



Polyelectrolyte FORMULATION AND MICROSCOPY USING TURBISCAN, FOCUSED ON BREACH OF INVERSE EMULSION

FORMULACIÓN DE POLIELECTRÓLITOS USANDO TURBISCAN Y MICROSCOPIA, ENFOCADO EN EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES INVERSAS

Edgardo Alberto Bohorquez Becerra

**Ingeniero Ambiental TECHNICAL SUPPORT SCHLUMBERGER
COMPANY CPG, Tel: (57) 8 7430953 (Ext.:2527-2563), e-mail:
edgardobohorquez@hotmail.com*

Abstract

The oil production activity is characterized by handling large amounts of water, the treatment is essential to prevent serious environmental pollution problems. While I try a globalization of the genesis of these fluids may sound bold, due to the diversity of processes and operations used in industry, in order to summarize, they can be grouped into acidic, brackish and inverse emulsions. This paper focuses on solving the inverse emulsions, which relate mainly to formation waters accompanying the raw and extracted with him during production of the wells.

Keywords: polyelectrolytes, microscopy and Emulsions.

Resumen

La actividad de producción de Petróleo se caracteriza por manejar grandes cantidades de aguas, cuyo tratamiento es imprescindible para evitar graves problemas de contaminación ambiental. Si bien intentar una globalización de la génesis de estos fluidos puede sonar atrevido, en razón a la diversidad de procesos y operaciones que se usan en esta industria, con el fin de resumir, se los puede agrupar en aguas ácidas, salobres y emulsiones inversas. Este trabajo se enfoca en la resolución de las emulsiones inversas, las que corresponden fundamentalmente a las aguas de formación que acompañan al crudo y se extraen con él durante la producción de los pozos.

Palabras claves: polielectrólitos, microscopia y Emulsiones.





1. INTRODUCCION

La solución de las emulsiones inversas es de gran importancia durante la actividad de producción de petróleo, ya que al realizar su correcto tratamiento se logra obtener mayores porcentajes de producción de crudo y aguas más amigables con el medio ambiente.

Entre los tratamientos convencionales se encuentra la adición de clarificantes para lo cual se tiene en cuenta las valencias metálicas lo cual permite la separación de las fases de la emulsión; Otro mecanismo es el empleo de aditivos trivalentes como cloruro de zinc, cloruro férrico, cloruro estánico y cloruro de aluminio, pero este tratamiento es poco amigable con el medio ambiente.

La típica “pruebas de botellas” donde la pericia del formulador es fundamental, es la herramienta que actualmente usan las empresas para diseñar sus tratamientos químicos. Sin embargo hoy en día se cuenta con herramientas tecnológicas como lo son el TURBISCAN y la MICROSCOPIA que permiten

dar solución a las emulsiones inversas haciendo énfasis en un nuevo esquema de formulación basado en la aditivación de poli electrolitos en función de la caracterización del Crudo y los procesos de solvatación de orgánicos en estas aguas de producción de Hidrocarburos.

2. MARCO TEORICO

Aguas de producción de crudo:

Corresponden fundamentalmente a las aguas de formación que acompañan al crudo y se extraen con él durante la producción de los pozos.

Los cortes de agua pueden ir desde prácticamente 0 bbl/día de crudo, hasta el 90% de agua en el crudo.

Estas aguas como se aprecia en la foto se segregan en los tanques de las estaciones de recolección, en las unidades de tratamiento (deshidratación y desalación) y en el almacenamiento, hasta alcanzar los niveles de crudo exigidos por las refinerías.

Se caracterizan por tener un alto contenido de aceite (hidrocarburo) el cual varía dependiendo de la eficiencia de los sistemas de separación y del aceite del afluente final el cual se encuentra en un rango de 35 y 50 mg/Lt o más. Actualmente se trabaja con un límite de 25 mg/Lt atendiendo razones económicas y de control de la contaminación. (Figura 1)



Figura 1. Esquema de Planta de Tratamiento de Aguas de Producción.





