

DESARROLLO Y APLICACIÓN DE UNA NUEVA METODOLOGÍA PARA CUANTIFICAR LA EFICIENCIA DE LOS ROMPEDORES DE FLUIDOS DE FRACTURA BASE AGUA

Fabián A. Carrascal¹, Zarith Del Pilar Pachón², Daniel Molina V.³

RESUMEN

Una nueva metodología basada en el método del ácido dinitrosalicílico – DNS– fue desarrollada y aplicada para cuantificar de manera directa la eficiencia de los rompedores de fluidos de fractura base agua. Rompedores de diferentes compañías de servicios y una enzima comercial específica para la goma guar y sus derivados, usada por primera vez como rompedor, fueron evaluados. Los rompedores fueron ensayados a 70 y 100°C y a las concentraciones recomendadas por las empresas de servicios. La enzima fue evaluada a 100°C y con diferentes concentraciones de metanol en solución.

La nueva metodología desarrollada demostró ser fácil de aplicar, eficaz y económica para determinar la capacidad de los rompedores para degradar el polímero de los fluidos de fractura base agua.

Palabras Clave: Rompedores, enzima, DNS, fluido de fractura, control de calidad, polímero.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A NEW METHODOLOGY TO QUANTIFY BREAKERS EFFICIENCY OF WATER-BASED FRACTURING FLUIDS

ABSTRACT

A new methodology based on dinitro salicylic acid –DNS- was developed and applied to quantify directly the breakers action on polymers used in the water-based fracturing fluids. Breakers from different services companies were tested. Furthermore, a specific enzyme for guar gum and its derivatives was tested as a breaker by first time. All the breakers were tested at 70 and 100 °C. The breakers concentrations were suggested by the services companies. The enzyme was tested at 100 °C and adding different methanol concentrations.

It was demonstrated that the new methodology uses is easy, fast and non expensive way to measure the breakers ability to degradate the polymer in the water-based fracturing fluid.

Keywords: Breakers, Enzyme, DNS, Fracture Fluid, Quality Control, Polymer.

DECLARACIÓN SOBRE CONFLICTO DE INTERESES

Los autores de este trabajo declaramos que somos independientes con respecto a las instituciones financiadoras y de apoyo y, que durante la ejecución del trabajo, no han incidido intereses o valores distintos a los que usualmente tiene la investigación.

1. Magíster en Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: fabian.carrascal@correo.uis.edu.co

2. Magíster en Química. Instituto Colombiano del Petróleo, ICP-ECOPETROL S.A. Piedecuesta. Colombia. E-mail: Zarith.Pachon@ecopetrol.com.co

3. Doctor en Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: dmolina@uis.edu.co

INTRODUCCIÓN

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación más utilizada para acelerar e incrementar la producción de pozos productores de hidrocarburos. Sin embargo, los fracturamientos hidráulicos no siempre producen los resultados esperados. La primera causa para no obtener una fractura adecuada es la retención de residuos poliméricos en el medio poroso debido a la degradación ineficiente del polímero por los rompedores dosificados en el fluido de fractura [1].

Actualmente, el control de calidad de los rompedores es realizado de manera indirecta; es decir, con base en las variaciones reológicas de los fluidos de fractura. El método del ácido dinitrosalicílico –DNS-, que actualmente no ha sido aplicado en la industria del petróleo, es un método que presenta ventajas operativas, en comparación con otros métodos y técnicas como la cromatografía de intercambio aniónica [2] o técnicas de ultrafiltración molecular [3], para determinar de modo directo la acción de los rompedores sobre el polímero de los fluidos de fractura base agua y mejorar de esta forma su control de calidad.

Aplicando el método del DNS se valoró y contrastó, a diferentes condiciones de temperatura y entorno químico, la capacidad de rompedores oxidantes de diferentes compañías de servicios y de una enzima comercial específica para la goma guar y sus derivados, utilizada por primera vez como rompedor, para degradar el polímero de los fluidos de fractura base agua.

