

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química



**EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE DESEMULSIFICANTES PARA
EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO EXTRAPESADO VENEZOLANO.**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. **José A. Martínez G.** para optar al
título de Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2010

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado: *“Evaluación de Formulaciones de Desemulsificantes para Emulsiones de agua en Crudo Extrapesado Venezolano.”*, presentado por el Br. **José A. Martínez G.**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de nuestra Magna Casa de Estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

(Julio Osuna)

(Emir Escalona)

Xiomara Gutiérrez

Jimmy Castillo

Yo Doctor Julio Osuna, Investigador del Laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Doctor Emir Escalona Investigador del Laboratorio Producción de INTEVEP - PDVSA.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Evaluación de Formulaciones de Desemulsificantes para Emulsiones de agua en Crudo Extrapesado Venezolano”.

Que presenta el Br. **José A. Martínez G.**, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio Producción de INTEVEP - PDVSA, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 15 de abril de 2010

(Julio Osuna)

(Emir Escalona)

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE DESEMULSIFICANTES PARA EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO EXTRAPESADO VENEZOLANO.

José Martínez⁽²⁾, Emir Escalona⁽¹⁾, Xiomara Gutiérrez⁽¹⁾ y Julio Osuna⁽²⁾

(1)PDVSA-Intevep. P.O. BOX 76343, Caracas 1070-A. Venezuela.

(2)Universidad Central de Venezuela. P.O. BOX 76343, Caracas 1070-A. Venezuela.

Palabras claves: Emulsiones, Crudo Extrapesado, Formulaciones, Surfactantes Naturales.

Resumen: Las principales reservas de petróleo en Venezuela son de crudo pesado y extrapesado, y debido al incremento de demanda de energía del mundo, Venezuela esta investigando sobre diferentes métodos de producción de este crudo. Uno de los métodos estudiados es la inyección de vapor de agua, con el fin de disminuir la viscosidad del crudo y mover el mismo a superficie. Sin embargo, este método puede promover la formación de emulsiones estables agua en aceite (emulsiones W/O), las cuales incrementan la viscosidad original del crudo y dificultan el transporte del mismo en superficie. Para tratar de solventar este problema, diferentes formulaciones de surfactantes acuosos son usados para mezclarlos con las emulsiones W/O y producir emulsiones inversas inestables de crudo extrapesado en agua (emulsiones O/W). Además, este método permite disminuir la viscosidad del crudo y consecuentemente mejorar el transporte del mismo hasta las plantas de tratamientos, donde la emulsión es rota y deshidratada. Las formulaciones de surfactantes evaluadas para formar las emulsiones O/W fueron soluciones alcalinas, las cuales activan los surfactantes naturales (SN) presentes en el crudo. Adicionalmente se evaluaron mezclas de ácidos grasos, mayoritariamente ácido oleico y linoleico, con sales de sodio y monoetanolamina. Los resultados muestran la formación de emulsiones múltiples tipo W/O/W, cuando la emulsión OW es mezclada con las formulaciones de surfactantes. Sin embargo, la viscosidad de las emulsiones múltiples es similar a la del agua y puede ser fácilmente transportada. En orden de romper y deshidratar las emulsiones múltiples fue utilizado el método de calentamiento en sinergia con salmuera durante varias horas. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando las emulsiones múltiples estuvieron en contacto con el químico natural de alquil-poliglucósido extraído de la planta Aloe Vera. Este alquil-poliglucósido trabaja como un excelente desemulsificante en sinergia con calentamiento por varias horas ya que el porcentaje de deshidratación fue hasta 98%.

EVALUATION OF FORMULATIONS OF DEMULSIFICANT TO WATER IN EXTRAHEAVY CRUDE OIL EMULSIONS.

Jose Martinez⁽²⁾, Emir Escalona⁽¹⁾, Xiomara Gutierrez⁽¹⁾ and Julio Osuna⁽²⁾

(1)PDVSA-Intevep. P.O. BOX 76343, Caracas 1070-A. Venezuela.

(2)Universidad Central de Venezuela. P.O. BOX 76343, Caracas 1070-A. Venezuela.

Keywords: Emulsion, extraheavy oil, Formulations, Natural Surfactant.

Abstract: The petroleum main reserves in Venezuela are of extraheavy and heavy crude oil and due to the increase of the world demand of energy, Venezuela is researching over different methods of production this petroleum. One of the studied methods is the water steam injection, to diminish the crude oil viscosity and to move in until the surface. However, this method can promote the formation of water in crude oil stable emulsions (W/O emulsion), which increases the original crude oil viscosity and its transport at superface is more difficult. In order to try to solve this problem, different aqueous formulations of surfactans were used to mix it with the WO emulsions and to produce a extraheavy crude oil in water unstable inverse emulsion (W/O emulsion). This method allows to diminish the crude oil viscosity and consequently to improve the transport it until the treatment plants, where the emulsion is broken and dehydrated. The surfactant formulations evaluated were alkaline aqueous solutions, which activate Natural Surfactant present in oil crude. Additionally, a fatty acid aqueous mixture, mainly oleic and linoleic acid and its salts of sodium or alkanolamine were used to form the O/W emulsion. The results showed the formation of multiple emulsions type W/O/W, when W/O emulsion was mixed with the surfactant formulations. However, the multiple emulsion viscosity was similar to the water and could be transported easily. In order to break and to dehydrate the multiple emulsions was used the method of heating and treatment with brine during several hours. The best results were obtained when the multiple emulsions were in contact with a natural chemical compound of alkyl polyglucoside extracted of the Aloe Vera plant. This alkylpolyglucoside worked as an excellent demulsificant in synergy with the heating and brine solution, since the emulsions dehydration percentage was until a 98%.

AGRADECIMIENTO

Dedico este logro principalmente a Dios, a mis padres Antonio y Xiomara, ya que sin su apoyo y fe en mí no hubiera podido lograrlo. A mi familia, por apoyarme moralmente y creer en mí desde el comienzo de esta meta propuesta para formarme como un profesional.

A mi tutor industrial Dr. (Química) Emir Escalona, Dra. (Química) Xiomara Gutierrez, jefe de proyecto y al equipo de Gerencia Técnica de Crudos Pesados, a todos ellos por creer en mí y darme la oportunidad de desarrollar este proyecto. Gracias por ser pilares fundamentales dentro de PDVSA-INTEVEP para el desarrollo y culminación del trabajo de una manera satisfactoria.

Al tutor académico Dr. Julio Osuna, por su colaboración, apoyo y orientación dentro de la Ilustre Universidad Central de Venezuela para la culminación de este trabajo.

A Itzel A. Chaparro P., mi mejor amiga y compañera que con su ayuda y colaboración puede avanzar victorioso en todos los obstáculos que se presentaron en la última mitad de mi carrera.

En fin a todas aquellas personas que estuvieron a mi lado y apoyándome en este importante camino, con mucho agradecimiento a ellos.

Gracias a todos!!

José A. Martínez García.

INDICE

	Pág.	
CAP. I	Introducción	1
CAP. II	Fundamentos Teóricos	3
2.1.1	Emulsiones.	3
2.1.2	Estabilidad e inestabilidad de las Emulsiones.	4
2.2.1	Surfactante.	7
2.2.2	Clasificación de los surfactantes.	8
2.2.3	Propiedades de los surfactantes.	9
2.2.4	Surfactantes Naturales.	10
2.2.5	Surfactantes en la industria petrolera.	12
2.3	Formulación fisicoquímica del sistema.	12
2.3.1	Formulación en sistemas surfactante-agua-aceite al equilibrio.	12
2.3.2	Correlaciones empíricas.	13
2.3.3	Formulación generalizada SAD.	14
2.4	Fase oleosa.	15
2.4.1	Petróleo o crudo.	15
2.4.2	Clasificación de crudos.	17
2.4.3	Necesidad para deshidratar un crudo.	18
2.4.4	Especificaciones de contenido de agua y sal para crudos.	19
2.5	Propiedades de la Formulación de Emulsiones en la industria Petrolera.	19
2.5.1	Formulación de emulsiones agua en crudo pesado y extrapesado.	19
2.5.2	Clasificación de las Emulsiones.	20
2.5.3	Propiedades de emulsiones.	21
2.5.4	Efecto de la mezcla.	22

	Pág.
2.5.5	Tamaño de las partículas. 23
2.5.6	Reología de Emulsiones. 24
I	Esfuerzo de corte. 25
II	Tasa de corte. 25
III	Viscosidad dinámica o aparente. 26
IV	Factores de los que depende la viscosidad de las emulsiones 27
V	Viscosidad de la Fase Externa. 27
VI	Proporción de la Fase Interna. 27
VII	Tamaño de Gotas. 28
VIII	Viscosidad de la Fase Interna. 28
IX	Tasa de corte. 28
X	Temperatura. 29
XI	Efecto del emulsionante. 29
2.5.7.	Variación de la distribución. 29
2.5.8.	Propiedades que afectan la estabilidad de la emulsión. 30
2.6.	Ruptura de emulsiones. 32
2.6.1.	Floculación y Coalescencia. 32
2.6.2.	Acercamiento macroscópico de las gotas. 32
2.6.3.	Drenaje de la película. 33
2.6.4.	Coalescencia. 34
2.7.	Mecanismo de actuación de los desemulsificante. 35
2.7.1.	Demulsificación de crudos. 35
2.7.2.	Métodos de tratamiento para la deshidratación. 36
2.7.3.	Demulsificantes. 37

	Pág.
2.7.4.	Pruebas de botella. 39
CAP. III	Objetivos. 43
3.1	Generales: 43
3.2	Específicos: 43
CAP. IV	Parte Experimental. 45
4.1	Materiales y Equipo. 45
4.1.1	Crudo Carabobo. 45
I	Caracterización de la muestra de Crudo. 45
II	Determinación de la gravedad API. 45
III	Determinación del porcentaje de agua y sedimentos. 46
IV	Determinación de saturados, aromáticos, resinas y 46 asfaltenos (SARA).
V	Determinación de salinidad. 46
VI	Determinación de número ácido. 47
4.1.2	Agua de Río de Morichal. 47
4.1.3	Mezcla de ácidos grasos del Aceite de Pino Caribe, Tall 48 oil Fatty acid (TOFA).
4.1.4	Hidróxido de Sodio (NaOH). 48
4.1.5	Monoetanolamina (MEA). 49
4.1.6	Cloruro de Sodio (NaCl). 50
4.1.7	Alquil-poliglucósido (APG). 50
4.2	Instrumentación. 51
4.2.1	Determinación del tamaño y distribución del promedio de 51 gotas.
I	Descripción del equipo a utilizar. 51

		Pág.
II	Procedimiento experimental para medición del tamaño y distribución del promedio de gotas de la muestra.	53
4.2.2	Determinación de la Viscosidad.	53
I	Descripción del equipo a utilizar.	53
II	Equipo de medición MV para emulsiones O/W.	55
III	Equipo de medición SV para medir crudos pesados y emulsiones W/O.	55
IV	Software.	56
V	Procedimiento experimental para medición de la viscosidad de la muestra.	56
4.2.3	Descripción de los equipos usados para formar las emulsiones.	57
4.3	Preparación de las emulsiones.	58
4.3.1	emulsión W/O.	58
4.3.2	Rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.	60
I	Evaluación de métodos convencionales.	60
II	Evaluación de formulaciones de aditivos químicos en el rompimiento y/o deshidratación de las emulsiones W/O.	61
♣	Preparación de las formulaciones.	61
III	Optimización en la etapa de rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.	62
♣	Preparación de las formulaciones.	63
4.3.3	Inversión de las emulsiones W/O.	64
I	Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación TOFA/MEA/NaCl.	64
♣	Procedimiento.	66

		Pág.
II	Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación SN/NaOH/NaCl.	66
♣	Procedimiento.	67
III	Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación SN/CH ₃ CH ₂ NH ₂ /NaCl.	68
♣	Procedimiento.	68
IV	Evaluación del uso alquil poli glucósido (APG) en la desestabilización de las emulsiones O/W y como agente deshidratante.	69
♣	Procedimiento General.	69
CAP. V	Resultados y Discución de Resultados.	71
5.1	Caracterización de la muestra de Crudo Carabobo.	71
5.2	Formación y caracterización de las emulsiones w/o.	72
5.3	Rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.	74
5.3.1	Evaluación de métodos convencionales.	74
5.3.2	Uso de soluciones concentradas de sales de TOFA en combinación con salmuera y calentamiento.	75
5.3.3	Variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de sales de TOFA en combinación con calentamiento y/o salmuera.	77
5.4	Inversión de la emulsión w/o a o/w mediante soluciones básicas o sales de ácidos grasos.	80
5.5	Evaluación del uso alquil poliglucosido (APG) en la desestabilización de las emulsiones o/w y como agente deshidratante.	84
CAP. VI	Conclusiones.	87
Cap. VII	Anexos	89
Cap. VIII	Referencias Bibliográficas	91

INDICE DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1.	Distribución porcentual de grupos polares presente en crudos venezolanos. 18
Tabla 2.	Historia del uso de los desemulsificantes ^[36] . 38
Tabla 3.	Caracterización del agua del Río Morichal. 47
Tabla 4.	Componentes de la TOFA y concentraciones de los mismos. 48
Tabla 5.	Propiedades físicas y químicas del Hidróxido de Sodio (NaOH). 49
Tabla 6.	Características físicas de la Monoetanolamina (MEA). 49
Tabla 7.	Propiedades físicas y químicas del Cloruro de Sodio (NaCl). 50
Tabla 8.	Propiedades generales del Alquil-poli glucósido (APG). 51
Tabla 9.	Características del equipo de medición MV. 55
Tabla 10.	Características del equipo de medición SV. 56
Tabla 11.	Dimensiones del impulsor. 58
Tabla 12.	Cantidades de crudo Carabobo y su relación con la masa de agua del Río Morichal. 59
Tabla 13.	Cantidades de crudo Carabobo, agua Morichal y solución acuosa para la obtención de una emulsión múltiples tipo O/W. 65
Tabla 14.	Masa de emulsión, masa de solución saturada de NaCl (salmuera) y porcentaje de sal en la mezcla resultante. 66
Tabla 15.	Masa de emulsión, masa de solución saturada de APG y porcentaje del compuesto orgánico en la mezcla resultante. 70
Tabla 16.	Propiedades fisicoquímicas y características del Crudo Carabobo. 72

		Pág.
Tabla 17.	Diámetro de gota de las emulsiones w/o y viscosidad dinámica a 40 °C.	73
Tabla 18.	Porcentaje de deshidratación mediante métodos convencionales.	74
Tabla 19.	Porcentaje de deshidratación en emulsiones w/o mediante la mezcla de TOFA y su sales activadas con NaOH.	75
Tabla 20.	Efecto de la variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de TOFA y calentamiento.	77
Tabla 21.	Efecto de la variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de TOFA y calentamiento.	77
Tabla 22.	Diámetro de gota de las emulsiones inversas O/W formadas a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA/NaCl.	80
Tabla 23.	Diámetro de gota de las emulsiones inversas O/W formadas a partir de soluciones acuosas de NaOH/NaCl.	80
Tabla 24.	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y CH ₃ CH ₂ NH ₂ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de salmuera.	82
Tabla 25.	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función del porcentaje de salmuera.	83
Tabla 26.	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y CH ₃ CH ₂ NH ₂ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de alquil-poliglucósido.	84
Tabla 27.	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función de alquil-poliglucósido.	84

INDICE DE FIGURAS.

		Pág.
Fig. 1	Procesos que toman lugar en el rompimiento de una emulsión.	5
Fig. 2	Estructura propuesta de asfaltenos.	16
Fig. 3	Modelo de una molécula de Resina.	16
Fig. 4	Mecanismo propuesto de estabilización de asfaltenos.	17
Fig. 5	Diferentes tipos de emulsión.	20
Fig. 6	Distribución de tamaño de gota de emulsiones en petróleo.	23
Fig. 7	Deformación de un fluido en dos planos paralelos.	25
Fig. 8	Distribución de tamaño de gotas en función de la velocidad de agitación.	28
Fig. 9.	Mecanismo de desestabilización de emulsiones.	35
Fig. 10	Procedimiento para realizar la prueba de botella.	41
Fig. 11	Acción del deshidratante dosificado en la pruebas de botella en un mapa de estabilidad-formulación.	42
Fig. 12	Analizador de partículas Malvern Mastersizer/E.	52
Fig. 13	Viscosímetro HAKKE.	54
Fig. 14	Impulsor helicoidal.	58

INDICE DE GRÁFICOS.

		Pág.
Gráfico. 1	Porcentaje de deshidratación de Emulsiones 90/10 tratadas con una serie de soluciones de TOFA/NaOH con o sin el 2% NaCl.	78
Gráfico. 2	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de salmuera.	89
Gráfico. 3	Deshidratación en combinación con salmuera y calentamiento, de emulsiones múltiples 50/50 formadas a partir de emulsiones w/o con RCA 90/10, mediante la activación de los surfactantes naturales con soluciones de NaOH/NaCl.	89
Gráfico. 4	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de alquil-poliglucósido.	90
Gráfico. 5	Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función de alquil-poliglucósido.	90

CAP. I INTRODUCCIÓN

La existencia de emulsiones se conoce desde hace muchísimos años. En un principio, se prepararon bajo fundamentos netamente artesanales, y su producción resultaba un arte, difícil de dominar, que distaba mucho de ser una actividad técnico-científica. Durante la primera mitad del siglo pasado, se realizaron investigaciones interesantes, que condujeron a entender los principios básicos y los mecanismos de acción de los fenómenos interfaciales y de la química coloidal involucrada. Estos desarrollos permitieron iniciar la transformación del arte de hacer emulsiones, en una técnica con bases científicas muy bien definidas.

En la industria petrolera, las emulsiones son muy comunes. El petróleo normalmente se produce con cantidades apreciables de agua, buena parte de ella formando una emulsión de agua en petróleo. Mediante procesos de deshidratación y desalación, el agua y las sales son separadas del petróleo para sus posteriores tratamientos. La industria petrolera nacional (PDVSA), actualmente tiene como reto incrementar la producción actual de crudo de 3,4 a 5,8 MMBD para finales del 2012^[1,2]. Para cumplir con esta exigencia, PDVSA esta focalizada en valorizar los crudos extrapesados que se encuentran en su mayoría en la Faja Petrolífera del Orinoco (FPO).