Adicionalmente las aguas asociadas a los hidrocarburos contienen sales disueltas especialmente de cloruros en cantidades casi siempre superiores a 2000 mg/Lt .

A veces se encuentran altas concentraciones de fenoles y de compuestos como el benceno, tolueno y xileno, los cuales puede provenir del hidrocarburo y/o de productos en su tratamiento (rompedores de emulsión, etc.).

Aguas de proceso

Son las aguas agregadas a los procesos que normalmente se desarrollan en las instalaciones petroleras, como las aguas de lavado de crudo de las plantas de deshidratación y desalación de las plantas de crudo de las refinerías

Aguas de Salado

Los contaminantes de estas aguas son la sales eliminadas del crudo (cloruros, sulfatos) aceites libres y emulsionados, amoniaco, sulfuros, fenoles y algunos metales pesados en cantidades relativamente pequeñas.

Aguas sulfhídricas y amoniacaes

Proviene de la condensación del vapor utilizado en las unidades de destilación del crudo, craqueo, hidrocrqueo y fenoles. También puede contener aceites, mercaptanos y otros compuestos orgánicos de azufre.

Purgas de Tanques

En los depósitos de almacenamiento de crudos, debido al reposo, se produce la separación entre el hidrocarburo y el agua por diferencia de densidades. El agua debe purgarse periódicamente y enviarse a los sistemas de tratamiento pues contiene gran cantidad de sales disueltas, ácidos

emulsionados, algunos metales y altos contenidos de aceite que son arrastrados al final de la purga.

Tratamiento y limitantes

El tratamiento de estas aguas residuales se ve reflejado en cambios en la conductividad, manifestándose en la desestabilización de estas emulsiones.

La adición de polímeros y surfactantes con valencias metálicas permite la separación en fases de estas emulsiones. Sin embargo los aditivos como cloruro de zinc, cloruro férrico, cloruro estánico y cloruro de aluminio pueden ser efectivos en la resolución de la emulsión, pero su principal inconveniente es la tendencia a formar subproductos hidroxilados, que posteriormente se convierten en geles voluminosos, que son poco amigables con el medio ambiente y se consideran consecuencia de la refinación y producción de crudo. (Figura 2)



Figura 2. Residuos sólidos en Colombia (Geles Voluminosos).

Polímeros usados como rompedores de Emulsión

El petróleo se origina a partir de una materia prima formada principalmente por detritos de



organismos vivos acuáticos, vegetales y animales, que vivían en los mares, las lagunas o las desembocaduras de los ríos, en las cercanías del mar.

Estas teorías enseñan que el petróleo es el resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, en el que, debido a la presión y las altas temperaturas, produce la descomposición de enormes cantidades de materia orgánica que se convierten en aceite y gas, como se describe a continuación:

- Tras la acción bacteriana anaerobia y por diversas reacciones bioquímicas (diagénesis) se da lugar a un material polimérico de alto peso molecular, rico en carbono e hidrógeno y con bajo contenido de nitrógeno y oxígeno, denominado kerógeno, el cual queda embebido y compactado por sedimentos inorgánicos, formando las rocas madre.

- Después el kerógeno es sometido a elevadas presiones y temperaturas moderadas (60-170°C) favoreciendo procesos de transformaciones químicas no biológicas (catagénesis), que conducen a la formación de compuestos orgánicos más ligeros, como petróleo, gases y bitúmenes.

- Durante la maduración del petróleo hay etapas intermedias en que se generan ácidos carboxílicos, atribuidos a la materia orgánica. Específicamente en el paso de la diagénesis - catagénesis donde existe una acidogénesis que al interactuar con las fracciones parafínicas nafténicas y aromáticas, estabilizan en el agua congénita, gotas de aceite creando emulsiones inversas, que al entrar en contacto con los sistemas de levantamiento reciben la suficiente energía para no separarse. (Figura

3)

