



Universidad de Los Andes
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

Fenomenología de la ruptura de emulsiones W/O de Crudos Venezolanos

Proyecto de grado presentado ante la ilustre

Universidad de los Andes

como requisito para optar al título de

Ingeniero Químico

Presentado por:

Br: Jesús Eduardo Cañizalez Ayala.

Co-Tutores:

MSc. José Gregorio Alvarado.

Dr. José Gregorio Delgado.

Noviembre, 2017.

Resumen

En la industria petrolera uno de los problemas que se presenta en campo es la formación de emulsiones W/O, que ocasionan inconvenientes en el pozo, tuberías y proceso de refinación. Las emulsiones son estabilizadas por moléculas contenidas en el crudo denominadas asfaltenos, que constituyen los surfactantes naturales del petróleo. Por esta razón, la investigación realizada estuvo enfocada en los asfaltenos y maltenos de los crudos “A” y “B”, diluidos en ciclohexano, xileno y un solvente nafténico con la finalidad de estudiar el comportamiento de las emulsiones W/O formadas y, así, determinar el medio fisicoquímico en el que el agente deshidratante empleado (nonilfenol etoxilado de 8 óxidos de etileno) presenta un mejor desempeño. Para los sistemas estudiados se aplicó la prueba de la botella y se emplearon concentraciones de asfaltenos que van desde 10 ppm hasta la concentración original del crudo, y se varió la dosificación de desmulsificante para alcanzar la concentración óptima. El solvente nafténico y el xileno mejoró el desempeño del deshidratante, ya que se requieren concentraciones más bajas respecto a la requerida en con el ciclohexano para lograr alcanzar la formulación óptima (HLD=0). Por otra parte, se separaron los asfaltenos y maltenos de los crudos “B” y “A” para formular crudos sintéticos y así, a partir de ellos, estudiar las emulsiones formadas y determinar el efecto que se genera al variar la matriz oleosa. Además se demostró que mientras más parafínica es la matriz oleosa del crudo, los asfaltenos son más inestables y por lo tanto flocculan más rápido en presencia de heptano, y, para los casos estudiados, se generan emulsiones de menor persistencia tal como ocurre con los crudos de elevada aromaticidad.

Dedicatoria

A Dios y a la Virgen, por bendecir mis pasos y guiarme por el camino del bien, por protegerme día a día y mantener la fe para seguir adelante a pesar de las dificultades que puedan presentarse.

A mi Madre Alba, gracias por darme la vida, por tu apoyo incondicional, cariño, valores y fortaleza que me guían siempre por el camino de la perseverancia hasta alcanzar las metas que me propongo, gracias por tu confianza, tu esfuerzo y sacrificio que me brindaste en todo este trayecto. Te amo Madre.

A mi Padre José, por los ejemplos de constancia y perseverancia que te caracterizaba, gracias por inculcarme los valores que me hacen ser una persona de bien, por enseñarme a luchar por lo que quiero alcanzar, desde el cielo me guías y me cuidas, gracias por ser un excelente padre. ¡Te extraño!

A mi hija Stefanía Victoria, eres lo mejor que le ha pasado a mi vida, le doy gracias a Dios por tenerte junto a mí, este logro es por ti, para que te sirva de ejemplo y seas una gran mujer. Te amo hija hermosa

A mi esposa Johanna, gracias por tu paciencia, comprensión, amor y cariño, por estar a mi lado todo este tiempo y compartir todas estas experiencias. Te amo

A mis hermanos José J, Eduardo L y José R, por su apoyo incondicional y por enseñarme que siempre se debe luchar por las metas que se quieren alcanzar por más de las dificultades.

Agradecimientos

A la Ilustre Universidad de Los Andes, por ser mi casa de estudio donde tuve la oportunidad de formarme como profesional y crecer como persona.

Al laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP) por su gran ayuda prestada en la realización de este estudio.

A mis tutores el **MSc.** José Gregorio Alvarado y el **Dr.** José Gregorio Delgado por su valiosa colaboración y enseñanza brindada durante la realización de este estudio.

A la Sra. Francia Vejar y a los Sres. Nilo Morillo y Venturino Miranda por su amistad y apoyo incondicional durante la realización de este trabajo.

A mis Amigos Gianpaolo, Miguel, Ramón, Mychelth, Andrea y Mervin por su apoyo y amistad brindada dentro y fuera del aula de clase

A todas aquellas personas que de una u otra manera hicieron posible mi crecimiento y así formarme como profesional muchas gracias.

Índice

Resumen	2
Dedicatoria.....	3
Agradecimientos	4
Índice de Figuras.....	8
Índice de Tablas	13
Introducción	14
Capítulo 1.....	16
1. Marco Teórico	16
1.1. Los Surfactantes. Estructura y clasificación	16
1.1.1. Clasificación de los Surfactantes	16
1.2. Formulación de Sistemas Surfactante, Aceite y Agua (SOW)	18
1.2.1. Conceptos de Formulación de Sistemas Surfactante, Agua y Aceite (SOW)	19
1.2.1.1. El Balance Hidrofílico-Lipofílico de Griffin (HLB, siglas en ingles de Hydrophilic-Lipophilic-Balance)	19
1.2.1.2. La relación R de Winsor	20
1.2.1.3. Temperatura de inversión de fase (PIT).....	23
1.2.1.4. Correlaciones empíricas para la formulación óptima	24
1.2.1.5. Formulación generalizada SAD	24
1.3. Barridos de formulación	26
1.4. Emulsiones.....	28
1.4.1. Tipo de Emulsiones	29
1.4.2. Propiedad de las Emulsiones	29
1.5. Medición de estabilidad de las emulsiones.....	31

1.6. El petróleo	32
1.6.1. Composición	32
1.6.2. Clasificación	35
1.7. Asfaltenos	37
1.7.1. Composición de los asfaltenos.....	38
1.7.2. Estructuras de los asfaltenos.....	39
1.7.3. Peso molecular de los asfaltenos	40
1.7.4. Separación de los asfaltenos	41
1.8. Problemas ocasionados por la presencia de los asfaltenos en el crudo.....	42
1.9. Estabilidad de las emulsiones de agua en crudo	43
1.10. Deshidratación del crudo.....	45
1.10.1. Formulación físico-química y química deshidratante.....	45
1.10.2. Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión.....	47
Capítulo 2.....	51
2. Problema de la Investigación.....	51
2.1. Planteamiento del Problema.	51
2.2. Objetivos	53
2.2.1. Objetivo General.....	53
2.2.2. Objetivos Específicos	53
2.3. Justificación de la Investigación.	54
Capítulo 3.....	55
3. Antecedentes.....	55
Capítulo 4.....	59
4. Marco Metodológico	60
4.1. Reactivos, Materiales y Equipos.....	60

4.2. Procedimiento Experimental.....	63
4.2.1. Caracterización del corte del crudo (proporcionado por la Empresa Rosneft) a emplear como solvente.....	63
4.2.2. Preparación de Emulsiones.....	64
4.3. Extracción de asfaltenos.....	66
4.4. Preparación de los crudos sintéticos	68
4.5. Prueba de la mancha.....	69
4.6. Determinación del grado de dispersión de los asfaltenos en los crudos sintéticos. 69	
Capítulo 5.....	70
5. Resultados y Discusión.....	70
5.1. Caracterización del solvente nafténico	70
5.2. Influencia de la naturaleza de la fase oleosa en la ruptura de emulsiones W/O estabilizada por asfaltenos	71
5.3. Comportamiento de la ruptura de las emulsiones W/O. Preparadas a partir de crudos sintéticos.....	85
Conclusiones.....	102
Recomendaciones	103
Bibliografía	104
Anexos	108
Anexo 1. Muestra de cálculo.....	109
1.1. Preparación de viales.....	110
Anexo 2. Prueba de la botella.	113

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura molecular de algunos surfactantes corrientes.	17
Figura 2. Interacciones del surfactante adsorbido a las moléculas en la interfase del agua y del aceite (Salager, 1988).	21
Figura 3. Comportamiento de las fases del sistema agua-aceite-surfactante relacionados con el valor de la relación de Winsor (Bourrel & Schechter, 1988).	22
Figura 4. Parámetros de solubilidad, tensión interfacial y comportamiento de fase durante un barrido la formulación. Sistema: TRS 10-80, 3% sec-butanol, 2% ter-pentanol, 1,0% en peso de NaCl, octanaje. Barrido de salinidad (Salager, 1990).	26
Figura 5. Influencia de la salinidad en diagramas de fases, la aparición de los tubos y la tensión interfacial O/S y W/S (Salager <i>et al</i> , 2001).	27
Figura 6. Variación de la conductividad en función de la fracción de agua (Becher, 1972).	30
Figura 7. Variación de la estabilidad de una emulsión según dos criterios comunes durante la formulación de las exploraciones. Sistema óptimo: 0,5% de dodecil sulfato de sodio 6% n-pentanol, 3,5% NaCl, keroseno, WOR=1. Barrido de salinidad (Salager, 1990).	31
Figura 8. Parafinas normales del petróleo (Barberii, 1998).	33
Figura 9. Isoparafinas en el petróleo (Barberii, 1998).	33
Figura 10. Olefinas en el petróleo (Barberii, 1998).	33
Figura 11. Naftenos en el petróleo (Barberii, 1998).	34
Figura 12. Aromáticos en el petróleo (Barberii, 1998).	34
Figura 13. Compuestos de azufre en el petróleo (Barberii, 1998).	34
Figura 14. Compuestos de nitrógeno en el petróleo (Barberii, 1998).	35
Figura 15. Compuestos de oxígeno en el petróleo (Barberii, 1998).	35
Figura 16. Fraccionamiento de los asfaltenos.	37
Figura 17. Estructuras de algunos asfaltenos.	40
Figura 18. Representación de los agregados asfaltenicos en la interfase aceite-agua (Kilpatrick y Spiecker, 2001).	44

Figura 19. Estabilidad de las emulsiones respecto a la formulación del sistema (SAD). Aplicación de la prueba de la botella para la determinación de la formulación óptima (SAD=0)	47
Figura 20. Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales.	49
Figura 21. Adsorción del surfactante deshidratante en la superficie libre de la película.	49
Figura 22. Esquema de los cuatro efectos que retardar el drenaje de la película resultante de la presencia de un surfactante adsorbido en la interfase. (1) Repulsión electrostática; (2) Repulsión estérica; (3) Efecto electroviscoso; (4) Aumento de la viscosidad interfacial (Salager, 1990).	50
Figura 23. A la izquierda la curva de estabilidad variando la concentración de deshidratante (EON=5,5) para una concentración específica de asfaltenos. A la derecha las concentraciones óptimas de deshidratante para cada concentración de asfaltenos. Ambas para el crudo Vic-Hilh diluidas en ciclohexano.	58
Figura 24. Lugar del mínimo de estabilidad, variando el grado de etoxilación en el deshidratante. Sistema: crudo Vil-Bilh diluido en ciclohexano.	58
Figura 25. T 10 Basic Ultra-Turrax.....	66
Figura 26. Agitador Caframo	67
Figura 27. Rotavapor R-200	67
Figura 28. Equipo SOXHLET para el lavado de los asfaltenos.	68
Figura 29. Microscopio Eclipse E600 con cámara digital NIKON DXM 1200.....	69
Figura 30. Curva de destilado del solvente Rosneft	70
Figura 31. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Desde 30 ppm de asfaltenos hasta 500 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.	72
Figura 32. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Desde 700 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.	72
Figura 33. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Desde 20000 ppm de asfaltenos hasta concentración original de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.....	73

Figura 34. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	74
Figura 35. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	75
Figura 36. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en xileno. Desde 50 ppm de asfaltenos hasta 700 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.....	76
Figura 37. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en xileno. Desde 1000 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.	77
Figura 38. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en xileno. Agente deshidratante: NF-EO8.	78
Figura 39. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en xileno. Agente deshidratante: NF-EO8.	79
Figura 40. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Desde 10 ppm de asfaltenos hasta 500 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.	80
Figura 41. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Desde 700 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.	80
Figura 42. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Agente deshidratante: NF-EO8.....	82
Figura 43. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en solvente nafténico. Agente deshidratante: NF-EO8.	83
Figura 44. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en diferentes solventes. Agente deshidratante: NF-EO8	84
Figura 45. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “C” a un día de agitación.	86

Figura 46. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “C” a cinco días de agitación.	86
Figura 47. Fotos a nivel microscópico del crudo “A”.	87
Figura 48. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “D” a un día de agitación.	87
Figura 49. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “D” a cinco días de agitación.	88
Figura 50. Fotos a nivel microscópico del crudo “B”.	88
Figura 51. Crudo “A”.	89
Figura 52. Crudo “B”.	89
Figura 53. Asfaltenos “B” y Maltenos “A”	90
Figura 54. Asfaltenos “A” y Maltenos “B”	90
Figura 55. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	91
Figura 56. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	92
Figura 57. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “B” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	93
Figura 58. Comparación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “B” y el crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	94
Figura 59. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	95
Figura 60. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “B” y el crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	96
Figura 61. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	97

Figura 62. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	98
Figura 63. Comparación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “B” y el crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	98
Figura 64. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	100
Figura 65. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” y el crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.	101
Figura 66. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para 5000 ppm de crudo “A” diluido en ciclohexano, WOR 1.	114
Figura 67. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para 20000 ppm de crudo “A” diluido en ciclohexano, WOR 1.	114
Figura 68. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para el crudo “A”, WOR 1.	115

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a la densidad y los °API.....	37
Tabla 2. Composición elemental de varios asfaltenos.....	39
Tabla 3. Crudo y reactivos empleados en la investigación.....	60
Tabla 4. Materiales y equipos empleados en la investigación.....	62
Tabla 5. Temperaturas de los destilados obtenidos para la norma ATM D-86.....	64
Tabla 6. Naturaleza química de los crudos y solventes orgánicos (Kuop) (Wauquier, 2004).....	64
Tabla 7. Volumen de n-heptano gastado para los crudos	89

www.bdigital.ula.ve

Introducción

Venezuela cuenta con las reservas petroleras más grandes del mundo y además los ingresos petroleros abarcan el 95% de los ingresos por exportación, y, entre el petróleo y el gas generan alrededor del 25% del producto interno bruto (OPEC, 2016), por tal motivo, las investigaciones acerca de la recuperación, procesamiento y refinación de los crudos se han expandido para incrementar el valor agregado de los hidrocarburos producidos.

En la industria petrolera, uno de los grandes problemas encontrados es la formación de emulsiones durante la producción de crudo, ya que la presencia de agua en el petróleo genera dificultades para su procesamiento, además del incremento de los costos de transporte, problemas por corrosión y demanda de calor, y, no se tiene una regla general que ayude a resolver estos problemas que son de gran complejidad a nivel industrial.

Las emulsiones formadas en la producción de crudo son del tipo agua en aceite (W/O), estas emulsiones tendrán particularidades propias, ya que dependen de los componentes internos del crudo, pues cada crudo posee características especiales, además, uno de los principales factores que contribuyen a la estabilidad de las emulsiones son los asfaltenos, pues poseen estructuras y composiciones elementales que varían con el crudo, y en consecuencia la estabilidad de las emulsiones también será un factor variable y dependiente de la naturaleza del crudo origen.

Los asfaltenos corresponden a la fracción del petróleo insoluble en hidrocarburos alifáticos como en el n-heptano y n-pentano, y son solubles en aromáticos con el tolueno y el benceno. Estas moléculas poseen un núcleo aromático policíclico, sustituidos con cadenas alquílicas, alifáticas y heteroátomos; tales características estructurales, los hacen los compuestos con mayor peso molecular y polaridad en el petróleo.

Las emulsiones son estabilizadas por estos surfactantes naturales son muy estables y difíciles de romper, ya que los asfaltenos por poseer una estructura polar migran a la interfase agua-crudo generando una película rígida, de la cual también forman partes otras sustancias

anfifílicas como las resinas, ácidos nafténicos e incluso, finas partículas sólidas derivadas del yacimiento.

En tal sentido, la presente investigación está orientada al estudio de los aspectos fisicoquímicos involucrados en la ruptura de emulsiones de agua en crudo a partir del colapso de la película interfacial constituida por anfífilos naturales, así como el efecto que pudiera tener la naturaleza química del crudo y la estructura molecular del agente deshidratante sobre el desempeño de la deshidratación. Tal desempeño es medido en función a la separación de la mayor cantidad de agua, en el menor tiempo posible y con la menor concentración de deshidratante requerida.