Como primer paso se ha realizado el estudio de la cuantificación de las reservas de los crudos pesados y extrapesados (CP/XP), indicando que Venezuela posee 235 mil millones de barriles de crudo (MMBD) la cual la posiciona como el primer país en reservas de crudo petroleras a nivel mundial^[3]. Como segundo paso, pero igual de importante que el primero, se están evaluando diferentes técnicas para producir CP/XP de la FPO, y las que se proponen de manera inmediata son métodos térmicos ya que son los más conocidos y

utilizados para producir estos crudos. Uno de los métodos térmicos más utilizados es la inyección de vapor de agua para calentar el crudo y bajar su viscosidad permitiendo de esta manera movilizarlo a nivel del yacimiento.

El método de inyección de vapor de agua para producir CP/XP ofrece el inconveniente de condensación del agua que asociada a la tiene el yacimiento de manera natural puede promover la formación de emulsiones estables de agua en crudo (W/O)^[4]. Considerando que la producción de estos CP/XP debe ser alta, para cumplir con la cuota de producción propuesta para el 2012 en orden de suplantar el agotamiento de crudos livianos y mediados, la formación de emulsiones W/O será una limitación que habrá que solventar. Y para resolver esto se han desarrollado diferentes métodos de rompimiento de estas emulsiones, entre los cuales esta el uso de aditivos desemulsificante^[5], calentamiento, dilución, electricidad, etc.

Sin embargo, estos aditivos desemulsificante se han desarrollado para crudos producidos en áreas tradicionales, donde la mayoría de los crudos son livianos y medianos. Y se prevé que estos desemulsificante no funcionaran tan eficientemente en crudos pesados y extrapesados. Esto ultimo se espera debido a que la composición fisicoquímica de los CP/XP es diferente a la de los crudos livianos y medianos o pesados diluidos, por ejemplo, la mayoría de los CP/XP contienen compuestos poliaromáticos de alto peso molecular o estructuras muy complejas y un alto contenido de compuestos ácidos que contribuyen a la estabilización de las emulsiones W/O.

CAP. II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.1 Emulsiones.

Clásicamente una emulsión está definida como una fase líquida continua y homogénea que tiene dispersa una segunda fase líquida, discontinua e inmiscible en la primera^[6], esta definición no considera los factores que involucran la estabilidad de las emulsiones como la presencia sustancias tensos-activas que permiten la disminución de tensiones interfaciales y estabilizan la fase interna de la emulsión, evitando así su separación.

La formación de emulsiones es básicamente un proceso no espontáneo, denominado emulsificación, que consiste en agitar una mezcla de agua-aceite-surfactante, con un equipo mecánico que genere turbulencia. El resultado de este proceso depende de la naturaleza y proporción de las fases, además de la forma como se lleve a cabo, es decir, no sólo del tipo de aparato mezclador, sino también de la programación espacial y temporal de los componentes y sus condiciones^[7].

En el momento en que se mezclen dos líquidos puros e inmiscibles estos tiende a formar una dispersión en vez de permanecer separados, el grado de dispersión depende del mecanismo de agitación. En teoría, los líquidos puros se separan en dos capas una vez cese la agitación que dispersa los mismos, en la práctica las mezclas de dos líquidos puros o impuros tienden a formar una dispersión.

Las emulsiones son dispersiones que pueden permanecer en ese estado debido a la presencia de una tercera sustancia denominada surfactante (sustancias tenso-activas) que se encarga de estabilizar la dispersión de forma

que no ocurra la separación de los líquidos en diferentes fases, durante un tiempo determinado. El mismo puede variar desde unos pocos segundos hasta varios años, dependiendo de la finalidad para la cual el sistema está siendo utilizado. Las emulsiones son dispersiones pero no todas las dispersiones son emulsiones.

2.1.2 Estabilidad e inestabilidad de las Emulsiones.

Se ha afirmado que dos líquidos puros, no forman una emulsión estable. Esto es fácilmente demostrado con el caso de agua desionizada y benceno purificado. Si una pequeña cantidad de benceno purificado se añade al agua desionizada y la mezcla se agita vigorosamente en contacto con el aire, el benceno será disperso en el agua en forma de pequeñas gotas. La observación del comportamiento de un sistema de este tipo revela varios fenómenos importantes. Si la dispersión se deja reposar^[6], se producen tres hechos:

1. Las gotas de benceno se unen, de modo que en promedio, aumentan en tamaño.
2. Las gotas de benceno se posicionan en la parte superior del contenedor.
3. La capa de gotas coalescen en una sola capa de benceno.

Todos los factores que conducen a la estabilidad de las emulsiones están ausentes, y todos los factores que rompen las emulsiones están enfatizados. Inmediatamente después de terminar la agitación, el sistema está compuesto por esferas dispersas en un medio líquido. Este sistema tiene una gran cantidad de área interfacial entre las dos fases. Se ha suministrado energía para producir esta

interface, y el sistema es termodinámicamente inestable. Dada la oportunidad, se volverá a formar dos fases con una mínima interface^[6].

El cambio de energía libre asociado viene dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta A \cdot \gamma - \Delta S \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

ΔG : cambio en la energía libre debido a la formación de gotas.

ΔA : Incremento en el área interfacial generada por el proceso de emulsificación.

γ : Tensión interfacial.

T: Temperatura de trabajo.

ΔS : Cambio de entropía durante el proceso.

Por lo general en la formación de las emulsiones el término entrópico es despreciable en comparación al de la tensión interfacial, por lo tanto la ecuación 2 puede escribirse como:

$$\Delta G = \Delta A \cdot \gamma \quad \text{Ecuación 2}$$

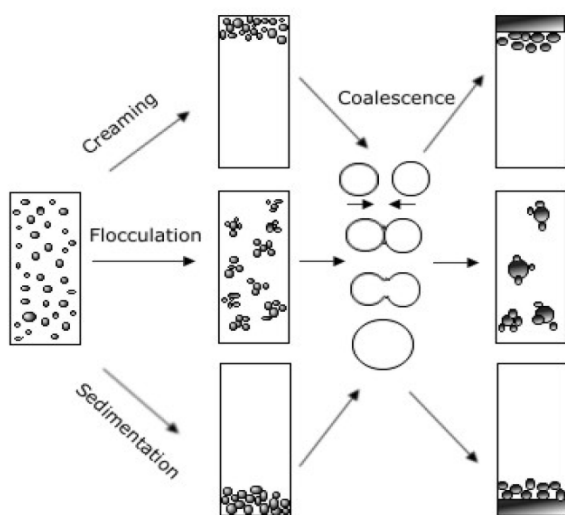
El área interfacial aumenta en la formación de una emulsión, ΔA es positiva, por lo cual, de acuerdo a la ecuación 2, ΔG también es positivo. Esto significa que desde el punto de vista termodinámico las emulsiones son sistemas inestables^[7].

Para que el sistema pueda reducir la zona interfacial, las gotas deben entrar en contacto y luego unirse. En dispersiones diluidas las gotas están lo suficientemente lejos unas de otras y de la posibilidad estadística de colisión es baja. Sin embargo, cuando dos gotas llegan a chocar, la probabilidad de

coalescencia es grande ya que las interfaces de las mismas están 'limpias'. Por lo tanto, hay un continuo aumento del tamaño de las gotas y una reducción en el número de ellas. Este proceso eventualmente se retarda a medida que disminuye el número de las gotas y la distancia entre las mismas aumenta. Sin embargo, antes de este efecto pueda ser observado, el fenómeno de creaming ocurre. Dado que las gotas de benceno son más ligeras que el agua, por fuerza de gravedad se desplazan hacia la parte superior del recipiente y por tanto la distancia entre las gotas se reduce. Todas las gotas que llegan a la interfase del aire se unen y finalmente solo quedan dos fases.

Cada una de estas gotas de benceno sería esencialmente esférica y el sistema puede ser idealizado como una colección de esferas dispersas en una fase líquida. A menos que gotas individuales sean lo suficientemente pequeñas para ser mantenidas en suspensión por fuerzas térmicas, ellas eventualmente se deposita en el fondo o en el tope del recipiente y forman una capa de gotas. Esto se conoce como *creaming (nata o sedimento)*.

Al disminuir el número de gotas y aumentar la distancia entre las mismas, la coalescencia de las gotas disminuye debido a la menor probabilidad de colisión. El fenómeno creaming, sin embargo, sigue produciéndose y como las gotas están más próximas por la acción de la gravedad, se promueve el contacto entre las mismas, restaurando la coalescencia hasta que solo haya dos fases. En la figura 1 se observa los diferentes procesos que conllevan al rompimiento de una emulsión.



Si al sistema se le añade una sustancia que puede ser absorbida en la interfase, es posible que se forme una película que previene el contacto entre gotas y efectivamente impide la coalescencia. En este caso, la emulsión forma finalmente una nata, pero las dos fases no se formaran porque las gotas no pueden unirse^[6].

Fig. 1 Procesos que toman lugar en el rompimiento de una emulsión^[29].

2.2.1 Surfactante.

La presencia de fuertes grupos hidrofílicos y lipofílicos en la misma molécula, independientemente de la naturaleza de esos grupos pero que presentan propiedades fisicoquímicas en común, son denominados surfactantes. La palabra surfactante es de hecho una simplificación de agente con actividad superficial^[11].

Los surfactantes son moléculas anfílicas, tenso-activas que presentan actividad superficial o interfacial. La palabra anfífilo proviene de dos raíces griegas. De una parte el prefijo "amphi", que significa de ambos lados, doblemente o alrededor. Por otra parte, la raíz "philos" que significa amigo de, o afín con. Una sustancia anfífila tiene una doble afinidad, la cual se define desde el punto de vista físico-químico como una doble función molecular (polar y apolar)^[12], esta doble función disminuye la tensión superficial en la superficie de contacto existente entre

dos fases (por Ej.: dos líquidos insolubles uno en otro)^[13]. Debido a esta propiedad son llamadas también moléculas tenso-activas^[14].

En general, el término tenso-activo se refiere a una propiedad de la sustancia. Los anfífilos tienen muchas otras propiedades y se les califica según las aplicaciones de los mismos: jabones, detergentes, dispersantes, emulsionantes, espumantes, etc^[14]. En la práctica, casi todos los anfífilos de interés son tenso-activos, es decir, que presentan un grupo polar y un grupo apolar que garantizan una fuerte dualidad de interacción que puede satisfacerse solo cuando la molécula migra en la interfase^[12].

Es necesario hacer resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba^[14].

2.2.2 Clasificación de los surfactantes.

La clasificación de los surfactantes se fundamenta en el poder de disociación del tenso-activo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas.

Estos pueden ser clasificados por su tipo, por su estructura química, por su ionización en el agua, en: iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros^[13,15].

Los surfactantes aniónicos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es, en general, un metal alcalino o un amonio cuaternario.

Los surfactantes no-iónicos no se ionizan, puesto que poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéster del tipo poli óxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces, una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

Los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es mucho más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan salvo en caso de aplicación particular.

La combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto. Los anfóteros, son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares.

Hace unos veinte años surgieron los surfactantes poliméricos; estos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en

forma de bloques o de injertos. Ciertos de estos surfactantes son indispensables en procesos donde están involucrados macromoléculas naturales como en la deshidratación de petróleo^[14].

A su vez, los surfactantes pueden clasificarse según su acción, aplicación, propiedades particulares o fenómenos involucrados. Se hablará entonces de tenso-activos (disminuyen la tensión), de jabones y de detergentes, de humectantes (para cambiar el ángulo de contacto), de dispersantes (coloides), de agentes espumantes o antiespumantes (fases gas-liquido), de emulsionantes o de desemulsificantes (fases liquido-liquido), de inhibidores de corrosión (gas-sólido), etc^[12,15].

2.2.3 Propiedades de los surfactantes.

Típicamente un compuesto anfífilo es una molécula que se puede dividir en dos partes. De un lado, una parte polar que contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. y por otra parte, un grupo apolar compuesto por un hidrocarburo parafínico, ciclo parafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. En ciertos casos particulares, la parte apolar puede ser una cadena de silicona o de poli óxido de propileno.

La parte polar tiene afinidad para los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad para los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas, o simplemente está repelida por el agua. Por esta razón la parte polar se denomina también hidrofílica, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de lipofílico o hidrófobo.

Debido a su doble afinidad, una molécula anfífila no se encuentra "cómoda" ni en solvente polar, ni en solvente orgánico. Para satisfacer ambos tipos de afinidades, el grupo polar debe estar solvatado por un solvente polar, mientras que el grupo apolar debe encontrarse en un solvente orgánico, o por lo menos fuera del solvente polar. Tales condiciones ocurren solamente en la frontera de dos fases^[12].

2.2.4 Surfactantes Naturales.

Son compuestos que están presentes en la mayoría de los crudos pesados, extrapesados y bitúmenes que poseen propiedades tensoactivas. Su composición química consta de ácidos carboxílicos, fenoles, esterres, aminas de diferentes pesos moleculares. Los compuestos ácidos en su mayoría ácidos carboxílicos, cuando están en contacto con una fase acuosa alcalina, producen sales con una alta actividad interfacial^[16].

Los surfactantes naturales son altamente versátiles (producen emulsiones tipo O/W, W/O y microemulsiones), generan una película interfacial altamente compacta, lo cual ocurre en menos de tres días (producen emulsiones muy estables). La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- a) Disminuyen la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial es de 30 a 36 mN/m. La presencia de sales también disminuye la tensión interfacial.
- b) Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas. Este tipo de película ha sido comparada con una envoltura plástica.

- c) Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras^[17].

Estos surfactantes tienen aplicaciones en métodos de recuperación mejorada, transporte, generación de energía termoeléctrica (Orimulsión®), emulsiones de agua en combustible diesel, refinación (acuaconversión®), etc. La actividad interfacial de los surfactantes naturales y su capacidad para producir emulsiones de un tipo u otro, así como la estabilidad de las emulsiones depende de los siguientes factores:

- Acidez y tipo de compuestos.
- Concentración y tipo de álcali (los surfactantes naturales funcionan mejor en forma de sal por tal razón se utiliza álcali en la fase acuosa).
- Salinidad de la fase acuosa.
- Tamaño y tipo del contra-ión.
- Los surfactantes naturales tienen mayor solubilidad en fase acuosa al incrementar la temperatura.

2.2.5 Surfactantes en la industria petrolera.

En construcción de pozos los surfactantes se usan como emulsionantes (O/W y W/O), como agentes espumantes y antiespumantes, floculantes y adelgazantes, buscando sistemas con propiedades independientes de factores físico-químicos como pH, temperatura, presión y salinidad además de ser

amigables al ambiente. Un ejemplo de surfactante es la TOFA que se usa como materia prima para producir surfactantes usados en fluidos como interflow, intoil, entre otros^[18].

2.3 Formulación fisicoquímica del sistema.

2.3.1 Formulación en sistemas surfactante-agua-aceite al equilibrio.

La formulación fisicoquímica tiene que ver con la naturaleza de los componentes, mientras que las cantidades relativas se consideran variables de composición. En el sistema más simple, a saber el ternario mínimo, hay tres componentes: el surfactante (S), el agua (W) y el aceite (O), cada uno con su potencial químico estándar que define su estado físico-químico a cierta temperatura y presión.

Las variables de formulación, por tanto, 5 en un sistema real, lo que no es realmente la situación en la mayoría de los casos porque pocas veces se usan sustancias puras. El surfactante es en general una mezcla de sustancias con grupos hidrofílicos y lipofílicos variables, por razones de costo o para ajustar mejor las propiedades, bien sea por acumular efectos (por ejemplo detergente aniónico/noiónico en medio salado), bien sea para promediar una propiedad como la hidrofiliidad, o bien sea para producir una sinergia como en el caso de las mezclas aniónica/catiónicas. La fase acuosa contiene por lo general electrólitos, en tipo y cantidad variable. En cuanto a la fase oleosa puede ser un hidrocarburo puro, o contener desde algunos homólogos como los triglicéridos naturales hasta miles de sustancias como en el caso de un petróleo crudo^[19].

Además de eso, muchos productos comerciales contienen otras sustancias funcionales llamados aditivos como los cosurfactantes, los cosolventes, los

hidrótropos, o los coloides protectores que se incorporan para producir un efecto adicional.

Por lo cual, el equilibrio físico-químico depende de un gran número de variables susceptibles de alterar las variables intensivas de formulación. Las principales han sido reconocidas como aquellas que caracterizan los tres componentes principales y sus interacciones en la interfase: la longitud de cadena alquilo del surfactante, así como su grupo hidrofílico, la salinidad de la fase acuosa (tipo de electrolito y su concentración), el tipo de aceite (su estructura, su volumen molar y su polaridad), la presencia de cosurfactantes (tipo y concentración), la temperatura y la presión.

Es de primera importancia para el formulador poder cuantificar el efecto de estas variables sobre el balance global de interacciones entre el surfactante el agua y el aceite. Por lo tanto se ha tratado de describir el concepto de formulación desde hace mucho tiempo^[20].

2.3.2 Correlaciones empíricas.

En 1973 el embargo petrolero produjo una rápida reacción de los países consumidores de crudo, en particular los Estados Unidos de América y varios países europeos que tomaron de inmediato medidas tendientes a depender menos del petróleo importado^[21].

Los primeros estudios, realizados en centros de investigación de grandes compañías petroleras, indicaron que el problema era muy difícil porque involucraba numerosos aspectos, algunos de los cuales desconocidos.

En consecuencia, las compañías petroleras abandonaron su típica paranoia de la confidencialidad para ponerse a trabajar juntas y para fomentar el desarrollo de un campo de investigación académico en el área. Aportaron cantidades considerables de dinero para complementar los financiamientos de las agencias oficiales de los gobiernos.