MARCO TEÓRICO

Los polímeros usados en los fluidos de fractura base agua son polisacáridos, generalmente goma guar y sus derivados. La goma guar, debido a su alta viscosidad, solubilidad en agua, tolerancia a la composición química del agua y bajo costo, es el polímero más usado en los fluidos de fractura base agua [4]. La goma guar es un polisacárido de origen natural compuesto por una cadena principal de manopiranosas, unidas mediante enlaces β -(1→4), parcialmente sustituida por una unidad de galactosa mediante enlaces α -(1→6). La relación de manosa-galactosa puede ser de 1,5:2 [5] (ver Figura 1).

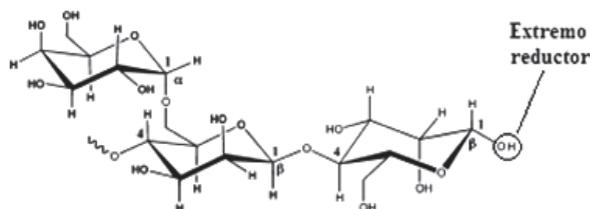


Figura 1. Estructura química de la goma guar

Fuente: Modificada de Harris and Sabhapondit, 2009 [6].

Las ramificaciones de galactosa favorecen la solubilidad de la goma guar en agua y, además, son vitales para el uso de la goma guar como agente gelificante [7].

Cada unidad de goma guar presenta en su cadena principal un único extremo reductor, el cual tiene la capacidad de reducir el DNS.

Dependiendo del tipo de rompedor, los mecanismos de degradación polimérica pueden variar. Mientras los rompedores oxidantes atacan al azar la red polimérica y la degradan, la enzima utilizada es altamente específica, actúa catalizando la hidrólisis de los enlaces acetales β -(1→4) y/o α -(1→6) de las unidades monoméricas de la goma guar o sus derivados.

Independientemente del mecanismo de degradación polimérica, siempre se producirán unidades poliméricas de menor tamaño que mantendrán las propiedades químicas del polímero inicial, destacando su capacidad para reducir el DNS y así poder cuantificar de manera directa la degradación del polímero por acción de los rompedores.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizó una curva de calibración del DNS utilizando patrones de glucosa anhidra en concentraciones desde 50 hasta 1000 ppm.

Se mezcló 1 mL de cada solución patrón de glucosa con el reactivo del DNS. Las muestras fueron incubadas a 100 °C durante 10 minutos y posteriormente se midió la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia (540 nm).

Se seleccionaron tres rompedores de diversas compañías de servicios, incluyendo uno encapsulado, denominados como Compañía A, Compañía B y Compañía C, respectivamente. Persulfato de amonio analítico fue utilizado como patrón de referencia. Además, una enzima comercial específica para la goma guar fue seleccionada para ser evaluada por primera vez como rompedor.

Solución polimérica de goma guar al 2% P/V fue evaluada sin rompedores para contrastar y comparar resultados. Esta solución polimérica de control fue denominada como blanco.

Se prepararon reactores de vidrio conteniendo 100 mL de solución polimérica, gel lineal, de goma guar a concentración de 2% P/V. Posteriormente se agregaron

los rompedores y se incubaron los reactores según las condiciones mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción evaluadas

Compañía	Rompedor	Condiciones de reacción		
		P (%)	T (°C)	MeOH (%)
A	Persulfato		70 y 100	-
B	Persulfato		70 y 100	-
C	Persulfato encapsulado	0,23	70 y 100	-
Ref.	Persulfato analítico		70 y 100	-
D	Enzima (EZ)	0,05	100	0, 10 y 20
Blanco	-	-	70 y 100	-

Donde: P Porcentaje de rompedor, T Temperatura, MeOH concentración de metanol, Ref. Patrón de referencia, Blanco: Solución polimérica de control

Posteriormente, se tomaron alícuotas de 2 mL de cada uno de los reactores a los 20, 40, 60 y 80 minutos de reacción. Mediante el método del DNS se determinó la capacidad de los rompedores para degradar el polímero a las diferentes condiciones de reacción. Las concentraciones de los rompedores oxidantes corresponden a valores de concentración utilizadas en formulaciones de fluidos de fractura recomendadas por las compañías de servicios. La concentración de la enzima fue obtenida contrastando concentraciones enzimáticas de diferentes fluidos de fractura.

