ochoa Lara¹; Sergio López Arteaga¹; Emiliano Ariza León^{2*}; Crisóstomo Barajas Ferreira^{1**}; Hernando Bottía³

¹Escuela de Ingeniería Química, ²Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander (UIS), Carrera 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia

³Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), Ecopetrol S.A., Km 7 vía Piedecuesta, Piedecuesta, Colombia

*earizal@uis.edu.co, **cbarajas@uis.edu.co

Fecha Recepción: 10 de febrero de 2010

Fecha Aceptación: 3 de octubre de 2011

Resumen

Los crudos parafínicos causan problemas durante la producción de hidrocarburos debido principalmente al depósito de parafina en las paredes de la tubería que reducen su diámetro, restringe el flujo, y la precipitación causa variación en el comportamiento reológico del mismo.

El uso de sustancias químicas ha sido efectivo para resolver los problemas de deposición de parafina; este trabajo presenta los resultados de la evaluación a nivel de laboratorio, de un tratamiento químico conformado por un dispersante que evita la aglomeración de la parafina; un surfactante que ejerce una fuerte acción detergente y desestabiliza o previene la formación de emulsiones; un solvente que restaura la capacidad de disolver los cristales de ceras parafínicas debido a la precipitación por pérdida de gases o reducción de la temperatura, y un solvente mutuo cuya función es mejorar las propiedades de solubilidad entre los aditivos. Se evaluaron propiedades del crudo con un tratamiento químico, tales como el punto de nube, punto de fluidez y comportamiento reológico para determinar la efectividad del tratamiento y seleccionar el mejor. El tratamiento químico probado es compatible con los fluidos y la roca de la formación productora y la muestra de crudo con 2% en parafina y un volumen de la formulación 12 (en una proporción v/v de 10 partes de crudo por una parte de formulación) presentó una disminución en el punto de nube del 62,12% tomando como referencia el punto de nube del crudo con un 2% en peso de parafina y un comportamiento reológico similar al crudo sin parafina.

Palabras clave: precipitación, cristalización, viscosidad, punto de nube, punto de fluidez.

Abstract

Paraffin in oil production has several problems like restricting the oil flow in the pipeline due to the reduction in the pipeline diameter because of the accumulation of this in the intern wall. Also, this product can change the oil viscosity behavior because of the same phenomenon. The use of chemicals has been effective in solving the problems of paraffin deposition. This paper shows the evaluation of a chemical treatment at laboratory scale, which consists of a dispersant that prevents the crystals growth; a surfactant that helps to wet the paraffinic particles; a solvent which gives back the capacity to dissolve the paraffinic wax crystals due to the precipitation because of gases lost or reduction of the temperature and a mutual solvent whose function is to improve the solubility properties between the additives. Properties were assessed such as cloud point, pour point and rheological behavior, to determinate the effectiveness and selecting the best combination of chemical treatment. The chemical treatment tested is compatible with the fluids and the rock of the producing formation, showing the formulation 12 (in a ratio v/v of 10 parts oil to 1 part formulation) a decrease in cloud point of 62.12 % and a similar rheological behaviour without paraffin oil.

Keywords: precipitation, crystallization, viscosity, cloud point, pour point.

Introducción

En la industria de los hidrocarburos la calidad de un tipo de crudo se valora mediante el porcentaje de parafinas presente en él, éstas son mezclas de largas cadenas lineales de hidrocarburos comprendidos entre C_{18} hasta el C_{60} [1], por tanto un crudo con alto contenido de parafinas es muy atractivo para el mercado; el inconveniente está en su producción y transporte. A medida que los fluidos del yacimiento suben por la tubería de producción la temperatura y presión cambian, llegando al punto en el cual es posible que se rompa el equilibrio, la parafina se precipite y posteriormente se deposite en algún punto entre el yacimiento y la boca del pozo o en la superficie. Entre los factores que pueden influir en la precipitación se encuentran: temperatura, pérdidas de fracciones ligeras contenidas en el crudo, presión, transferencia de calor desde el crudo a la tubería de producción y cuando éste se encuentra en el yacimiento, a las formaciones de roca adyacentes [2], peso molecular de las parafinas, efecto de la dinámica del fluido, naturaleza de la solución [3] y tipo y rugosidad de las superficies de la tubería. La temperatura es el factor de mayor importancia y disminuye en el crudo a medida que éste se acerca a la superficie. En cualquier parte del trayecto que sigue el crudo, desde dentro del yacimiento o en el sistema de producción hasta la superficie, en donde aparezca el primer cristal (punto de cristalización) se iniciará la precipitación y posterior deposición de parafinas en los poros del yacimiento o sobre las paredes del tubo de producción, disminuyendo el área transversal y en consecuencia obstruyendo el flujo de crudo hacia la superficie, lo cual ocasiona considerables disminuciones en la producción.