2.3.3 Formulación generalizada SAD.

Grupos de investigadores han desarrollado relaciones empíricas para explicar variables de estabilidad de emulsiones mediante la afinidad de los surfactantes presentes en el medio^[19,22]. Sin embargo, los resultados obtenidos son aplicados a sistemas limpios. La expresión correlaciona la formulación óptima con la diferencia de potencial químico estándar del surfactante en la fase agua y del surfactante en la fase aceite:

$$\text{SAD} = -\mu_o^* - (-\mu_w^*) = \mu_w^* - \mu_o^* \quad \text{Ecuación 3.}$$

El término SAD ("Surfactant Affinity Difference") significa a la afinidad como el negativo del potencial químico. Estos potenciales estándares dependen de la referencia de concentración que se toma y por tanto la relación es numéricamente válida en forma diferencial, ya que existe implícitamente una constante arbitraria hasta tanto se define específicamente los estados de referencia en agua y en aceite.

No obstante, para sistemas más complejos como crudos pesados y extrapesados, este concepto SAD tiene restricciones evidentes. La gran variedad de compuestos presentes en petróleos ofrece limitaciones en formulación de emulsiones y tratamientos como deshidratación.

2.4 Fase oleosa.

2.4.1 Petróleo o crudo.

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desea obtener.

En general, es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) Saturados, b) Aromáticos, c) Resinas y d) Asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA^[23].

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano)^[24,25,26]. Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O^[27].

Estudios recientes^[24] muestran que la relación C/H en los asfaltenos está por el orden de 1: 1,1 así mismo aproximadamente el 40% del carbono presente, es aromático. Tal y como se muestra en la figura 2.

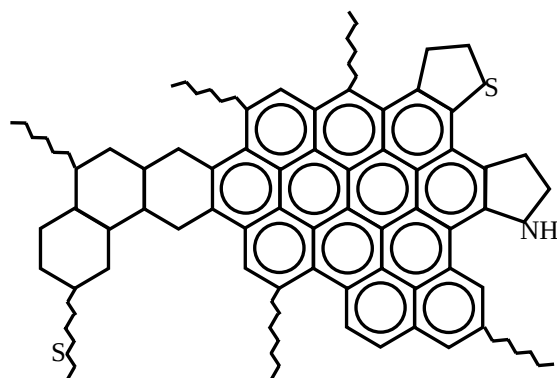


Fig. 2 Estructura propuesta de asfaltenos^[28].

Las resinas constituyen la fracción del crudo que comprende moléculas polares que contienen a su vez heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción del petróleo soluble en alcanos ligeros como n-pentano y n-heptano pero insolubles en propano. La figura 3 muestra una molécula de resina propuesta por Carnahan^[28].

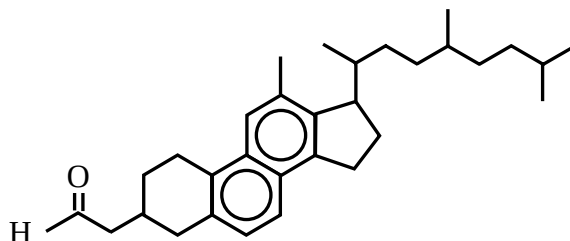


Fig. 3 Modelo de una molécula de Resina.

Las resinas poseen una relación de C/H que oscila entre 1,2 – 1,7, su estructura es similar a la de los asfaltenos pero su peso molecular es menor (< 1000 g/mol)^[28].

En la Figura 4, se plantea un mecanismo de estabilización de asfaltenos en el petróleo por moléculas de resinas. Agregados de asfaltenos solvatados por resinas y adsorbidos en la interface aceite-agua a través de interacciones polares y enlaces hidrógenos^[30].

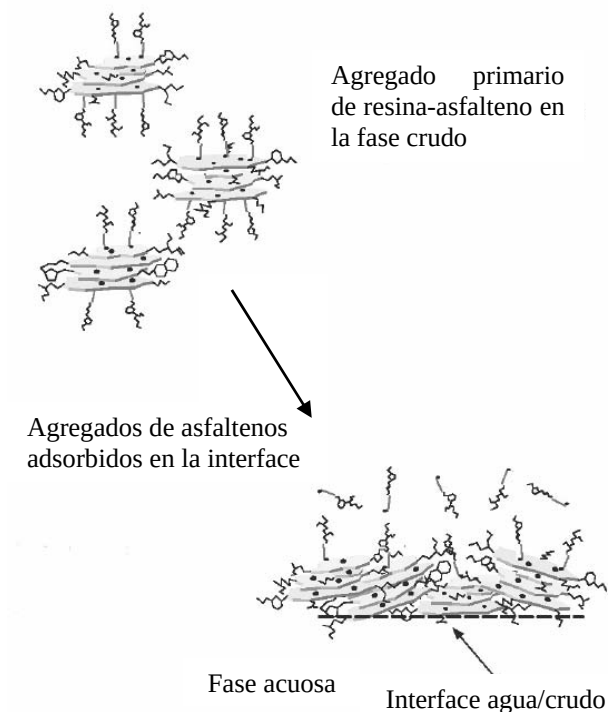


Fig. 4 Mecanismo propuesto de estabilización de asfaltenos.

2.4.2 Clasificación de crudos.

Generalmente los hidrocarburos líquidos se clasifican en condensados y petróleos crudos, dependiendo de la gravedad específica (o los grados API) de cada uno. Esta clasificación da idea de la viscosidad o fluidez, pero no aporta información específica acerca de otras características y composición.

La clasificación de los crudos por rango de grados API es la siguiente:

- Crudos livianos: Hidrocarburos líquidos con gravedad entre 40,1 a 30,0 °API.
- Crudos medianos: Hidrocarburos líquidos con gravedad entre 29,9 a 22,0 °API.
- Crudos pesados: Hidrocarburos líquidos con gravedad entre 21,9 °API y 10,0 °API.
- Crudos extrapesados: Hidrocarburos líquidos con gravedad menor o igual a 9,9 °API y una viscosidad mayor que 10.000 centipoises (cps) a condiciones de yacimientos^[31].

Los crudos pesados y extrapesados contienen cantidades significativas de asfaltenos y resinas responsables de la formación de emulsiones W/O muy estables. Un análisis SARA de algunas muestras de crudos pesados y extrapesados venezolanos indica que el contenido de resinas y asfaltenos es superior a 30% mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Distribución porcentual de grupos polares presente en crudos venezolanos.

	Carabobo	Bare	Socororo	Boscán	Dación
°API	8	7	12	11	8
Saturados	14,4	23,5	29,4	13,9	21,3
Aromáticos	38,6	37,1	35,7	34,8	47,7
Resinas	30,4	23,6	25,9	36,5	19,3
Asfaltenos	16,6	15,8	9,0	14,8	11,7

2.4.3 Necesidad para deshidratar un crudo.

La necesidad de deshidratar el crudo se justifica, en primer lugar, porque el petróleo crudo es comparado y vendido en base a su gravedad en grados API, bajo lo cual los petróleos de alta gravedad demandan mayores precios, consecuentemente el agua baja la gravedad del crudo con la inminente rebaja de su precio de venta, en segundo lugar, si el petróleo emulsificado es transportado, la capacidad de producción es ocupada en mayor parte por el agua y provocaría una sobrecarga y reducción de la capacidad de transporte. El agua al ser evaporada aumenta su volumen en un factor de 1660, lo cual causa grandes problemas de operación^[31].

2.4.4 Especificaciones de contenido de agua y sal para crudos.

En cuanto a especificaciones de contenido de agua y sal, son variables que dependen del tipo de crudo y del proceso de refinación utilizado. Así, el contenido de agua en crudo livianos debe ser siempre menor del 0,5 % y para crudos pesados entre 0,5 y 1,0 %^[31].

2.5 Propiedades de la Formulación de Emulsiones en la industria Petrolera.

2.5.1 Formulación de emulsiones agua en crudo pesado y extrapesado.

El agua y el aceite son esencialmente inmiscibles, por lo tanto, estos dos líquidos coexisten como dos líquidos distintos. La frase “aceite y agua no se mezclan” expresa la mutua insolubilidad de muchos hidrocarburos líquidos con el agua^[17].

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. Las emulsiones formadas son macro-emulsiones W/O con diámetro de gota entre 0,1 a 100 μm .

2.5.2 Clasificación de las Emulsiones.

La clasificación de las emulsiones toma en cuenta la naturaleza de la fase externa y la relación existente entre la fase interna y externa.

Considerando la naturaleza de la fase externa se clasifica en:

- Emulsiones *aceite-en-agua* (O/W).
- Emulsiones *agua-en-aceite* (W/O).

Consideramos como tercera clasificación, en relación a la naturaleza de la fase externa, las emulsiones del tipo (W/O)/W y (O/W)/O, llamadas de mayor orden (o emulsión múltiple) y cuya fase interna es en sí misma una emulsión. Por ejemplo, una (W/O)/W es una emulsión múltiple donde está dispersa una emulsión de agua en aceite cuya fase continua o externa es el agua.

Los términos ‘aceite’ y ‘agua’ son de carácter general, en esta definición casi cualquier líquido hidrofílico (altamente polar) entra en la categoría de ‘agua’, mientras que cualquier líquido hidrofóbico (altamente apolar) se considera ‘aceite’.

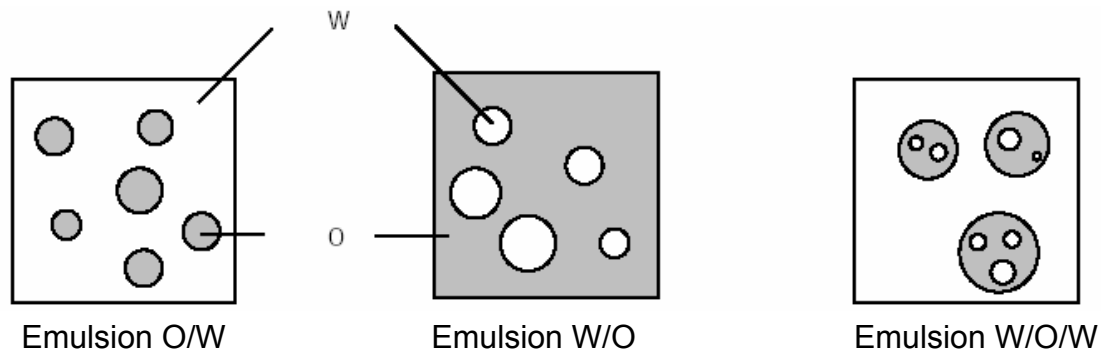


Fig. 5 Diferentes tipos de emulsión.

Una vez que el tipo de fase externa se ha especificado, el siguiente paso es dividir las emulsiones en las tres categorías basado en el porcentaje de volumen de la fase interna.

- Primera categoría: emulsiones con menos del 30% de fase interna.

Cuando la fase interna constituye menos de aproximadamente el 30% del volumen, las gotas individuales no interfieren sensiblemente unas con otras y las propiedades físicas de todo el sistema están determinadas principalmente por la naturaleza de la fase externa, o fase continua. Mientras más fase interna se

introduce, las gotas comienzan a chocar con más frecuencia entre ellas y aumenta la probabilidad de interferir unas con otras.

- Segunda categoría: emulsiones con alrededor del 30% hasta el 70% de fase interna.
- Tercera categoría: emulsiones con más del 70% de fase interna.

El porcentaje de volumen de la fase interna posee una profunda influencia sobre las propiedades de la emulsión. Es por esta razón que hemos elegido una clasificación de las emulsiones en función de su bajo, mediano o alto contenido de fase interna^[6].

2.5.3 Propiedades de emulsiones.

La tecnología de las emulsiones puede usarse para controlar las propiedades físicas de una formulación. De igual manera se puede emulsionar un fluido menos viscoso que otro para reducir la viscosidad del último, o un material líquido se puede emulsionar en un sistema viscoso para aumentar la viscosidad.

En muchos casos, se pueden hacer diferentes tipos de emulsiones, las cuales son adecuadas para los propósitos prácticos, pero en la cual cada una de ellas difiere sustancialmente en su composición química. Por ejemplo, una emulsión puede hacerse con un emulsionante catiónico y otra puede hacerse con un emulsionante aniónico, sin embargo, ambas pueden funcionar igual de bien para un propósito determinado. Inclusive, la investigación de las propiedades geométricas o topológicas de las dos emulsiones, determina que son esencialmente idénticas y que las propiedades que las hacen útiles para un

propósito en particular son más una función de su estado físico que de su composición química^[6].

2.5.4 Efecto de la mezcla.

La forma en que el emulsionante concentrado y la fase interna son añadidos a la fase externa es importante para la formación y estabilidad de la emulsión.

Para una emulsión aceite-agua, la fase oleosa debe ser añadida a la fase acuosa, esta última fase estará en mayor proporción promoviendo la formación de la emulsión. Si se añade la fase acuosa a la fase oleosa, ésta última es la que se encuentra en mayor proporción al momento de generar la emulsión tipo agua-aceite^[6].

La velocidad y tiempo de agitación, también son factores importantes en el momento de generar la emulsión.

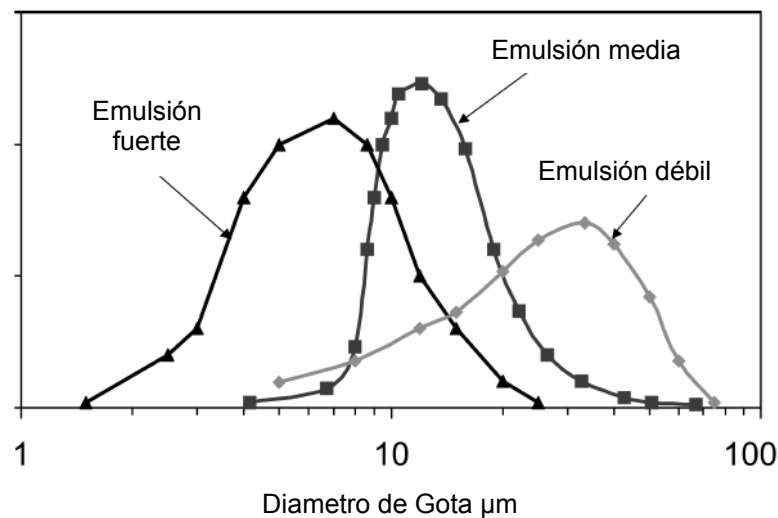


Fig. 6 Distribución de tamaño de gota de emulsiones en petróleo^[18].

2.5.5 Tamaño de las partículas.

El tamaño de partícula en la fase dispersa depende del método de manufactura además del tipo y concentración de emulsionante utilizado. El tamaño de las partículas es importante porque afecta la apariencia, las propiedades reológicas y estabilidad de la emulsión.

El tamaño de partícula puede ser determinado por técnicas microscópicas que implican el conteo de los diferentes tamaños de partículas y la construcción de una curva de distribución de tamaño de partícula en función del número de las mismas.

El tamaño de partículas se expresa normalmente como el diámetro de los glóbulos en la fase interna. Si el tamaño no es uniforme, generalmente se utiliza el rango de tamaño que se producen con mayor frecuencia. Las emulsiones que contienen pequeños diámetros de partícula son consideradas emulsiones finas y aquellas que contienen grandes diámetros son consideradas emulsiones gruesas.

El tamaño de partículas depende del tipo y cantidad de emulsionante, la cantidad de trabajo realizado para preparar la emulsión y el orden de adición de los componentes^[6].

2.5.6 Reología de Emulsiones.

Las emulsiones por ser dispersiones presentan un comportamiento alejado del Newtoniano, es por ello que es importante conocer la reología de la emulsión, ya que la misma toma un papel importante en la determinación de propiedades relacionadas con la misma, tal como la viscosidad.

La reología (del griego rheo = derramarse) es la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. Para tales estudios se usan aparatos llamados reómetros, que para los fluidos permiten graficar la relación entre el esfuerzo y el cizallamiento.

La medida de viscosidad de líquidos requiere primero la definición de los parámetros que están envueltos en el flujo de fluidos. Entonces se tienen que encontrar condiciones convenientes que permitan la medida de propiedades de flujo objetiva y reproduciblemente. Isaac Newton fue el primero en expresar la ley básica de viscosimetría describiendo el comportamiento de flujo de un líquido ideal^[32]:

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad \text{Ecuación 3}$$

donde:

τ : Esfuerzo de corte

η : Viscosidad dinámica

γ : Tasa de corte

El modelo de placas paralelas ayuda a definir tanto el esfuerzo como la tasa de corte. En la figura 7 se muestra este modelo, donde un fluido es sometido a una deformación simple entre dos placas paralelas; la placa inferior es estacionaria, mientras que la placa superior se mueve a una velocidad (V) como consecuencia de una fuerza (F) aplicada a la misma.

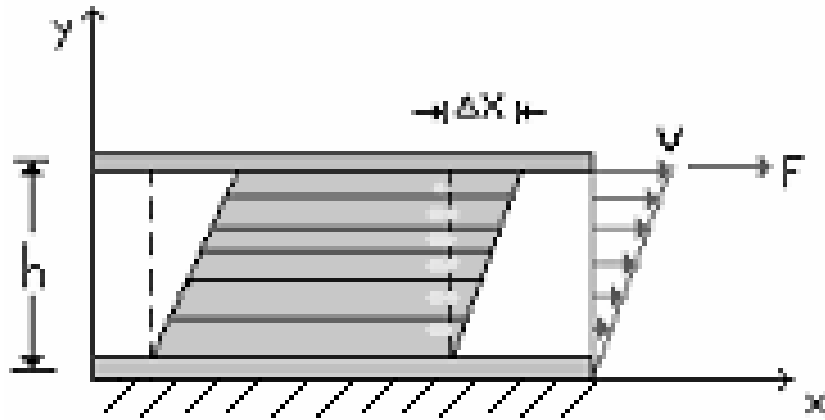


Fig. 7 Deformación de un fluido en dos planos paralelos^[33].

I Esfuerzo de corte.