Dicho estudio fue llevado a cabo en el Laboratorio de Fenómenos, Interfases, Reología y Procesos, FIRP, empleando el crudo “A” y “B” diluidos con solventes para variar la composición de los asfaltenos, preparar emulsiones (W/O) y medir su estabilidad por el método de la botella y de esta forma encontrar la cantidad mínima de deshidratante que debe ser aplicada para desestabilizarlas.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 1

1. Marco Teórico

1.1. Los Surfactantes. Estructura y clasificación

Un agente tensioactivo o surfactante es una molécula cuya estructura presenta una parte polar (hidrofílica) con afinidad al agua y una parte no polar (lipofílica) con afinidad al aceite. La parte polar está constituida por grupos funcionales que incluyen heteroátomos como oxígeno, azufre, fósforo etc, mientras que la parte apolar consiste, por lo general, en una cadena de hidrocarburos. Estas sustancias no pueden satisfacer esta doble afinidad, excepto cuando se encuentran en el límite entre la fase acuosa y la fase oleosa, con la parte polar que se sumerge en agua y la no polar parte en aceite (Salager, 1990).

1.1.1. Clasificación de los Surfactantes

La manera más apropiada de clasificar los surfactante es de acuerdo a como se disocian en el agua, lo que se relaciona directamente a las estructuras de las moléculas. En la Figura 1, se muestran algunas estructuras de surfactantes comunes.

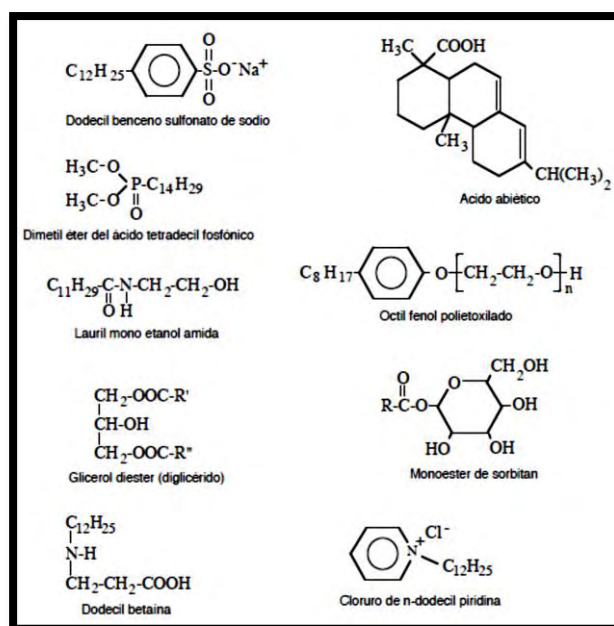


Figura 1. Estructura molecular de algunos surfactantes corrientes.

- **Surfactantes aniónicos:** Son aquellos que se disocian en solución acuosa en un anión anfífilo y un catión, que por lo general consisten en iones de metales alcalinos o amonio cuaternario. Estos representan los surfactantes de mayor producción a nivel mundial, alrededor del 60%. A este grupo pertenecen los detergentes sintéticos como los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), alquil bencenos sulfonatos, los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes tipo lignosulfonatos entre otros (Becher, 1972).
- **Surfactantes no iónicos:** Se encuentran en el segundo lugar en orden de importancia en el mercado, con un poco menos del 40% del total. Estos en solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos 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 poliéter del tipo polióxido 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 (Becher, 1972).

- **Surfactantes catiónicos:** Se disocian en solución acuosa en un catión anfífilo y un anión de 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 más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan en gran cantidad, salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y pueden ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico (Becher, 1972).

1.2. Formulación de Sistemas Surfactante, Aceite y Agua (SOW)

Con la formulación se puede manipular las condiciones de los sistemas SOW, que comprende dos tipos de variables. En primer lugar se tienen las variables de formulación, que corresponden a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los componentes y los efectos de las variables externas como la temperatura y presión. En segundo lugar están las variables de composición, que definen las fracciones o porcentajes (en masa, en moles y volumétricas) de cada uno de los componentes.

A lo largo de los años, se han realizado numerosos estudios para indagar más en el campo de la formulación de sistemas SOW, con la finalidad de modificar las propiedades deseadas en los sistemas estudiados, para ello se tienen las siguientes variables de formulación, cada uno de los cuales caracteriza a un componente o un efecto (Salager, 1990):

- Salinidad de la fase acuosa (S, en % de sal con respecto al agua). Con surfactantes aniónicos, el logaritmo natural de la salinidad ($\ln S$) se utiliza generalmente como la variable.
- ACN (número de carbonos alcano), o el número de átomos de carbono en una molécula de n-alcano. Si el aceite no es un n-alcano, entonces su EACN se define como el número de carbonos de una molécula de n-alcano equivalente, que tenga la misma afinidad por

el surfactante que el aceite. Para los aceites complejos, incluyendo crudos, se utiliza la regla de mezcla lineal basada en fracciones molares.

- Un parámetro característico del surfactante que da cuenta por las afinidades por el agua y el aceite. El HLB, el σ o el α dependiendo del modelo empleado para estudiar el sistema; En la actualidad, se utilizan parámetros más precisos como el EPACNUS.
- Una función que representa el efecto del alcohol y que depende del tipo de alcohol y su concentración. Ambos efectos son combinados en una sola función y así tratadas como un componente adicional o aditivo.
- La temperatura.

Cada una de estas variables de formulación contribuye al equilibrio de afinidad del surfactante por las fases acuosas y oleosas.

1.2.1. Conceptos de Formulación de Sistemas Surfactante, Agua y Aceite (SOW)

A continuación se presentan los diferentes modelos que describen la formulación fisicoquímica de sistemas Surfactante-Agua-Aceite; tales modelos, constituyen una mejora significativa en el campo de la formulación.

1.2.1.1. El Balance Hidrofílico-Lipofílico de Griffin (HLB, siglas en ingles de Hydrophilic-Lipophilic-Balance)

La primera expresión numérica del concepto de formulación de sistemas de agua-aceite-surfactante es el HLB, se propuso hace 60 años por Griffin para tener en cuenta el equilibrio entre las dos tendencias (hidrofílica y lipofílica) del surfactante. El método HLB también tiene en cuenta la naturaleza del aceite a través del concepto de "HLB requerido" que se corresponde con el HLB de la mezcla de surfactantes que conduce a la emulsión más estable con el aceite

tratado. Desde el momento en que este concepto se introdujo, el HLB ha facilitado en gran medida el trabajo de los formuladores que no tenían ninguna guía de formulación.

Debido a su extrema simplicidad, el HLB es aun ampliamente utilizado a pesar de su imprecisión, del orden de 2 unidades, y sus muchas limitaciones. De hecho, el HLB se corresponde esencialmente con una propiedad del agente tensioactivo, mientras que las propiedades del sistema agua-aceite-surfactante, al equilibrio o emulsión, también dependen otras variables tales como la naturaleza y la concentración de electrolitos, la presencia de alcoholes, la temperatura y el mismo sistema de composición. Finalmente, el HLB es todavía útil para comparar la hidrofiliicidad de los surfactantes no iónicos de una familia utilizada estrictamente bajo formulación idéntica (temperatura, naturaleza y proporción de constituyentes). En otros casos, es recomendable usarlo más como una guía cualitativa que cuantitativa (Salager *et al*, 2001).

1.2.1.2. La relación R de Winsor

En 1954, Winsor propuso un nuevo concepto: la relación R de las interacciones de las moléculas de surfactante localizada en la interfase con las moléculas vecinas aceite y agua, respectivamente (Salager *et al*, 2001).

En la ecuación 1 se presentan las interacciones moleculares por unidad de área interfacial, mientras que en la figura 2 se expresan gráficamente estas interacciones entre las moléculas (Salager, 1990).

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} = \frac{A_{LCO} - A_{OO} - A_H}{A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

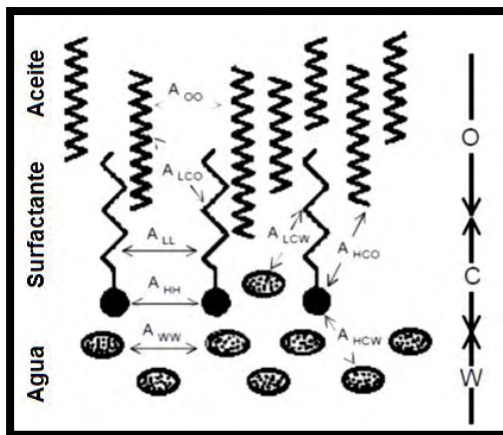


Figura 2. Interacciones del surfactante adsorbido a las moléculas en la interfase del agua y del aceite (Salager, 1988).

Cuando la relación R es mayor que, menor que o igual a la unidad, se obtienen los llamados diagramas de fase típicos Winsor I, II o III.

- **Diagramas de Winsor I ($R < 1$):** El diagrama contiene una zona difásica de tipo $\underline{2}$ (2 fases con el surfactante preferiblemente en la fase acuosa). Cualquier sistema cuya composición yace en la zona difásica 2, se descompone espontáneamente en dos fases, las cuales están representadas en los extremos de la línea de reparto (ver Figura 3). Una de estas fases es la fase acuosa, rica en surfactante, que se encuentra a la frontera de la zona sombreada (solución micelar tipo S1 o microemulsión base agua), mientras que la otra es esencialmente aceite puro, y se llama aceite en exceso porque es el aceite que no ha podido ser solubilizado por la microemulsión (Bourrel & Schechter, 1988).
- **Diagrama de Winsor II ($R > 1$):** En este diagrama el comportamiento es el inverso al observado en los sistemas Winsor I. Los sistemas cuya composición se encuentra en la zona difásica $\bar{2}$ (2 fases con el surfactante preferiblemente en la fase aceite), se descomponen espontáneamente en dos fases, una de las cuales es la fase aceite rica en surfactante y que está ubicada a la frontera de la zona de solución micelar de tipo S2 o microemulsión similar, y la fase exceso de agua. Tal como se muestra en la figura 3, la

pendiente de la línea de reparto esta opuesta a aquella del caso anterior (Bourrel & Schechter, 1988).

- **Diagrama de Winsor III ($R=1$):** Se podría esperar que la situación intermedia entre el Winsor I y II corresponda a un diagrama en el cual la zona difásica presente una línea de reparto horizontal (ver Figura 3). El diagrama posee una zona trifásica de forma triangular, cuyos vértices representan las composiciones de las fases en equilibrios, a saber una fase rica en surfactante que se encuentra cerca de la zona donde se producen microemulsiones bicontínuas que pueden considerarse como mezclas muy apretadas de micelas 1 y 2 bastante hinchadas, y dos fases exceso de agua y exceso de aceite que se ubican cerca de los vértices W y O (Bourrel & Schechter, 1988).

A continuación se muestran en la Figura 3 los diagramas de la relación de Winsor:

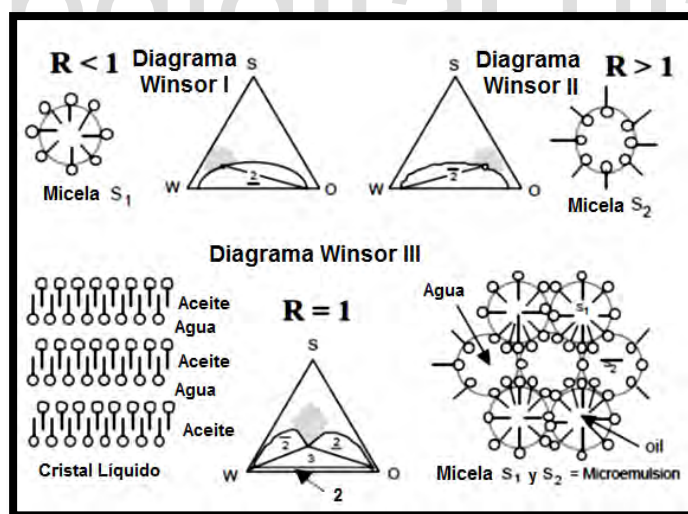


Figura 3. Comportamiento de las fases del sistema agua-aceite-surfactante relacionados con el valor de la relación de Winsor (Bourrel & Schechter, 1988).

El interés principal de la obra de Winsor era mostrar que introdujo una característica fundamental, a saber que el estado del sistema al equilibrio no dependía de una variable de

formulación en particular sino de una situación físico-química que podía definirse a partir de todas las variables de formulación, y por lo tanto, el valor particular de las diferentes interacciones A_{co} y A_{cw} , pero la relación R , es decir, es una revisión de las interacciones entre el surfactante en la interfase y su entorno físico-químico. Este resultado es muy importante y fundamental, desde el punto de vista práctico. Desafortunadamente, el valor de R no puede ser estimado por cálculo, ni determinado experimentalmente (Salager *et al*, 2001).

1.2.1.3. Temperatura de inversión de fase (PIT)

Las soluciones acuosas de surfactantes no iónicos son sensibles a la temperatura, ya que sus grupos hidrófilos polietoxilados rompen los puentes de hidrogeno con el agua cuando la temperatura aumenta y por eso se enturbia la solución, dado que la solubilidad del surfactante se reduce gradualmente durante el calentamiento. Por arriba de una cierta temperatura, llamado el punto de turbidez, el surfactante ya no es soluble en agua y se separa como una fase distinta. En presencia de una fase de aceite, los surfactantes desolvatados migran hacia esta fase. La temperatura a la que se produce este cambio de afinidad suele ser aquella en la que se invierte la emulsión, por lo que se llamó la temperatura de inversión de fase (en inglés, phase inversion temperature, PIT) en 1969 por Shinoda.

El punto de turbidez PIT es diferente del HLB, porque depende de la naturaleza de la fase oleosa. En comparación con el HLB que depende principal y únicamente del surfactante, el PIT tiene la ventaja de ser medible. El PIT puede ser considerada la primera medición experimental de un parámetro de formulación precisa que toma en cuenta tanto el surfactante, la fase acuosa y el aceite. Este método se limita sin embargo a los surfactantes no iónicos para los que la inversión de fase tiene lugar en la zona de temperatura donde el agua es líquida.

1.2.1.4. Correlaciones empíricas para la formulación óptima

En la década de 1970, se llevan a cabo muchos estudios sobre recuperación mejorada de petróleo utilizando tensioactivos. Un esfuerzo sin precedentes teórico y experimental se dedicó a la formulación de los sistemas surfactante-aceite-agua. Emergió el concepto de formulación óptima, en el cual la tensión interfacial entre el aceite y el agua se reduce a un valor tal que las fuerzas capilares atrapan el aceite en los poros del yacimiento se convierten en insignificantes. El término óptimo se empleó en este caso porque permite una máxima recuperación de petróleo. Posteriormente, el concepto de formulación óptima se ha mantenido porque corresponde a una formulación particular para el cual:

- La relación R de Winsor es igual a la unidad porque el surfactante tiene la misma afinidad para el agua y el aceite.
- La solubilización simultánea de agua y aceite es máxima para una determinada cantidad de surfactante.
- La tensión interfacial agua-aceite es ultrabaja.

Muchos experimentos fueron hechos para estudiar la influencia de variables de formulación sobre sistemas SOW. Al comparar sus respectivos efectos, ha sido posible establecer la equivalencia numérica entre estas variables para varios tipos de tensioactivos, aceites y fases acuosas (Salager *et al*, 2001).

1.2.1.5. Formulación generalizada SAD

A partir de un gran número de estudios, relacionados con las condiciones necesarias para obtener sistemas de tres fases, se obtiene una relación empírica que se basa en un modelo termodinámico que se desarrolla a partir de los potenciales químicos (Salager, 1990).

El termino SAD (Surfactant Affinity-Difference) corresponde a una desviación de la formulación respecto a la formulación óptima. Matemáticamente, la expresión del SAD se muestra en la ecuación 2 (Salager, 1988).

SAD = afinidad para aceite - afinidad por el agua

$$SAD = \mu_w^* - \mu_o^* = R * T * \ln\left(\frac{C_o}{C_w}\right) \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde μ^* expresa el potencial químico del surfactante, C la concentración del surfactante en el agua (W) y el aceite (O), T la temperatura del sistema y R la constante de los gases ideales.

Por los estudios realizados a lo largo de los años, fue propuesto un modelo que permite estudiar la influencia de las variables de formulación para lograr la formulación óptima, estos son:

Para surfactantes aniónicos (Salager, 1990).

$$\frac{SAD}{RT} = HLD = \ln S - kEACN - f(A) + \sigma - aT(T - 25) \quad \text{Ecuación (3)}$$

Para surfactantes no iónicos (alcoholes polietoxilados o fenoles) (Salager, 1990).

$$\frac{SAD}{RT} = HLD = \alpha - EON - kEACN - \Phi(A_1) + bS + cT(T - 28) \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde, σ es el parámetro característico para surfactantes aniónicos, mientras que α es el parámetro característico de la parte apolar del surfactante no iónico y EON es el numero promedio de óxido de etileno por molécula. Además $f(A)$ y $\Phi(A_1)$ toma en cuenta el efecto del alcohol, S es la salinidad de la fase acuosa, y K, k, T, c, T y b son coeficientes positivos en la ponderación relativa de los efectos de las diferentes variables.