El uso de tratamientos químicos para reducir los problemas de parafinas se ha vuelto una práctica común en la industria del petróleo. Aunque se ha avanzado en el desarrollo de nuevos productos que poseen la propiedad de inhibición de parafina, se ha observado que ningún químico tiene la misma eficacia en todos los crudos, incluso puede variar de un pozo a otro dentro del mismo campo productor. Por esta razón, es necesario estudiar cada uno de los aditivos a utilizar en un pozo específico [4]. Los tipos de sustancias químicas disponibles para los tratamientos de parafinas son: a) solventes, b) modificadores, usados para alterar el crecimiento de los cristales de parafina, c) dispersantes de parafina, que impiden la unión de

las partículas de parafina, reduciendo la tendencia a depositarse, d) surfactantes, que evitan que la parafina se adhiera a las superficies.

En Southern, Oklahoma, se empleó un tratamiento químico para remover la parafina que estaba obstruyendo la tubería de producción en un pozo, con lo cual se obtuvo un aumento en la producción y se pudo mantener en el tiempo [5]. En Colombia, en el campo La Lisama se inyectó una mezcla de surfactante, solvente y solvente mutuo, en algunas ocasiones también se adicionó aceite caliente; estos trabajos han dado resultados satisfactorios, los cuales han facilitado considerablemente la producción del crudo [6]. Recientemente en el campo Yariguí - Cantagallo se realizó un trabajo completo de estimulación orgánica con el fin de controlar los problemas de asfaltenos, resina y parafina utilizando el llamado varsol mejorado, que es una mezcla de varsol, xileno, surfactante y un solvente mutuo en diferentes porcentajes, este trabajo fue exitoso y aumentó la producción [7].

Un adecuado tratamiento químico debe cumplir con las siguientes funciones: a) favorecer la mojabilidad del agua sobre la tubería y en la cara de la formación de roca, b) mantener dispersos los cristales de parafina que puedan formarse y c) remover los depósitos de parafina de la tubería de producción. Para que el tratamiento químico cumpla con tales funciones y con el propósito de reducir la frecuencia de los trabajos de limpieza de tubería, debe poseer básicamente cuatro componentes: solvente, solvente mutuo, surfactante y un dispersante de parafinas [6].

El Campo Colorado cuenta con un crudo altamente parafínico con problemas de precipitación dentro de la tubería de producción. El presente trabajo tiene como objetivo la evaluación de un tratamiento químico para el control de parafina en el crudo de este campo, en el que se emplea una mezcla compuesta por un dispersante, un surfactante y dos solventes.

Parte experimental

En esta fase se seleccionaron productos comerciales que han sido utilizados para el control de parafina: dispersante A, surfactante B, solvente C (varsol) y solvente mutuo D.

Los dispersantes son uno de los más importantes aditivos usados en la industria del petróleo porque evitan la agregación de ceras orgánicas durante la etapa de extracción normal del crudo. Se trata de macromoléculas con estructura muy similar a la

parafina excepto porque tienen un grupo polar al final de la cadena de carbono, el cual crea fuerzas de repulsión que impiden el crecimiento de los cristales [8]. El dispersante A (Huterfloc-50), posee fuertes propiedades para penetrar los depósitos de aceite, parafina y de grasa, tiene un alto punto de inflamación y es biodegradable. También es compatible con otros solventes y alcoholes y tiene una gran capacidad para disolver una amplia gama de depósitos orgánicos que se hallan, típicamente, en los equipos de procesamiento de petróleo, tuberías de flujo y tuberías dentro del pozo.