Es definido como la fuerza F aplicada a un área A , siendo ésta la interfase entre la placa superior y el líquido debajo de la misma, la cual conduce a un flujo en la capa de líquido. La velocidad del flujo que puede ser mantenida para una fuerza dada es controlada por la resistencia interna del líquido, es decir, por la viscosidad^[32].

$$\tau = \frac{F[\text{fuerza}]}{A[\text{área}]} = \frac{N[\text{newton}]}{m^2} = Pa[\text{Pascal}] \quad \text{Ecuación 4}$$

II Tasa de corte.

Se define como el cambio de velocidad (v) a través de la distancia h entre las dos placas. La velocidad de corte se incrementa a medida que la velocidad de la placa superior aumenta y la distancia entre las dos placas se hace más pequeña. El fluido entre las placas resiste el movimiento de la placa superior y esta resistencia al flujo es determinada por la viscosidad del fluido.

III Viscosidad dinámica o aparente.

La resistencia a la fluencia de las emulsiones probablemente es una de las más importantes propiedades, tanto desde el punto de vista práctico como teórico. Consideraciones prácticas aparecen del hecho de que una emulsión comercial puede ser sólo vendible a una viscosidad específica. La consecución de la viscosidad conveniente, al mismo tiempo mantiene la estabilidad y otras propiedades deseables, pueden ser un problema de gran magnitud^[32].

La viscosidad de las emulsiones con frecuencia, da una medida de la estabilidad. La viscosidad o coeficiente de viscosidad se define como la fuerza de cizalla o corte ejercida sobre un área cuando existe un gradiente de velocidad por unidad normal de área.

Existen varios métodos para medir la viscosidad, entre ellos: los tubos capilares, viscosímetros de bola o de fluido estático, los viscosímetros rotacionales y traslacionales.

El principio de viscosimetría rotacional consiste en forzar a un fluido a rotar en dispositivos de variada geometría. El fluido responde de una cierta manera a la deformación que se le impone y esta respuesta se registra en función de la viscosidad de rotación.

La unidad utilizada para denotar la viscosidad dinámica es el mPa.s que equivale a 1 cP.

IV Factores de los que depende la viscosidad de las emulsiones

La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores, algunos con carácter físico más o menos determinado, otros de tipo físico-químico cuyo efecto empieza solamente a entenderse. A continuación se presenta una lista de estos factores^[34]:

- Viscosidad de la fase externa (continua) (η_o).
- Proporción volumétrica de la fase interna (dispersa).
- Tamaño y distribución de las gotas de la fase interna.
- Viscosidad de la fase interna (η_i).
- Tasa de corte.
- Temperatura.
- Efecto del emulsionante, es decir, de la formulación.

V Viscosidad de la Fase Externa.

Todos los modelos teóricos o empíricos indican una relación de proporcionalidad entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase externa, la cual contiene en general el agente emulsionante. Sin embargo, a alto contenido de fase interna, es probable que tal relación ya no sea válida y eso por dos razones. Primero, la estructura de la fase externa es extremadamente fraccionada y no puede responder a los esfuerzos de manera normal, y segundo, el sistema es altamente no-newtoniano y por lo tanto se mide solo una viscosidad aparente promedio, que varía con el cizallamiento.

VI Proporción de la Fase Interna.

La proporción de la fase interna es obviamente un factor de primera importancia en la viscosidad de los sistemas dispersos tanto en emulsiones como en suspensiones sólidas. En efecto, es perfectamente razonable desde el punto

de vista intuitivo considerar que a mayor contenido de gotas, mayor interacción entre las mismas y por lo tanto mayor viscosidad.

VII Tamaño de Gotas.

Si se tiene en la fase dispersa mayor contenido de gotas, mayores serán las interacciones entre ellas, por lo tanto habrá mayor viscosidad. De la misma forma cuanto menor es el tamaño de gota, mayor será la viscosidad y cuanto más amplia la distribución de tamaño de gota, menor será la viscosidad^[34].

VIII Viscosidad de la Fase Interna.

La viscosidad de la fase interna juega un papel solo si existe un movimiento de convección dentro de las gotas. Este movimiento es por lo general despreciable, en particular, si la viscosidad de la fase interna es mucho mayor que la viscosidad de la fase externa, como en muchos casos prácticos. Para emulsiones de aceites muy viscosos en agua, se halló que la viscosidad de la fase interna no tiene prácticamente ninguna influencia. Sin embargo debe puntualizarse que a menor viscosidad de la fase interna en general menor el diámetro de las gotas (para una agitación dada); por lo tanto puede producirse un efecto de aumento aparente de la viscosidad de la emulsión cuando disminuye la viscosidad de la fase interna, no por la baja viscosidad de la fase interna, sino por el menor tamaño de la gota de la emulsión.

IX Tasa de corte.

El cizallamiento juega un papel indispensable durante la formación de emulsiones debido a que causa efectos sobre el diámetro promedio de gotas, esta variable a su vez influye directamente en la viscosidad dinámica. Un aumento de

la tasa de corte ocasiona una disminución del diámetro promedio de gotas y consecuentemente aumenta la viscosidad aparente de la emulsión.

X Temperatura.

Un aumento de temperatura genera un efecto muy importante en la estabilidad de las emulsiones, ya que disminuye la viscosidad de la fase externa y por ende la viscosidad aparente de la emulsión. Adicionalmente, la disminución de la viscosidad de fase externa por efectos de temperatura propicia la interacción entre las gotas de la fase interna produciendo coalescencia^[34].

XI Efecto del emulsionante.

La literatura clásica no indica claramente cual es el efecto de la formulación, sino que al aumentar la concentración de emulsionante, disminuye el tamaño de gota con el resultante aumento de viscosidad. Sin embargo estudios recientes realizados en laboratorio han mostrado que la viscosidad puede estar considerablemente afectada por la formulación.

En realidad parece que la viscosidad de la emulsión es extremadamente baja para los sistemas de tensión interfacial ultra-baja; el tamaño de gota de tales sistemas debe ser muy pequeño, pero la velocidad de coalescencia es también muy rápida^[34].

2.5.7. Variación de la distribución.

La experiencia muestra que si la emulsión ha sido producida por un proceso de agitación único, su distribución de tamaño de gota se aproxima a una ley normal o log-normal.

La variación de los siguientes parámetros, aumento en la velocidad de agitación, disminución de la tensión interfacial y/o la viscosidad de la fase dispersa; genera las siguientes tendencias:

- 1.- La distribución se desplaza hacia menores diámetros; es decir los diámetros disminuyen.
- 2.- La distribución se torna más angosta. Se dice que su polidispersidad disminuye, y que incrementa su mono-dispersión.
- 3.- La distribución se torna más asimétrica, pasando típicamente del caso de una ley normal a una ley log-normal. En general las emulsiones finas poseen una distribución log-normal y por tal razón se usa una gráfica especial para representarlas^[35]. En la figura 8 se indican la tendencia general.

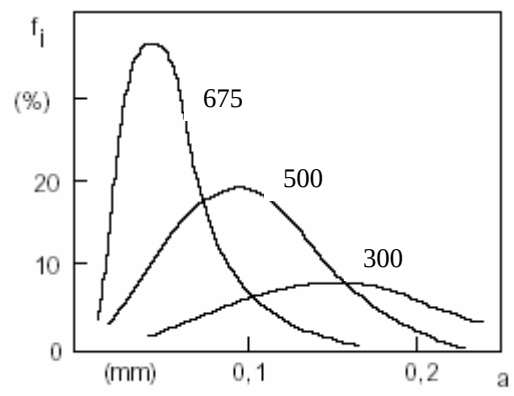


Fig. 8 Distribución de tamaño de gotas en función de la velocidad de agitación.

2.5.8. Propiedades que afectan la estabilidad de la emulsión.

El rompimiento de la emulsión depende de las siguientes propiedades:

- a) Tensión interfacial. Una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado recientemente que los sistemas de tensión ultra-baja producen emulsiones inestables. Estudios de tensión interfacial dinámica muestran que la tensión disminuye con el tiempo y que se requieren varias horas de contacto para obtener un valor estable.
- b) Viscosidad de la fase externa. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.
- c) Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas ($< 10 \mu\text{m}$) generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.
- d) Relación de volumen de fases. Incrementando el volumen de fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y área interfacial. La distancia de separación se reduce aumentando la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.
- e) Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos

estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos.

- f) pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la rigidez de la película que estabiliza la emulsión y aumentar la tensión superficial.
- g) Envejecimiento de la interfase. A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura.
- h) Tipo de aceite. Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

2.6. Ruptura de emulsiones.

2.6.1. Floculación y Coalescencia.

Diversos estudios se han hecho sobre los mecanismos de ruptura de una emulsión W/O. Según el análisis de Jeffreys y Davies en 1971 estas etapas se reducen a tres^[35]:

2.6.2. Acercamiento macroscópico de las gotas.

Cuando las gotas de fase dispersa son más o menos grandes se aproximan por sedimentación gravitatoria, pero sí son menores de 5 μm está presente el movimiento Browniano, la cual, es el movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido. El movimiento aleatorio de estas partículas se debe a que su superficie es bombardeada incesantemente por las moléculas del fluido sometidas a una agitación térmica. Este bombardeo a escala atómica no es siempre completamente uniforme y sufre variaciones estadísticas importantes.

Una velocidad de sedimentación del orden de 1 mm por día es suficientemente baja para que el movimiento de convección térmica y el movimiento Browniano la compensen. Esto indica que el problema de sedimentación puede volverse muy severo para crudos pesados o extrapesados, para los cuales la diferencia de densidad es poca y la viscosidad es alta^[35].

2.6.3. Drenaje de la película.

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman y se genera una película intergota, dando inicio así a la segunda etapa del proceso llamada “drenaje de la película”, donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes absorbidos.

Una vez que dos gotas se acercan, se produce una deformación de su superficie (adelgazamiento del orden de 0,1 micra o menos) y se crea una película de fluido entre las mismas, con un espesor alrededor de 500 Å.

La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase de la película. Cuando dos gotas de fase interna de una emulsión se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitatorias, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye.

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la película. Las moléculas de desemulsificantes son absorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película.

Por la variación de la tensión interfacial con el tiempo, la tasa de adsorción de los desemulsificantes en la interfase crudo/agua es más rápida que la de los surfactantes naturales del crudo. Cuando la película llega a ser muy delgada y debido a la proximidad de la fase dispersa, las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan y ocurre la coalescencia.

Toda vez que ocurre el acercamiento de las gotas se pueden presentar varios tipos de interacciones entre ellas que retrasen o aceleren el drenaje de la película. La mejor forma de eliminar estos efectos es anular las interacciones del surfactante natural, lo cual se logra mediante la formulación fisicoquímica^[35].

2.6.4. Coalescencia.

La coalescencia se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de

emulsionante absorbido y la película de fase continua entre las dos gotas. Esta etapa puede considerarse como instantánea respecto a las dos primeras etapas.

Los procesos de deshidratación utilizan efectos físicos destinados a aumentar la velocidad de la primera etapa, tales como el calentamiento, que reduce la viscosidad de la fase externa y aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos; ó un aumento de la cantidad de fase interna (reduce el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con otra). En la figura 9 se muestra el mecanismo mas aceptado.

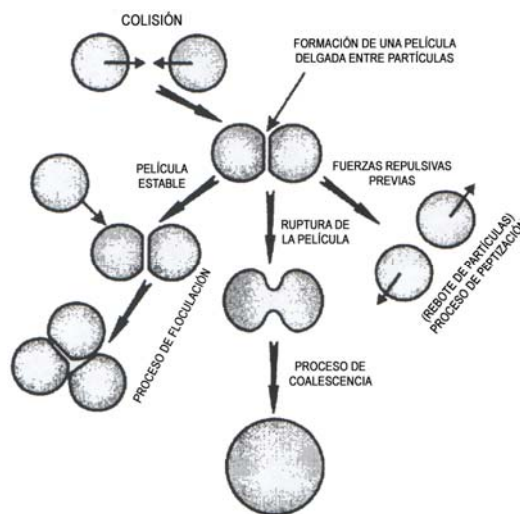


Fig. 9. Mecanismo de desestabilización de emulsiones.

También es posible usar fuerzas diferentes a la gravedad natural para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota: gravedad artificial por centrifugación, fuerzas capilares con filtros coalescedores o fuerzas electrostáticas^[35].

2.7. Mecanismo de actuación de los desemulsificantes.

2.7.1. Demulsificación de crudos.

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1 % de agua^[35].

El proceso de deshidratación se lleva a cabo en dos etapas:

- La desestabilización de la emulsión de agua en crudo.
- La separación de las fases en un equipo mecánico.

La coalescencia de las gotas microscópicas es en la mayoría de los casos el factor limitante en la velocidad de rompimiento de la emulsión. La primera etapa en el mecanismo de rompimiento de la emulsión es la floculación, que es un proceso reversible y tiene como parámetro de mayor influencia la viscosidad del crudo o fase continua. Para los crudos muy pesados (< 14 °API) la viscosidad es muy alta y el choque de las gotas dispersas en el crudo ocurre con poca frecuencia o intensidad, por lo que la floculación y la coagulación no pueden tomar lugar. Es por esto que la temperatura de tratamiento es elevada.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a la gran área interfacial creada al formar millones de gotas de una fase inmisible en otra. Sin embargo, la presencia del agente emulsificante, el cual tiene la propiedad de absorberse en la interfase formando una película, hace que las gotas no puedan coalescer. Dicha película tiene su origen en los surfactantes naturales presentes en el crudo que se encuentran en las fracciones de asfaltenos y resinas.

Estos compuestos, aún cuando no reducen mucho la tensión interfacial (20 nN/m), a los valores de pH de las agua de formación, forman películas con propiedades adecuadas para evitar la coalescencia y aún más, la rigidez de ella aumenta con el tiempo haciendo que sea difícil de deshidratar crudos envejecidos^[31].

2.7.2. Métodos de tratamiento para la deshidratación.

Dependiendo del tipo de aceite y disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos típicos de deshidratación de crudo: químico, térmico, mecánico y eléctrico. En general, se usa una combinación de métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O.

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsificante sintético denominado, en áreas operacionales de la industria petrolera como “química deshidratante”, el cual debe ser inyectado tan temprano como sea posible a nivel de superficie o en el fondo del pozo. Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión corrientes abajo. La inyección de desemulsificante antes de una bomba, asegura un adecuado contacto con el crudo y minimiza la formación de emulsión por la acción de la bomba.

El tratamiento por calentamiento consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos^[31].

2.7.3. Demulsificantes.

El papel que juegan los demulsificantes comerciales es desplazar dicha película de la interfaz y absorberse en ellos, sin inducir emulsificación. La

propiedad que se busca en la formulación de este tipo de aditivos es ser más activo que los surfactantes naturales sin la formación de películas que impidan la coalescencia de las gotas.

Los demulsificantes son productos químicos que se emplean para deshidratar el crudo que contiene agua emulsificada. En muchos casos esta emulsión de agua en petróleo es muy estable. En otras aplicaciones los demulsificantes químicos se emplean para acelerar el proceso de separación del agua del petróleo. La necesidad de separar el agua contenida en petróleo generalmente es debido a que el agua contiene sales disueltas que pueden llegar a causar graves problemas de corrosión y formación de incrustaciones en los oleoductos y tanques de almacenamiento. Además la presencia de agua en refinería interfiere con el proceso de destilación y puede dañar los equipos de la refinería.

Los demulsificantes corrientes se emplean para el tratamiento de las emulsiones más comunes de agua en petróleo. El propósito de este tipo de producto químico es lograr un petróleo libre de agua.

Los demulsificantes para emulsiones acuosas se emplean para romper la emulsión petróleo en agua, haciendo que el petróleo suspendido se aglomere y suba a la superficie dejando agua limpia transparente, la cual puede desecharse adecuadamente^[31].

Entre los más utilizados están los copolímeros bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehídos, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteraminas y sus mezclas. En la

tabla 2 se presentan algunos de los productos surfactantes utilizados como agentes deshidratantes para romper emulsiones W/O.

Tabla 2. Historia del uso de los desemulsificantes^[36].

Periodo	Dosificación (ppm)	Tipo de química
1920	1.000	Jabones, sales de ácidos nafténicos, aromáticos y alquiaromáticos, sulfonatos, Aceite de castor sulfatado.
1930	1.000	Sulfonatos de petróleo, esteres de ácidos sulfosuccínicos, di-epóxicos
Desde 1935	100	Copolímeros bloques de óxido de etileno/óxido de propileno EO/PO, resinas p-alquilfenol formaldehídos + EO/PO y modificaciones.
Desde 1986	5 - 20	Poliesteraminas y sus mezclas

Estos surfactantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: uno es la inhibición de la formación de una película rígida, otro el debilitamiento de la película volviéndola compresible y el más importante, el cambio en la formulación del sistema para alcanzar la condición de SAD = 0^[35].

2.7.4. Pruebas de botella.

Los desemulsificantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella y/o pruebas de campo. Los rangos de dosificación pueden variar de 10 a 1.000 ppm, aunque generalmente con un buen deshidratante se utilizan 10 a 100 ppm.

Generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros. El exceso de dosificación de desemulsificante incrementa los costos de tratamiento, puede estabilizar aun más la emulsión directa W/O ó producir emulsiones inversas O/W.

Debido a que los agentes desemulsificantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsificante más adecuado es un arte. La selección está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como *Pruebas de botella*, las cuales se han estandarizado como técnica de selección de estos productos en los laboratorios de la industria petrolera.

Las pruebas de botella ayudan a determinar cual química puede ser más efectiva para romper la emulsión de campo. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de química necesaria para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O. Para el éxito de esta prueba se requiere seleccionar una muestra representativa de la corriente de producción de la emulsión, la cual debe reunir las siguientes características:

1. Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
2. Contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como inhibidores de corrosión y parafinas.
3. Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.

4. Simular las mismas condiciones de agitación y calentamiento tanto como sea posible.

En la figura 10 se esquematiza el procedimiento para la aplicación de la prueba de botella, el cual consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas y añadir 100 ml de la emulsión agua en crudo fresca o preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una botella sin deshidratante (botella patrón), se homogeniza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada 30 min. se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo. Con esta data se construye la gráfica de Porcentaje de agua separada en función del tiempo, así como la gráfica de estabilidad, que permite conocer el tiempo necesario para separar $\frac{1}{2}$ ó $\frac{2}{3}$ del volumen de fase acuosa. Tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante.