Esta expresión combina los efectos de todas las variables de formulación en una sola y, por lo tanto, reduce considerablemente el problema de la formulación. Esta expresión también indica que un cambio en una variable puede ser compensado por un cambio en otro. Cuando el SAD varía de negativo a positivo como se aprecia en la Figura 4, que puede realizarse por

ejemplo mediante el aumento de la salinidad, el peso molecular de la parte apolar del surfactante (aumento de σ), o la temperatura (surfactantes no iónicos), o mediante la reducción de este último (surfactante aniónicos), se obtiene el barrido de formulación.

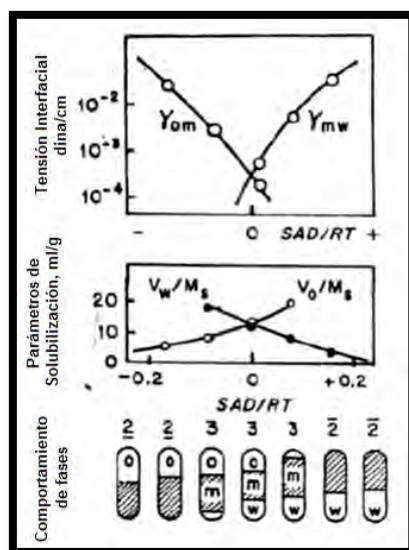


Figura 4. Parámetros de solubilidad, tensión interfacial y comportamiento de fase durante un barrido la formulación. Sistema: TRS 10-80, 3% sec-butanol, 2% ter-pentanol, 1,0% en peso de NaCl, octanaje. Barrido de salinidad (Salager, 1990).

1.3. Barridos de formulación

Para alterar de forma controlable la formulación de un sistema de agua-aceite-surfactante, se utiliza el método de exploración unidimensional. Esto implica la preparación de una serie de mezclas de agua-aceite-surfactante idénticos, a excepción de unas variables de formulación llamadas variables de barrido. Generalmente, se selecciona la composición de manera que el punto del sistema representativo se encuentra en la zona media del diagrama de Winsor, es decir, con un pequeño porcentaje de surfactante (de 0,5 a 5%) y volúmenes iguales de agua y aceite.

La variable de barrido puede ser cualquiera; por conveniencia, a menudo se prefiere jugar en las variables que hacen que los mayores cambios de HLD, a saber, la salinidad para surfactantes aniónicos y la media EON para los surfactantes no iónicos. Sin embargo otras variables de exploración pueden tener beneficios específicos; por ejemplo, la temperatura no requiere el suministro de un reactivo adicional y el cambio que induce es completamente reversible.

Después de la preparación de la serie de tubos correspondientes a un barrido de HLD, se permite equilibrar los sistemas de temperatura constante durante un día o dos, a veces más si el líquido es viscoso o si el tensioactivo tiene un peso molecular alto. El proceso de equilibrio se puede acelerar inclinando suavemente cada tubo una o dos veces, pero evitando cuidadosamente cualquier agitación susceptible de producir una emulsión.

En la Figura 5, se ilustra la apariencia de una serie de tubos de ensayo correspondientes a un barrido de la salinidad para un sistema que contiene la salmuera, un alcano, un surfactante aniónico y un poco de 2-butanol (3%). Todos los tubos contienen las mismas proporciones de los cuatro componentes.

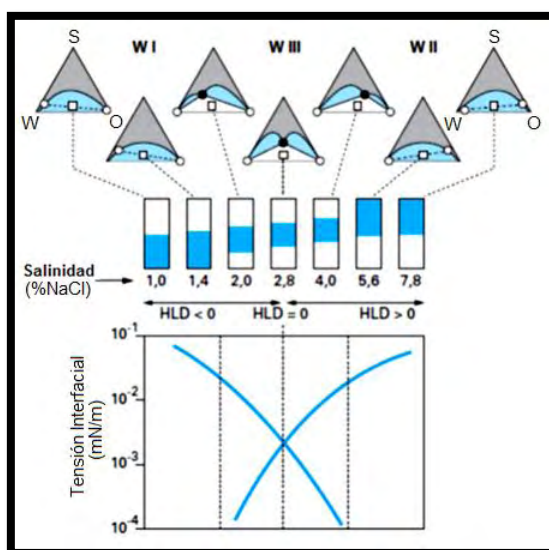


Figura 5. Influencia de la salinidad en diagramas de fases, la aparición de los tubos y la tensión interfacial O/S y W/S (Salager *et al*, 2001).

El punto de todo el sistema representativo está indicado por un cuadrado en los diagramas de fase; aquí corresponde a 4% de surfactante y las proporciones iguales de aceite y agua. Cuando la salinidad aumenta gradualmente, el aspecto de los tubos y los diagramas de fase cambian, como se muestra en la Figura 5. La fase sombreada contiene la mayor parte del surfactante. Se identifica fácilmente en la práctica, porque tiene, en las proximidades de la formulación óptima, algo de turbidez debido a la dispersión de la luz por las estructuras definidas por el tensioactivo (micelas hinchadas o microemulsión).

En el caso de que todas las fases sean perfectamente transparentes, se puede detectar la fase que contiene la solución micelar o la microemulsión usando un láser de mano cuyo haz se hace visible, el efecto Tyndall. Si varios tubos tienen tres fases, la salinidad óptima (aquí 2,8% de NaCl) se corresponde con el centro de la zona en la que los sistemas trifásicos obtuvo tal Winsor III. El tubo correspondiente a esta "formulación óptima" ($HLD = 0$) se pueden observar fácilmente cuando la relación volumétrica de las fases agua/aceite es igual a uno. Es el tubo por el cual la fase del medio (microemulsión) contiene cantidades iguales de agua y aceite solubilizadas (Salager *et al*, 2001).

1.4. Emulsiones

Las emulsiones se definen como sistemas coloidales en la que finas gotitas de un líquido están disperso en otro líquido, donde ambos líquidos son mutuamente inmiscibles (Abdel-Raouf, 2012). Las gotas dispersas pueden ser de todos los tamaños, desde muy grandes a muy pequeñas. Una emulsión termodinámicamente estable es una emulsión que no se separa sin alguna forma de tratamiento, caso contrario al ser termodinámicamente inestable en algún momento se separan, a menos que esa separación sea acelerada por algún tratamiento (Petroleum Extension Service, 1990).

Tres condiciones son necesarias para la formación de una emulsión estable:

- En una emulsión los líquidos deben ser inmiscibles.
- Suficiente agitación debe ocurrir para dispersar un líquido como gotitas en el otro.

- Un agente emulsionante debe estar presente (Petroleum Extension Service, 1990).

Las emulsiones pueden ser encontradas en diferentes procesos industriales importantes, como: en la fabricación de productos alimenticios, fabricación de cosméticos, en la industria farmacéutica y la industria agrícola, de forma deseable o indeseable. Las emulsiones en la industria petrolera pueden dar lugar a altos costos de bombeo, corrosiones de tuberías, entre otros. Además se encontraran en todas las etapas en la recuperación de petróleo y el procesamiento del crudo hasta la refinación (Abdel-Raouf, 2012).

1.4.1. Tipo de Emulsiones

El tipo de emulsión depende de la naturaleza de los líquidos que están presentes en ella, uno de los líquidos es una fase acuosa (W, agua) y el otro una fase orgánica (O, aceite), una de las fase estará dispersa en la otra que será continua.

Una emulsión que contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W) se le denomina emulsión O/W, es una emulsión normal para todas las industrias a excepción de la producción de petróleo que se le llama emulsión inversa. Si en la emulsión se encuentra dispersa el agua (W) en una fase continua de aceite (O) se llama a la emulsión W/O.

Además se pueden tener emulsiones más complejas si se tiene gotitas de aceite (O), dispersas en el agua de una emulsión W/O formando una emulsión múltiple O/W/O, de este mismo modo se puede tener gotitas dispersa de agua (W) en el aceite de una emulsión O/W y se forma una emulsión W/O/W.

1.4.2. Propiedad de las Emulsiones

- **Conductividad:** Se puede decir que la conductividad depende directamente de la naturaleza de las fases, continua y dispersa. Cuando se tiene una emulsión O/W se tiene alta conductividad, ya que pueden haber sales disueltas en la fase externa y esta se hace

grande, además la conductividad de la emulsión varía en función de la proporción de la fase externa. En una emulsión de tipo W/O la conductividad es esencialmente nula, debido a que la conductividad electrolítica típica de la fase aceite es de 100 o 1000 veces menor que la conductividad de la salmuera acuosa (Becher, 1972). En la Figura 6 se observa como varia la conductividad de la emulsión con respecto a la variación de la proporción de las fases.

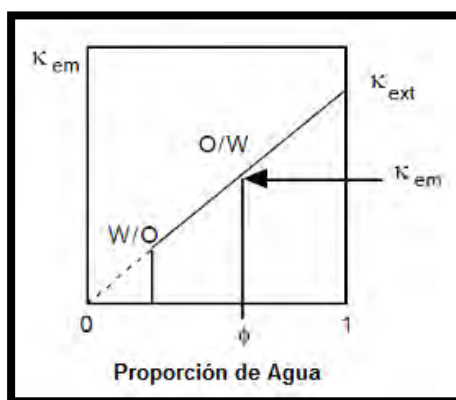


Figura 6. Variación de la conductividad en función de la fracción de agua (Becher, 1972).

- **Viscosidad:** El efecto de la viscosidad de las emulsiones se atribuye a diferentes variables físicas. En general, se puede decir que es proporcional a la viscosidad de la fase externa, si presenta un alto contenido de fase externa la viscosidad de la emulsión será similar a la fase continua, cabe destacar que la fase interna es de gran importancia en la viscosidad de las emulsiones cuando esta se encuentra en gran proporción. Otro de los factores que influyen, es el tamaño de gota, ya que a medida que estas son de un diámetro muy pequeño la viscosidad de la emulsión se incrementa debido a la fricción que ostentan estas por presentar un área superficial mayor que una gota con un diámetro mucho mayor (Becher, 1972).

1.5. Medición de estabilidad de las emulsiones.

La estabilidad de una emulsión se refiere al tiempo que tardan las fases en separarse, en casos extremos en los que la emulsión coalesce completamente en unos pocos segundos o minutos, o, por el contrario, permanece aparentemente sin cambios en la separación visible durante varios meses.

Una sola medida absoluta de la estabilidad sería la variación como una función del tiempo del número de gotitas presentes en una muestra dada de la emulsión. El número de gotitas en una emulsión se puede deducir por una distribución de tamaño de partícula, pero tal medición perturba o destruye la integridad de la muestra, y por lo tanto no puede ser implementado en la misma muestra en diferentes momentos.

Los estudios comparativos en las proximidades del $SAD=0$ han mostrado que un buen criterio de estabilidad, ha sido tomar como resultado el tiempo necesario para que una cierta fracción de la fase interna se separe. Un criterio equivalente, aunque menos selectivo, es medir la fracción volumétrica que no se separa de la fase interna tomando un tiempo fijo como se muestra en la Figura 7 (Salager, 1990).

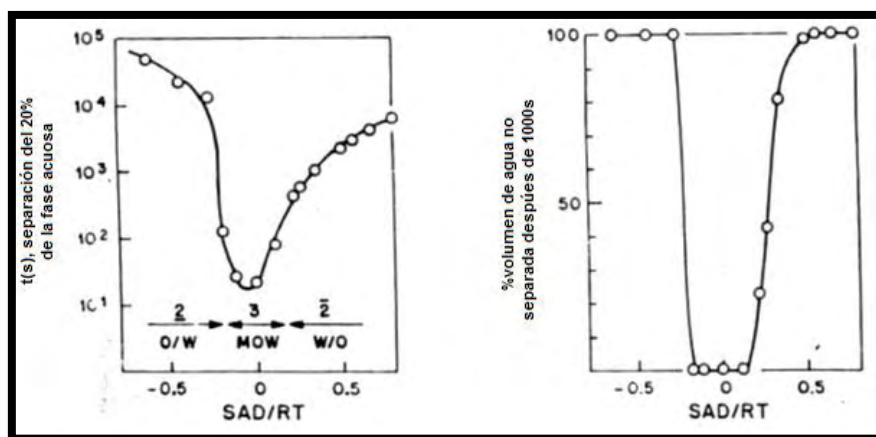


Figura 7. Variación de la estabilidad de una emulsión según dos criterios comunes durante la formulación de las exploraciones. Sistema óptimo: 0,5% de dodecil sulfato de sodio 6% n-pentanol, 3,5% NaCl, keroseno, WOR=1. Barrido de salinidad (Salager, 1990).

1.6. El petróleo

La palabra petróleo, que viene del latín, petro=roca y óleum=aceite, que significa aceite de roca. Esta constituido en su mayor proporción por elementos como el carbono (C) que es el compuesto en el que se basan las estructuras de sus moléculas, y además, se encontrará una extensa variedad de compuestos formados con el hidrógeno (H) y todos estos serán denominados hidrocarburos. Los hidrocarburos son gaseosos, líquidos, semisólidos y sólidos, como aparecen en sitios de la superficie terrestre, o gaseosos y líquidos en las formaciones geológicas en el subsuelo (Barberii, 1998).

1.6.1. Composición

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los compuestos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas (Figura 8); cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas (Figura 9); al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas (Figura 10); las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos (Figura 11), y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos (Figura 12).

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre (Figura 13), nitrógeno (Figura 14) y oxígeno (Figura 15) formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión (Barberii, 1998).

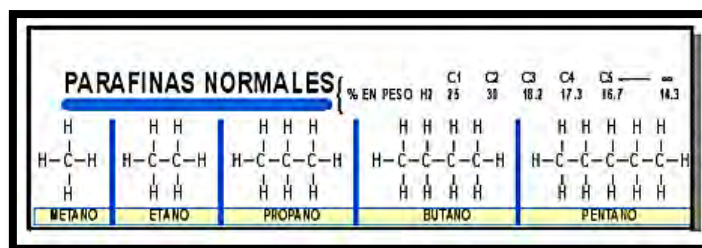


Figura 8. Parafinas normales del petróleo (Barberii, 1998).

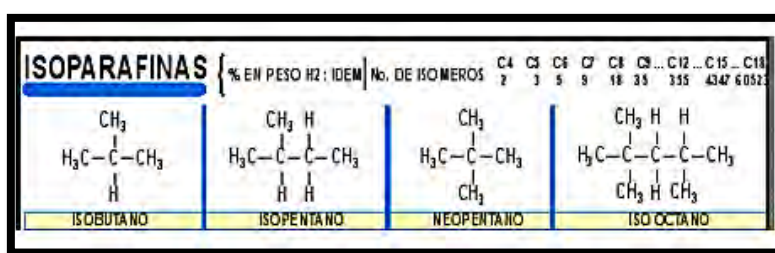


Figura 9. Isoparafinas en el petróleo (Barberii, 1998).

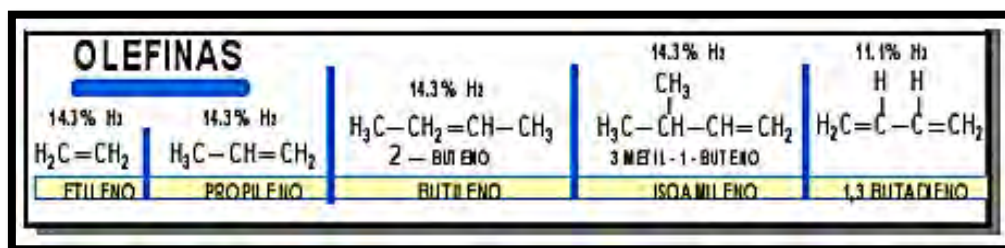


Figura 10. Olefinas en el petróleo (Barberii, 1998).

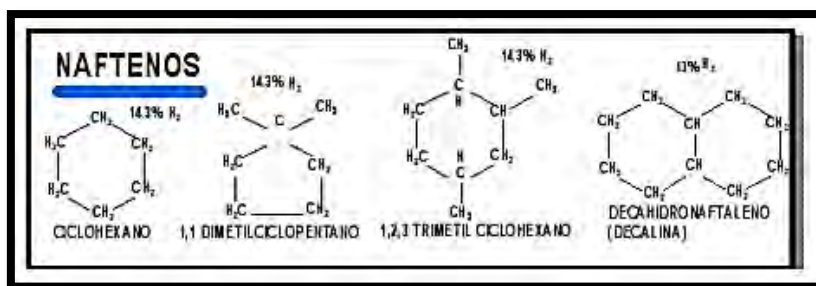


Figura 11. Naftenos en el petróleo (Barberii, 1998).