El surfactante B (PET-55, Petrocaribe Ingeniería), es de carácter no iónico, recomendado para tratamientos ácidos y salmueras de reacondicionamiento de pozos, también puede utilizarse en sistemas de inyección de agua para incrementar el recobro de petróleo. Este producto ofrece una fuerte acción detergente y desestabiliza o previene la formación de emulsiones [9, 10].

Los solventes se aplican al crudo para restaurar la capacidad de disolver los cristales de ceras parafínicas; los más usados son solventes orgánicos de hidrocarburos debido a su naturaleza similar con el crudo, tales como pentano, xileno, gasolina, diésel, varsol, nafta, tolueno, etc. [7, 11]. La acción del solvente sobre la parafina depende básicamente del tipo de solvente (alifáticos, aromáticos), del tamaño de la cadena de la parafina, y del tiempo de contacto, el cual, en la mayoría de los casos se determina de manera empírica en los trabajos de campo teniendo en cuenta la severidad del daño a la formación y magnitud del depósito de parafinas en las tuberías. El solvente C es el varsol comercial, que es un compuesto tipo alifático, producto de la destilación de naftas o de gasolina natural. Debido a su naturaleza es ampliamente utilizado en la industria petrolera como disolvente de parafinas; es incoloro, de olor agradable y con poder solvente.

El solvente mutual D (PET-200, Petrocaribe Ingeniería) es un producto de alto poder de solvencia de resinas que sinergiza la acción detergente de los tensoactivos y evita la adsorción de los inhibidores de corrosión en las formaciones productoras de hidrocarburos, incrementando la solubilidad de los compuestos usados en las estimulaciones ácidas o con disolventes.

Preparación de muestras de crudo

Se tomó una muestra representativa del crudo del pozo Colorado 25, que tiene problemas de precipitación de parafinas y ha sido objeto de

diferentes investigaciones. Actualmente el pozo tiene una producción promedio de 1,1 m³ de crudo/día (7 barriles/día), con un porcentaje muy bajo de agua, lo cual es favorable para evaluar su comportamiento al aplicar el tratamiento químico. Con el objeto de contar con una muestra de crudo representativa a las condiciones a las cuales se inicia el problema de precipitación de parafina en el fondo del pozo; a una muestra de crudo tomada en el pozo 25 del Campo Colorado a condiciones de superficie, se le agregó la cantidad de parafina sólida necesaria para alcanzar un punto de cristalización de 32,2°C (90°F); a esta temperatura se inicia la precipitación de parafina dentro de la tubería de producción a una profundidad aproximada de 475,5 m (1550 pies) y a una presión de 2916 kPa (423 psia), en los pozos del Campo Colorado que producen crudo de la formación denominada arena B [12].

Para la preparación de la muestra no se agregó gas a presión ya que en estudios anteriores realizados al crudo del pozo Colorado 25, se encontró que el gas en solución no tiene un efecto marcado sobre la envolvente de precipitación de parafinas [12].

La preparación de la mezcla de crudo con 2% en peso de parafina se realizó en un reactor de homogenización a 70°C (temperatura de fusión de la parafina del Campo Colorado) y con agitación mecánica durante 5 min a 650 rpm, garantizando la total dilución de la parafina en el crudo.

Se diseñaron en total 15 formulaciones con diferentes concentraciones de dispersante (variando entre 4 y 10% en v), surfactante (entre 1 y 5% en v) y varsol (entre 77 y 85% en v); y su composición en volumen de dispersante A, surfactante B, varsol y solvente mutual, se presenta en la Tabla 1. Para las 15 formulaciones, la concentración del solvente mutual se fijó en 8% en volumen porque éste no tiene influencia sobre el punto de nube, ya que su función es incrementar la solubilidad de los aditivos.