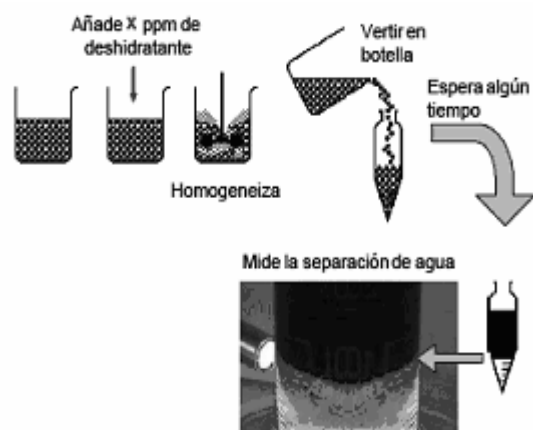


Fig. 10 Procedimiento para realizar la prueba de botella.

En la figura 11 se muestra el papel del deshidratante en una gráfica de estabilidad formulación, siendo la variable de formulación el SAD (Diferencia de

Afinidad del Surfactante). La situación inicial es una emulsión W/O estabilizada por surfactantes naturales y partículas autóctonas del crudo. La química deshidratante es una mezcla de surfactantes de carácter hidrofílico que se solubiliza en un solvente hidrocarbonado de tipo aromático para viajar por difusión y convección por la fase externa de la emulsión, es decir, el petróleo crudo, y adsorberse en la interfase de la gota de agua. Este deshidratante combina sus efectos con los del surfactante natural, obteniéndose una mezcla eficaz que hace la emulsión inestable.

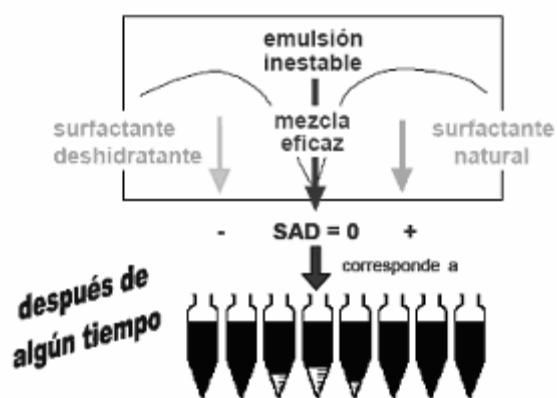


Fig. 11 Acción del deshidratante dosificado en la pruebas de botella en un mapa de estabilidad-formulación^[35].

A pesar de los alcances logrados en los diferentes estudios de deshidratación de emulsiones, aun no se tiene extensiones de cien por cien en porcentajes de separación de las fases, y esto es debido a tanto a la complejidad del proceso y como de la matriz de los crudos pesados y extrapesados. Esto ha motivado a grupos de investigadores a excursionar en novedosos procedimientos en deshidratación de emulsiones como aplicación de electromagnetismo^[5,6,8,10,22] y usos de inexplorados compuestos químicos^[11,12]. Todas estas metodologías se basan en promover la coalescencia de las gotas de agua en el seno del crudo para su posterior separación de fases.

CAP. III OBJETIVOS.

3.1 Generales:

Desarrollar nuevas formulaciones de aditivos desemulsificante de emulsiones de agua en crudo extrapesado.

3.2 Específicos:

- Evaluar variables de formulación y formación en la estabilización de emulsiones crudo extrapesado en agua.
 - Relación crudo-agua.
 - Velocidad y tiempo de mezclado.
 - Tipo de mezclado.
- Evaluar el uso de aditivos y mecanismos desemulsificantes convencionales en el rompimiento de emulsiones crudo extrapesado en agua.
 - Calentamiento.
 - Centrifugado.
 - Dilución con Xileno y calentamiento.
- Evaluar el uso de aditivos y mecanismos desemulsificantes no convencionales en el rompimiento de emulsiones crudo extrapesado en agua.
 - Formulaciones de sales alcalinas de TOFA (NaOH y MEA).
 - Soluciones acuosas de NaOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$.

CAP. IV PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 Materiales y Equipo.

4.1.1 Crudo Carabobo.

Para la preparación de emulsiones crudo/agua se utilizara crudo extrapesado Carabobo proveniente de la planta MPE-1 (ubicada en Morichal), con un contenido de sal de aproximadamente 15 PTB. Las muestras de crudo se tomaran del mismo lote homogeneizado y su gravedad °API es de 8.1 a 60 °F.

I Caracterización de la muestra de Crudo.

En esta parte de la investigación se determinan algunas propiedades de la muestra a utilizar, con la finalidad de caracterizar la misma. Dichas propiedades son: la gravedad API, el porcentaje de agua y sedimentos, la viscosidad, la salinidad, el contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos y el número de acidez, presentados en la Tabla 16. Esta caracterización será realizada por el Departamento de Análisis Químico de PDVSA-Intevep.

II Determinación de la gravedad API.

Se precisa siguiendo la norma ASTM D 1298 "Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method". Esta metodología comprende la determinación en laboratorio, usando un hidrómetro de vidrio, de la gravedad API de la muestra de petróleo. Los valores son reportados a 60 °F a través de tablas estándares internacionales.

Es necesario conocer esta variable para garantizar que el crudo a utilizar sea extrapesado, debido a que se pretende con esta investigación desestabilizar emulsiones de este tipo de crudo.

III Determinación del porcentaje de agua y sedimentos.

Para este caso, se aplica la norma ASTM D 4007-02: “Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)”.

A través de esta determinación se desea conocer la cantidad de agua contenida en el crudo la cual debe ser tomada en cuenta en la formulación de las emulsiones.

IV Determinación de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA).

Este procedimiento se realiza a través de la norma AE-0207,2001 que es un desarrollo interno de PDVSA-Intevep, “Cromatografía en Capa Fina Acoplada a un Detector de Ionización a la llama (TLC/FID)”.

La finalidad de este procedimiento es conocer la fracción de asfaltenos presentes en el crudo ya que se ha reportado en literatura que estos compuestos toman parte en el proceso de estabilización de las emulsiones.

V Determinación de salinidad.

Esta prueba se lleva a cabo mediante la norma D 3230-05 “Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)”.

La cantidad de sales presentes en el crudo afecta de cierta manera la estabilidad de las emulsiones es por ello que debe llevarse a cabo esta determinación.

VI Determinación de número ácido.

Esta prueba se lleva a cabo mediante la norma D 664-01 “Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration”. El número ácido es la cantidad de ácido, expresado como miligramos de hidróxido de potasio por gramos de muestra, requeridos para titular una muestra hasta un punto final específico. Este valor de acidez expresa la cantidad de compuestos ácidos presentes en el crudo, la cual es una medida de los surfactantes naturales (SN) que posee en su seno.

4.1.2 Agua de Río de Morichal.

Para formar las emulsiones W/O y O/W se utilizará un agua proveniente del río Morichal ubicado en el Edo. Monagas, ver Tabla 3.

Tabla 3. Caracterización del agua del Río Morichal.

Parámetro	Valor
pH	6,38
Dureza total (ppm)	1,32
Carbonatos (CO_3^{--}) (ppm)	0,00
Bicarbonatos (HCO_3^-) (ppm)	13,01
Cloruros (Cl^-) (ppm)	3,22
Hierro (ppm)	0,66
Sulfatos (SO_4^{--}) (ppm)	7,21
Sodio (Na^+) (ppm)	2,11
Total sólidos Disueltos. (ppm)	13,33
Conductividad (μS)	26

4.1.3 Mezcla de ácidos grasos del Aceite de Pino Caribe, Tall oil Fatty acid (TOFA).

Está compuesto por ácidos grasos extraídos del proceso de palpación a la cual es sometida la corteza de los Pinos Caribe, en la industria del papel^[35]. Estos ácidos consisten principalmente de ácidos con 18 átomos de carbono (C18), siendo predominantes el linoleico y el oleico y en menor proporción el esteárico y el palmítico. Representa uno de los compuestos necesarios para la preparación de la formulación sal de TOFA/ NaOH o la sal de TOFA/MEA que se utilizará para desestabilizar la emulsión W/O e inversión de esta emulsión a la emulsión O/W.

Tabla 4. Componentes de la TOFA y concentraciones de los mismos.

Acido graso	Largo de cadena	Concentración (% (v/v))
Palmítico	C16	0,63
Heptadecanóico	C17	0,084
Linoleico	C18:2	79,03
Oleico	C18:1	14,75
Esteárico	C18:0	5,42
Otros	>C18	0,29

4.1.4 Hidróxido de Sodio (NaOH).

Este producto se presenta en escamas o polvo blanco inodoro. Reacciona con agua liberando gran cantidad de energía. Soluble en alcohol y glicerina. Insoluble en éter etílico cáustico. Es higroscópico, corrosivo tóxico y no inflamable. Será utilizado en la activación de los SN para desestabilizar o invertir la emulsión W/O, así como en la ionización de la TOFA para producir su sal.

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas del Hidróxido de Sodio (NaOH).

Punto de ebullición, 760 mm Hg	1390 °C
Punto de fusión	318,4 °C
Presión de vapor	1 mm Hg 8739 °C
Solubilidad en agua (% peso)	42 % (0 °C)
Peso Molecular	40,01

4.1.5 Monoetanolamina (MEA).

Base débil, soluble en agua, empleada en formulación de emulsiones. Este compuesto es suministrado por Aldrich Chemical Company Inc., con pureza del 98% (grado analítico). Será utilizada en la ionización de la TOFA para producir su sal.

Tabla 6. Características físicas de la Monoetanolamina (MEA).

Propiedad	Rango	Método de análisis
Densidad (20°C, g/mL)	1.020+/- 0.005	ASTM D4052-91
Total de alcalinidad (pureza) (wt%)	>98%	Alcalinidad total
Especies nitrogenadas de la MEA por GC con el detector selectivo N (wt%)	0.5% máx.	GC con el detector selectivo N
Metales: hierro y sodio (ppm)	0.5% máx.	Fe: ASTM D 1068-C* Na: ASTM D 4191*

4.1.6 Cloruro de Sodio (NaCl).

Conocido también como Sal común ó Halita. Se presenta en cristales blancos o transparentes, solubles en agua, insoluble en ácido clorhídrico. Será utilizado en la formulaciones con Álcali y la mezcla de TOFA y sus sales para ayudar a la inversión de la emulsión W/O y en la desestabilización y rompimiento de las emulsiones W/O y O/W.

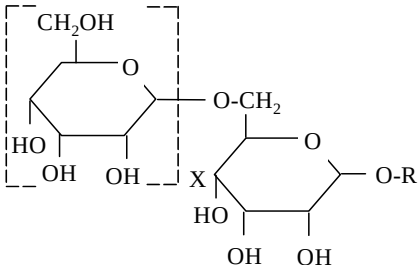
Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del Cloruro de Sodio (NaCl).

Punto de ebullición, 760 mm Hg	1413 °C
Gravedad específica (H₂O=1)	2,165
Punto de fusión	801 °C
Presión de vapor	1 mm Hg
Solubilidad en agua (% peso)	Muy soluble
Peso Molecular	58,44

4.1.7 Alquil-poliglucósido (APG).

Los polisacáridos consisten en moléculas de azúcar simples, presentes en las plantas y es uno de los componentes del Aloe Vera. Las moléculas de azúcares tienen seis átomos de carbono y son llamadas hexosas, la condensación natural de estas moléculas permite la obtención de diferentes polisacáridos los cuales poseen características deshidratantes por su carácter altamente hidrofílico. Este compuesto será utilizado como aditivo desemulsificante para ayudar a romper y deshidratar las emulsiones O/W.

Tabla 8. Propiedades generales del Alquil-poli glucósido (APG).

Nombre comercial	Glucopon 225
Nombre químico	Alquil-poliglucosido
Naturaleza del surfactante	No iónico
Molécula X=1,70 GP R=8-10	

4.2 Instrumentación.

4.2.1 Determinación del tamaño y distribución del promedio de gotas.

I Descripción del equipo a utilizar.

El equipo que será utilizado para determinar el tamaño promedio de partículas y la distribución del tamaño de partícula es el Mastersizer/E marca Malvern (Figura 12), el mismo consta de una unidad de medida óptica, una celda de muestra y el sistema computarizado con su respectivo software. El Mastersizer/E utiliza el principio de difracción de rayos láser. El principio de funcionamiento del mismo se describe a continuación.

La unidad de medida óptica produce un haz de luz monocromático el cual ilumina las partículas usando la celda de muestra apropiada. La luz incidente es difractada por las partículas iluminadas para generar un modelo estacionario de difracción independiente del movimiento de las partículas. Debido a que las

partículas entran y salen del área iluminada, el desarrollo del modelo de difracción refleja la distribución de tamaño instantánea en esta área.

Un lente de transformada Fourier enfoca el patrón de difracción hacia un detector foto eléctrico multi-elemento, el cual produce una señal análoga proporcional a la intensidad de luz incidente. Este detector está directamente conectado a un computador (sistema computarizado) el cual lee el patrón de difracción y ejecuta digitalmente las integraciones necesarias.



Fig. 12 Analizador de partículas Malvern Mastersizer/E

Habiendo medido un patrón de difracción, el computador usa un análisis no lineal de mínimos cuadrados para encontrar la distribución de tamaño de partículas para así proveer el modelo de difracción más apropiado.

Este analizador de tamaño y distribución de partículas arroja 4 tipos de diámetros, para efecto de esta investigación se reporta el D [4,3] debido a que representa el diámetro promedio de gotas basado en el volumen individual de

cada gota. El $D_{[4,3]}$ es el valor que mejor representa la tendencia central del conjunto de gotas, el cual es determinado estadísticamente a través de una distribución normal de la población de gotas.

II Procedimiento experimental para medición del tamaño y distribución del promedio de gotas de la muestra.

Para la determinación del tamaño y distribución promedio de gotas se utilizará el ya mencionado Mastersizer/E y se desarrolló el siguiente procedimiento:

- Encender el equipo y el computador, luego verificar que tanto la celda como el lente estén limpios.
- Colocar niveles moderados de velocidad de flujo (bombeo), agitación, con la finalidad de evitar la producción de burbujas de aire.
- Iniciar el software o programa de medición y verificar tanto la potencia como la alineación del láser.
- Comenzar la secuencia de medición y adicionar lentamente en el tanque de dispersión la muestra, hasta verificar que se alcanza el nivel ideal de oscurecimiento (15 a 20 %).
- Una vez alcanzado el nivel de oscurecimiento adecuado, indicar al equipo que realice la medida y al finalizar la misma registrar e imprimir el resultado.

4.2.2 Determinación de la Viscosidad.

I Descripción del equipo a utilizar.

El equipo que será utilizado es el HAAKE Rotovisco RV30 (Figura 13) que consta de un cabezal de medición M5, un recipiente para regular la temperatura, un soporte además de varios equipos de recolección de muestra (sistema copa/rotor) que para efectos de esta investigación sólo se hará uso del MV1 para las emulsiones O/W y el SV1 para el crudo y las emulsiones W/O.



El Cabezal de medición M5 está comprendido por el motor, taco generador, resorte, transductor del par y amplificador. Está conectado a la unidad central RV30 mediante un cable multipolar unido a la base. El viscosímetro también está provisto de un recipiente de atemperación cuya misión es calentar la muestra (entre -30 y 100 °C) y además centrar el vaso de medición. El recipiente de atemperación posee dos conexiones a las que puede acoplarse un termostato de circulación.

II Equipo de medición MV para emulsiones O/W.

El equipo de medición MV se emplea preferentemente para medir líquidos de viscosidad media, como aceites pesados, emulsiones, colorantes, lacas, etc., en alcances de cizalla medios. Este equipo de medición por cilindros coaxiales se compone de un vaso de medición y tres rotores distintos (MV1, MV2, MV3), que permiten abarcar diferentes campos de viscosidades.

Tabla 9. Características del equipo de medición MV.

Rotor	Radio interno r_i (mm)	20,04
	Altura h (mm)	60
	Anular (mm)	0,96
Cilindro externo	Radio externo r_a (mm)	21
	Relación de radios r_a/r_i	1,05
	Volumen interno V (mL)	40

III Equipo de medición SV para medir crudos pesados y emulsiones W/O.

El equipo de medición SV se emplea preferentemente para la medición de líquidos de alta viscosidad y pastas como por ejemplo grasas, crudos pesados y cremas de alcances de cizalla bajos hasta medios. De dos rotores distintos (SV1 y SV2).

Tabla 10. Características del equipo de medición SV.

Rotor	Radio interno r_i (mm)	10,1
	Altura h (mm)	60,4
	Anular (mm)	1,45
Cilindro externo	Radio externo r_a (mm)	11,55
	Relación de radios r_a/r_i	1,14
	Volumen interno V (mL)	12

IV Software.

El HAAKE Rotovisco RV30 cuenta con un software que permite fijar los parámetros necesarios o requeridos para llevar a cabo las mediciones, tales como la selección de los sistemas copa/rotor, la temperatura de la prueba, el rango de tasa de corte con la cual se determina el esfuerzo de corte y a partir de ambos parámetros se obtiene la viscosidad. El software también proporciona la posibilidad de identificar el reporte de los resultados y almacenar los mismos.

El programa está diseñado para realizar las mediciones en la cantidad de segmentos deseada por el usuario. Para este caso se realizan las mediciones en dos segmentos. El primer segmento comprende las tasas de corte que van desde 0 hasta 10 s^{-1} y se registran 40 puntos y para el segundo el rango va desde 10 hasta 120 s^{-1} e igualmente se registran 40 puntos.

V Procedimiento experimental para medición de la viscosidad de la muestra.

