

Influencia de surfactantes en la evaluación de la tensión interfacial para una emulsión agua petróleo relacionada al proceso de recuperación mejorada

Influence of surfactants in the evaluation of interfacial tension for a petroleum water emulsion related to the improved recovery process.



Ing. Aldás Hurtado, Miguel Andrés
andresaldas90@gmail.com
Actividad Privada



Enríquez Vallejo, Bolívar German
bgenriquez@uce.edu.ec
Estudiante Facultad de Ingeniería en Geología, Minas
Petróleos y Ambiental de la Universidad Central del Ecuador



Torres Estupiñán Christian Alexey
cat_quito@hotmail.com
Estudiante Facultad de Ingeniería en Geología, Minas
Petróleos y Ambiental de la Universidad Central del Ecuador



Mantilla Rivadeneira, Atahualpa Wladimir
awmantilla@uce.edu.ec
Docente Facultad de Ingeniería en Geología, Minas
Petróleos y Ambiental de la Universidad Central del Ecuador



González Escudero, Marco Antonio
magonzaleze@uce.edu.ec
Docente Facultad de Ingeniería en Geología, Minas
Petróleos y Ambiental de la Universidad Central del Ecuador

Resumen

Después de explotar un campo petrolífero con recuperación primaria, se llega a extraer un promedio del 24% del petróleo existente en el yacimiento (SHE,2013), posteriormente se pueden ejecutar procesos de recuperación secundaria aplicando métodos como inyección de agua o inyección de gas, recobrando aproximadamente el 40% del petróleo original existente en los yacimientos (Escobar 2014).

El petróleo residual no es recuperado por procesos primarios o secundarios, debido a factores que limitan el uso de estos procesos de recuperación, como son: la pérdida de presión, pérdida de energía del yacimiento y la existencia de fuerzas capilares y viscosas en el yacimiento que se oponen a la movilidad del hidrocarburo. Para recuperar dicho petróleo residual, se utilizan procesos de recuperación mejorada (Enhanced Oil Recovery EOR), tales como de inyección de surfactantes, que disminuyen las fuerzas capilares que existen en el contacto agua-petróleo y a nivel de los poros de la roca, permitiendo disminuir la tensión interfacial contacto agua-petróleo, aumentando la movilidad del petróleo residual para su recuperación.

Los proyectos de recuperación mejorada de petróleo en el Ecuador no se realizan por las altas inversiones que se requiere, pero otros países utilizan la inyección de surfactantes, por sus bajos costos, permitiendo el aumento en recuperación de petróleo de 3% a 5% en los yacimientos (COMERCIO 2016).

Al analizar la influencia de la tensión superficial e interfacial de los surfactantes catiónicos en la emulsión agua petróleo, en base a criterios de la concentración micelar crítica cmc y análisis de la molécula por medio de espectroscopia infrarroja, dieron el mejor resultado.

Palabras clave: procesos de recuperación mejorada; reservas; API; surfactante; tensión interfacial

Abstract

After exploit an oilfield with primary recovery, one gets to extract an average of 24% of existing at the site (SHE, 2013) oil, then you can run secondary recovery processes by applying methods such as injection of water or gas injection, recovering approximately 40% of the existing deposits (Escobar 2014) original oil.

Residual oil is not recovered by primary or secondary processes due to factors that limit the use of these recovery processes, such as: the loss of the pressure, power loss of energy of the site and the existence of capillaries and viscous forces

which are they oppose the mobility of the hydrocarbon. (Enhanced Oil Recovery EOR) enhanced recovery processes, are used to recover the residual oil, such as injection of surfactants that decrease the capillary forces that exist in the contact oil-water and at the level of the pores in the rock, allowing to decrease the interfacial tension oil-water, increasing the mobility of the residual oil for reclamation.

Enhanced recovery of oil in the Ecuador projects are not carried out by the high investments required, but other countries used the injection of surfactants for its low costs, allowing the recovery of oil from 3% to 5% increase in the deposits (COMERCIO 2016).

Analyzing the influence of surface and interfacial tension of surfactants in emulsifying cationic water petroleum, based on criteria of micellar concentration criticism cmc and analysis of the molecule by means of infrared spectroscopy, gave the best result.