El rompedor enzimático fue el único rompedor en presentación líquida. La enzima fue evaluada en presencia de metanol para determinar su capacidad de degradar el polímero en ese ambiente. Lo anterior considerando que algunas formulaciones de fluidos de fractura incluyen el metanol para, entre otras, mejorar la recuperación de los fluidos inyectados y diluir condensados de gases en la formación.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la curva de calibración del método del DNS fueron ajustados usando el método de mínimos cuadrados, obteniéndose un coeficiente de correlación R^2 de 0,9987, con lo cual se aseguró la linealidad del método (ver Figura 2).

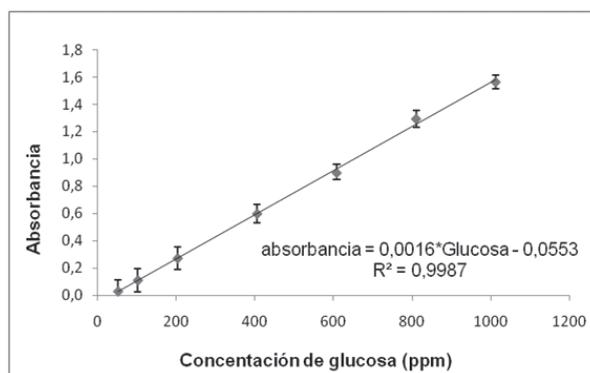


Figura 2. Curva de calibración del método del DNS ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$)

Las respuestas obtenidas del DNS con los patrones de glucosa anhidra se consideran equivalentes a las que se puedan obtener con el polímero de los fluidos de fractura base agua, o con sus fragmentos, ya que cada una de estas moléculas posee un único extremo reductor y el método del DNS se fundamenta en la reducción endotérmica del DNS, de color amarillo, por azúcares reductores, para producir el ácido 3-amino-5-dinitrosalicílico, de color rojo pardo, con máxima absorción a una longitud de onda de 540 nm [8].

Los rompedores oxidantes más usados son los del tipo persulfato, tales como el persulfato de amonio, sodio o potasio; siendo más utilizado el de amonio debido a su solubilidad en agua [9]. La Figura 3 presenta los resultados de la capacidad de los rompedores oxidantes tipo persulfato para degradar el polímero del fluido de fractura a 70 °C.

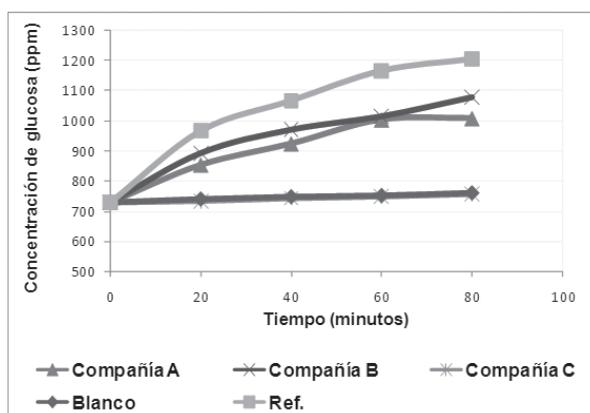


Figura 3. Capacidad de los rompedores tipo persulfato para degradar el polímero a 70 °C

Los rompedores de las compañías A y B presentaron tendencias similares entre sí; pero menores a las

obtenidas con el persulfato analítico (Ref.), indicando que los rompedores usados por las compañías de servicios no son puros.