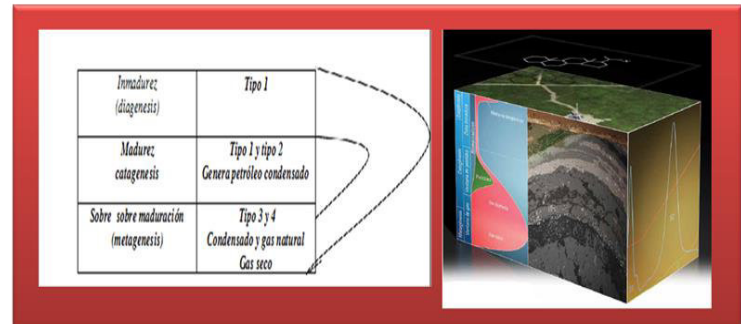


Figura 3. Diagrama de Claypool. Gay Lum. El origen del petróleo.

Los ácidos grasos (Figura 4.) constituyen la fracción orgánica, que para las aguas de petróleo son el mayor agente emulsionante por su condición anfifílica que permite estabilizar el aceite generando cadenas poliméricas naturales que no permiten la segregación de fases en estas aguas contaminantes



Figura 4. Influencia del ácido esteárico como emulsionante.

Para el tratamiento de estos efluentes industriales (específicamente emulsionados) se debe contar con Rompedores de emulsión, es decir agentes externos que tengan un peso molecular



mayor y que en función de su naturaleza iónica permitan romper la emulsión sin generar residuos. Actualmente se ha incrementado el uso de los polielectrolitos que son una clase de polímeros que han adquirido un continuo y creciente interés, tanto desde el punto de vista técnico como científico. Esto se debe fundamentalmente a la necesidad de sintetizar y procesar estos materiales mejorando su especificidad y actividad en sus múltiples aplicaciones. En este sentido, cada día es de mayor importancia lograr productos y procesos con la mayor compatibilidad ecológica posible. (Figura 5.)

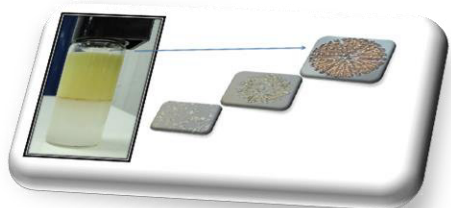


Figura 5. Efecto de un polielectrolito sobre las micelas de un ácido.

De la manera más simple se puede definir un **polielectrolito (PE)** como un polímero que se disocia en especies cargadas en solución. Normalmente el término polielectrolito es empleado para sistemas polímeros que consisten de **macroiones**, es decir, macromoléculas que portan grupos iónicos unidos covalentemente a su estructura molecular, los cuales a su vez deben ser compensados por contraiones de cargas contrarias para garantizar la electroneutralidad

del sistema. Algunas características de los polielectrolitos son:

Naturaleza de la carga: Dependiendo del tipo de carga los pueden ser:

- **Catiónicos:** Los cuales portan cargas positivas, como por ejemplo el poli(cloruro de alildimetil amonio)
- **Aniónicos:** Los cuales portan cargas negativas, como por ejemplo el poli(estirensulfonato de sodio)

Grado de disociación: Considerando el grado de disociación que presentan en solución los grupos ionizables, los PE se pueden clasificar en:

- **Fuertes:** Disociables en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos, como por ejemplo el poli(estirensulfonato de sodio) y el poli(cloruro de alildimetil amonio).
- **Débiles:** Disociables en un intervalo restringido de pH, como por ejemplo el poli(ácido acrílico) que se disocia poco en medio ácido y la poli(etilénimina) que permanece prácticamente sin disociar en medio alcalino.

Localización de los sitios cargados: De acuerdo al sitio donde se ubiquen los grupos ionizables en las cadenas, los PE pueden ser divididos en dos tipos extremos:

- **Tipo integral:** Los sitios cargados se ubican dentro de la cadena principal de la macromolécula.
- **Tipo colgante:** Los sitios cargados están ubicados en cadenas laterales de la cadena principal del macroión.

La densidad de carga: Se define como la distancia promedio entre cargas a lo largo de



la cadena de polímero, tomando en cuenta la geometría derivada de los enlaces entre las cargas.