Se prepararon 15 muestras de crudo con 2% en peso de parafina y a cada una de ellas se le adicionó un volumen de una formulación. Para todos los casos se mantuvo la proporción v/v de 10 partes de crudo con 2% en peso de parafina por una parte de la formulación.

Pruebas de compatibilidad. A pesar que el tratamiento se diseña para el control de parafinas en la tubería de producción de los pozos del Campo Colorado, es necesario realizar pruebas de compatibilidad, por si acaso en algún momento

los componentes químicos entran en contacto con la formación de roca que produce los hidrocarburos. Son pruebas de inspección visual, que consisten en colocar en contacto cada uno de los componentes del tratamiento químico con los fluidos de la formación productora y con muestras de roca que los contienen y evaluar que no se presenten precipitados o reacciones que alteren las condiciones del yacimiento. Para este fin se pusieron en contacto con los fluidos producidos (agua, crudo); para determinar si cada aditivo del tratamiento químico es soluble en el crudo, se realizó una prueba de solubilidad; se llevó a cabo una prueba de detergencia para evaluar la capacidad de limpieza del tratamiento a la arena productora de hidrocarburo; adicionalmente se realizó una prueba de mojabilidad, que consiste en observar la tendencia del tratamiento a mojar la roca por agua, por aceite o mixta (agua y aceite a la vez). La mojabilidad es la preferencia de un sólido (en este caso la roca productora) por estar en contacto con un fluido en lugar de otro. Una gota de un fluido preferentemente mojante va a desplazar a otro fluido dispersándose por la superficie, por el contrario un fluido no mojante formará gotas, disminuyendo su contacto con la superficie del sólido. Si con el tratamiento se cambia la mojabilidad de la arena preferencialmente por aceite, el tratamiento no sirve porque la roca atrapa al crudo y no lo deja fluir [6].

Tabla 1. Composición de las formulaciones.

Formulación*	Dispersante A (%v)	Surfactante (%v)	Varsol (%v)
1	7	3	82
2	7	1	84
3	10	3	79
4	7	3	82
5	5	4	83
6	5	2	85
7	6	2,5	83,5
8	9	4	79
9	4	3	85
10	5	5	82
11	6	4	82
12	4	5	83
13	10	5	77
14	9	2	81
15	9	2	81

*Todas las formulaciones contienen 8% v de solvente mutual

Pruebas de punto de nube y punto de fluidez dinámico. El punto de nube indica la temperatura a la que se forma el primer cristal de parafina y

el punto de fluidez es la temperatura a la cual el crudo deja de fluir porque se han formado una red de cristales tal que impide el movimiento de este fluido.

Inicialmente al crudo tomado en superficie se le midió el punto de nube y el punto de fluidez. Como línea base, o blanco se tomó el crudo de Campo Colorado agregando 2% en peso de parafina, muestra a la cual se le realizaron las pruebas de punto de nube y de fluidez. A las 15 muestras (crudo con 2% de parafina mas un volumen de formulación) se le midieron las propiedades especificadas, con el objetivo de establecer su eficiencia representada en la disminución en el valor de las variables de punto de nube y punto de fluidez. Las pruebas de punto de nube y punto de fluidez dinámico se realizaron utilizando un viscosímetro Haake VT550 siguiendo la metodología ICP.PTE. 119.011.

Pruebas de comportamiento reológico. Este análisis se realizó mediante pruebas de viscosidad utilizando un Reómetro Haake RS600 siguiendo la metodología ICP.PTE. 119.005, con variación en la temperatura entre 5 y 60 °C para los siguientes fluidos: crudo original (crudo Campo Colorado tomado en superficie), crudo en blanco (crudo con 2% en peso de parafina) y la muestra No. 12 (crudo con 2% en parafina y un volumen de la formulación 12, en una proporción v/v de 10 partes de crudo con 2% p de parafina por una parte de la formulación 12), que logró la mayor reducción del punto de nube.