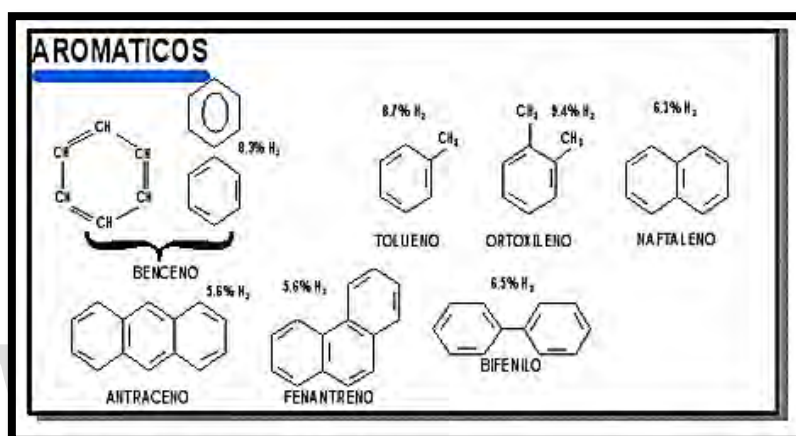


Figura 12. Aromáticos en el petróleo (Barberii, 1998).

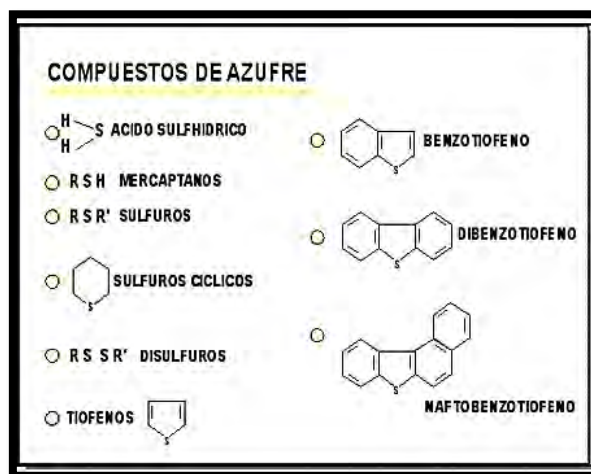


Figura 13. Compuestos de azufre en el petróleo (Barberii, 1998).

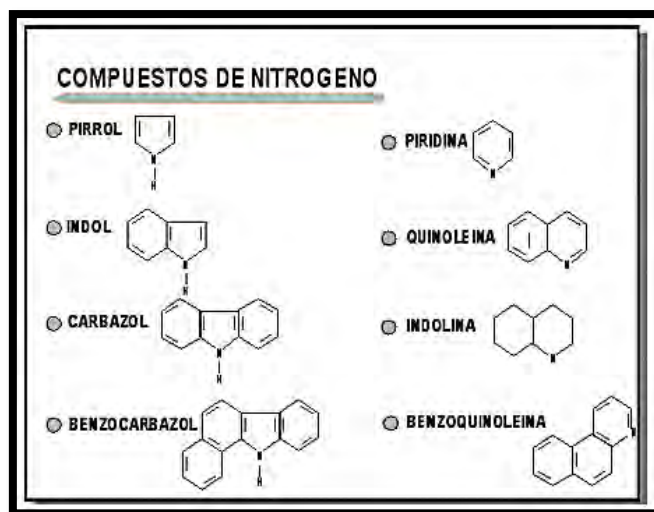


Figura 14. Compuestos de nitrógeno en el petróleo (Barberii, 1998).

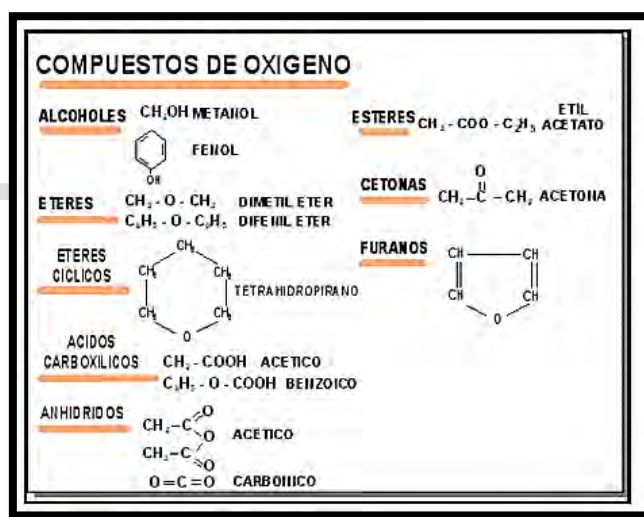


Figura 15. Compuestos de oxígeno en el petróleo (Barberii, 1998).

1.6.2. Clasificación

- **Según su composición química:** Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Su importancia radica en las características particulares

que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que se puede clasificar en (SNMPE, 2015):

- ✓ **Parafínico**, cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son muy fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta (usada para obtener solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación.
 - ✓ **Nafténicos**, siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación.
 - ✓ **Mixtos**, es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos
- **Según su gravedad específica o °API:** Se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que esta última, se muestra en la tabla 1 (SNMPE, 2015):

Tabla 1. Clasificación del petróleo de acuerdo a la densidad y los °API.

Tipo de crudo	Densidad (g/cm ³)	°API
Superligeros	< 0,83	> 39
Ligero	0,87 - 0,83	31.1 - 39
Mediano	0,92 – 0,87	22,3 - 31,1
Pesado	1,0 - 0,92	10,0 - 22,3
Extrapesado	> 1,0	< 10

1.7. Asfaltenos

Los asfaltenos son los constituyentes de más altos pesos moleculares y más polares en el petróleo. La cantidad y las características de los componentes de los asfaltenos en el petróleo dependen en mayor o menor medida de la fuente del petróleo. Durante la refinación de petróleo, los constituyentes asfaltenicos no son destilables y permanecen en las fracciones residuales más pesadas (Speight, 2004a).

El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos producción y conversión. 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 (o benceno) e insoluble en un exceso de n-alcano (pentano o heptano) (Figura 16) (Groenzin, 1999; Murray R, 1994; Yarranton, H y col, 2000). Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O.

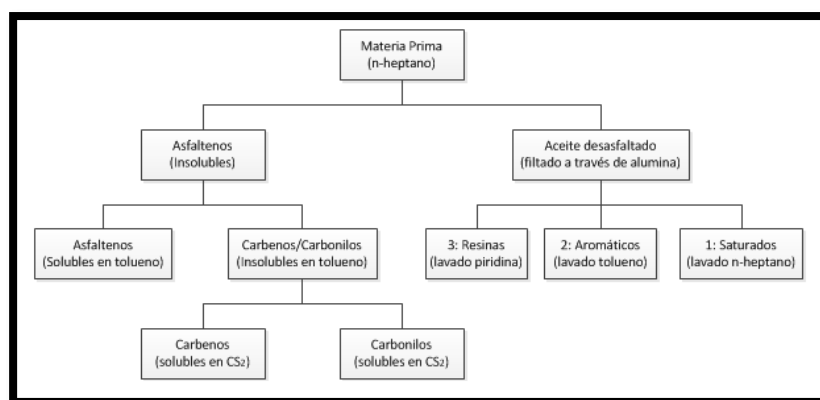


Figura 16. Fraccionamiento de los asfaltenos.

1.7.1. Composición de los asfaltenos

La composición elemental de los constituyentes de asfaltenos aislado mediante el uso de exceso (superior a 40 mL) de volúmenes de n-pentano como medio precipitante, demuestra que las cantidades de carbono e hidrógeno varían normalmente sólo en un intervalo estrecho. Estos valores corresponden a una relación atómica de hidrógeno a carbono de 1,15 al 0,5%, aunque a veces se encuentran valores fuera de este rango.

La constancia cercana de la relación H/C es sorprendente cuando se consideran los números de posibles permutaciones moleculares que implican los hetero-elementos. De hecho, esta propiedad, más que cualquier otra, es la causa de la creencia general de que los constituyentes de asfaltenos inalterados el petróleo tienen una composición definida.

En contraste, con los contenidos de carbono y de hidrógeno de los constituyentes de los asfaltenos, se producen variaciones notables en las proporciones de los heteroátomos, en particular en las proporciones de oxígeno y azufre, el contenido de oxígeno varían desde 0,3 hasta 4,9% y contenido de azufre varían desde 0,3 hasta 10,3%.

Por otra parte, el contenido de nitrógeno en los constituyentes de los asfaltenos tiene un menor grado de variación (0,6 a 3,3% en el extremos). Sin embargo, la exposición de los constituyentes de asfaltenos al oxígeno de la atmósfera puede alterar sustancialmente el contenido de oxígeno y exponer un crudo a azufre elemental o incluso a minerales que contienen azufre, pueden resultar en la absorción excesiva de azufre (Speight, 2004a).

En la tabla 2, se presentan las composiciones de asfaltenos en crudos de diferentes partes del mundo.

Tabla 2. Composición elemental de varios asfaltenos (Speight, 1980).

Origen	Agente precipitante	Composición (%peso)					Relaciones Atómicas			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canadá	n-pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	h-heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
Irán	n-pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	h-heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
Iraq	n-pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	h-heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,010	0,014	0,046
Kuwait	n-pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	h-heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,010	0,017	0,036

1.7.2. Estructuras de los asfaltenos

Con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos se incrementa también la aromaticidad y el número de heteroátomos. En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos (Groenzin, 1999) (Speight, 1980). En la Figura 17 se muestran las estructuras de algunos asfaltenos.

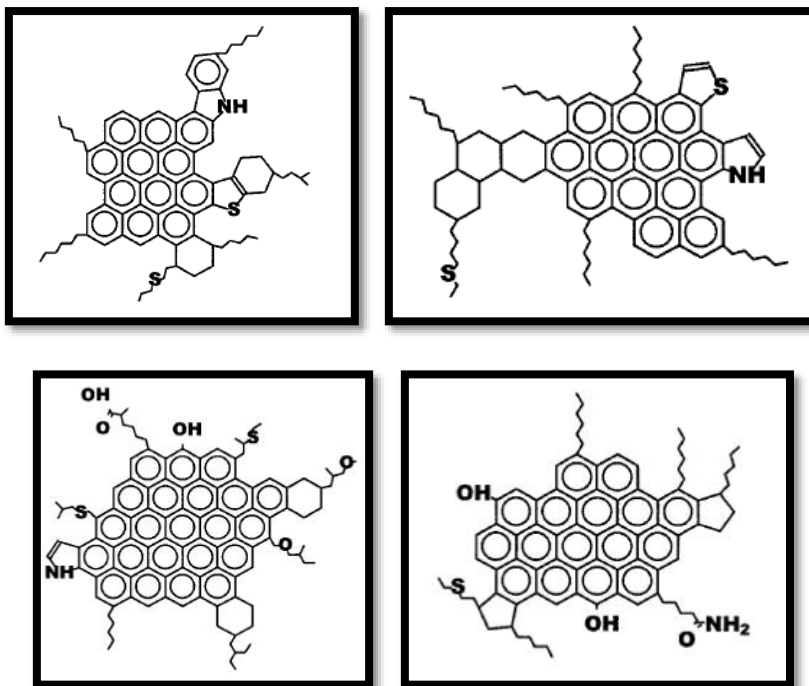


Figura 17. Estructuras de algunos asfaltenos.

1.7.3. Peso molecular de los asfaltenos

Los pesos moleculares de los asfaltenos comprenden una amplia gama, que va de algunos cientos a varios millones, sin embargo, se han originado muchas especulaciones sobre la auto-asociación de los mismos (Speight, 2004a).

El peso molecular ha sido uno de los principales problemas en la química de asfaltenos. Si partimos del supuesto de que el petróleo consiste en una serie continua de tipos de moléculas, está claro que tenemos una distribución en términos de pesos moleculares y polaridad. Por lo tanto, los asfaltenos no son componentes individuales, y el comportamiento observado podría estar relacionado con la diversidad de la fracción en lugar de una naturaleza específica de la molécula. Los datos abundantemente utilizados son de la técnica de presión de vapor osmométrica (VPO) que han indicado que el peso molecular depende de disolvente, la temperatura y la concentración. Numerosas técnicas avanzadas han confirmado ésta y la frontera de la agregación se ha movido como la exactitud de estas técnicas que se ha desarrollado. En el

pasado los pesos moleculares de hasta 100.000 g/mol y más alto, fueron reportados como pesos moleculares por debajo de 500 g/moles. Nuestra percepción actual es que los pesos moleculares están en el rango inferior (500-1500 g/mol) dependiendo de la polaridad de la estructura (Andersen, 2009).

1.7.4. Separación de los asfaltenos

Las técnicas empleadas para la precipitación de los asfaltenos están basadas en el hecho de que los asfaltenos que son insolubles en n-pentano o en n-heptano. Los parámetros relevantes para la separación de los asfaltenos incluyen (Speight, 2004a):

- La polaridad: La presencia de grupos funcionales derivados de la presencia de heteroátomos en los constituyentes de asfaltenos.
- La aromaticidad: La presencia de sistemas aromáticos polinucleares en los constituyentes de asfaltenos.
- El peso molecular.
- Estructura de agregación (la micela) de la asfaltenos constituyentes tal como existen en relación con el otro constituyentes de petróleo crudo.
- Disolvente del precipitación / líquido de extracción utilizado para la separación.
- El tiempo necesario para permitir la precipitación / extracción de líquido para penetrar en la micela que depende de la capacidad del líquido de hidrocarburo penetrar en la micela, indicando que el proceso está controlado por difusión.
- La relación de la precipitación / líquido de extracción al petróleo crudo que dicta el rendimiento y el carácter del producto de asfaltenos.
- La temperatura: Lo que puede reducir el período de inducción que es un requisito de los procesos de difusión controlada.
- La presión: Como se emplea en varios procesos de refinación como un medio para mantener el hidrocarburo líquido de bajo punto de ebullición en la fase líquida.

Se reconoce que el diferente rendimiento de la fracción de asfaleno puede estar relacionado con la variación en el parámetro de solubilidad del solvente hidrocarbonado. La tendencia de los constituyentes de asfalenos para variar con el parámetro de solubilidad del medio de hidrocarburo es en relación con la aromaticidad y la polaridad de los constituyentes de asfalenos en lugar de con el tamaño molecular o dimensiones de los constituyentes de asfalenos.

1.8. Problemas ocasionados por la presencia de los asfalenos en el crudo

La estructura y la estabilidad del petróleo se basan en la forma en que los constituyentes de asfalenos y los constituyentes de resinas interactúan. Por lo tanto, la alteración de estas interacciones desempeña un papel en la formación de sedimentos y la deposición de material asfaltenico.

El petróleo es un sistema balanceado delicadamente en la medida en que las diferentes fracciones son compatibles siempre que no haya perturbaciones significativas o cambios realizados en el sistema (Speight, 2004b):

- Alteración de las abundancias naturales de las diferentes fracciones, como puede ocurrir cuando los gases se disuelven en el petróleo bajo presión del yacimiento y/o cuando estos gases disueltos se liberan en el momento en que se penetra por primera vez el yacimiento.
- La alteración química de los constituyentes que podrían ocurrir durante los procesos de recuperación, sobre todo los cambios que puedan provocarse por los procesos de recuperación térmica.
- La alteración de la distribución de los grupos funcionales polares como podría ocurrir durante la oxidación o la eliminación de los grupos polar durante las operaciones de recuperación, ya que podrían producirse cuando el petróleo se expone al aire.

Cuando se producen tales perturbaciones, los constituyentes de mayor peso molecular son los más gravemente afectados. Esto puede conducir a la incompatibilidad, que se denomina indistintamente como la precipitación, la formación de lodos, la formación de sedimentos y deposición de material asfaltenico, dependiendo de las circunstancias.

Los argumentos planteados por el problema de presencia de constituyentes de los asfaltenos han aumentado debido a la necesidad de extraer los crudos más pesados, así como la tendencia para extraer grandes cantidades de fracciones ligeras de cada petróleo por otros métodos entre ellos el craqueo y visbreaking.

Ejemplos de los problemas que surgen debido a la floculación y/o sedimentación de los asfaltenos son (Speight, 2004a):

- Taponamiento del pozo y la deposición en las tuberías durante la recuperación y las operaciones de transporte.
- Contaminación del agua durante el almacenamiento en la cabeza de pozo y tuberías pueden conducir a la formación de emulsiones porque los constituyentes de asfaltenos son altamente polares e interfacialmente activos.
- La sedimentación y la obstrucción durante el almacenamiento del petróleo (y durante el almacenamiento de los productos terminados) puede ocurrir debido a la oxidación de los constituyentes de los asfaltenos y la alta polaridad de los productos oxidados.
- El cambio en el medio durante la mezcla de gasolina, así como la mezcla de fuel oil pesado y crudo puede provocar la desestabilización de los constituyentes de asfaltenos.

1.9. Estabilidad de las emulsiones de agua en crudo

El petróleo normalmente existe y se produce como una emulsión W/O. Cuando el petróleo de alta viscosidad es derramado en el mar y agitado, se forman emulsiones estables W/O. Las emulsiones de petróleo de la variedad W/O son casi exclusivamente estabilizadas por asfaltenos. Los asfaltenos estabilizan las emulsiones W/O que se producen durante la producción y transporte de petróleo. Las emulsiones de petróleo W/O contienen a menudo

considerables cantidades de sólidos inorgánicos (por ejemplo, calcio y hierro óxidos e hidróxidos) u otros sólidos orgánicos (por ejemplo, ceras) que contribuyen a la estabilización pero el principal factor que contribuye a la estabilización de la película en la interfase es la fracción de asfalteno del crudo (Kilpatrick y Spiecker, 2001).