En el caso de copolímeros, la densidad de carga se define como el promedio en número de sitios iónicos por unidad de monómero. Esta definición impone comparaciones solo entre copolímeros del mismo tipo. Por ejemplo, se debe esperar un comportamiento de polielectrolito cuando hay más de un sitio iónico presente por cada diez unidades de monómero en el copolímero.

La regularidad de distribución de los sitios iónicos: Por ejemplo, se esperaría la solubilidad del material si existe una unidad cargada ubicada regularmente cada diez unidades monoméricas.

La naturaleza de los contraiones: Tienen una fuerte influencia sobre las propiedades del sistema como un todo, especialmente en solución. Por ello, no debe mirarse la participación del contraión solo como una partícula acompañante anónima que garantiza la electroneutralidad del sistema. Un ejemplo de la importancia de su naturaleza la suministra la comparación de la alta solubilidad del cloruro poli(dialil-dimetilamonio) con la escasa solubilidad mostrada por el ioduro. Otro ejemplo drástico de la importancia del contraión es la formación de geles termorreversibles rígidos por las sales de potasio del sulfato de celulosa entre 1 y 2 % de concentración, mientras que las sales de sodio del mismo material solo forman soluciones de la viscosidad esperada en las mismas condiciones.

Principio de Operación del Turbiscan

El mecanismo de evaluación de este equipo es un haz de luz disperso de una fuente de luz que es un diodo electro luminiscente en el infrarrojo cercano ($880 \text{ nm} = \lambda_{\text{air}}$).

Dos sensores ópticos sincronizados reciben respectivamente la luz transmitida a través de la muestra (180° desde el sensor de luz incidente transmisión), y la luz retrodispersada por la muestra (45° a partir de la radiación incidente, detector de retrodispersión).

Esta herramienta se usa con el fin de identificar la inestabilidad en la emulsión inversa generados por la adición de rompedores inversos (Tratamiento polimérico). (figura 6).



Figura 6. Principio de Funcionamiento del Turbiscan.

Caracterización de la Emulsión

- **Cremado:** Formación de crema es un fenómeno frecuente de inestabilidad de las emulsiones o suspensiones, cuando la fase dispersa tiene una densidad más baja que la fase continua. Puede darse junto con la coalescencia o la floculación y un conducirá finalmente a una fase separación la fase dispersa se concentra en la parte superior. (Figura 7)

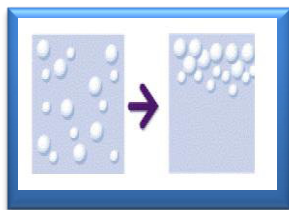


Figura 7. Inestabilidad de la Emulsión por Fenómeno de Cremado.

- **Sedimentación:** La sedimentación es un fenómeno similar a la anterior, se encontró cuando la densidad de la fase dispersada es mayor que la densidad de la fase continua. La fase dispersa se concentra en la parte inferior. (Figura 8)

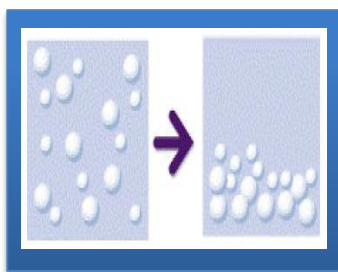


Figura 8. Sedimentación de las Emulsiones.

Floculación y coalescencia: Fenómenos de coalescencia y floculación son físico-químicamente muy diferentes, pero ambas conducen a un aumento en el tamaño de las partículas. Por lo tanto, se comportan de la misma manera con respecto al Turbiscan. (Figura 9)

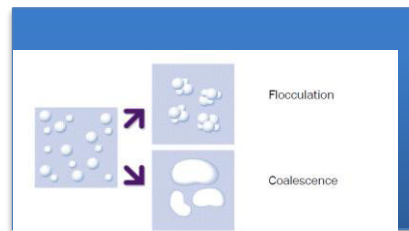


Figura 9. Floculación y Coalescencia.