Resultados y discusión

Las pruebas de compatibilidad mostraron que los fluidos del tratamiento son compatibles y solubles entre sí; además el tratamiento posee capacidad de limpieza de las muestras de arena productora y en presencia del tratamiento. De la prueba de mojabilidad visual se observó que la arena se dispersó en la fase acuosa, lo que indica que ésta es preferencialmente mojada por el agua, lo cual facilita el movimiento de fluidos si se aplica este tratamiento en campo.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de punto de nube y de fluidez para el crudo, crudo en blanco (crudo con 2% de parafina) y las 15 muestras (crudo con 2% en parafina y un volumen de la formulación, en una proporción v/v de 10 partes de crudo con 2% en peso de parafina por una parte de la formulación).

Se observa que en la totalidad de las formulaciones se tiene un efecto positivo sobre el punto de nube, disminuyendo la temperatura a la cual comienza el problema de precipitación. El mejor resultado se obtiene para la muestra No. 12, la cual presenta una reducción en el punto de nube en 62,12%, tomando como referencia el punto de nube del crudo con un 2% en peso de parafina, lo cual significa que se retrasa la temperatura de inicio de formación de los cristales de parafina, aspecto favorable en la producción de crudos parafínicos, como es el caso del Campo Colorado.

El punto de fluidez de las quince muestras y del crudo tomado en superficie es inferior a los 5°C, lo cual significa que independientemente de la aplicación del tratamiento químico, esta temperatura es baja y por tanto favorece el transporte del crudo a las condiciones de producción en el Campo Colorado.

En cuanto al comportamiento reológico, se realizaron pruebas de viscosidad con diferentes velocidades de corte, como se muestra en la Tabla 3, el crudo presentó un comportamiento Newtoniano, cuando se adicionó parafina se observó un comportamiento no Newtoniano, así para distintos valores de velocidad de deformación se encuentran cambios en la viscosidad, lo cual se evidenció a temperaturas menores de 40°C en el

crudo con un 2% de parafina y para temperaturas menores de 60°C en el crudo del Campo Colorado con el tratamiento químico.

Tabla 2. Formulaciones y resultados de los puntos de nube y del punto de fluidez.

Muestra	Punto de Nube (°C)	Punto de Fluidez (°C)
Crudo	28	<10
Crudo + 2% parafina (blanco)	33	< 5
1	20,2	<10
2	26,1	< 5
3	25,8	< 5
4	25,8	< 5
5	25,6	< 5
6	21,4	< 5
7	25,6	< 5
8	21,2	< 5
9	21,3	< 5
10	21,2	< 5
11	21,3	< 5
12	12,6	< 5
13	21,4	< 5
14	16,9	< 5
15	25,8	< 5

Tabla 3. Comportamiento de la viscosidad con la velocidad de corte.

Crudo*	Velocidad de deformación, s ⁻¹	Temperatura (°C) vs. Viscosidad (cP)					
		5°C	15°C	20°C	30°C	40°C	60°C
Crudo	10, 50, 100, 500	53	26,7	20,3	13,0	8,6	4,4
	10	275	67	37	22		
	50	147	52	33	21	18	5,6
	100	116	47	32	20		
	500	86	42	30	19		
Crudo +2% parafina	10	87	40	20	13	13	
	50	47	27	19	13	13	
	100	41	26	19	12,8	12,8	4,3
	500	39	24	17	12,5	12,5	
	500	39	24	17	12,5	12,5	

*Crudos de Campo Colorado

En la Figura 1, se presenta el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura a una velocidad de corte de 100 s⁻¹.

Se observa que el crudo con tratamiento químico presenta una disminución de la viscosidad con un aumento de temperatura; mientras que en el crudo con 2% de parafina se evidencia un aumento

considerable en la viscosidad, debido a que contiene una mayor concentración de parafina.

El crudo con el tratamiento químico baja considerablemente la viscosidad hasta aproximarse a la del crudo sin parafina, lo cual indica que la aplicación de las sustancias químicas favorece las condiciones de transporte del fluido.