El rompedor de la compañía C (rompedor encapsulado) no degradó el polímero, presentó una tendencia similar a la del blanco (solución polimérica sin rompedor). Este rompedor, según la hoja de seguridad del producto suministrada por la compañía de servicios, no reacciona por acción de la temperatura; solo es efectivo a altas presiones de compresión, condición en la que es liberado.

En la Figura 4 se muestra que el rompedor de la compañía C, nuevamente, presentó tendencia similar a la del blanco, indicando que este rompedor no es liberado por la acción de la temperatura.

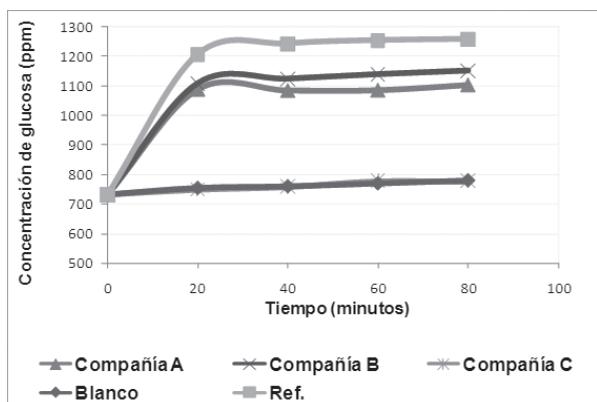
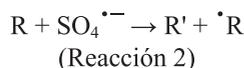
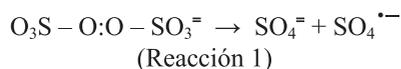


Figura 4. Capacidad de los rompedores tipo persulfato para degradar el polímero a 100 °C

Los rompedores de las compañías A y B, a 100 °C, degradaron el polímero durante los primeros 20 minutos de reacción, a partir de ese momento no continuaron degradando el polímero ya que no se evidenciaron cambios drásticos en la respuesta con el DNS.

La degradación del polímero por los rompedores oxidantes tipo persulfato se produce por la generación de radicales libres (ver Reacción 1 y Reacción 2):



Donde:

R= Polímero fluido de fractura

El incremento de la temperatura de reacción aceleró la descomposición del persulfato en radicales libres, produciendo mayor degradación de polímero en los primeros minutos de reacción. Sin embargo, la degradación del polímero fue limitada porque los rompedores oxidantes reaccionan de modo estequiométrico, es decir, sin capacidad de regenerarse.

A diferencia de los rompedores oxidantes, las enzimas tienen la capacidad de regenerar su actividad catalítica, degradando continuamente el polímero (10), como se muestra en la Figura 5.

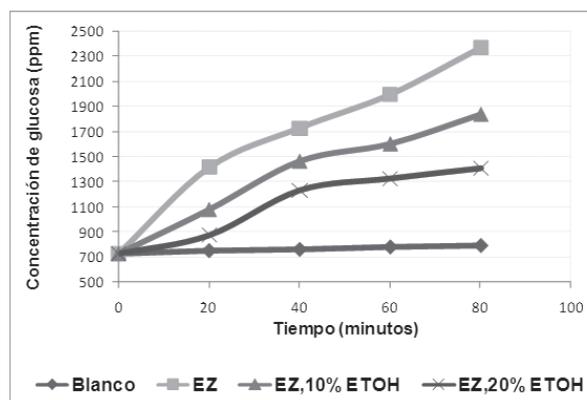


Figura 5. Capacidad del rompedor enzimático para degradar el polímero a 100 °C
EZ: enzima

A pesar que las enzimas son altamente específicas, su estabilidad, como muestra la Figura 5, es afectada por el entorno químico (10).

La enzima evaluada presentó sensibilidad a la presencia y concentración de metanol en solución. Para una concentración de metanol del 10% la efectividad de la enzima se redujo 20%. Al duplicar la concentración de metanol en solución la efectividad de la enzima disminuyó un 40%, indicando que existe una relación proporcional entre la concentración de metanol en solución y la reducción de la actividad enzimática.