Keywords: improved recovery processes; reserve; API; surfactant; interfacial tension

Introducción

En la explotación de un campo petrolero, existen tres etapas de recuperación en las cuales permiten extraer la producción de un yacimiento, como son: Recuperación primaria, enfocada a dos consideraciones 1) flujo natural, la energía del yacimiento permite que el fluido llegue a superficie y 2) levantamiento artificial, la energía del yacimiento es baja y no permite que el fluido llegue a superficie, como consecuencia se utilizan equipos de levantamiento artificial como mecánicos e hidráulicos entre otros para aumentar la energía en fluido y que de esta manera llegue a superficie de acuerdo a lo planificado.

en una emulsión agua-petróleo; la variación de tensión interfacial permite relacionar el número capilar con la viscosidad y la velocidad de inyección mediante la adición de surfactantes. El mercado ecuatoriano cuenta con diferentes tipos de surfactantes los mismos que son analizados en esta investigación. A la tensión superficial SALAGER Y ANTON la definen como: “La fuerza en dinas que actúa a lo largo de 1 cm de longitud de película, y/o el trabajo en ergios que es necesaria en generar una área de 1 centímetro cuadrado de superficie o de energía libre superficial por cada centímetro cuadrado de área” .

$F\Delta x = \gamma \Delta S$ Ec. (1) $x = F/2d$ Ec. (2)

Mientras para la tensión interfacial utilizamos la ecuación de Laplace – Young.

$\Delta p = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\gamma$ Ec. (3)

Donde Δp es la diferencia de presión a través de la interfase del fluido, γ es la tensión interfacial y R1 y R2 son los radios principales de curvatura.

El término de concentración micelar crítica que es abreviado en las siglas cmc, no es en realidad un valor exacto, a este se lo considera como un rango en la concentración, el cual puede ser muy amplio, si el surfactante tiene diferentes clases de compuestos químicos que son notablemente diferentes entre cada compuesto. (SALAGER J. L., CUADERNO FIRP S201-A MICELAS Y CONCENTRACION MICELAR CRITICA (CMC), Versión # 2 (1993)).

La evaluación de tensión superficial relaciona el área de contacto entre el fluido y el radio del anillo de Nouy de 9,545 mm, el cual es aplicado una fuerza de tensión en el contacto medida en mN/m.

Las clasificaciones de los agentes surfactantes son:

- Catiónico
- No iónico
- Aniónico.



Grafico 1. Mecanismos de recuperación de aceite y gas y factores de recobro
Fuente: SALAGER, J. L. (2005).

Recuperación secundaria, enfocada a mantener o incrementar la presión del yacimiento o para realizar un barrido del petróleo residual existente en fondo, esta técnica se basa en inyección de agua o gas. Recuperación terciaria, enfocada a producir petróleo que no se puede producir con los métodos descritos anteriormente o técnicas que permite recuperar el petróleo residual de manera más eficaz, estos métodos son térmicos, químicos, polímeros y otros, esta clasificación se presenta en la figura No. 1. En los yacimientos llamados “campos maduros”, existen interacciones de fuerzas capilares presentes

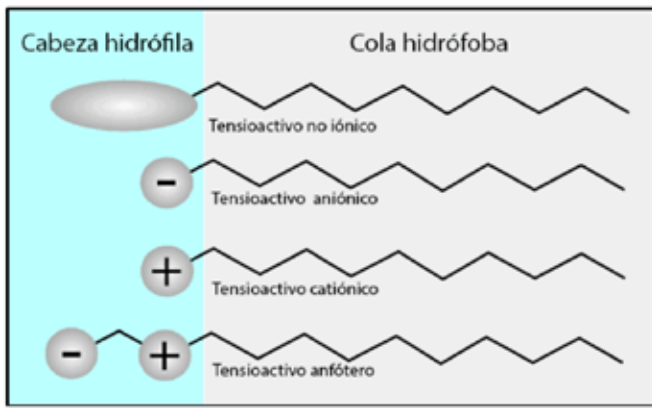


Gráfico 2. Clasificación agentes surfactantes
Fuente: //global/skin/media/imagedoc-darknoise.png

Se utilizaron surfactantes de carácter no iónicos y catiónico a diferentes concentraciones, encontrando la concentración óptima cmc que permite mejorar la movilidad del petróleo para ser aplicado en el proceso de recuperación mejorada.