La capa interfacial formada por los componentes tensioactivos presentes en el petróleo (asfaltenos y resinas), produce una barrera física por la coalescencia de las gotitas de agua.

El mecanismo primario de estabilización de asfaltenos en las emulsiones W/O es a través de la formación de una red tridimensional viscosa y reticulada con alta rigidez mecánica (Figura 18). Se muestra en el lado izquierdo de la Figura 18, que los agregados asfaltenicos son solvatados en el borde por resinas. En el lado derecho de la Figura 18, se muestra la adsorción de estos agregados en una interfase aceite-agua, acompañada de interacciones entre agregados que forman una película viscosa, mecánicamente rígida.

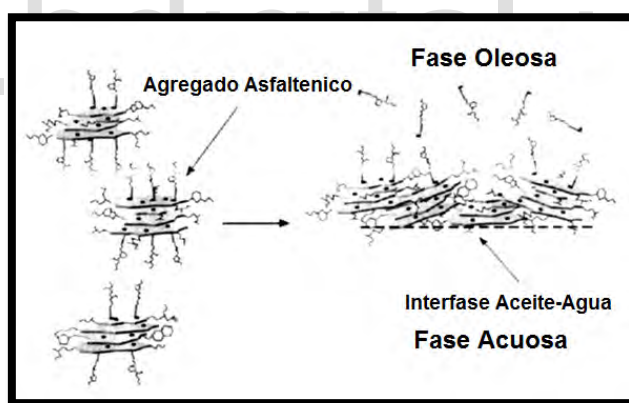


Figura 18. Representación de los agregados asfaltenicos en la interfase aceite-agua (Kilpatrick y Spiecker, 2001).

El esquema de la Figura 18 es obviamente demasiado simplificado; sin embargo, hay varias características importantes ilustradas que probablemente capturan la esencia de las películas estabilizadas con asfaltenos. En primer lugar, la adsorción superficial de moléculas de asfaltenos es probablemente impulsada por hidratación de grupos funcionales polares en el

núcleo aromático de una molécula de asfaltenos individual. En segundo lugar, las moléculas de resina probablemente sirven para solvatar los agregados primarios (micelas de asfaltenos), no obstante, es probable que estas resinas se desprendan y no participen apreciablemente en la película estabilizadora final. Hay indicios de que las resinas son totalmente innecesarias en la estabilización de películas asfaltenicas (Kilpatrick y Spiecker, 2001).

1.10. Deshidratación del crudo

La deshidratación del petróleo 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.

La deshidratación del crudo se exige por varias razones. Entre las razones más importantes son: los altos costos asociados con transporte, la corrosión y la demanda de calor, además de los problemas causados por la presencia de agua/sólidos en la refinación del petróleo o en el mejoramiento de los crudos pesados y bitumen (Angle, 2001).

1.10.1. Formulación físico-química y química deshidratante.

En casi todas las instalaciones de campo, una pequeña cantidad de una solución de surfactantes sintéticos, llamado "Química" deshidratante, se añade a los fluidos que son producidos. Esta adición se lleva a cabo tan pronto como sea posible después de que el crudo salga del pozo, y pueden incluso hacerse "dentro del pozo" con el fin de garantizar una mezcla adecuada de tal manera que los surfactantes migran a las interfases de la emulsión antes de llegar a los equipos de separación.

El mecanismo físico-químico de acción de los agentes deshidratantes o desemulsionantes está asociado a la formulación óptima del sistema ($SAD = 0$). La formulación

óptima se define básicamente como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y para la fase oleica. Se han determinado cuantitativamente los efectos de las diferentes variables de formulación (salinidad, ACN, EON, WOR, temperatura, entre otras) sobre el equilibrio hidrofílico/lipofílico entre el surfactante y su ambiente físico-químico (Salager, 1979a; 1979b; 1979c; 1999).

En un sistema surfactante-agua-aceite, la formulación óptima se logra cuando en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, el sistema presenta una tensión interfacial mínima o ultra-baja, acompañada en general de la aparición de un sistema trifásico en el cual la mayor parte del surfactante está en la fase media. Para el caso de emulsiones agua en crudo es poco corriente poder observar tal sistema trifásico y la inestabilidad se detecta por el progreso de la coalescencia y la evolución de la tensión interfacial dinámica.

Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (modelo de los surfactantes naturales en el crudo), se debe añadir un surfactante hidrofílico de manera que el parámetro característico de la mezcla produzca una emulsión inestable. La formulación óptima es independiente de la concentración de surfactante y de la cantidad de la fase media, el surfactante es atrapado en una microemulsión (Salager, 1987b).

En la Figura 19 se muestra una gráfica de estabilidad de las emulsiones en función a la formulación (SAD). La situación inicial es una emulsión W/O con un $SAD < 0$, 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 (Salager, 1987b).

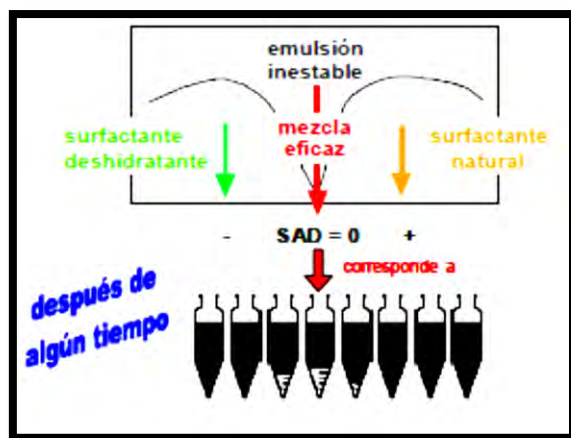


Figura 19. Estabilidad de las emulsiones respecto a la formulación del sistema (SAD). Aplicación de la prueba de la botella para la determinación de la formulación óptima ($SAD=0$)

Parámetros de solubilidad, tensión interfacial y comportamiento de fase durante una exploración de la formulación. Sistema óptimo: TRS 10-80, 3% sec-butanol, 2% ter-pentanol, 1,0% en peso de NaCl, octanaje. Barrido de salinidad

1.10.2. Fenómenos involucrados en la ruptura de una emulsión.

La ruptura de una emulsión es un proceso que puede ocurrir en varias etapas debido a la inhibición, o, mejora de uno de los fenómenos que gobiernan la estabilidad. Se puede decir que las principales etapas son las siguientes (Salager, 1990):

- Aglomeración macroscópica de gotitas de la fase dispersa hasta la formación de un flóculo (típica distancia = 0,5-1 micra). Al final de esta etapa, las gotitas son aplanadas y están separados por una película líquido.
- El drenaje de esta película hasta que se adelgaza a la orden de 0,1 micras o menos.
- La rotura de la película y la coalescencia de gotitas con el reordenamiento geométrico apropiado.

La tercera etapa consiste en fuerzas capilares de magnitud considerable, y puede ser considerada instantánea con respecto a las dos primeras. La primera etapa corresponde esencialmente a la sedimentación gravitacional y se rige por el fenomenológico analógico de las leyes de Stokes o Hadamard para una sola gotita. La velocidad de aglomeración aumenta con la fuerza de flotación, es decir, con la diferencia de densidad, con el tamaño de la gota, y la fuerza de la gravedad, e inversamente con la viscosidad de la fase externa (Salager, 1990).

Los procesos de deshidratación están diseñados para aumentar la velocidad de esta primera etapa; todos ellos implican cambios físicos tales como el calentamiento, lo que reduce la viscosidad de la fase externa y, en menor medida, aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos. Otro efecto físico es la introducción de una gran cantidad de la fase interna, como en la desalinización. Fuerzas que no sean naturales la gravedad también puede utilizarse para aumentar la probabilidad o la velocidad de contacto y/o el tamaño de las gotitas de: gravedad artificial por centrifugación, las fuerzas capilares en filtros de precipitación o las fuerzas electrostáticas (Salager, 1990).

En la segunda etapa, el drenaje de la película delgada, implica dos fenómenos simultáneos. Esta etapa se rige por el acercamiento de las gotas ya que se crea una película de fluido entre las mismas. Por un lado, el acercamiento de las dos interfaces y, por otro lado, el movimiento del fluido contenido en la película en una dirección paralela a las interfaces.

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 gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye.

El flujo de líquido de la película trae consigo moléculas de surfactantes naturales adsorbidas debido al flujo convectivo creando un gradiente de concentración en la interfase. Este gradiente de concentración produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión) que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película, como se puede observar en la Figura 20.

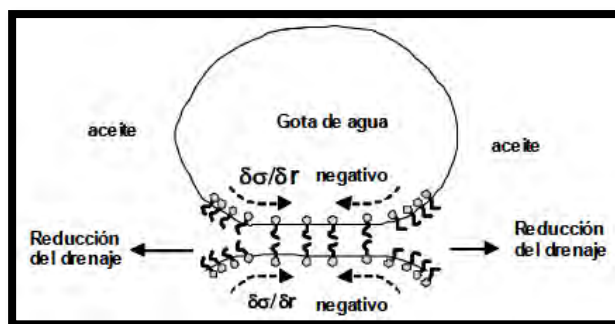


Figura 20. Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales.

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 desemulsionantes son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película, como se indica en la Figura 21.

Por la variación de la tensión interfacial con el tiempo, la tasa de adsorción de los desemulsionantes 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 las gotas de fase dispersa, las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan y ocurre la coalescencia.

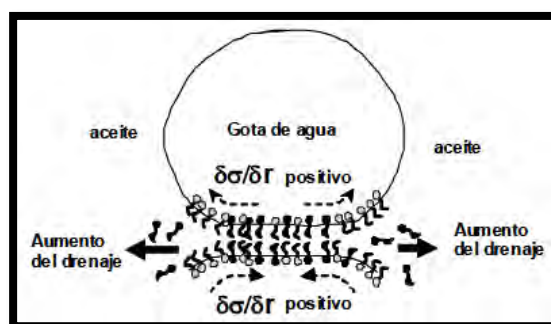


Figura 21. Adsorción del surfactante deshidratante en la superficie libre de la película.

En la Figura 22, se muestra esquemáticamente los cuatro efectos de retardo en la presencia de un surfactante adsorbido que puede producir el drenaje de la película y la aglomeración de las gotitas de agua (en una emulsión W/O).

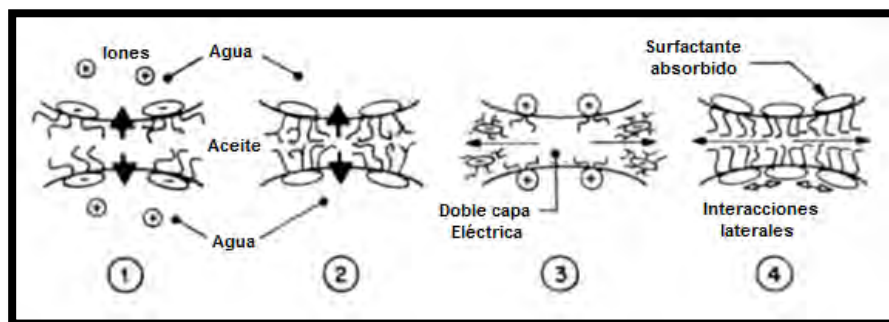


Figura 22. Esquema de los cuatro efectos que retardar el drenaje de la película resultante de la presencia de un surfactante adsorbido en la interfase. (1) Repulsión electrostática; (2) Repulsión estérica; (3) Efecto electroviscoso; (4) Aumento de la viscosidad interfacial (Salager, 1990).

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 2

2. Problema de la Investigación.

2.1. Planteamiento del Problema.

Los yacimientos petrolíferos se caracterizan por la presencia de petróleo, gas y agua. El agua encontrada en estos yacimientos proviene de diferentes fuentes, ya sean aguas fluviales que al pasar los años han quedado depositadas en el subsuelo como también un acuífero que se haya formado alrededor del yacimiento. Por otra parte, durante la recuperación de petróleo se emplea agua para estimular los yacimientos, y, en el momento de la producción de crudo se obtienen cantidades considerables de agua ligada al crudo que se puede clasificar como: agua libre y agua emulsionada.

El agua libre es retirada con facilidad en los separadores gravitacionales, y a diferencia del agua que se encuentra emulsionada, su separación se torna más compleja debido a la formación de una emulsión del tipo W/O estabilizada por surfactantes naturales presentes en el petróleo, como las resinas y los asfaltenos, ambos son los principales responsables de la formación de la película rígida alrededor de las gotas de agua, por lo que se genera una dispersión de gotas en el seno de la fase oleosa produciendo una mayor estabilidad de la emulsión.

La industria petrolera exige un contenido máximo de 1% de agua en el crudo, además, se genera una cantidad de problemas operacionales asociados al agua emulsionada, ya que promueve la corrosión en tuberías, intercambiadores, columnas de destilación y demás equipos de proceso, también conlleva a un incremento de costo en el transporte debido a que al formarse la emulsión la viscosidad del sistema varía. Debido a esto, es necesario aplicar técnicas para retirar el agua que contiene el crudo en la producción.

Existen diferentes técnicas para remover el agua del crudo, entre ellas se destacan las gravitacionales (mencionada anteriormente), térmicas, electrostáticas y químicas, sobre esta última se enfoca la investigación. En ella se emplea la adición de surfactantes que intervienen directamente en la interfase agua-crudo, modificando la formulación fisicoquímica en la interface agua-petróleo, desestabilizando la película rígida interfacial que ha sido formada por los surfactante naturales del crudo y de esta manera lograr la coalescencia de las gotas de agua y alcanzar separar la mayor cantidad de agua en el menor tiempo posible, y con la mínima dosificación de deshidratante.

En base a lo antes expuesto la presente investigación pretende, desde un enfoque fisicoquímico, estudiar el desempeño de un deshidratante y su interacción interfacial con los surfactantes naturales cuando se modifica la naturaleza química del crudo, y de esta manera, es posible tener un criterio más acertado a la hora de seleccionar el demulsificante. Además, es de interés estudiar la variación de la concentración óptima del deshidratante en función al cambio de la naturaleza química de la fase oleosa a partir de la adición de diferentes diluentes, y su influencia en la cinética de ruptura de emulsiones agua-crudo.

www.bdigital.ula.ve

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivo General

Estudiar la fenomenología involucrada en la ruptura de emulsiones de agua en petróleo (W/O) preparadas con crudos Venezolanos.

2.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar la variación de la estabilidad de emulsiones agua-crudo respecto a la concentración de deshidratante.
- Explicar la influencia de diferentes solventes de naturaleza aromática y nafténica sobre la actividad estabilizante de los asfaltenos en las emulsiones agua-crudo, y sobre el desempeño del deshidratante en estos sistemas emulsionados.
- Correlacionar el comportamiento interfacial de la mezcla deshidratante-surfactantes naturales con el análisis SARA de los crudos empleados.

2.3. Justificación de la Investigación.

En la fase de producción se emplean diferentes métodos para obtener una mayor recuperación de crudo, y, en muchos de los casos se emplean solventes o crudos livianos para estimular la producción (Huc, 2011). Debido a la adición de un solvente, la naturaleza química del petróleo es modificada, lo cual podría tener un efecto en el desempeño del deshidratante que se aplica a boca de pozo para romper la emulsión que se ha formado.

Asimismo, se presume que el deshidratante, al que se denomina en campo “química deshidratante” modifica la naturaleza química de la región próxima a la interfase agua-aceite, considerando que se encuentran diluido en un solvente (por lo general aromático) que podría tener influencia sobre su desempeño durante el proceso de ruptura de la emulsión.

www.bdigital.ula.ve

Capítulo 3

3. Antecedentes

A lo largo de los años se han realizado numerosos estudios acerca de la producción de petróleo, y uno de los problemas que se tiene en la extracción del crudo es la formación de emulsiones de agua en aceite. Por ello, una gran cantidad de investigadores se han abocado a indagar sobre este tema para que la deshidratación del petróleo sea más eficiente. La formación de las emulsiones se debe a la presencia de los surfactantes naturales presente en el crudo, los asfaltenos y resinas, en un estudio presentado por McLean y Kilpatrick (1997), en el cual se emplearon cuatro crudos: Arab Berri (extra ligero), Arab Heavy, Alaska North Slope y San Joaquín Valley. La composición de los asfaltenos y resinas difieren entre cada crudo. Los investigadores en sus resultados proponen un mecanismo de estabilidad de la emulsión, en la cual se considera que los constituyentes polares del crudo (asfaltenos y resinas) son los responsables de afectar la estabilidad de las emulsiones ya que existen interacciones entre ellos, y además las resinas promueven la formación de agregados asfaltenicos, de esta forma tiende a absorber en la interfase agua/aceite ya que se encuentran superficialmente activos. Debido a que los asfaltenos es la fracción más aromática del crudo, se espera que a medida que aumente la aromaticidad de las resinas y el medio oleoso en el que este disuelto, los asfaltenos se dispersaran más molecularmente y convertirían menos capaces de estabilizar las emulsiones.