- Con un agitador de vidrio se debe homogeneizar la muestra de emulsión (el crudo no necesita ser agitado).
- Se procede a pesar 12 g de crudo ó 40 g de emulsión en los equipos de recolección de muestra (según sea el caso), para los sistemas SV1 y MV1 respectivamente.
- Calentar los mismos durante un periodo de media hora en el termostato de circulación para que alcancen la temperatura a la cual se determinaran la viscosidad de las muestras. También los rotores deben ser calentados.
- Transcurrido los 30 minutos se enrosca el rotor a la base del cabezal de medición.
- Introducir el recolector de muestra dentro del recipiente de calentamiento hasta que el rotor quede sumergido completamente en la muestra.
- Fijar el recolector de muestra a la parte inferior del recipiente de calentamiento mediante una tapa con rosca.
- Ingresar al software del viscosímetro, identificar la muestra y seleccionar el sistema a utilizar en cada caso y la temperatura del proceso.

- Iniciar el proceso de medición para que determine la viscosidad de la muestra e imprimir el reporte de los resultados.

4.2.3 Descripción de los equipos usados para formar las emulsiones.

Para este procedimiento se hará uso de beakers de acero inoxidable de 500 grs. Estos presentan la geometría siguiente: 12 cm de diámetro y 35 cm de altura interna, además están provistos de una camisa de calentamiento con entrada y salida a través de la cual se hará circular el fluido a la temperatura a la que se desee emulsificar, este fluido generalmente es agua.

Para generar el mezclado se utilizará el mezclador dinámico un impulsor helicoidal (Figura 14), cuyas características se especifican en la tabla 11:

Tabla 11 Dimensiones
del impulsor

$\varnothing_1$ [mm]	60
$\varnothing_2$ [mm]	9
$\varnothing_3$ [mm]	5
A [mm]	10
E [mm]	1

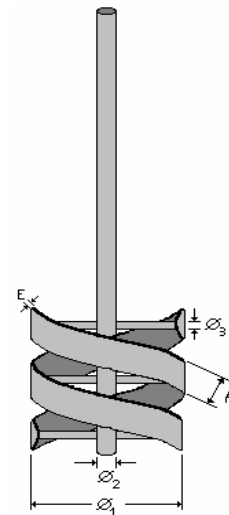


Fig. 14 Impulsor helicoidal

4.3 Preparación de las emulsiones.

A continuación se describe el procedimiento experimental para la mejor preparación de las emulsiones W/O, sus diferentes métodos de tratamiento y deshidratación.

4.3.1 emulsión W/O.

- Se encendió el baño térmico y se ajustó a una temperatura 55 °C.
- Se pesó una determinada cantidad de crudo Carabobo en un contenedor de camisa térmica.
- Se conectaron las líneas (mangueras) del baño térmico al contenedor y se calentó el crudo alrededor de 30 minutos.
- Se pesó en un beaker agua proveniente del Río Morichal. En la tabla 12 se indican las cantidades pesadas de crudo y agua para obtener 400 g de emulsión, en función de su Relación Crudo-Agua (RCA).
- Se agregará lentamente al crudo (isotérmico) el agua de Morichal en intervalos de pocos mililitros, cada 10 segundos aproximadamente, mientras se agita la mezcla a una velocidad de 500 rpm mediante un mezclador dinámico con un impulsor helicoidal.

Tabla 12. Cantidades de crudo Carabobo y su relación con la masa de agua del Río Morichal.

Masa Crudo (g)	Masa agua Morichal (g)	RCA	Temperatura (°C)	Velocidad Agitación rpm
360	40	90/10	55	500
320	80	80/20	55	500
280	120	70/30	55	500

- Una vez agregada el agua, se dejará la mezcla en agitación por un período de tiempo de 10 minutos. A cada una de las emulsiones se le determinará el diámetro de gota y la viscosidad de la misma, según el procedimiento ya descrito para cada caso.

4.3.2 Rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.

I Evaluación de métodos convencionales.

Los métodos convencionales que serán analizados son calentamiento, centrifugación y dilución. Estos métodos será evaluados por separado y combinados.

- Para la evaluación de los métodos convencionales se pesaron 100 gramos de cada emulsión W/O con RCA 90/10, 80/20 y 70/30, en zanahorias de vidrio, a las cuales se les aplicaron las siguientes técnicas:

A) Se colocará las muestras contenidas en las zanahorias dentro de un baño de calentamiento a una temperatura constante de 85°C durante 24 horas.

- Se observarán los cambios en las emulsiones W/O cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.
- Luego de esas 24 horas se centrifuga la muestra a una temperatura constante de 70 °C durante 10 minutos por triplicado. Se observarán los cambios en la emulsión y se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

B) A una nueva muestra de emulsión W/O contenida en la zanahoria se le agregará una alícuota de p-Xileno que permitirá tener una concentración de 10% del mismo y se calentará continuamente por 24 horas a 85 °C.

- Se observarán los cambios en la emulsión cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.
- Luego de esas 24 horas se centrifuga la muestra a una temperatura constante de 70 °C durante 10 minutos por triplicado. Se observarán los cambios en la emulsión y se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

II Evaluación de formulaciones de aditivos químicos en el rompimiento y/o deshidratación de las emulsiones W/O.

Las formulaciones de aditivos químicos a evaluar consisten de una mezcla de ácidos grasos (TOFA) y sus sales generados con una base fuerte como el hidróxido de sodio (NaOH) o una base débil como la monoetanolamina (MEA), además de una pequeña concentración de NaCl.

♣ Preparación de las formulaciones.

A) Las formulaciones será preparadas mezclando la TOFA y el NaOH con una relación de concentración de 4:1 TOFA:NaOH y las concentraciones de TOFA a evaluar será las siguientes: 1.000, 2.000 y 3.000 ppm.

- Se pesarán dentro de zanahorias 5 gramos de solución acuosa de TOFA a 50 gramos de emulsión W/O con RCA de 90/10, 80/20 y 70/30 (p/p). Las cuales se colocarán dentro de un baño de calentamiento a una temperatura constante de 85 °C durante 24 horas.
- Se observarán los cambios en las emulsiones W/O cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

B) Las formulaciones será preparadas mezclando la TOFA y la MEA con una relación de concentración de 3:1 TOFA:MEA y las concentraciones de TOFA a evaluar será las siguientes: 1.000, 2.000 y 3.000 ppm.

- Se pesarán dentro de zanahorias 5 gramos de solución acuosa de TOFA a 50 gramos de emulsión W/O con RCA de 90/10, 80/20 y 70/30 (p/p). Las cuales se colocarán dentro de un baño de calentamiento a una temperatura constante de 85 °C durante 24 horas.
- Se observarán los cambios en las emulsiones W/O cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

III Optimización en la etapa de rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.

Dependiendo de los resultados obtenidos en la etapa anterior y con la finalidad de tener una matriz experimental acorde a la duración del trabajo de investigación, se escogerá una de las emulsiones W/O con determinado RCA, el cual se mantendrá constante y se evaluará concentraciones mas altas o mas bajas de las evaluadas previamente con la formulación con TOFA/NaOH. Esto es para observar mas detalladamente el efecto de la concentración de la mezcla TOFA/NaOH. Adicionalmente se evaluará el efecto de una solución de salmuera en conjunto con la formulación sobre el rompimiento de la emulsión W/O.

♣ **Preparación de las formulaciones.**

A) Las formulaciones serán preparadas mezclando la TOFA y el NaOH con una relación de concentración de 4:1 TOFA:NaOH y las concentraciones de TOFA a evaluar serán las siguientes: 3700, 4400 y 5500 ppm. Se evaluará una emulsión W/O con RCA constante y puede ser la RCA 90/10 (p/p).

- Se pesarán dentro de zanahorias diferentes alícuotas de la solución acuosa de TOFA a 50 gramos de emulsión W/O. Las cuales se colocarán dentro de un baño de calentamiento a una temperatura constante de 85 °C durante 24 horas.
- Se observarán los cambios en las emulsiones W/O cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

B) Las formulaciones serán preparadas mezclando la TOFA y el NaOH con una relación de concentración de 4:1 TOFA:NaOH y las concentraciones de TOFA evaluadas serán las siguientes: 3700, 4400 y 5500 ppm. Se evaluará una emulsión W/O con RCA constante y puede ser la RCA 90/10 (p/p).

- Se pesarán dentro de zanahorias diferentes alícuotas de la solución acuosa de TOFA y una alícuota de solución de salmuera (2% en la muestra total) a 50 gramos de emulsión W/O. Las cuales se colocarán dentro de un baño de calentamiento a una temperatura constante de 85 °C durante 24 horas.

- Se observarán los cambios en las emulsiones W/O cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

4.3.3 Inversión de las emulsiones W/O.

Otro método que será utilizado para tratar de romper y deshidratar la emulsión W/O es emplear un mayor porcentaje de solución acuosa que contiene la mezcla TOFA y su sal, esto será con la finalidad de promover mayor área de contacto entre la emulsión W/O y la mezcla TOFA y su sal. Adicionalmente se quiere promover la formación de una emulsión inversa O/W, que baje la viscosidad del crudo extrapesado y permita su transporte y manejo en superficie a través de los oleoductos conduciéndolo hacia la planta de tratamiento, donde será deshidratado.

En esta etapa se evaluará otras formulaciones además de la mezcla de TOFA y su sal de MEA. Se empleará una solución acuosa que contenga NaOH o una amina de bajo peso molecular como la etilamina^[GPM1], esto es con la finalidad de activar los surfactantes naturales (SN) presentes en el crudo, tipo ácidos carboxílicos, que cuando forman sales pueden desplazar a los asfaltenos u otros SN de la interfase crudo-agua y producir tensiones interfaciales bajas y emulsiones tipo O/W^[GR1].

En todas las formulaciones preparadas se añadirá diferentes concentraciones de la sal NaCl, esto es con la finalidad de obtener tensiones interfaciales ultra bajas y mejorar la adsorción de la mezcla TOFA y su sal en la interfase crudo-agua^[35].

I Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación TOFA/MEA/NaCl.

- Se prepararán diferentes soluciones acuosas de la mezcla TOFA/MEA en una relación TOFA:MEA de 3:1 y 2000 ppm NaCl. Las concentraciones a evaluar de la mezcla TOFA/MEA son las siguientes: 1000, 2000, 3000, 4000 y 5000 ppm. La concentración de NaCl se mantendrá constante en 2000 ppm.
- La emulsión W/O con RCA 90/10 se mezclará con las diferentes formulaciones acuosa de la mezcla TOFA/MEA/NaCl y se agitará durante 2 minutos a una velocidad de 200 rpm mediante un mezclador dinámico con un impulsor helicoidal.
- Se observará si se forma la emulsión inversa O/W, para posteriormente determinarle el diámetro promedio de gota y la viscosidad, según el procedimiento descrito para cada caso.

En la tabla 13 se resumen las relaciones másicas a emplear para la formación de la emulsión inversa W/O.

Tabla 13. Cantidades de crudo Carabobo, agua Morichal y solución acuosa para la obtención de una emulsión múltiples tipo O/W.

Masa de Crudo (g)	Masa agua (g)	RCA W/O	Masa sol. acuosa (g)	RCA O/W
360	40	90/10	320	50/50

Una vez formada y caracterizada la emulsión O/W, se procederá a su rompimiento y deshidratación mediante el uso de salmuera y calentamiento de las mismas a 85 °C por 24 horas.

♣ **Procedimiento.**

- Se pesarán y colocarán en zanahorias diferentes gramos de las emulsiones O/W que se formen y posteriormente se adicionará diferentes volúmenes de la solución concentrada de salmuera (25% p/p NaCl) para variar la concentración final del NaCl, según se reporta en la tabla 14.

Tabla 14. Masa de emulsión, masa de solución saturada de NaCl (salmuera) y porcentaje de sal en la mezcla resultante.

Masa Emulsion (g)	Masa Sol 25% NaCl (g)	% NaCl	Masa total (g)
92,0	8,0	0,5	100,0
94,0	6,0	1,0	100,0
96,0	4,0	1,5	100,0
98,0	2,0	2,0	100,0

- Se observarán los cambios en las emulsiones O/W cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomará nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

II Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación SN/NaOH/NaCl.

- Se prepararán diferentes soluciones acuosas de la mezcla NaOH/NaCl. Las concentraciones a evaluar de la mezcla NaOH/NaCl son las siguientes:
a) La concentración de NaOH se mantiene constante en 1000, ppm y se varia la concentración de NaCl de la siguiente manera: 2500, 2000 y 2500 ppm. b) La concentración de NaOH es 2000 ppm y NaCl es 2000 ppm.
- La emulsión W/O con RCA 90/10 se mezclará con las diferentes soluciones acuosas de la mezcla NaOH/NaCl y se agitará durante 2 minutos a una velocidad de 200 rpm mediante un mezclador dinámico con un impulsor helicoidal.
- Se observará si se forma la emulsión inversa O/W, para posteriormente determinarle el diámetro promedio de gota y la viscosidad, según el procedimiento descrito para cada caso.

En la tabla 13 se resumen las relaciones másicas emplear para la formación de la emulsión inversa W/O.

Una vez formada y caracterizada la emulsión O/W, se procederá a su rompimiento y deshidratación mediante el uso de salmuera y calentamiento de las mismas a 85 °C por 24 horas.

♣ **Procedimiento.**

- Se pesarán y colocarán en zanahorias diferentes gramos de las emulsiones O/W que se formen y posteriormente se adicionará diferentes volúmenes de la solución concentrada de salmuera (25% p/p NaCl) para variar la concentración final del NaCl, según se reporta en la tabla 14.
- Se observarán los cambios en las emulsiones O/W cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomó nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

III Preparación de la emulsión O/W utilizando la formulación SN/CH₃CH₂NH₂/NaCl.

- Se preparará una solución acuosa de la mezcla CH₃CH₂NH₂/NaCl, utilizando 1500 ppm de etilamina y 2000 ppm de NaCl.
- La emulsión W/O con RCA 90/10 se mezclará con la solución acuosa de la mezcla etilamina/NaCl y se agitará durante 2 minutos a una velocidad de 200 rpm mediante un mezclador dinámico con un impulsor helicoidal.
- Se observará si se forma la emulsión inversa O/W, para posteriormente determinarle el diámetro promedio de gota y la viscosidad, según el procedimiento descrito para cada caso.

En la tabla 13 se resumen las relaciones másicas a emplear para la formación de la emulsión inversa W/O.

Una vez formada y caracterizada la emulsión O/W, se procederá a su rompimiento y deshidratación mediante el uso de salmuera y calentamiento de las mismas a 85 °C por 24 horas.

♣ **Procedimiento.**

- Se pesarán y colocarán en zanahorias diferentes gramos de las emulsiones O/W que se formen y posteriormente se adicionará diferentes volúmenes de la solución concentrada de salmuera (25% p/p NaCl) para variar la concentración final del NaCl, según se reporta en la tabla 14.
- Se observarán los cambios en las emulsiones O/W cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomó nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

IV Evaluación del uso alquil poli glucósido (APG) en la desestabilización de las emulsiones O/W y como agente deshidratante.

En esta etapa se evalúa el efecto del APG para el rompimiento y deshidratación de las emulsiones inversas O/W preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en la parte 4.3.3 I (utilizando la formulación TOFA/MEA/NaCl), 4.3.3 II (utilizando la formulación SN/NaOH/NaCl) y 4.3.3 III (utilizando la formulación SN/CH₃CH₂NH₂/NaCl). Reemplazando la salmuera en cada caso.

♣ **Procedimiento General.**

- Se pesarán y colocarán en zanahorias diferentes gramos de las emulsiones O/W que se formen y posteriormente se adicionará diferentes volúmenes de

la solución concentrada de APG (50% p/p) para variar la concentración final del APG, tabla 15.

Tabla 15. Masa de emulsión, masa de solución saturada de APG y porcentaje del compuesto orgánico en la mezcla resultante.

Masa Emulsion (g)	Masa Sol 50% APG (g)	% APG	Masa total (g)
92,0	8,0	1,0	100,0
94,0	6,0	2,0	100,0
96,0	4,0	3,0	100,0
98,0	2,0	4,0	100,0

- Se observarán los cambios en las emulsiones O/W cada media hora en el transcurso de las primeras tres horas y al finalizar el período de prueba (24 horas) se tomó nota del porcentaje de deshidratación obtenido.

CAP. V RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Caracterización de la muestra de Crudo Carabobo.

Al observar los dichos resultados de la caracterización del crudo se pueden emitir las siguientes aseveraciones:

- El crudo Carabobo posee una gravedad API igual a 8.1, por lo cual se comprueba que la muestra a utilizar para la emulsificación, es crudo extrapesado.
- Este crudo posee una salinidad de 11 PTB (Libras de sal por cada 1000 barriles de muestra), valor que no es muy significativo, por lo cual esta cantidad de sal presente en el crudo no causa efecto alguno en la estabilidad de la emulsión.
- Con el número de acidez igual a 3,7 mg KOH/g, se ratifica que el crudo Carabobo cuenta con la presencia de una cantidad importante de surfactantes naturales en su seno.
- Las fracciones de asfaltenos y resinas presentes en el crudo (16,55% p/p y 30,43% p/p) son significativas y por tanto estos deben colaborar con la estabilización de las emulsiones formadas.

El resumen de estos resultados se representa en la tabla 16.

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas y características del Crudo Carabobo.

Componente/propiedad	Cantidad
Contenido de agua (% p/p)	0,02
Carbono (% p/p)	85,53
Hidrógeno (% p/p)	11,48
Cenizas (% p/p)	0,102
Azufre (% p/p)	3,76
Saturados (% p/p)	14,41
Aromáticos (% p/p)	38,58
Resinas (% p/p)	30,46
Asfaltenos (% p/p)	16,55
Gravedad (°API)	8,1
Sal (PTB)	11
Número ácido (mg KOH/g)	3,7
Poder calorífico bruto (BTU/lb)	19005
Poder calorífico neto (BTU/lb)	17958

5.2 Formación y caracterización de las emulsiones w/o.

En la tabla 17 se presentan los datos obtenidos en la caracterización de las emulsiones W/O formadas en el laboratorio, así como la del crudo extrapesado Carabobo sin emulsionar. Esta caracterización consiste en la medición del diámetro promedio de gota en la emulsión y la viscosidad respectiva.