Ambos fenómenos se pueden diferenciar en la forma en que la coalescencia es irreversible y conduce a la fusión de las interfaces, por lo tanto, la creación de una sola gota. La floculación, por el contrario, es sólo una agregación de las partículas. Puede ser también irreversible y en este caso se denomina coagulación. En algunos casos puede llevar floculación a la coalescencia.

3. METODOLOGIA

Para determinar si estas emulsiones son estables es decir que no se segregan en fases, se realizan las siguientes mediciones:

- **Conductividad eléctrica:** Estas aguas emulsionadas por ácidos grasos se caracterizan por tener una baja conductividad.
- **Dilución:** Una emulsión inversa siempre se diluye en su fase externa (agua).
- **Microscopia:** Se utiliza un microscopio de 300x para apreciar las gotas presentes en la emulsión.

Estas pruebas se realizan con el fin de definir si lo que está presente es una emulsión estable y no aceite disperso que con el tiempo de residencia apropiado se separa por efectos de fuerzas gravitacionales. (Figura 10)

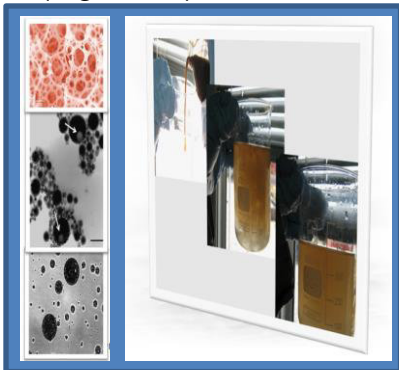


Figura 10. Comparación de una emulsión inversa y una dispersión de aceite crudo.

Para este trabajo se utilizó aguas emulsionadas de crudos parafínicos que tienen sistema de levantamiento de bombeo hidráulico. Así mismo se evaluó la estabilidad de la emulsión empleando el turbiscan.

Dilución de la Muestra

Se tomó una muestra del crudo y se le adicionó agua con el fin de evaluar si se diluía. Así mismo se corroboró la emulsión empleando el microscopio eléctrico a 600 x con el cual fue posible visualizar la emulsión multifásica. (Figura 11).



Diseño del rompedor de emulsión Inversa:

En función de la estabilidad de la emulsión se diseñó un rompedor de acuerdo a las tablas 1 y 2:

Figura 11. Dilución de una emulsión inversa en agua destilada.

- Como se aprecia se diluye perfectamente en agua destilada sin separarse en fases hecho que demuestra que está influenciada por un surfactante que le da estabilidad a la emulsión.
- Posteriormente se llenaron cuatro celdas del Turbiscan y se realizó un barrido sobre la muestra, la medición muestra una estabilidad y no un rompimiento o separación de las emulsiones, lo que demuestra que es un fluido estable de una sola fase. (Figura 11)

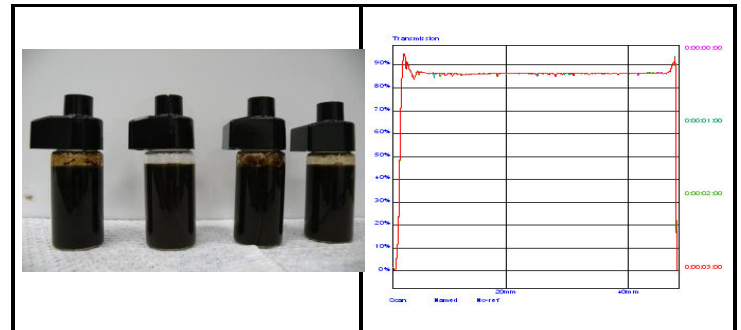


Figura 11. Análisis de estabilidad de la emulsión.