Planteamiento del Problema.

En la industria petrolera del país no se ha reportado la realización de proyectos de desarrollo en recuperación mejorada de petróleo (EOR) en yacimiento de campos maduros, debido principalmente a las altas inversiones para estos procesos. Entre los procesos químicos está el método de inyección de surfactante que permiten un aumento en recuperación de petróleo del 3 al 5 % en los yacimientos.

Objetivo.

Evaluar el cambio de tensión interfacial en la emulsión agua-petróleo utilizando surfactantes comerciales para el proceso de recuperación mejorada de petróleo (EOR).

Material y métodos

La metodología utilizada es de bloques de forma aleatoria, consiguiendo una mayor homogeneidad del valor característico del caso de estudio. Se aplica la ecuación siguiente:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_j + \beta_i + \epsilon_{ijk} \quad \text{Ec. (4)}$$

El diseño de bloques implica que en cada bloque hay una sola observación de cada tratamiento. Evaluamos la concentración micelar crítica de los surfactantes comerciales utilizando la propiedad física "Tensión Superficial", los resultados sirven para evaluar cómo influye en la disminución de Tensión Interfacial en la emulsión agua-petróleo.

Para la valoración directa de la tensión superficial y de la tensión interfacial de diferentes líquidos y emulsiones se utilizó un tensiómetro (Dataphysic), a

través del anillo de Du Nouy, y del programa SCAT. El procedimiento fue el siguiente:

Preparar soluciones de agua-surfactante de concentraciones, 0,001M hasta 1M, con materiales de precisión de escalas de 0,1 ml.

Llimpiar el anillo de Du Nouy con agua destilada, luego someterlo a fuego, permitiendo eliminar todo residuo orgánico que se encuentre en la superficie. Calibrar el tensiómetro con tolueno.

Realizar las mediciones de tensión superficial utilizando el anillo de Du Nouy para cada concentración de surfactante, utilizando un volumen de 40 ml de solución de agua-surfactante en el recipiente.

De cada medición se recogen los datos obtenidos por el programa SCAT y se realizan las curvas.

Analizar los resultados para encontrar el valor de cmc de cada muestra de surfactante, en base a la tensión superficial.

Para medir la tensión interfacial, se repiten los pasos anteriores, se escoge en el programa la opción Interfacial Tensión – Ring – Pull, luego la opción sustancias y se selecciona la que más se aproxime a la naturaleza y densidad de los líquidos de prueba. Con los datos proporcionados por el programa SCAT de cada prueba realizada se analizaron las curvas proporcionadas.

Una vez terminadas las pruebas, se procede a la limpieza, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente citado.

Resultados

El estudio se realizó para un petróleo (muestra Campo Oso) de API 26,3, BSW de 6%, salinidad de agua de formación de 10000 ppm, viscosidad cinética a 80°F de 75 cSt, los análisis de los mismos se realizaron bajo normas ASTM de 287 y ASTM de 96.

En el análisis de la concentración micelar crítica, se realizó por medio de la tensión superficial.

Los resultados de la evaluación de concentración micelar crítica para los tres surfactantes comerciales: un catiónico y dos no iónicos y que actualmente son utilizados para recuperación mejorada son:

Tabla 1. Evaluación de concentración micelar

Concentración micelar crítica formulación óptima	Tipo de surfactante
0,01 M	No Iónico
0,01 M	No Iónico
0,03M	Catiónico

Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

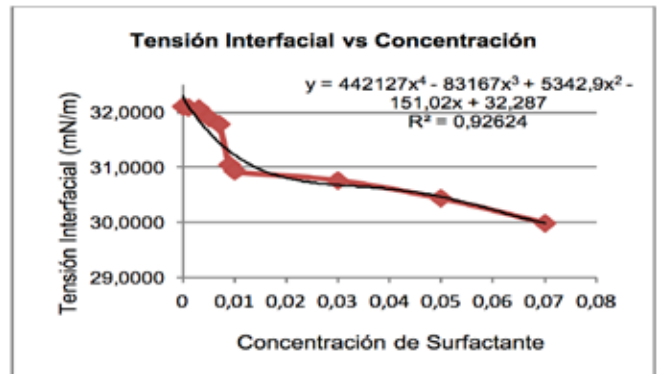
Gráfico 3. Producto no iónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante

Tabla 2. Tensión interfacial emulsión agua petróleo

Tipo de surfactante	CMC formulación óptima M	Disminución de tensión interfacial mN/m
No Iónico	0,01 M	32, 595 -30,269
Catiónico	0,03 M	32, 595 -29,512
No Iónico	0,01 M	32, 595 - 30,785

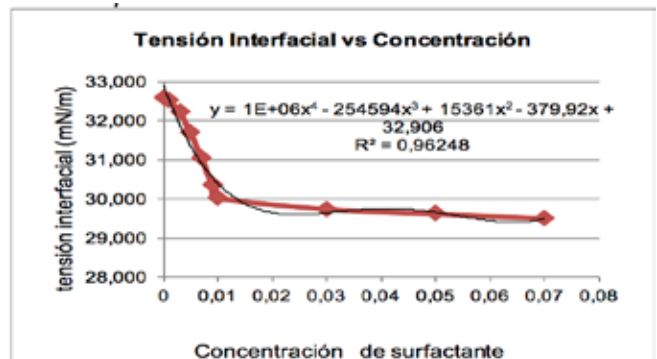
Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 6. Producto no iónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante



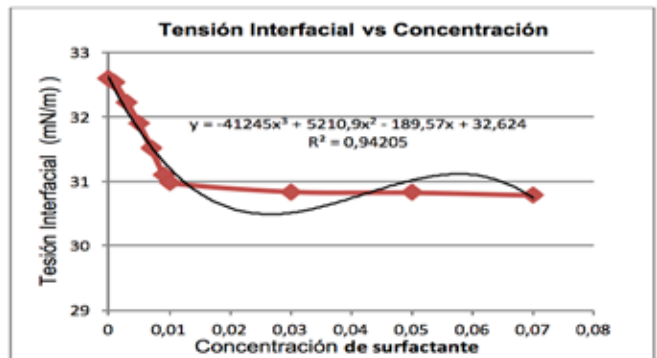
Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 7. Producto catiónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante

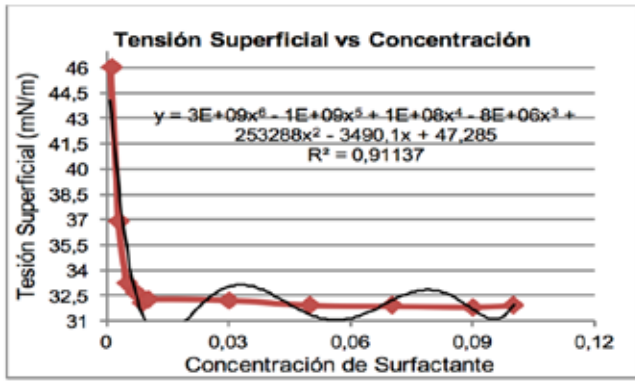


Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 8. Producto no iónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante

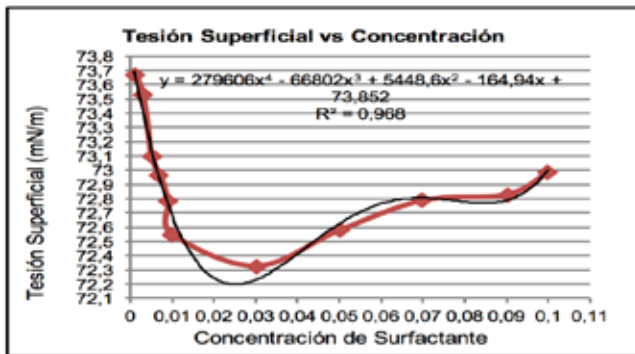


Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016



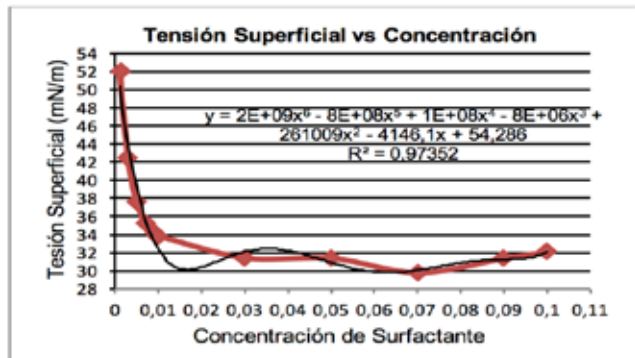
Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 4. Producto catiónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante



Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 5. Producto no iónico que representa la Tensión Superficial vs Concentración de Surfactante



Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Al graficar tensión superficial en función de la concentración como se indica en la gráficos 1,2,3; el punto de inflexión que indica el cambio de curvatura en la tensión superficial corresponde a la concentración micelar crítica, existiendo disminución de la interacción de las fuerzas moleculares. El valor de cmc depende factores como: la estructura de las sustancias anfipáticas, la carga eléctrica, la adición de electrolitos, sustancias orgánicas y el efecto de la temperatura y presión.

Los resultados de tensión interfacial evaluados con los diferentes agentes tensoactivos para la emulsión agua-petróleo en función de la concentración micelar crítica tenemos:

Para el tratamiento estadístico se utilizó el error de estimación:



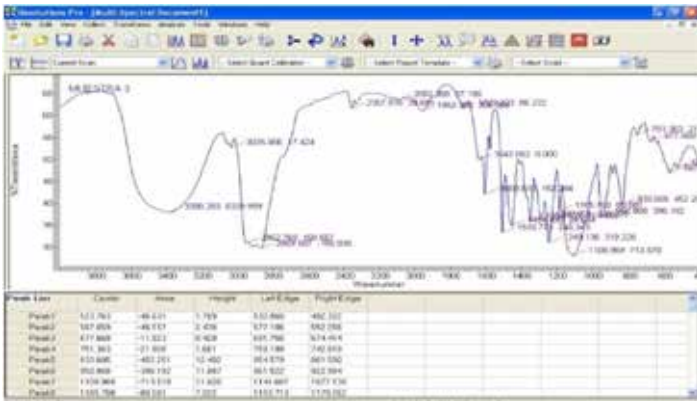
$$\frac{(y_{m-Yes})^2}{\sqrt{R^2}} \quad \text{Ec. (5)}$$

y el coeficiente de correlación:

$$\sqrt{R^2} \quad \text{Ec. (6)}$$

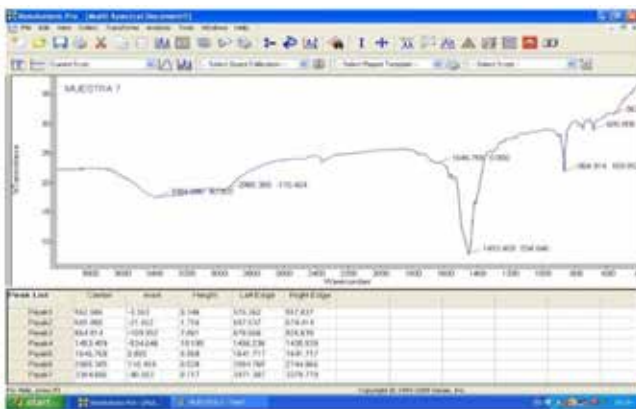
El análisis de los grupos funcionales que son componentes de las moléculas se realizó por medio de espectroscopia de infrarrojo con serie de Fourier, cuyos resultados son:

Gráfico 9. Espectro infrarrojo del producto no iónico



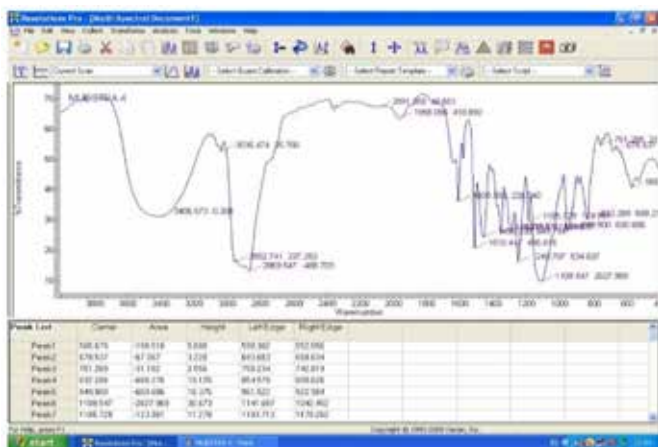
Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 10. Espectro infrarrojo del producto aniónico



Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Gráfico 11. Espectro infrarrojo del producto aniónico



Fuente: Análisis de pruebas de laboratorio, 2016

Discusion

Cuantificación de la concentración micelar crítica.

La evaluación de concentración micelar crítica para

los diferentes tensoactivos de carácter no iónico y catiónico dio una menor concentración para los tensoactivos no iónicos de 0.1M, disminuyendo la tensión superficial del agua de 72,650 mN/m, a valores de 32,288 mN/m y 33,790 mN/m a temperatura constante; mientras que en el valor del tensoactivo de carácter catiónico, la concentración micelar crítica fue de 0,3M y de disminución de tensión superficial inicial es de 73.8nN/m a 72,371 mN/m; lo que indica que a estos valores de concentración micelar crítica es donde el potencial químico es mínimo y la energía libre de gibbs aumenta, permitiendo que se formen los primeros grupos de micelas que son el conjunto de moléculas que constituyen una de las fases de los coloides.

Cuantificación de la tensión interfacial.

La aplicación de los valores obtenidos de concentración micelar crítica fueron utilizados para evaluar la tensión interfacial en la sistema agua petróleo; el mejor resultado encontrado fue con el surfactante de carácter catiónico, disminuyendo la tensión interfacial de la emulsión agua petróleo de 32,595 mN/m a un valor de 29,512 mN/m; que con respecto a los otros surfactantes no iónicos tuvieron una disminución de 32.595 mN/m a 30.269 mN/m y 30.785 mN/m respectivamente; esta disminución por el surfactante de carácter catiónico se debe a diferentes factores como: contiene aditivos como glicoles que regulan la variación de pH y la disociación de electrolitos fuertes como es el caso del cloruro de sodio que forma parte del agua de formación.

El resultado de tensión interfacial del tensoactivo catiónico es de 29,512mN/m, permite tener una mejor movilidad del petróleo en el yacimiento, ya que a medida que disminuye la tensión interfacial aumenta el número capilar ocasionando la desaparición de la interfase entre el fluido desplazante y el fluido desplazado, de acuerdo a la ecuación del número de capilar

$$Nc = \frac{\mu \cdot V}{\sigma (o/w)} \quad \text{Ec. (7)}$$

Dónde:

Nc= Número de capilar

μ = viscosidad

V= velocidad de inyección

σ(o/w)= tensión interfacial agua -petróleo

Permitiendo el flujo de glóbulos que se forman por la interacción del surfactante, formando una red de glóbulos interconectados en la roca porosa.

Espectros Infrarrojos.

El análisis de los espectros infrarrojos se usa para la identificación y estudio de grupos funcionales

que caracterizan a las moléculas, los surfactantes analizados fueron aquellos que se utilizaron para evaluar la tensión interfacial. Los surfactantes no iónicos presentan la misma estructura dando picos a ciertas longitudes de onda que son característicos de grupos funcionales como: O-H, C-H, C=C, C=O que pueden representar a familias como alquilfenoletoxilados,

La diferencia entre ellos es la cadena hidrocarbonada que da diferentes pesos moleculares y propiedades físicas como lo que se observa en la viscosidad.

Mientras que, para el espectro infrarrojo catiónico, se muestra que contiene aditivos produciendo interferencias, causando picos deformes que no se puede dar una interpretación adecuada.