Por otra parte, en esta investigación presentan la continuación de su trabajo anterior (McLean y Kilpatrick, 1997b), empleado los mismo crudos que en su trabajo anterior (Arab Berri, Arab Heavy, Alaska North Slope y San Joaquín Valley), en el cual estudiaron el efecto de la variación de la aromaticidad del medio en ausencia de resinas peptizantes. La aromaticidad del medio fue variada con heptano-tolueno, y se aumentó incrementando la proporción de tolueno en la mezcla. Se obtuvo como resultado que la aromaticidad crudo es definitivamente un factor principal en la determinación de la estabilidad de emulsiones estabilizadas por asfaltenos, además existe un rango en la aromaticidad del medio óptima para que se estudie la

estabilidad y el tipo de asfaltenos juega un papel secundario en la determinación de la estabilidad de la emulsión.

En el año 2001, Djuve y colaboradores realizaron una comparación de los desmulsificantes de bajo y alto peso molecular, y estudiaron el efecto sobre las emulsiones agua en crudo (W/O) basado en los asfaltenos extraídos de diferentes crudos, para el estudio se emplearon crudos provenientes de Venezuela, Nigeria, Mar del Norte y Europa Continental. Para ello, prepararon emulsiones modificando la fase orgánica con una mezcla de 70% decano y 30% tolueno, además la fase acuosa tiene 3,5% de NaCl, la relación de la fase oleosa a la fase acuosa varía dependiendo del crudo para evitar el punto de inversión.

Los resultados arrojados por el estudio indicaron que una reducción significativa en la tensión interfacial, conlleva a una deshidratación más eficaz, sin embargo, no es una condición necesaria. Uno de los aspectos importantes que se obtuvieron, fue que la estructura del surfactante juega un rol fundamental en la deshidratación, ya que al surfactante tener un peso molecular mayor y además una estructura más amplia, incrementa significativamente la actividad interfacial y por ende, promueve con más eficiencia la deshidratación (Djuve, 2001).

Años más tarde, en el 2006, Rondón y colaboradores, estudiaron el comportamiento de las emulsiones agua en crudo, para ello uso el crudo Vic-Bill que contiene 10% en peso de asfaltenos proveniente de Francia, extraído por la empresa Total, el cual fue diluido en ciclohexano hasta obtener una concentración aproximada de 1000 ppm de asfaltenos, además se emplearon como deshidratantes, surfactantes no iónicos del grupo nonilfenol polietoxilados de diferentes grados de etoxilaciones y en un estudio secundario se usaron surfactantes Pluronic PE 6200 y PE 6400 (surfactantes no iónicos de tres bloques, polióxido de etileno–polióxido de propileno-polióxido de etileno) también para el estudio del comportamiento de emulsiones.

Se obtuvieron resultados concluyentes acerca de la acción desmulsificante de los surfactantes empleados, ya que se debe obtener una proporción adecuada del surfactante para alcanzar la formulación óptima. Además se observó que mientras más hidrofílicos es el deshidratante, se requiere una cantidad menor para alcanzar la formulación óptima. Asimismo se determinó que el surfactante no por poseer una mayor hidrofiliidad y se requiera una menor cantidad del mismo se obtiene una estabilidad menor. Para alcanzar la formulación óptima se

debe emplear un deshidratante menos hidrofílico, utilizando una mayor concentración pero se obtiene una estabilidad mucho menor. Con esto se logra cumplir el objetivo más importante, cuya intención es la de separar la mayor cantidad de agua en el menor tiempo posible (Rondón y col, 2006)

Dos años después, Rondón y colaboradores (2008) continuaron con el estudio sobre el comportamiento de las emulsiones, empleando el mismo crudo que en el estudio anterior y llevándolo a las mismas condiciones de dilución, lograron determinar la concentración óptima de deshidratante como también encontrar el punto T (tope), donde este representa la intercepción de las rectas del régimen proporcional y régimen constante. En los resultados mostrados en la Figura 23, del estudio mencionado se observó que al realizar el barrido para cada concentración de asfaltenos se obtuvo una concentración óptima de deshidratante con una estabilidad que iba en ascenso a medida que se incrementaban las concentraciones de asfaltenos. Además obtuvo un régimen proporcional por debajo de 1000 ppm en asfaltenos, en el cual la concentración de asfaltenos disminuye de igual forma que la concentración de deshidratante, y, un régimen constante por encima de esta concentración, donde, la concentración de deshidratante se hizo constante y la concentración de asfaltenos se seguía incrementando, cabe destacar que con esto consiguió el punto T para una concentración de deshidratante de 200 ppm, usando un nonifenol con EON=5,5. Esta sería la concentración óptima de desmulsificante requerida, aun cuando la concentración de asfaltenos siga incrementándose.

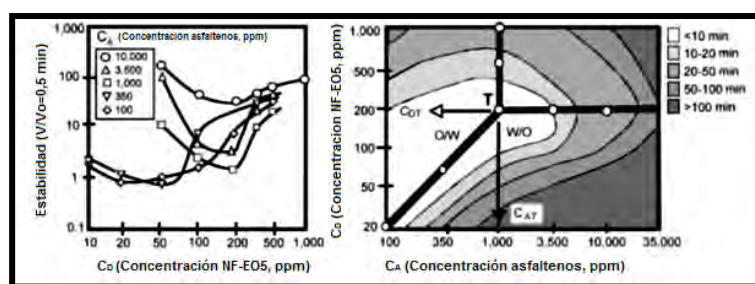


Figura 23. A la izquierda la curva de estabilidad variando la concentración de deshidratante (EON=5,5) para una concentración específica de asfaltenos. A la derecha las concentraciones óptimas de deshidratante para cada concentración de asfaltenos. Ambas para el crudo Vic-Hilh diluidas en ciclohexano.

Como parte de este mismo estudio, Rondón y colaboradores, emplearon la variación del deshidratante, modificando su grado de etoxilación, aumentándolo y disminuyéndolo en comparación con el primero empleado (EON=5,5). En la Figura 24, se observa como varía la concentración mínima de deshidratante, la que se encuentra en el punto T, esta se vio afectada con del deshidratante, ya que se modificó la hidrofiliicidad de la interfase, obteniendo una menor concentración de deshidratante para un grado mayor de etoxilación y ocurriendo lo contrario al disminuir este grado de hidrofiliicidad en la interfase de la emulsión (Rondón y col, 2008).

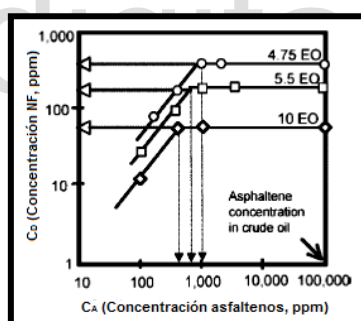


Figura 24. Lugar del mínimo de estabilidad, variando el grado de etoxilación en el deshidratante. Sistema: crudo Vil-Bilh diluido en ciclohexano.

En el año 2009, Fan y colaboradores, estudiaron un crudo del Mar del Norte con diferentes surfactantes no iónicos del grupo nonilfenoles etoxilados de la serie Igepal de Aldrich y Rhodia, variando la cantidad de óxidos de etileno en función del HLB y la concentración, para ello las emulsiones investigadas se formaron en una proporción de volumen de agua en aceite de 1:1.

Los resultados obtenidos por Fan y colaboradores muestran una interacción significativa entre los surfactantes naturales del crudo y los surfactantes no iónicos empleados para la deshidratación del crudo, además demostraron que el mínimo de estabilidad de la emulsión corresponde al punto de inversión. También indicaron que no necesariamente se requiere una hidrofiliidad mayor para obtener una deshidratación más efectiva. Se mostró un mejor desempeño del deshidratante cuando se empleó con un HLB=14.2, (intermedio) ya que presento la tasa más alta de separación y el punto más bajo de inversión (Fan y col, 2009).

Pereira y colaboradores, en año 2011, realizaron estudios basados en la investigación plasmada por Rondón y colaboradores (2008). En el artículo expuesto por Pereira propusieron un concepto que se basa en el desempeño del deshidratante sobre la concentración requerida para compensar el efecto de una determinada cantidad de asfaltenos. Para ello, emplearon los siguientes surfactantes: Tween 80, copolímeros de tres bloques (polióxido de etileno– polióxido de propileno- polióxido de etileno) de diferente peso molecular y HLB (PE4300, PE6800 y PE9400) y surfactantes extendidos. Se realizaron pruebas con crudos pesados y extrapesados, Boscán, Ayacucho y Cerro Negro de Venezuela y San Jacinto de Perú, como fase aceite disuelta en ciclohexano.

La comparación de diferentes casos de formulación en el régimen proporcional permite cotejar los productos ensayados y relacionar su desempeño con su carácter hidrófilo y al peso molecular, para el crudo en estudio. Los resultados disponibles indican que el desempeño tiende a mejorar con la hidrofiliia del desmulsificante, pero esta tendencia se puede modificar al usar sustancias de peso molecular demasiado alto que podrían dar lugar a una difusión más lenta. Por otro lado hay evidencia de que la presencia de ácidos en el crudo hace que sea más fácil romper las emulsiones y sugiere que los llamados surfactantes extendidos pueden mejorar significativamente el proceso de deshidratación.

Capítulo 4

4. Marco Metodológico

4.1. Reactivos, Materiales y Equipos

En la tabla 3 se presentan los reactivos empleados en esta investigación y en la tabla 4 se presentan los materiales y equipos necesarios para tal fin.

Tabla 3. Crudo y reactivos empleados en la investigación.

Sustancia	Especificaciones
Crudo “A”	✓ °API (60°F): 22 ✓ Gravedad específica a 60°F: 0,922 ✓ Contenido de saturados: 68,1% p/p ✓ Contenido de aromáticos: 17,2% p/p ✓ Contenido de resinas: 9,6% p/p ✓ Contenido de asfaltenos: 5,1% p/p
Crudo “B”	✓ Grados °API a 60°F: 8 ✓ Gravedad específica: 1,014 ✓ Contenido de saturados: 34,85% p/p ✓ Contenido de aromáticos: 29,82% p/p ✓ Contenido de resinas: 18,28% p/p ✓ Contenido de asfaltenos: 17,04% p/p
Ciclohexano	✓ Proporcionado por la casa comercial Fisher Scientific ✓ Pureza: 99% ✓ Fórmula molecular: C_7H_{12}

	✓ Peso molecular (g/mol): 84,16 ✓ Punto de ebullición (°C): 80
Xileno	✓ Proporcionado por la casa comercial Mallinckrodt ✓ Pureza: 99,6% ✓ Fórmula molecular: $C_6H_4(CH_3)_2$ ✓ Peso molecular (g/mol): 106,17 ✓ Punto de ebullición (°C): 144
Corte de crudo empleado como solvente	✓ Proporcionado por la empresa Rosneft ✓ Gravedad específica (60 °F): 0,804 ✓ °API: 44,36 ✓ Peso molecular promedio (g/mol): 130,25
Nonifenol etoxilado de 8 óxidos de etileno (NF-EO8)	✓ Proporcionado por la casa comercial Witconol TM. ✓ Pureza: 100% ✓ Fórmula molecular: $C_9H_9-C_6H_4-O-(C_2H_4O)_8-H$ ✓ Peso molecular (g/mol): 572 ✓ HLB: 12,3.
Agua destilada	✓ Fórmula molecular: H_2O ✓ Peso molecular (g/gmol): 18

Tabla 4. Materiales y equipos empleados en la investigación.

Parte experimental	Materiales y equipos utilizados
Preparación de la solución madre de deshidratante	✓ Vasos de precipitado de 50 ml ✓ Pipeta Pasteur ✓ Balanza Adventurer™ OHAUS con precisión de $\pm 0,0001\text{g}$ ✓ Magneto Agitador magnético marca Corning ✓ Matraz aforado de 100 ml ✓ Buretas 10 ml ✓ Viales transparente
Preparación de la solución madre de asfaltenos	✓ Vasos de precipitado de 50 ml ✓ Balanza Adventurer™ OHAUS con precisión de $\pm 0,01\text{g}$ ✓ Magneto Agitador magnético marca Corning ✓ Matraz aforado de 250 ml ✓ Buretas de 50 ml ✓ Viales transparente con tapa
Preparación de las emulsiones	✓ Vasos de precipitado de 50 ml ✓ Viales de 10 ml con tapa ✓ Gradilla ✓ Piceta ✓ Pipetas graduadas de 5 ml Propipeta ✓ T 10 Basic Ultra-Turrax IKA WERKE max: 30000 rpm ✓ Cronómetro

Precipitación asfaltenos, recuperación de maltenos y asfaltenos	✓ Vaso de precipitado de 5 litros. ✓ Agitador caframo ✓ Equipo de filtración al vacío. ✓ SOXHLET ✓ Rotovapor R-200.
---	---

4.2. Procedimiento Experimental

4.2.1. Caracterización del corte del crudo (proporcionado por la Empresa Rosneft) a emplear como solvente.

Se midieron 100 ml del solvente hidrocarbonado en un cilindro graduado y posteriormente se colocaron en el balón de destilación contentivo de perlas de ebullición, para desarrollar la destilación ASTM D86. Se suministró calor con una manta de calentamiento al balón de destilación y se incrementó la temperatura gradualmente hasta obtener la primera gota de destilado, cuya temperatura corresponde al punto inicial de ebullición (IBP).

Se registró la temperatura cada dos mililitros de destilado hasta destilar el 95% de destilado de la muestra inicial, dichas temperaturas se emplearon para caracterizar el solvente con el simulador Pro/II®.

Las temperaturas medidas en el proceso de destilado se presentan en la tabla 5, tomadas para las fracciones que emplea la norma ASTM D86 para la caracterización hidrocarburos.

Tabla 5. Temperaturas de los destilados obtenidos a través de la destilación ASTM D86

Volumen de destilado (ml)	T (°C)
Temperatura inicial de ebullición IBP	98
T ₁₀	114
T ₂₀	120
T ₃₀	128
T ₅₀	148
T ₇₀	177
T ₉₀	218
Temperatura final EP	234

Para caracterizar el corte petrolero se empleó el factor de caracterización K_{uop} , el cual parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación hidrogeno-carbono (carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono, tal como se muestra en la ecuación 5.

$$K_{uop} = \frac{\sqrt[3]{T}}{S} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Tabla 6. Naturaleza química de los crudos y solventes orgánicos (K_{uop}) (Wauquier, 2004)

Base parafínica	$K_{uop} > 12$
Base nafténica	$11 \leq K_{uop} < 12$
Base aromática	$K_{uop} < 11$

4.2.2. Preparación de Emulsiones

Se prepara la solución madre de asfaltenos (10000 ppm) a partir del crudo “A”, para esto se pesa la cantidad requerida de crudo en un vaso de precipitado y se disuelve en ciclohexano, posteriormente se trasvasa y se enrasa en un balón aforado, y se agita vigorosamente por unos

minutos. Esta solución se diluye con solvente hasta las concentraciones de asfaltenos requeridas, con el uso de buretas para dosificar la cantidad de solvente y solución madre de asfaltenos.

Por otra parte, se prepara una solución madre del deshidratante NF-EO8 en agua, para esto se pesa la cantidad deseada de NF-EO8 en un vaso de precipitado y se disuelve en agua, para facilitar su dilución se coloca en el ultrasonido, y una vez disuelto, se trasvasa a un balón aforado y se enrasa. Esta solución concentrada (1000 ppm) se diluye con agua hasta concentraciones dos veces superior a las deseadas, con el uso de buretas para dosificar los diferentes volúmenes.

Las emulsiones se preparan a $WOR = 1$ (50% en volumen de fase acuosa y 50% en volumen de fase orgánica) con un volumen total de 10 ml. Para la preparación de emulsiones a cierta concentración de asfaltenos, se vierten las soluciones al vial en el mismo orden para todos los sistemas, agregando inicialmente la fase acuosa compuesta del deshidratante a una concentración específica y luego la fase aceite, esto con ayuda de pipetas graduadas. Seguidamente el sistema se agita ligeramente y se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente para alcanzar el equilibrio. Este tiempo de pre-equilibración garantiza la ausencia de procesos de transferencia de masa y fenómenos de no-equilibrio que pueden alterar la morfología de las emulsiones obtenidas (Salager, 2002). Transcurrido el tiempo se procede a agitar las muestras por 30 segundos a una velocidad de 30.000 rpm con el mini Ultra-Turrax (Figura 25). Al concluir el mezclado, con un cronometro se contabiliza el tiempo necesario para que se separe la mitad del agua total en el sistema (2,5 ml).

El procedimiento anterior se realiza para diferentes concentraciones de asfaltenos en la fase oleosa (100 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 700 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm y 20000 ppm), y para cada una de ellas se realizará un barrido en concentración de deshidratante en función a encontrar la concentración óptima correspondiente a la formulación $HLD = 0$.