**Tabla 1. Formulación Base**

Teniendo la formulación se procedió a realizar un balance y definir la mejor formulación a través del ensayo

Componentes	Estructura	Función	Código Interno
Estructura primaria	Polivinilamina	Sobre esta estructura se adicionaran los auxiliares de formulación, también se destaca que altas temperaturas trabaja como un auxiliar de flotación promoviendo la separación gravitacional.	F1
Auxiliar de ionicidad	Acido Formico	Se utiliza para evitar la agregación de fracciones orgánicas en el Hidrocarburo	B12
Auxiliar de Humectabilidad	Bloque copolimérico no ionico	Es un surfactante con RSN de 12 se utiliza para promover un lavado en los solidos inorgánicos (arenas y arcillas)	C14

Tabla 2. Balance de la formulación

FORMULA1	FORMULA 2	FORMULA 3
F1-10	F1-15	F1-30
B12-5	B12-10	B12-10
C14-5	C14-5	C14-10

4. ANALISIS DE TURBISCAN

El corazón del analizador de escaneo óptico, Turbiscan, es una cabeza de detección, que se mueve arriba y hacia abajo a lo largo de una celda cilíndrica de fondo plano en vidrio. La cabeza de detección es compuesto de una luz pulsada infrarrojo cercano fuente ($\lambda = 880 \text{ nm}$) y dos detectores sincronizados. El detector de transmisión (a 180°) recibe la luz, que pasa a través de la muestra, mientras que el detector de retrodispersión (en 45°) recibe la luz dispersada hacia atrás por la muestra. La **LECTURA INICIAL MUESTRA EN BLANCO**

Para la siguiente fase de la prueba se dosificaron 50 ppm de cada una de las formulaciones (Figura 12 y tabla 3)

cabeza de detección explora el altura total de la muestra, la adquisición transmisión y retrodispersión datos cada $40 \mu\text{m}$.

El programa utilizado para el análisis es el TLAB que permite identificar los tiempos de resolución de la emulsión generando una gráfica donde se expresa la retro dispersión y la transmisión registrando los cambios en espacio y tiempo.

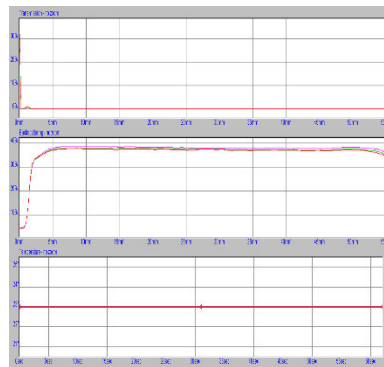


Figura 12. Inicio de formulaciones

Tabla 3. Formulación No. 1

Componentes	Estructura	% de Formulación	Código Interno
Estructura primaria	Polivinilamina	10	F1
Auxiliar de ionicidad	Acido formico	5	B12
Auxiliar de Humectabilidad	Bloque copolimérico no ionico	5	C14
Agua	solvente	80	W
Ppm			50



Figura 13. Formulación No.1

Tabla 4. Formulación No. 2

Componentes	Estructura	% de Formulación	Código Interno
Estructura primaria	Polivinilamina	15	F1
Auxiliar de ionicidad	Acido formico	10	B12
Auxiliar de Humectabilidad	Bloque copolimérico no ionico	5	C14
Agua	solvente	70	W
ppm			50

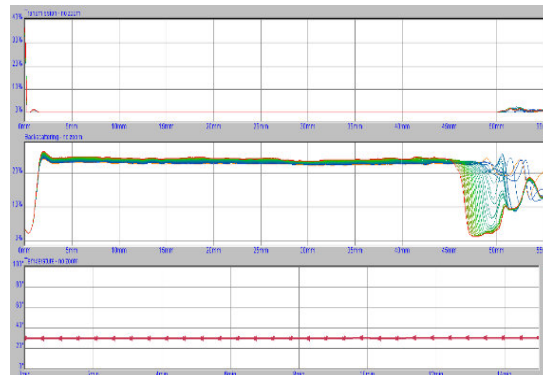


Figura 14. Formulación No.2

Tabla 4. Formulación No. 3

Componentes	Estructura	% de Formulación	Código Interno
Estructura primaria	Polivinilamina	30	F1
Auxiliar de ionicidad	Acido fórmico	10	B12
Auxiliar de Humectabilidad	Bloque copolimérico no ionico	10	C14
Agua ppm	solvente	50	W 20