Los resultados obtenidos muestran que el blanco, solución polimérica, es estable a las temperaturas y tiempos de reacción evaluados, descartando posibles interferencias en las respuestas obtenidas de la evaluación de los rompedores. El valor equivalente de glucosa obtenido con el DNS indica que, inicialmente, existen en solución más de 700 ppm de polímero con capacidad para reducir el DNS.

Utilizando el método del DNS se obtuvieron evidencias directas sobre la actividad de los diversos rompedores,

logrando cuantificar y contrastar la capacidad de rompedores oxidantes y enzimáticos para degradar el polímero de los fluidos de fractura base agua en diversas condiciones de reacción y entornos químicos.

CONCLUSIONES

El método del DNS es rápido y sencillo que fácilmente puede ser implementado en laboratorio o en campo para analizar o contrastar la actividad de diversos rompedores.

El método del DNS es específico para azúcares reductores, lo cual asegura que puede ser aplicado a los polímeros utilizados en los fluidos de fractura base agua de cualquier compañía de servicios.

El método del DNS puede mejorar los procedimientos de control y aseguramiento de calidad de los rompedores dosificados en los fluidos de fractura base agua ya que brinda evidencia directa sobre la degradación del polímero.

REFERENCIAS

1. WANG John, HOLDITCH Stephen, and MCVAY Duane. "Effect on Gel Damage on Fractures Fluid Cleanup and Long Term Recovery in Tight Gas Reservoirs". Journal of Natural Gas science and Engineering. 2012, vol 9, p. 108-118.
2. HOEMAN K., KLASNER S., and KARCHER A. "Method for Identification and Analysis of Poysaccharide-Based, Hydraulic Fracture Flowback Fluid". Paper SPE 141146, presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA. 2011.
3. BRANNO H., and JOE Pin R. "Characterization of Breaker Efficiency Based Upon Size Distribution of Polimeryc Fragments Resulting from Degradation of Crosslinked Fracturing Fluids". Paper SPE 36496, presented at Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, Denver. 1996.
4. WIENTJES R. H., DUITTS M. H., BAKKER J. W., JONGSCHAAAP R. J., and MELLEMA J. "Linear Viscoelastic Behavior of Enzymatically Modified Guar Gum Solution: Structure, Relaxations and Gel Formation". Macromolecules. 2001, vol 34, p. 6014-6023.
5. WIENTJES R., DUITTS M., JONGSCHAAO R., and MELLEMA J. "Linear Rheology of Guar Gum Solutions". Macromolecules. 2000, vol 33, p.9594-9605.
6. HARRIS P. C., and SABHAPONDIT A. "Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum wells". Paper SPE 120029, presented at the 2009 SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held at Bahrainm, Bahrain. 2009.
7. DUXENNEUNER M. R., FISCHER P., WINDHAB E., and COOPER W. J. "Extensional Properties of Hydroxipropyl Ether Guar Gum Solutions". Biomacromolecules. 2008, vol 9, p. 2989- 2996.
8. MILLER G. L. "Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar". Analytical Chemistry. 1959, vol. 31, No. 3.
9. AL-MOHAMMED A. M., NASR-EL-DIN H. A., AL-FUWAIRES O.A., and AL-AAMRI A.D. "Degradation of High pH Borate Gels". Paper SPE IPTC 11585, presented at the International Petroleum Technology Conference held in Dubai, U.A.E. 2007.
10. ARMSTRONG C. D., STEVENS R. F., Le H., and STEPHENSON C. "The Next Generation of Regenerative Catalytic Breakers for Use in Alkaline and High-Temperature Fracturing Fluids". Paper SPE 127936, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana. 2010.

Recepción: 18 de Septiembre de 2013

Aceptación: 19 de Diciembre de 2013