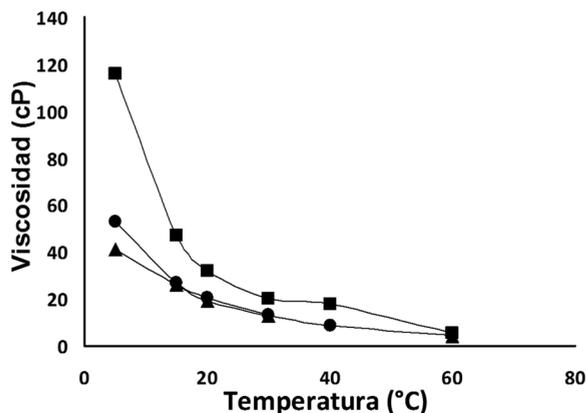


Figura 1. Comportamiento reológico para el crudo de Campo Colorado (●), el blanco (■) y la muestra No. 12 (▲).

Conclusiones

El método químico evaluado en el laboratorio para el crudo de Campo Colorado, compuesto por un dispersante, un surfactante, un solvente y un solvente mutual disminuye considerablemente el punto de nube y la viscosidad del crudo.

El punto de fluidez del crudo del Campo Colorado con y sin tratamiento químico es inferior a 5°C, lo cual garantiza el flujo dentro de la tubería de producción y en las líneas de superficie.

Los aditivos utilizados en el tratamiento químico son solubles entre sí y compatibles con el agua y el crudo de la formación productora; además la arena del yacimiento es preferencialmente mojada por el agua, lo cual facilitará el movimiento de fluidos si se aplica este tratamiento en campo.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó gracias al soporte de la Vicerrectoría de Investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander y del Campo Escuela Colorado a través del Grupo de Investigación Campos Maduros, dentro del convenio Universidad Industrial de Santander-Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) y al Laboratorio de Fenómenos Interfaciales & Reología del ICP.

Referencias

[1] Misra S, Baruan S, Singh K. Paraffin problems in crude oil production and transportation: A Review. SPE Production and Facilities. 1995;

10(1):50-4.

- [2] Sadeghazad A, Christiansen, RL, Sobhi GA, Edalat M. The prediction of cloud point temperature: In wax deposition. SPE Paper 64519. The SPE Asia Pacific Oil & Conference and Exhibition (APOGCE2000); 2000 Oct 16-18; Brisbane, Australia.
- [3] Laurent U, Martínez K, González J, Alaña J, Rincón C, García C. Efecto del factor humectante en la determinación de viscosidades para mezclas crudo-solvente. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 2008;31(2):142-50.
- [4] Ferworn KA, Hammami A, Ellis H. Control of wax deposition: an experimental investigation of crystal morphology and an evaluation of various chemical solvents. SPE Paper 37240. The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; 1997 Feb 18-21; Houston, Estados Unidos.
- [5] Newberry M E, Barker K M, Baker Organic formation damage control and remediation. SPE Paper 58723. The SPE International Symposium on Formation Damage Control; 2000 Feb 23-24; Lafayette, Estados Unidos.
- [6] Instituto Colombiano del Petróleo. Evaluación de tecnologías para el control de parafinas en los campos de la Superintendencia de Operaciones de Mares. Bucaramanga, Colombia. Jaimes MG, Yáñez J, Medina CE; 2004.
- [7] Quintana J. Evaluación de trabajos de estimulación orgánica en pozos del campo Yariguí – Cantagallo. (trabajo de grado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2008.
- [8] Ferriol A. Wax/Paraffin in Oil Production. (sitio en Internet). Disponible en: <http://www.setlaboratories.com/paraffin.htm>
- [9] Schramm LL, Stasiuk EN, Marangoni, DG. Surfactants and their applications. Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C. 2003;99:3-48.
- [10] Yulin Z, Yulin D, Zhu JY. Roles of surfactants in flotation deinking. Progress in Paper Recycling. 2004;13(1):41-45.
- [11] U.S. Department of Energy, IIT Research Institute National Institute for Petroleum and Energy Research. Treating paraffin deposits in producing oil wells. Bartlesville, Estados Unidos. Noll L; Jan 1992.
- [12] Ariza León E. Determinación del umbral de cristalización de las parafinas en el crudo de Campo Colorado. (tesis de maestría). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2008.