Tabla 17. Diámetro de gota de las emulsiones w/o y viscosidad dinámica a 40 °C.

Emulsión w/o RCA	Diámetro de Gota (nm)	Viscosidad (cP)
90/10	14 ± 2	59755
80/20	16 ± 4	75650
70/30	14 ± 1	93030
Crudo Carabobo sin emulsionar.		49280

En la tabla 17 se puede observar que se obtienen diámetros promedio de gota menores a 20 micras, lo cual es indicativo de que se ha formado una emulsión W/O muy bien definida, ya que las emulsiones se definen en el rango de 1 hasta aproximadamente 25 micras, por encima de estos valores ya es considerada una dispersión^[36].

Adicionalmente, los valores de diámetro promedio de gota son similares en cada una de las emulsiones con diferentes RCA evaluadas, lo cual es contrario a los valores de viscosidad, ya que se observa un incremento de la viscosidad cuando aumenta la RCA y estas son mas altas que la del crudo Carabobo.

Estos resultados de viscosidad están de acuerdo con lo observado en la práctica y reportado en la literatura^[37], y es por esto que las emulsiones W/O que se obtienen en la producción de crudos pesados y extrapesados son un problema para el transporte y manejo de estos crudos.

5.3 Rompimiento y deshidratación de las emulsiones W/O.

5.3.1 Evaluación de métodos convencionales.

En la Tabla 18 se reporta los valores del porcentaje de deshidratación de las emulsiones W/O con los diferentes RCA, luego de ser sometidas a algunos métodos convencionales como son: calentamiento, dilución y centrifugado.

Tabla 18. Porcentaje de deshidratación mediante métodos convencionales.

Emulsión w/o RCA	Calentamiento y centrifugado.	Dilución calentamiento y centrifugado
90/10	0%	0%
80/20	0%	0%
70/30	0%	0%

Los resultados de la tabla 18 evidencian la estabilidad de las emulsiones W/O formadas, ya que no se observó desestabilización de las emulsiones de ningún tipo y en consecuencia el porcentaje de deshidratación es cero, en cada uno de los métodos utilizados. Estudios realizados demuestran que la presencia de asfáltenos estabilizan las gotas de agua presentes en la emulsión ^[29].

Esta estabilización se lleva a cabo mayoritariamente durante las primeras 4 horas posteriores a la formación de la emulsión^[30]. Este proceso se encuentra acelerado debido a que el procedimiento de formación utilizado garantiza una completa dispersión de las gotas de agua en el crudo en la emulsión. Una vez que las gotas se han formado las moléculas de asfáltenos se adsorben en su superficie y las protegen del fenómeno de coalescencia.

Es por esto que es difícil desestabilizar y romper las emulsiones W/O formadas con los métodos evaluados. Estos métodos promueven una mayor interacción de las gotas de agua por disminución de la viscosidad del crudo y pueden originar la floculación de las gotas, pero luego hay que debilitar y romper la película de asfalteno adsorbida en las gotas, para que el fenómeno de coalescencia ocurra y se pueda dar la ruptura de la emulsión.

5.3.2 Uso de soluciones concentradas de sales de TOFA en combinación con salmuera y calentamiento.

Tabla 19. Porcentaje de deshidratación en emulsiones w/o mediante la mezcla de TOFA y su sales activadas con NaOH.

Emulsión w/o RCA	Mezcla TOFA/NaOH [TOFA] (ppm)	Porcentaje Deshidratación	Mezcla TOFA/MEA [TOFA] (ppm)	Porcentaje Deshidratación
90/10	1.000	10	1.000	15
90/10	2.000	15	2.000	10
90/10	3.000	22	3.000	21
80/20	1.000	15	1.000	18
80/20	2.000	18	2.000	15
80/20	3.000	25	3.000	25
70/30	1.000	20	1.000	22
70/30	2.000	25	2.000	25
70/30	3.000	28	3.000	29

En la tabla 19 se muestran los resultados de deshidratación cuando la emulsión W/O es tratada con la formulación acuosa que contiene la mezcla TOFA y sus sales de Na en sinergia con el calentamiento y los resultados indican que si hay un efecto desemulsificante por parte de la formulación.

Sin embargo el efecto es bajo, ya que el mayor porcentaje de deshidratación obtenido es de 29%, para las emulsiones con RCA 70/30 y 3000 ppm de TOFA. El mecanismo por el cual se espera actué la formulación con TOFA/NaOH es el siguiente:

Cuando la formulación acuosa hace contacto con la emulsión W/O la mezcla TOFA y sus sales de Na difunden a la interfase crudo agua de la emulsión y pueden desplazar a los asfáltenos u otros surfactantes naturales adsorbidos en la interfase. Esto es posible ya que esta reportado que la mezcla TOFA y sus sales de Na tiene una alta afinidad por la interfase aceite agua y crudo agua y es capaz de producir tensiones interfaciales bajas o ultrabajas^[35].

Luego que la mezcla TOFA y sus sales de Na desplazan de la interfase a los asfaltenos se produce una nueva película interfacial ahora compuesta por esta mezcla y se espera que esta película sea mas débil que la formada por los asfaltenos y en consecuencia puede ser debilitada con mas facilidad bajo los efectos de perturbaciones externas como el calentamiento. Al debilitar la película interfacial se produce la coalescencia entre las gotas de agua y si esta es masiva se produce la separación total entre las fases crudo y aguas, es decir el rompimiento de la emulsión W/O^[38].

De acuerdo con los resultados de la Tabla 18, el mecanismo de actuación de la mezcla TOFA y su sal de Na sobre la emulsión W/O propuesto en el párrafo anterior, es evidenciado con estos resultados, y el efecto es mayor cuando aumenta la concentración de TOFA y la RCA es mayor. Sin embargo, la mezcla no es capaz de producir la coalescencia masiva de las gotas de agua, ya que no se observa la ruptura total de la emulsión W/O. Similares resultados son observados cuando se evaluó la mezcla TOFA y su sal de MEA^[39].

5.3.3 Variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de sales de TOFA en combinación con calentamiento y/o salmuera.

Tabla 20. Efecto de la variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de TOFA y calentamiento.

Emulsión w/o RCA	Cantidad de la mezcla de TOFA activada con NaOH	Porcentaje de deshidratación.
90/10	3700	30
90/10	4400	33
90/10	5500	36

Tabla 21. Efecto de la variación del volumen de emulsión en el uso de soluciones de TOFA y calentamiento.

Emulsión w/o RCA	Cantidad de la mezcla de TOFA activada con NaOH	Porcentaje de NaCl	% deshidratación
90/10	3700	1,6	74
90/10	4400	1,7	95
90/10	5500	1,8	88

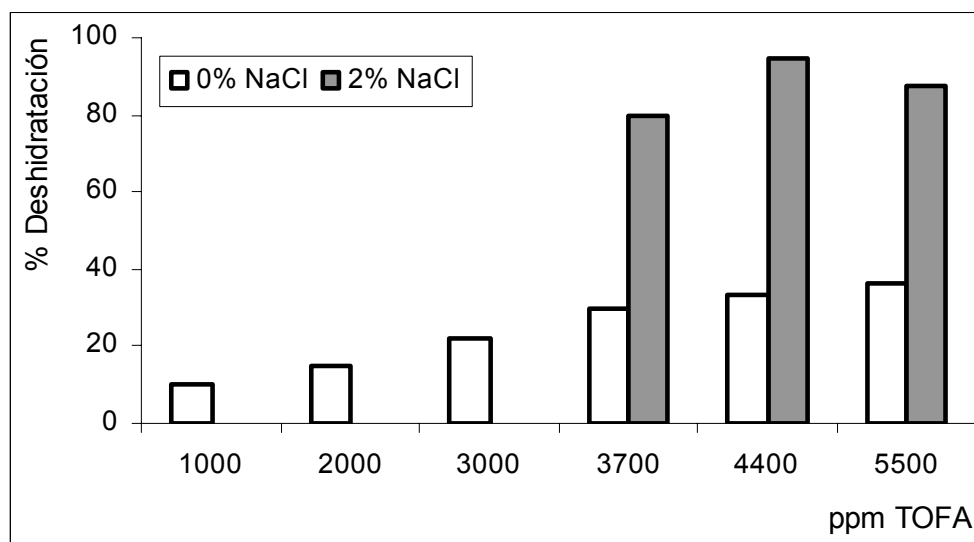


Gráfico. 1 Porcentaje de deshidratación de Emulsiones 90/10 tratadas con una serie de soluciones de TOFA/NaOH con o sin el 2% NaCl.

Considerando que la formulación con la mezcla TOFA y sus sales de Na o MEA tienen un efecto positivo sobre el tratamiento de la emulsión W/O, se selecciono la emulsión con la RCA 90/10, para continuar evaluando el efecto de esta formulación cuando la concentración de TOFA es incrementada. Los

resultados son mostrados en la Tabla 20 y se puede observar que el efecto positivo de la mezcla mejora ya que el porcentaje de deshidratación aumenta linealmente cuando la concentración de TOFA se incrementa desde 1000 hasta 5500. Sin embargo, aun no se logra una ruptura considerable de la emulsión W/O, ya que el porcentaje de deshidratación más alto fue de 36,06%^[40].

El efecto de diferentes concentraciones de salmuera en sinergia con el calentamiento fue evaluado en el rompimiento de las emulsiones W/O tratadas con las diferentes formulaciones con TOFA y sus sales de Na^[38]. Los resultados son mostrados en la tabla 21 y se puede observar un efecto notablemente favorable de la salmuera ya que el porcentaje de deshidratación aumento gradualmente hasta llegar a 94,89%, cuando se utiliza 4000 ppm de TOFA. Por encima de este valor de concentración de TOFA el efecto se desfavorece ya que disminuye el valor del porcentaje de deshidratación^[40].

El efecto de la salmuera sobre el rompimiento de la emulsión W/O puede ser explicado de la siguiente manera: El tratamiento de la emulsión con la formulación de la mezcla TOFA y sus sales de Na producen la coalescencia de las gotas de agua pero estas quedan atrapadas en el interior del crudo extrapesado y por la poca diferencia de densidad entre el crudo y el agua, las gotas de agua no pueden sedimentar y separarse del crudo^[38].

Cuando se agrega la salmuera a la emulsión tratada con la formulación con TOFA la densidad del agua atrapada incrementa en comparación a la del crudo y se facilita la separación del agua. Lo cual es mayor cuando se incrementa la concentración de salmuera, tal cual como se observa en la Tabla 21^[38].

Por otra parte, una alta concentración de la sal cloruro de sodio puede afectar negativamente la absorción de la sal de TOFA en la interfase crudo agua de la emulsión W/O, ya que esta sal puede formar una sal insoluble de Na que precipita de la interfase. Si esto está ocurriendo la película interfacial conformada por la mezcla TOFA y sus sales de Na que rodea a las gotas de agua se debilita con la concentración de salmuera y el fenómeno de coalescencia puede ocurrir con facilidad^[38].

5.4 Inversión de la emulsión w/o a o/w mediante soluciones básicas o sales de ácidos grasos.

Tabla 22. Diámetro de gota de las emulsiones inversas O/W formadas a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA/NaCl.

Mezcla TOFA/MEA [TOFA] (ppm)	Mezcla TOFA/MEA [NaCl] (ppm)	Observaciones	Diámetro de gota.
1000	2000	No se formó la emulsión múltiple	
2000	2000	No se formó la emulsión múltiple	
3000	2000	No se formó la emulsión múltiple	
4000	2000	No se formó la emulsión múltiple	
5000	2000	Se formó	22,3

Tabla 23. Diámetro de gota de las emulsiones inversas O/W formadas a partir de soluciones acuosas de NaOH/NaCl.

[NaOH] (ppm)	[NaCl] (ppm)	Diámetro de gota.
1000	1500	6,3
1000	2000	5,9
1000	2500	5,3
2000	2000	6,3

Las emulsiones W/O con RCA 90/10 fueron invertidas con facilidad a una emulsión O/W cuando fueron tratadas con soluciones acuosas de NaOH, etilamina y la mezcla TOFA y sus sales de MEA, en presencia de diferentes concentraciones de NaCl. La RCA resultante en la emulsión O/W era de 50/50 y cuando se observó al microscopio se evidenció que esta era una emulsión múltiple W/O/W, es decir la emulsión original W/O parecía que aun permanecía formada. No obstante, las propiedades de viscosidad de esta emulsión múltiple eran muy parecidas a la del agua, lo cual es indicativo de la facilidad para su manejo y transporte^[36,37,39].

Estas emulsiones múltiples fueron tratadas para su desestabilización y rompimiento con salmuera y calentamiento y los resultados son mostrados en las Tablas 24 y 25.

Tabla 24. Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y CH₃CH₂NH₂ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de salmuera.

[Surfactante] (ppm)	% de deshidratación vs del % de Salmuera.			
	0,5	1,0	1,5	2,0
5000 TOFA/MEA	19,6	38,5	90,6	55,6
2000 NaOH	5,9	19,2	18,9	27,8
1500 CH ₃ CH ₂ NH ₂	88,0	66,0	58,0	50,0

En la tabla 24 se muestran los resultados obtenidos en la deshidratación de las emulsiones O/W formadas con tres de las formulaciones de mezcla TOFA/MEA, NaOH y Etilamina en presencia de 2000 ppm de NaCl. Los mas altos valores de porcentaje de deshidratación se obtienen con la formulación que contienen la mezcla TOFA/MEA y los mas bajos se obtienen con la formulación que contiene la etilamina^[36,41].

Los resultados con la mezcla TOFA/MEA pudieran estar asociados con el diámetro promedio de gota de la emulsión O/W, ya que esta emulsión es la que produce el diámetro promedio de gota mas alto, y por lo general a mayor diámetro de gota la película interfacial puede ser mas débil y mas fácil de romper con perturbaciones externas.

La emulsión tratada con TOFA/MEA rompió un 90,6% separando toda el agua de la emulsión externa O/W, es decir, esta emulsión rompió completamente, y la emulsión interna W/O rompió parcialmente. Sin embargo, la emulsión

formulada con etilamina tiene un diámetro de gota mayor que la emulsión formulada con NaOH y su porcentaje de deshidratación es menor o igual en algunos casos.

En la tabla 25 se muestran los resultados cuando se utiliza la formulación con 1000 ppm de NaOH y diferentes concentraciones de NaCl. Estas emulsiones múltiples presentaron un diámetro promedio de gota muy bajo, entre 5 y 6 micras, lo cual es un indicativo de que las emulsiones están muy bien formadas y pudieran ser muy estables.

Tabla 25. Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función del porcentaje de salmuera.

[NaCl] (ppm)	% de deshidratación en función del % de NaCl.			
	0,5	1,0	1,5	2,0
1500	7,8	15,4	18,9	46,3
2000	5,9	19,2	15,1	7,4
2500	19,6	48,1	47,2	92,6

En la tabla 25 se puede observar que los valores mas altos de deshidratación se obtienen con la formulación que contiene la concentración más alta de NaCl, la cual es 2500 ppm. El hecho de que la emulsión que contiene la mayor concentración de NaCl en su formulación se rompa y deshidrate en mayor proporción, puede ser atribuido al mismo efecto ya explicado para la formulación

con TOFA y sus sales de Na, ya que el NaOH activa los Surfactantes Naturales presentes en el crudo extrapesado, formando las sales de carboxilato de Na^[42].

Estas sales son las que se adsorben mayoritariamente en la interfase crudo agua para estabilizar a la emulsión O/W y protegerla del fenómeno de coalescencia^[43]. Pero cuando hay una alta concentración de NaCl en la formulación se pueden formar sales insolubles de carboxilato de sodio que precipitan de la interfase, debilitándose de esta manera la película interfacial que rodea a las gotas de crudo. Además, la salmuera añadida posteriormente para romper la emulsión también contribuye a favorecer el fenómeno de coalescencia. Por otra parte, la emulsión que rompió 92,6% separó toda el agua de la emulsión externa O/W, es decir, esta emulsión rompió completamente, y la emulsión interna W/O rompió parcialmente^[44].

Comparando los resultados de deshidratación de las emulsiones múltiples W/O/W formadas con la formulación con NaOH y TOFA/MEA, tablas 24 y 25, se puede decir que la mejor formulación en cuanto a la facilidad para su rompimiento es la que contiene 1000 ppm de NaOH y 2500 ppm de NaCl. La formulación con la mezcla TOFA/MEA también se puede considerar entre las mejores ya que da el mismo porcentaje de deshidratación que la emulsión formulada con 1000 ppm NaOH/2500 ppm NaCl (92,6%).

5.5 Evaluación del uso alquil poliglucosido (APG) en la desestabilización de las emulsiones o/w y como agente deshidratante.

Las diferentes emulsiones W/O/W fueron tratadas para su rompimiento con diferentes concentraciones del compuesto APG en sustitución de la salmuera NaCl y los resultados son mostrados en la Tabla 26 para la formulación de

TOFA/MEA, NaOH y CH₃CH₂NH₂ con 2000 ppm de NaCl y en la tabla 27, para la formulación con 1000 ppm de NaOH y diferentes concentraciones de NaCl.

Tabla 26. Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y CH₃CH₂NH₂ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de alquil-poliglucósido.

[Surfactante] (ppm)	% de deshidratación vs del % de Salmuera.			
	1,0	2,0	3,0	4,0
5000 TOFA/MEA	23,5	76,9	81,1	85,2
2000 NaOH	29,4	34,6	94,3	83,3
1500 CH ₃ CH ₂ NH ₂	25,5	86,5	88,2	74,1

Tabla 27. Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función de alquil-poliglucósido.

[NaCl] (ppm)	% de deshidratación en función del % de NaCl.			
	0,5	1,0	1,5	2,0
1500	15,7	48,1	75,5	77,8
2000	21,6	38,5	84,9	74,1
2500	13,7	28,8	98,1	96,3

Los resultados muestran que cuando el APG es utilizado para el tratamiento de las emulsiones múltiples W/O/W con las formulaciones de la mezcla TOFA y sus sales de MEA y etilamina/NaCl, así como concentraciones mas altas de

NaOH/NaCl. El porcentaje de deshidratación desmejora cuando se comparan con los resultados de la tabla 27 y grafico 4. Evidentemente el efecto favorable del APG depende de la formulación para producir la emulsión múltiple W/O/W.