Figura 25. T 10 Basic Ultra-Turrax.

4.3. Extracción de asfaltenos

Se pesa una cierta cantidad de crudo y se coloca en un vaso de precipitado de 5 litros, posteriormente se agrega n-heptano para su precipitación, se vierte el solvente en un relación 1:25 de acuerdo a la cantidad de crudo. Luego se procede a agitar la mezcla con un agitador caframo (Figura 26) a 300 rpm por dos horas, cubriendo muy bien el recipiente para evitar la evaporación del solvente, después de la agitación se deja reposar el crudo por 24 horas para promover la precipitación de los asfaltenos. A continuación, se filtra la mezcla crudo-solvente, para ello se emplea un equipo de filtración al vacío, obteniendo en el embudo los asfaltenos húmedos que son colocados en la estufa por 24 horas, además se obtienen los maltenos mezclados con n-heptano en el kitasato que posteriormente se colocaran en el Rotavapor R-200 (Figura 27) para recuperar el n-heptano y lograr así retirar el solvente de los maltenos. Los asfaltenos son llevados al equipo SOXHLET (Figura 28) para ser lavados con n-heptano y retirar las resinas y otras materias orgánicas que se encuentra adherida a ellos; el lavado se detiene cuando el solvente en el reflujo es incoloro, lo que es indicativo de que los asfaltenos están limpios. Seguidamente, estos son colocados en la estufa a 60 °C para secarlos durante 24 horas.



Figura 26. Agitador Caframo



Figura 27. Rotavapor R-200



Figura 28. Equipo SOXHLET para el lavado de los asfaltenos.

4.4. Preparación de los crudos sintéticos

Se procede a realizar la mezcla de asfaltenos con maltenos, para generar un crudo sintético, mezclando los asfaltenos del crudo “B” con los maltenos del crudo “A”, cuya concentración de asfaltenos se corresponde con la original del crudo “A” (5,1%). De igual modo se mezclan los asfaltenos del crudo “A” con los maltenos del crudo “B”, cumpliendo con la proporción de 17% de asfaltenos que posee el crudo “B”. La combinación de las fracciones se realizó agitándolos en un recipiente por cinco días en el que se asegura la total solubilización de los asfaltenos en los maltenos.

La crudos sintéticos elaborados se emplean para el estudio del comportamiento de los asfaltenos al modificar la matriz oleosa, ya que se presume que la actividad interfacial varía de acuerdo a la dispersión de los mismos al estar diluidos en diferentes entornos químicos. Por dicha razón, se experimenta con los asfaltenos en una matriz oleosa totalmente opuesta a la original.

4.5. Prueba de la mancha

Se pesa una muestra de crudo de 3 gr en un vaso de precipitado de 50 ml, se incorpora un agitador magnético al vaso, se enrasa una bureta con n-heptano. Se coloca el vaso en una plancha de agitación y se le agrega 1 ml de n-heptano y se agita por espacio de 4 minutos, al culminar ese tiempo se toma con una varilla de vidrio una gota de crudo y se coloca en un papel filtro para observar el punto de floculación de los asfaltenos, éste se logra percibir cuando se forma una aureola en la parte interna de la gota que se encuentra en el papel filtro.

4.6. Determinación del grado de dispersión de los asfaltenos en los crudos sintéticos.

Se toman imágenes con el microscopio de los crudos sintéticos elaborado con los asfaltenos extraídos y maltenos recuperados. Para esto, posterior a la agitación de los crudos a un día y cinco días se toman las fotografías para compararlas con los crudos originales y verificar que los asfaltenos se encuentren totalmente solubilizados en los maltenos. Se empleó un microscopio NIKON ECLIPSE E600 (Figura 29) con aumento de 10X y 40X.



Figura 29. Microscopio Eclipse E600 con cámara digital NIKON DXM 1200

Capítulo 5

5. Resultados y Discusión

5.1. Caracterización del solvente nafténico

En la Figura 30 se presenta la curva de destilación del solvente nafténico obtenida por el simulador Pro/II®.

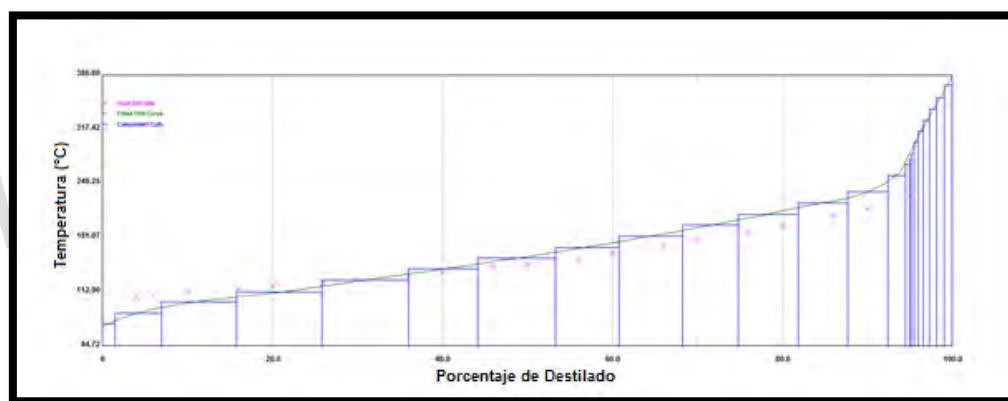


Figura 30. Curva de destilado del solvente Rosneft

La caracterización del solvente arroja un $Kuop=11,48$, lo cual indica que el solvente hidrocarbonado suministrado por la empresa Rosneft es de naturaleza nafténica, lo que indica que la familia orgánica que se encuentran en mayor proporción son los naftenos, sin embargo, esto no implica la ausencia de compuestos saturados de cadena abierta y aromáticos. En la tabla 6, se puede corroborar lo señalado anteriormente.

5.2. Influencia de la naturaleza de la fase oleosa en la ruptura de emulsiones W/O estabilizada por asfaltenos

Se prepararon soluciones madres de asfaltenos de 10000 ppm a partir del Crudo “A” para diferentes solventes (ciclohexano, xileno y el solvente nafténico), con la finalidad de preparar diluciones a diferentes concentraciones de asfaltenos, y de esta manera estudiar en un amplio rango la persistencia de sistemas emulsionados formulados a partir de estas en función a la concentración de asfaltenos.

Inicialmente se estudió la ruptura química de las emulsiones preparadas con el crudo “A” diluido con ciclohexano, empleando como agente deshidratante el surfactante nonilfenol etoxilado de 8 óxidos de etileno (NF-EO8). En las Figuras 31, 32 y 33 se muestran las persistencias para las diferentes concentraciones de asfaltenos, variando la concentración de deshidratante.

Las Figuras 31, 32 y 33 muestran que para cada concentración de asfaltenos la emulsión pasa por un mínimo de estabilidad, a una concentración de deshidratante específica que se denomina concentración óptima (C_D^*). A medida que se incrementa la concentración de asfaltenos se requiere una mayor concentración de deshidratante para conseguir el mínimo de estabilidad para cada sistema, lo que está en concordancia con resultados publicados por otros autores (Rondón y col, 2008; Pereira y col, 2011).

Un aspecto importante que se debe resaltar, es que a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos en los sistemas, se observa una clara disminución de las persistencias en las emulsiones como se aprecia en las Figuras 32 y 33, lo que sugiere que la actividad interfacial de los asfaltenos es muy baja a estas condiciones. Estas persistencias a alta concentración de asfaltenos son inclusive mucho menor a las obtenidas en los sistemas a baja concentración. Razón por la cual, se incrementó la concentración de asfaltenos para realizar los barridos hasta alcanzar la concentración correspondiente al crudo original y de esta manera estudiar el comportamiento del sistema.

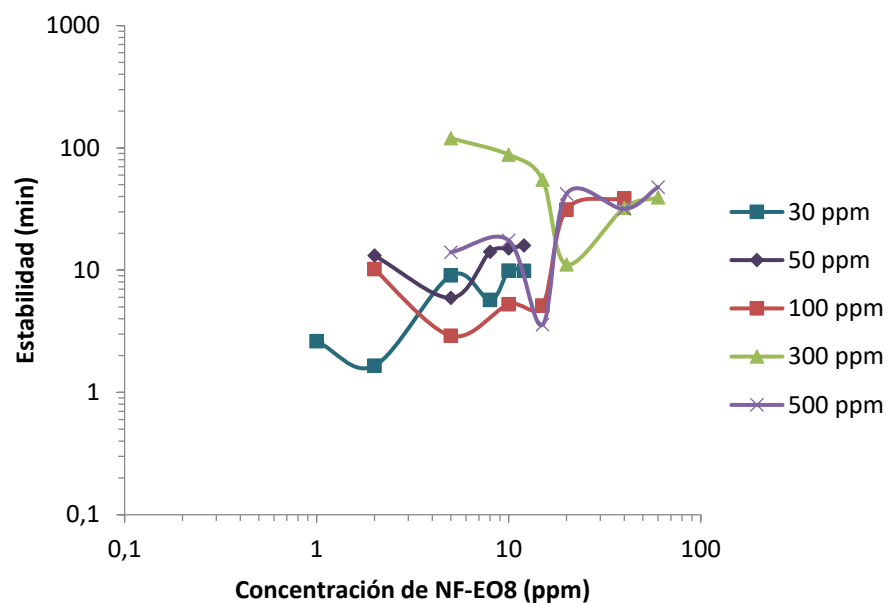


Figura 31. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Desde 30 ppm de asfaltenos hasta 500 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

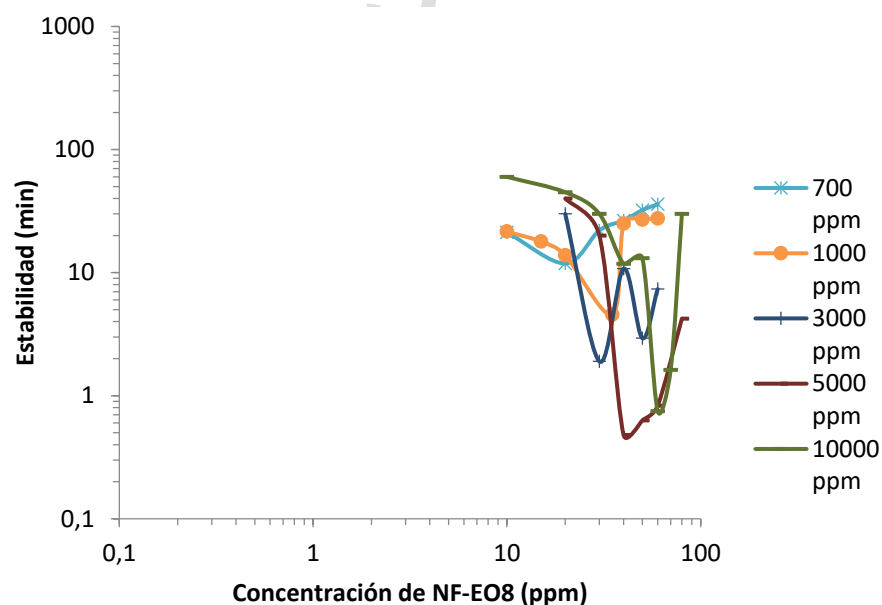


Figura 32. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Desde 700 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

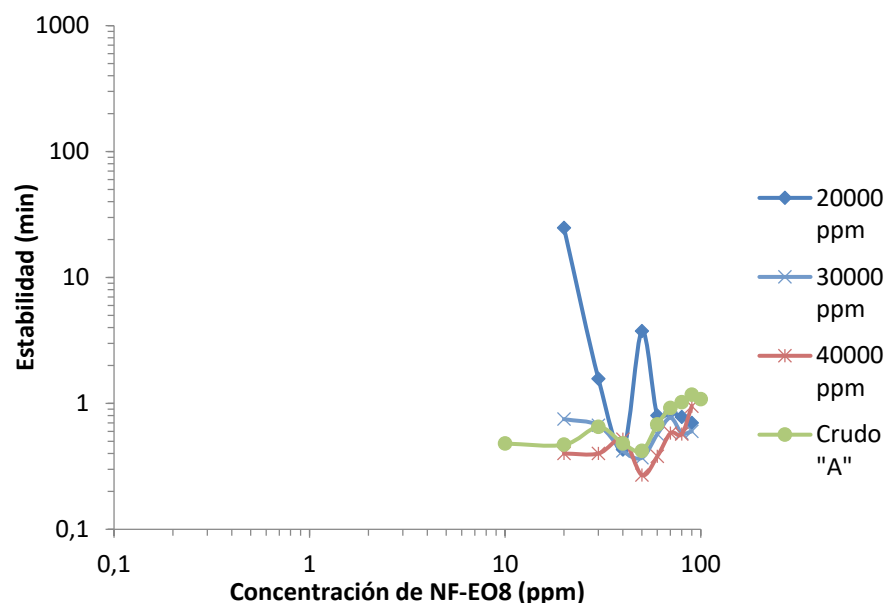


Figura 33. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo "A" diluido en ciclohexano. Desde 20000 ppm de asfaltenos hasta concentración original de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

Existe una variación en la persistencia de los sistemas a altas concentraciones de asfaltenos con respecto a lo observado en estudios anteriores (Rondón y col, 2008; Pereira y col, 2011), en los cuales, se ha demostrado que existe una mayor rigidez en el espesor de la película interfacial a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos y esto conlleva a retardar la coalescencia del agua emulsionada. A diferencia del sistema en estudio que presenta una disminución en la persistencia como se muestra en la Figura 34.

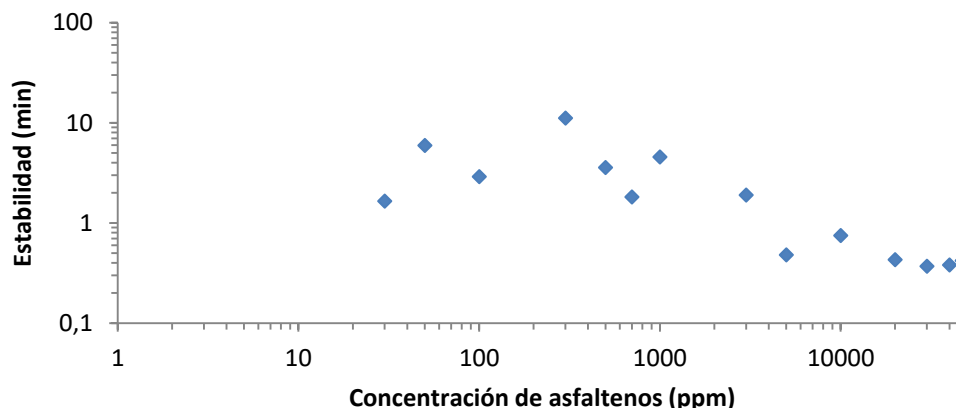


Figura 34. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

La baja estabilidad que presentan las emulsiones a medida que aumenta la concentración de asfaltenos podría obedecer a la baja interacción entre los asfaltenos ubicados en la interfase agua-crudo, ya que los asfaltenos posiblemente aumentan su asociación en el seno del crudo al aumentar su concentración con lo cual disminuye la adsorción interfacial. Por otra parte, la naturaleza química de los maltenos del crudo es de carácter parafínico ya que posee una cantidad de saturados aproximadamente del 68% además de un contenido relativamente bajo en resinas (9,6 %) respecto a crudos más pesados y por tanto de mayor aromaticidad, lo cual parece influir directamente sobre la agregación de los asfaltenos, efecto que toma mayor importancia al diluir el crudo en ciclohexano.

Además de las curvas de persistencia se construyó la curva de estabilidad intrínseca, mostrada en la Figura 35, en la que se grafica el log de la concentración de agente deshidratante necesario para alcanzar la formulación óptima respecto al log de la concentración de asfaltenos (C_A). Por una parte se observa claramente que a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos se requiere una mayor concentración de agente deshidratante para lograr separar el agua de la emulsión, a esta zona se le denomina *régimen proporcional o régimen ascendente*. (Rondón y col, 2008; Pereira y col, 2011) que va desde los de 10 ppm de asfaltenos hasta los 1000 ppm de asfaltenos.

Por otra parte, se observa que a altas concentraciones de asfaltenos, por encima de los 1000 ppm de asfaltenos, el mínimo de estabilidad se logra a concentraciones de agente deshidratante constante, denominándose *régimen constante*. Esto indica que existe una concentración de asfaltenos, en la cual, la interfase se satura. Al punto de intersección de estos regímenes se le llama punto T (Intersección de las líneas azules). Por encima de este punto, los asfaltenos en exceso tienden a formar agregados micelares en la región próxima a la interfase agua-aceite que además tiende a retrasar la difusión del deshidratante hasta la interfase retardando la coalescencia del agua emulsionada.