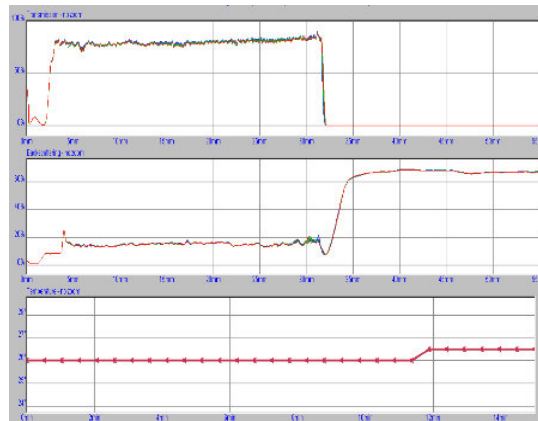
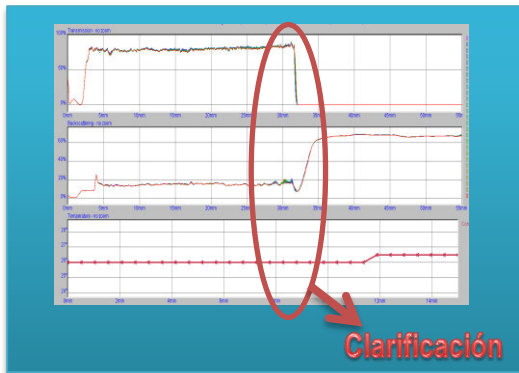


Figura 15. Formulación No.3

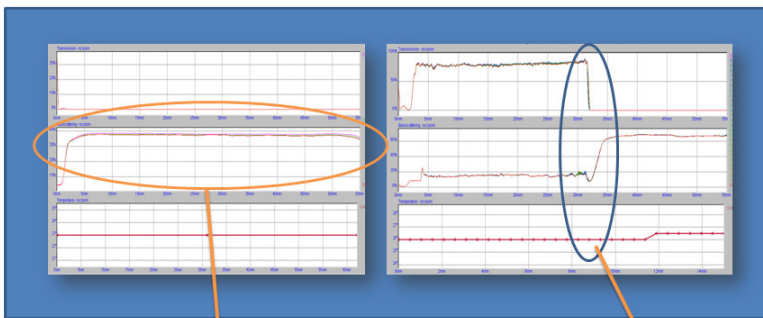
5. CONCLUSIONES

- Las gráficas obtenidas por el Turbiscan permiten tener una mejor visión del efecto de cada una de las formulaciones evaluadas

sobre el crudo en evaluación, lo cual permite tener una mayor seguridad en el momento de la formulación evaluada. Para este caso la formación seleccionada fue la formulación No. 3, la cual tiene más ingrediente activo pero trabaja a menor dosis.



- Analizando la cinética de la reacción se aprecian unas gotas de mayor diámetro que bajo el efecto de la reacción exponen un rompimiento rápido de la emulsión.



Se aprecia una fase continua totalmente emulsionada

Rompimiento de la emulsión
Identificación de la interface

- La formulación 3 Expone un excelente rendimiento en función de la cantidad de ingredientes activos presentes, así mismo expone una disminución en las ppm dosificadas en las celdas de la prueba realizada.
- Comparación entre el agua sin producto y el agua de la formulación No. 3
- Por último la formulación tres muestra un excelente desempeño realizando

clarificación de aguas obteniendo un rompimiento de una emulsión inversa estabilizada por fracciones orgánicas presentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Cargnel, R.D. and Luzardo, J.P.: "Particle Size Distribution Selection of CaCO₃ in Drill-In Fluids: Theory and Applications", paper SPE 53937 presented at the 1999 SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela, 21-23 April.

Meng, F.; Fuh, G.; and Spencer, J.: "Managing Geomechanics Principles for Proper Handling of Wellbore-Stability Problems in Shale and Depletion Effects on Formations While Drilling", paper SPE 135057 presented at 2010 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy, 19-22 September.

Meng, F. and Fuh, G.: "Wellbore Stability Evaluation Guideline for Reducing Non-Productive Time", paper IPTC 16567 presented at 2013 International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, 26-28 March.