Los resultados muestran que se obtiene el mayor porcentaje de deshidratación cuando se activan los SN con 1000 ppm NaOH 2500 ppm NaCl en la formulación y se rompe y deshidrata con 3% APG, ya que se obtiene 98% y son mejores a los resultados obtenidos con salmuera, Tablas 27.

Estos resultados pueden explicarse con base a que el APG esta compuesto por moléculas voluminosas y de gran afinidad por la interfase crudo agua por sus partes lipofílicas e hidrofílicas, es decir tiene partes afines al crudo y al agua. Con esta estructura pueden desplazar de la interfase a los SN en la emulsión externa O/W y penetrar al crudo y adsorberse en la interfase crudo agua de la emulsión interna W/O, para de esta manera, desplazar a los asfáltenos de la interfase y producir una película interfacial mas débil que pueda romperse con métodos de calentamiento.

CAP. VI CONCLUSIONES.

Cuando se aplica energía térmica y mecánica al sistema crudo extrapesado Carabobo/agua es posible producir una emulsión estable de agua en crudo (emulsión W/O), con propiedades de viscosidad más altas que la del crudo original. Mientras más alto es el porcentaje de agua a emulsionar más alta es la viscosidad de la emulsión W/O formada. Estas emulsiones presentan las siguientes propiedades:

- Los métodos convencionales de rompimiento y deshidratación usados para las emulsiones W/O, como el calentamiento, dilución y centrifugación no son efectivos para romper estas emulsiones de crudo extrapesado en agua.
- Tratamientos con formulaciones acuosas de la mezcla TOFA y sus sales de Na o MEA en sinergia con el calentamiento permiten una desestabilización poco efectiva de las emulsiones W/O y deshidratación del crudo extrapesado Carabobo. El porcentaje de deshidratación mejora con el incremento de la concentración de TOFA y RCA.
- Tratamientos con formulaciones acuosas de la mezcla TOFA y sus sales de Na o MEA en sinergia con el calentamiento y salmuera permiten una efectiva desestabilización de las emulsiones W/O y deshidratación del crudo extrapesado Carabobo. El porcentaje de deshidratación mejora con el incremento de la concentración de salmuera y concentración de TOFA.
- Estas emulsiones W/O pueden ser invertidas a emulsiones O/W y a su vez emulsiones múltiples W/O/W cuando son mezcladas con formulaciones preparadas con la mezcla TOFA/NaOH, TOFA/MEA, NaOH y etilamina,

todas en presencia de concentraciones diferentes de NaCl. Estas emulsiones presentan propiedades de viscosidad similares a las del agua que mejoran el desplazamiento del crudo extrapesado Carabobo.

- Las emulsiones múltiples son desestabilizadas cuando son tratadas con calentamiento y salmuera. El mayor porcentaje de deshidratación se obtiene en las emulsiones formuladas con la menor concentración de NaOH y mayor concentración de NaCl, y la formulación que contiene la mezcla TOFA y sus sales de MEA. Asimismo el mayor porcentaje de deshidratación se obtiene cuando se incrementa la concentración de salmuera.
- El tratamiento con el aditivo APG es más efectivo para deshidratar las emulsiones múltiples que el tratamiento con salmuera, en las emulsiones formadas con NaOH/NaCl.

CAP. VII ANEXOS

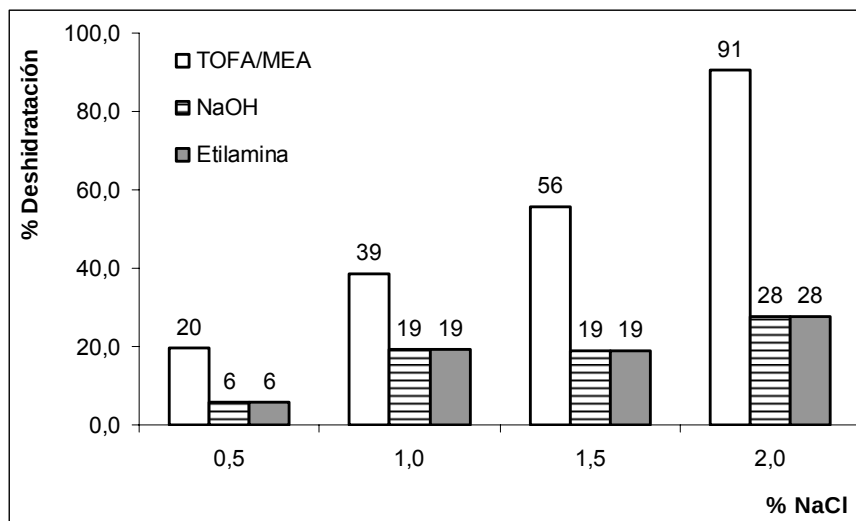


Gráfico. 2 Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de salmuera.

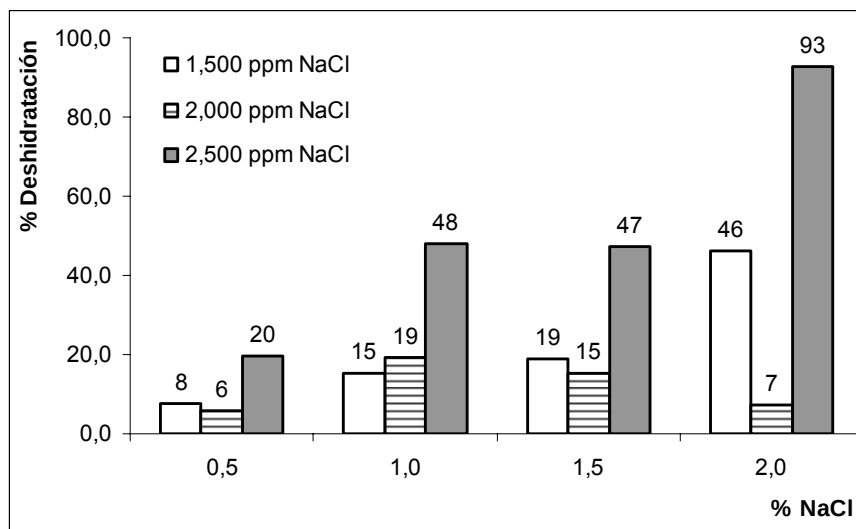


Gráfico. 3 Deshidratación en combinación con salmuera y calentamiento, de emulsiones múltiples 50/50 formadas a partir de emulsiones w/o con RCA 90/10, mediante la activación de los surfactantes naturales con soluciones de NaOH/NaCl.

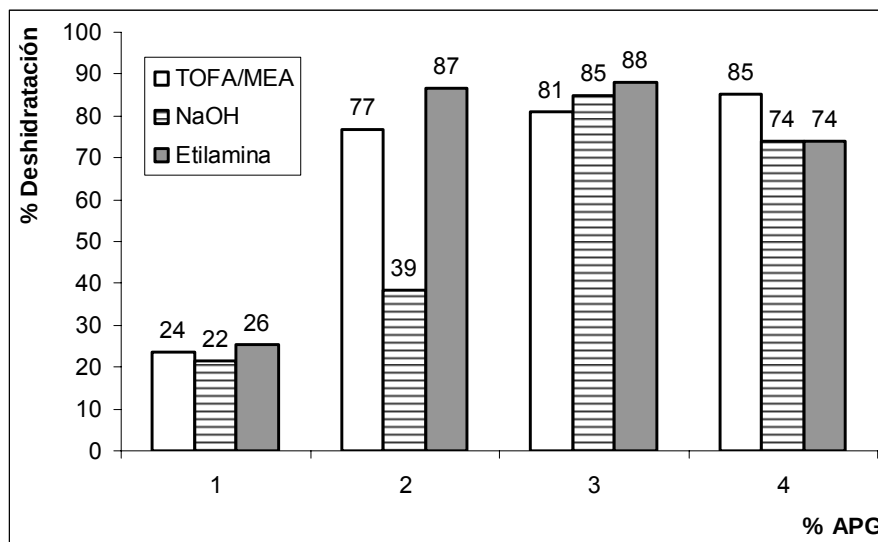


Gráfico. 4 Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de TOFA/MEA, NaOH y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ y 2000 ppm de NaCl en función del porcentaje de alquil-poliglucósido.

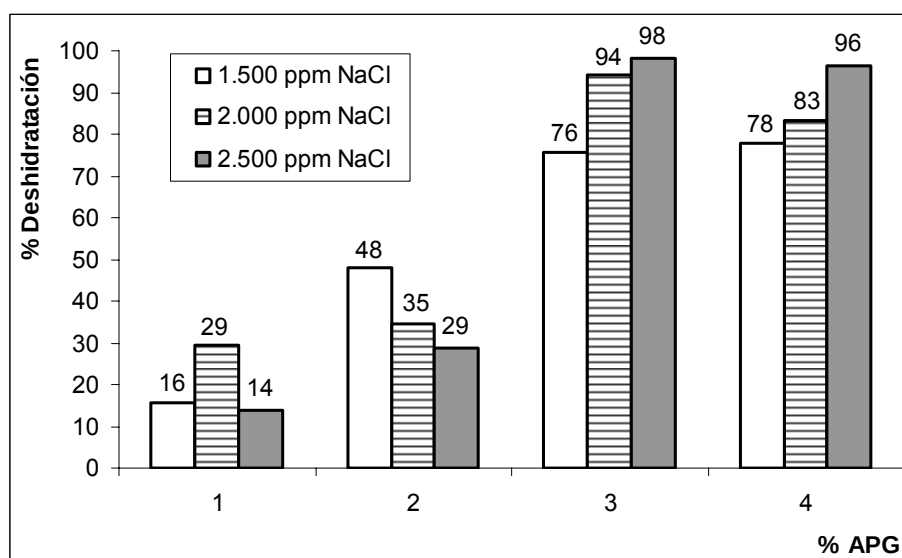


Gráfico. 5 Porcentaje de deshidratación para las emulsión inversa O/W formada a partir de partir de soluciones acuosas de 1000ppm NaOH y concentración variable de NaCl en función de alquil-poliglucósido.

CAP. VIII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] [http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Reservas de Crudo y Gas de Venezuela](http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Reservas_de_Crudo_y_Gas_de_Venezuela) Nov 2008
- [2] [http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Planes Estrat%C3%A9gicos Exploraci%C3%B3n y Producci%C3%B3n](http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Planes_Estrat%C3%A9gicos_Exploraci%C3%B3n_y_Producci%C3%B3n) Nov 2008
- [3] [http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Retos de la Nueva PDVSA](http://petropedia.pdvsa.com/index.php/Retos_de_la_Nueva_PDVSA) Nov 2008
- [4] Barberii, Efraín E. “*El Pozo Ilustrado.*” Cuarta Edición Ediciones Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo FONCIED. PDVSA. Caracas 2.001.
- [5] M. Al-Otaibi; A. Elkamel “*Experimental Investigation of Crude Oil Desalting and Dehydration.*” Taylor & Francis Group May 2.001 Chem. Eng. Comm. 190, 65-82, 2.003.
- [6] Kenneth J. Lissant “*Emulsions and Emulsion Technology*”. Vol 6. New York 1.976.
- [7] Rosen, M. “*Surfactant and Interfacial Phenomena*”. Second Edition. USA 1989.
- [8] Becher, P. “*Encyclopedia of Emulsion Technology*”. Vol 1. New York 1973.
- [9] Sjoblom, J. “*Emulsions a Fundamental and Practical Approach*”. NATO ASI Series. 1992
- [10] Lissant, L. “*Emulsion and Emulsion Technology*”. Vol 2. New York 1974.
- [11] R. D. Swisher. “*Surfactant Biodegradation*”. Cap 2. New York, 1970.
- [12] J. L. Salager, A. Fernandez. “*Cuaderno FIRP S301-PP Surfactantes I. Generalidades II. Materias primas*”. FIRP, Merida, Venezuela, 2.004.
- [13] <http://es.wikipedia.org/wiki/Tensoactivo> Nov 2008.
- [14] J. L. Salager, “*Cuaderno FIRP S300-A Surfactantes Tipos y Usos*”. FIRP, Mérida, Venezuela, 2.002.

- [15] J. L. Salager, R. Antón “*Cuaderno FIRP S311-A El Mundo de los Surfactantes*”. FIRP, Mérida, Venezuela, 1.992.
- [16] <http://es.wikipedia.org/wiki/Micelas> Nov 2008.
- [17] S. Marfisi J. L. Salager, A. Fernández “*Cuaderno FIRP S853-PP Deshidratación de Crudo- Principios y Tecnología.*” FIRP, Mérida, Venezuela, 2.004.
- [18] Sunil Kokal. “*Crude-Oil Emulsions, A State of the art review*”. SPE production & Facilities, 2005.
- [19] Salager J.L. Morgan J. Schechter R. S. Wade W. H. Vasquez E. “*Optimum formulation of surfactant-oil-water systems for minimum tension and phase behaviour*”. Journal Society Petroleum Engineers. 1979.
- [20] J. L. Salager “*Cuaderno FIRP S747-A Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades. Estado del Arte Parte A.*” FIRP, Mérida, Venezuela, 1.999
- [21] Cratin P. D. “*Chemistry and Physics at Interfaces – II*”. Journal of American Chemical Society. 1971.
- [22] J. L. Salager, M. Miñana-Perez, M. Pérez-Sánchez, M. Ramirez-Gouveia, and C. I. Rojas “*Surtactant-oil-water systems near the affinity inversion part iii: the two kinds of emulsion inversion*” J. Dispersion Science And Technology. 4 (3), 313-329 (1983)
- [22] J. G. Delgado “*Cuaderno FIRP S369-A Asfaltenos, composición, agregación, precipitación.*” FIRP, Merida, Venezuela, 2.006.
- [23] Henning Groenzin, Oliver C. Mullins. “*Asphaltene Molecular Size and Structure*”. The Journal of Physical Chemistry A. 103, 50 (1999)
- [24] Heinemann J., “*Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*”. pp. 22-39 Marcel Dekker INC, New York, 1994
- [25] Harvey W. Yarranton, Hussein Alboudwarej, Rajesh Jakher, “*Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial*

- Tension Measurements*". Industrial & Engineering Chemistry Research 39, 2000.
- [26] Dávila A., "*Floculación de Asfaltenos Parte III*". Tesis de Pregrado, Universidad de los Andes, 1997.
 - [27] K. L. Gawrys, P. M. Spiecker, and P. K. Kilpatrick, "*The Role of Asphaltene Solubility and Chemistry on Asphaltene Aggregation*". Petroleum Science and Technology. 21. 2003.
 - [28] Aske N., "*Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*". Tesis de Doctorado, Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology, pp 3 – 4, Trondheim, 2002
 - [29] Spicker P. M. "*The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation*". Department of Chemical Engineering. North Carolina State University. 2001
 - [30] Helí Montiel "*Tratamiento de Crudos*". LUZ (2.004)
 - [31] S. Marfisi J. L. Salager, A. Fernández "*Cuaderno FIRP S853-PP Deshidratación de Crudo- Principios y Tecnología*" FIRP, Mérida, Venezuela, 2.004.
 - [32] Schramm, G. "*A Practical Approach To Rheology And Rheometry*". Haake. Federal Republic Of Germany, 1.994.
 - [33] Notta, H. (2001). Introducción a la Reología. [HTTP://WWW.SATER.ORG.AR/ART.%20DE%20DE%20NOTTA.HTM](http://www.sater.org.ar/art.%20de%20de%20notta.htm)
 - [34] Salager, J. "*Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte B, Propiedades de las Emulsiones y su Medición*". Cuaderno FIRP S747-B. Mérida, Venezuela. 1.999.
 - [35] SWEENEY E.E, H. G. ARLT, and J. RUSSEL. (1987). Tall Oil and Its Uses- II, Pulp Chem. Assoc., New York

- [36] Gutiérrez, X; Pazos, D; Morles, A and Rivas, H. *"The use of amines in the stabilization of acidic hydrocarbons in water emulsions"*. Petroleum Science and Technology V 21, N° 7-8, 2003.
- [37] Layrisse, I., Rivas, H., Quintero, L., Rivero, M., and Martinez, A., *"Imulsion Technology, the Answer for the Production, Handling and Transportation of Extra-Heavy Crude Oils and Bitumen."* Proc. Fourth UNITAR/UNDP Int. Conference on Heavy Crude and Tar Sands. Paper N 179. Edmonton. Canada (1978).
- [38] Gutiérrez, X; Brito, L; Morles, A; Cardenas, A y Hercilio Rivas. Estabilidad de emulsiones de Bitumen en agua. Parte I. Floculación de emulsiones estabilizadas con Surfactantes Iónicos. Visión Tecnológica/Vol. 3 N° 25, 1995.
- [39] Gutiérrez, X; Pazos, D; Morles, A y Rivas, H. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento N 1, 54-65 1999.
- [40] Arellano; J. Formulación de un Fluido de completación de Pozos Utilizando como Aditivo Surfactante una mezcla de Acidos Grasos y su Sal. Trabajo especial de grado. Universidad Simon Bolivar (USB), Caracas, Venezuela, 2007.
- [41] Gutiérrez, X and Rivas, H. Bitumen in water emulsions stabilized with natural surfactants. Journal of colloid and interfase science, 242, 230-238 (2001).
- [42] Aponte; R. Evaluación de Emulsificantes Naturales para La Industria Petrolera. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas, Venezuela, 2005.
- [43] Rivas, H; Gutierrez, X; Ziritt, J.L; Anton, R and Salager, J.L. Microemulsion and optimun formulation occurrence in pH dependent systems as found in

alkaline enhanced oil recovery. Surfactant science series. Industrial Applications of Microemulsions. Marcel Dekker, Inc. (66), 305-329. 1997.

- [44] Gutiérrez, X.; Carrasquero, M.; Marcano, L.; Rivas, H.: "Formulación de Microemulsiones de Agua en Combustible Diesel". Revista de la Sociedad Venezolana de Química, 2003, Volumen 26.