Conclusiones

Los valores de la concentración micelar crítica depende de la naturaleza de los surfactantes ya sea de tipo catiónico o no iónico, estos agentes anfipáticos permiten que se obtenga una concentración donde predomina cierto grado de ordenamiento hidrofílico si es amante al agua e hidrofóbico rechazando al agua.

La concentración micelar crítica se evalúa en base a la gráfica tensión superficial en función de la concentración y el punto de inflexión corresponde al valor de cmc, siendo menor concentración de 0.01M para los surfactantes no iónicos.

La tensión interfacial del surfactante catiónico es menor que las surfactantes no iónicos para el sistema agua petróleo, lo que indica una relación inversa denotando que a medida que disminuye tensión interfacial aumenta la relación del número de capilar, esto permite predecir el aumento en la producción y el factor de recobro al momento de realizar una recuperación terciaria.

Los fenómenos de superficie dependen de las fuerzas internas de las moléculas, se evalúa directamente a través de propiedades físicas como es el caso de la tensión interfacial y superficial relacionando con la energía libre de Gibbs y potencial químico,

Los espectros infrarrojos permiten identificar y relacionar los grupos funcionales de las moléculas, comprendiendo como actúan las partes hidrofílicas o hidrofóbicas presentes en la sustancia, relacionando con los fenómenos de superficie como es caso de la emulsión agua- petróleo

Recomendaciones

Se evalúe permanentemente cómo influye la tensión interfacial de la emulsión agua-petróleo de los di-

ferentes tipos de agentes surfactantes a diferentes condiciones de presión, temperatura, salinidad y API, en función de concentración micelar crítica.

Realizar mediciones sobre el comportamiento de la tensión interfacial de las emulsiones agua-petróleo utilizando agentes tensoactivos naturales en función BHL.

Valorar la influencia de la concentración de electrolitos fuertes en saturación de aguas de formación con respecto a la tensión interfacial de la emulsión.

Referencias

Bisogno, S., Fornés, A., Garis, E., Magallanes, C., Daruich, Y., Giordan, L., & Catenaccio, A. (2013, August). PROPIEDADES MECÁNICAS DE EMULSIONES AGUA-PETRÓLEO. In ANALES AFA (Vol. 5, No. 1).

Ghosh, P. (2014) NPTEL- Chemical Engineering – Interfacial Engineering. Interfacial Tension. India, Guwahati: Department of Chemical Engineering.

Kleppe, J., Sarkar, S. (2012). Adsorption. Evaluation of alkaline, surfactant and Polymer Master's Thesis in reservoir Engineering "Flooding for Enhanced Oil Recovery in the Norne E-segment Based on Applied Reservoir Simulation". Norwegian: 1st printing edition.

Lake, L. (2014). Fundamentals of Enhanced Oil Recovery. EEUU: Society of Petroleum Engineers, ISBN 978-1-61399-328-6.

Martín, E. M., Díaz, M. P., & Velázquez, A. O. (2015). Empleo de emulsiones con soluciones de tensoactivo para el transporte de sustancias de elevada viscosidad. Revista cubana de ingeniería, 6 (1), 51-56.

Rodríguez Paredes, H. X. (2016). Análisis reológico de emulsiones preparadas con petróleo crudo ecuatoriano y agua para su transporte por tuberías (Doctoral dissertation, Quito, 2016.).

Salager, J. L. (2005). Cuaderno FIRP S 357-C RECUPERACION MEJORADA DEL PETROLEO. Merida - Venezuela: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Merida 5101 Venezuela.

Salager, J. L. (Version # 2(2002)). Tensiactivos y Surfactantes. En J.L. Salager, Cuaderno FIRP S 300-A surfactantes Tipos y usos Merida Venezuela: Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Merida 5101 Venezuela.

Universidad Nacional del Comahue. (2013). Ensayos Roca-Fluido para la evaluación de la tensión interfacial en un proyecto de recuperación. Buenos Aires 1400-8300 Neuquén, Argentina: Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional del Comahue.

Velázquez, I., & Pereira, J. C. (2014). Emulsiones de agua en crudo. Aspectos generales. Revista ingeniería UC, 21(3), 45-54.