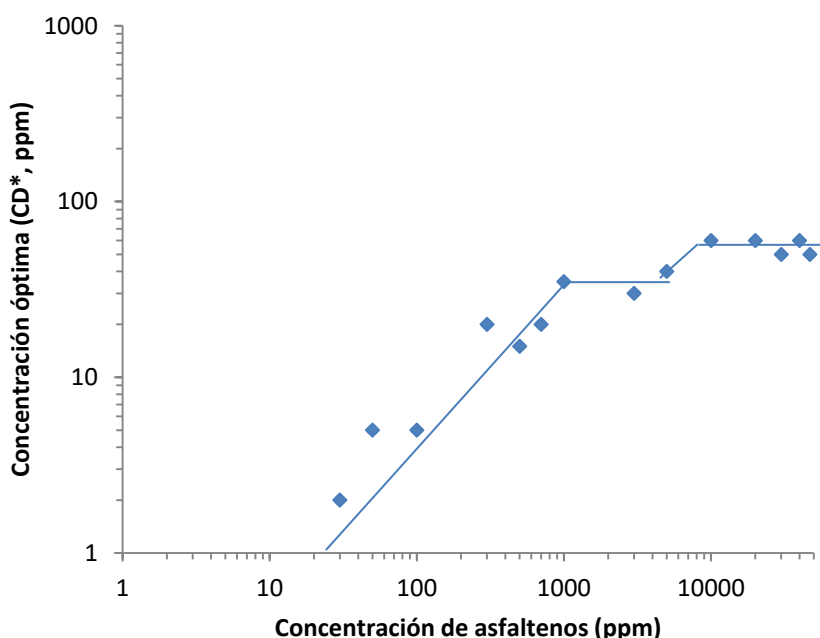


Figura 35. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Luego de los 10000 ppm de asfaltenos existe un nuevo escalón en el *régimen constante*, que se observa hasta llegar a la concentración de asfaltenos del crudo puro (≈ 47000 ppm), en esta zona pareciera ocurre un re-arreglo de los asfaltenos y de esta manera se emplea una concentración mayor de agente deshidratante que la encontrada en el punto T, dicha

concentración de deshidratante (60 ppm) empleada se mantuvo constante hasta llegar a la concentración original de asfaltenos con el crudo puro.

De igual manera se estudió el sistema constituido por el crudo “A” diluido en xileno, cuyo comportamiento se observa en las Figuras 36 y 37. Al igual que el caso anterior también se obtuvo para cada concentración de asfaltenos un mínimo de estabilidad a una concentración de agente deshidratante específica. Además, se requirió igualmente una menor concentración de deshidratante para alcanzar la condición de persistencia mínima a medida que se incrementó la concentración de asfaltenos.

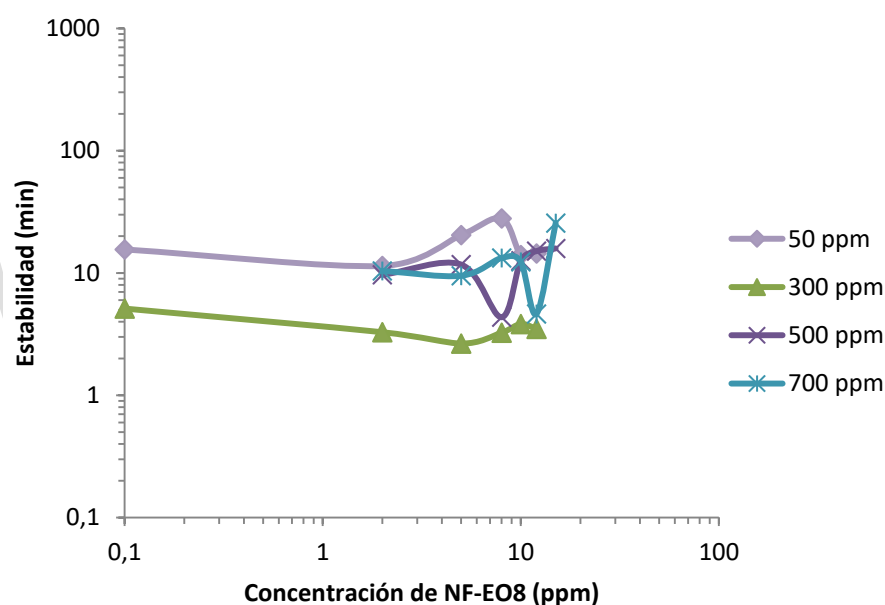


Figura 36. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en xileno. Desde 50 ppm de asfaltenos hasta 700 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

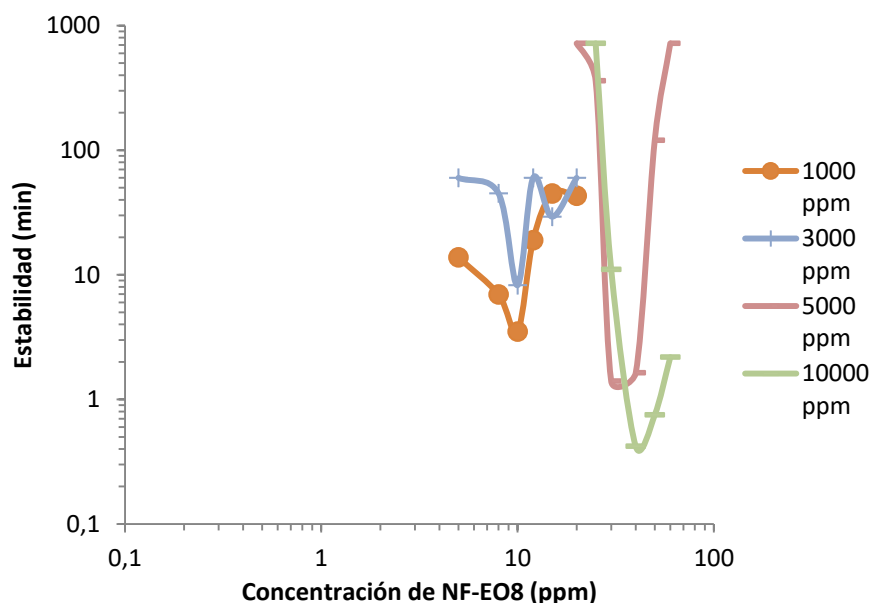


Figura 37. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en xileno. Desde 1000 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

Empleando el xileno se obtuvieron persistencias muy bajas para los sistemas con concentraciones altas de asfaltenos, similares a las encontradas cuando se usó el ciclohexano como diluyente. Con xileno, la naturaleza química del crudo se modifica ya que originalmente es parafínica, además, es un solvente aromático que tiende a dispersar los asfaltenos, de esta manera, los resultados concuerdan con lo esperado teóricamente. Esto puede deberse al hecho que el xileno al ser más polar que el ciclohexano pueden segregarse en la interfase, disminuyendo las interacciones laterales de los asfaltenos, y a su vez, la cinética de adsorción de los asfaltenos en la interfase agua-aceite con lo cual disminuye la rigidez de la película interfacial, favoreciendo de esta manera la coalescencia de las gotas de agua.

Así mismo, se representa la persistencia de cada mínimo de estabilidad para cada concentración de asfaltenos, en la cual, queda en evidencia que existe una clara tendencia a la disminución de la estabilidad a medida que se incrementa la concentración de asfaltenos. En la Figura 38 se puede apreciar como varia la persistencia de los sistemas.

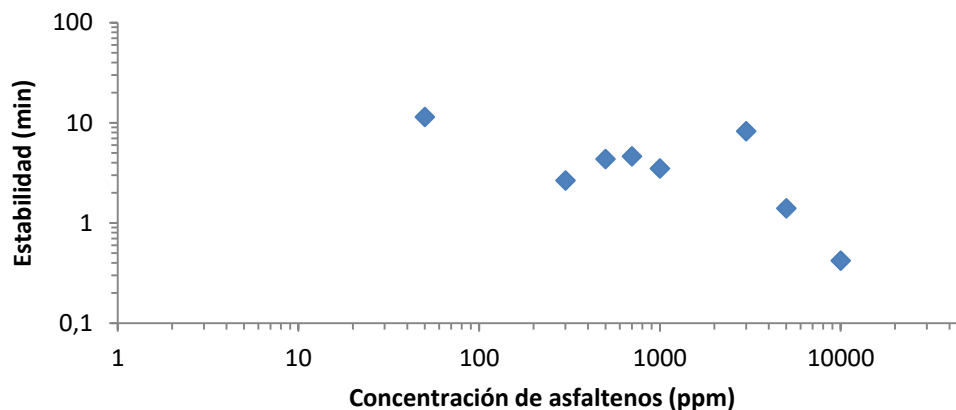


Figura 38. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en xileno. Agente deshidratante: NF-EO8.

Para el sistema crudo “A” diluido con xileno se obtuvo la curva de estabilidad intrínseca, que se observa en la Figura 39. En este sistema el régimen proporcional se desplaza a una concentración óptima de deshidratante más baja respecto al sistema anterior con ciclohexano, debido a que la intersección de los regímenes se da a una concentración de asfaltenos más baja, además, se requiere una concentración menor de agente deshidratante en el punto T, el cual se tiene a 700 ppm de asfaltenos y 10 ppm de NF-EO8.

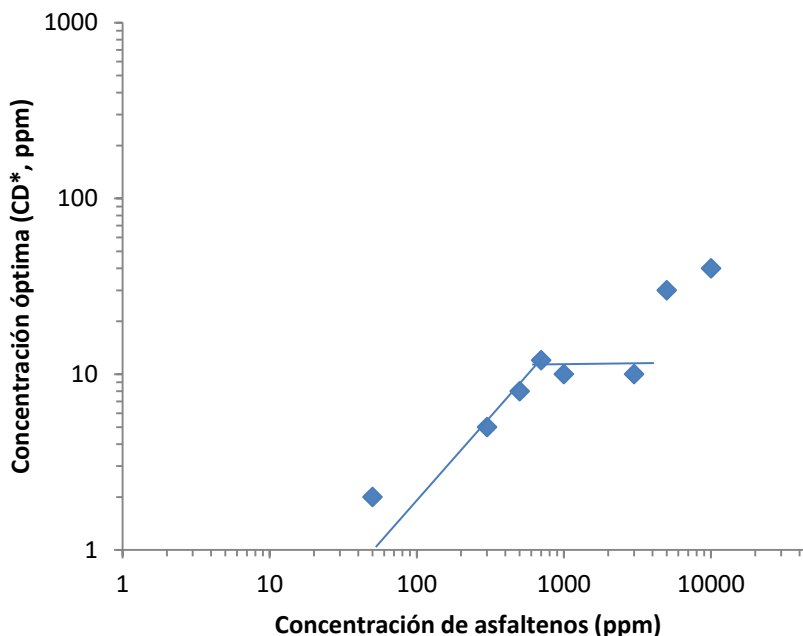


Figura 39. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en xileno. Agente deshidratante: NF-EO8.

Con el uso del xileno se incrementa el desempeño del agente deshidratante, ya que se requiere una menor concentración del mismo para alcanzar la condición de formulación óptima. Como se mencionó anteriormente, este efecto se debe al aumento en la dispersión de los asfaltenos al emplear un solvente aromático, con lo cual la naturaleza química de la fase oleosa se torna mucho más aromática respecto al sistema diluido en ciclohexano.

Teniendo sistemas con características totalmente opuesta respecto a la naturaleza química de los solventes a continuación se muestra el estudio antes expuesto considerando como sistema al crudo “A” diluido en el solvente nafténico aportado por la empresa rusa Rosneft. Dicho solvente se emplea en la práctica industrial para promover la recuperación del crudo a través de la disminución de su viscosidad.

En las Figuras 40 y 41, se muestra el resultado de los barridos cuando se varía la concentración de asfaltenos empleando el solvente nafténico.

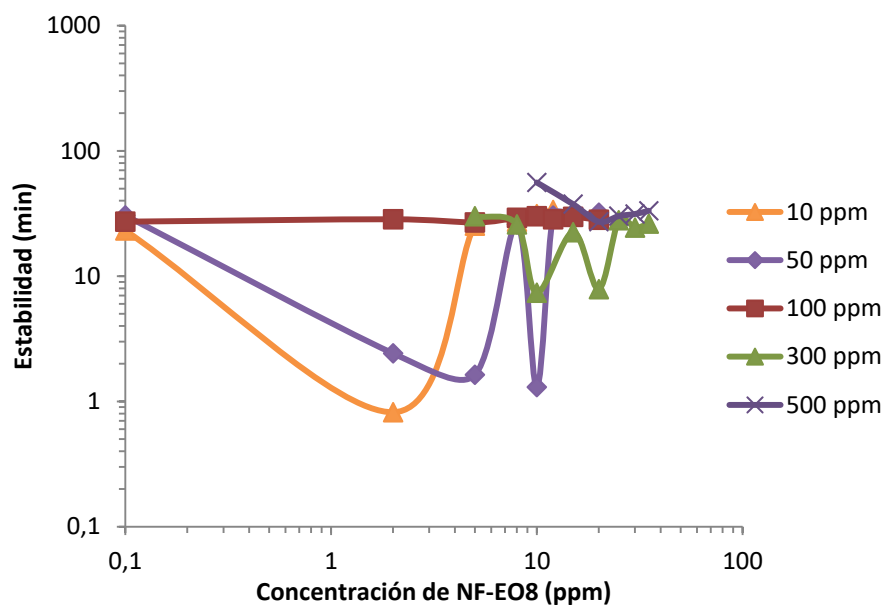


Figura 40. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Desde 10 ppm de asfaltenos hasta 500 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

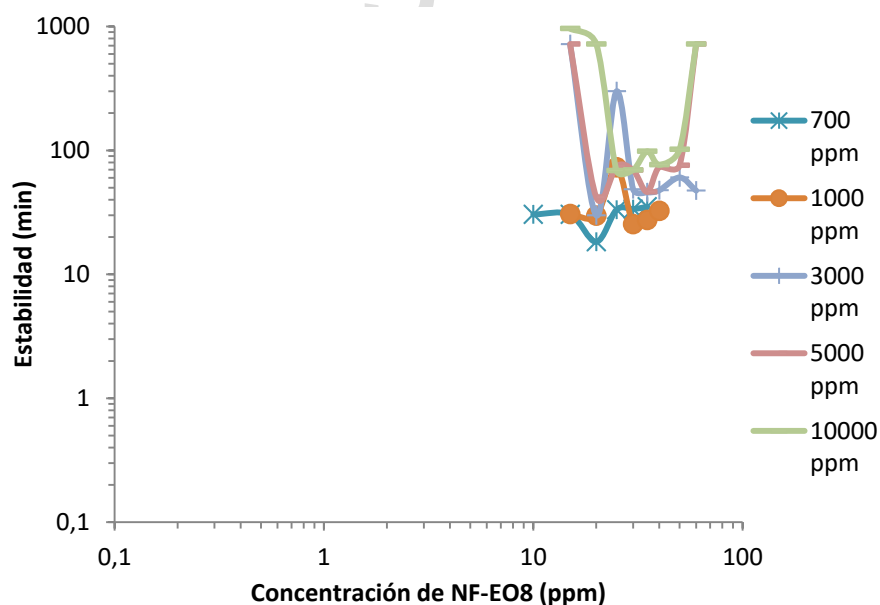


Figura 41. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Desde 700 ppm de asfaltenos hasta 10000 ppm de asfaltenos. Agente deshidratante: NF-EO8.

Como se puede apreciar en las Figuras 40 y 41, los sistemas obtenidos requieren una cantidad baja de agente deshidratante con respecto a los sistemas estudiados anteriormente para llegar hasta el mínimo de estabilidad a cada concentración de asfaltenos, efecto favorable y deseado, ya que se requiere una menor concentración de deshidratante para lograr separar la mayor cantidad de agua posible, pero a diferencia de los sistemas estudiados anteriormente, la estabilidad de los sistemas con solvente nafténico requieren un mayor tiempo para lograr separar el 50% de la fase acuosa; es decir, la persistencia de los sistemas emulsionados tiende a aumentar.

En la Figura 42 se muestra la curva de tendencia de la data obtenida que da cuenta del aumento de la persistencia a medida que se hace mayor la concentración de los asfaltenos en los sistemas. Esta tendencia a aumentar la persistencia a medida que se incrementa la concentración de los asfaltenos es similar a estudios realizados anteriormente (Rondón y col, 2008; Pereira y col, 2011) ya que a altas concentraciones de asfaltenos la película rígida formada en la interfase agua-aceite es más difícil de romper y de esta manera se retarda la separación del agua emulsionada.

Una de las causas atribuible a este comportamiento es que se emplea un corte petrolero como solvente donde predominan los compuestos nafténicos, que pueden disminuir la adsorción interfacial pero no de manera drástica como en el caso del ciclohexano como solvente, ya que los compuestos parafínicos no se encuentran en una proporción tan elevada como para promover un aumento significativo en la agregación molecular de asfaltenos. En tal sentido se puede establecer que el solvente nafténico genera un doble efecto, por una parte permite el aumento de la adsorción interfacial de asfaltenos y por otra promueve la dispersión moderada de estos (respecto al sistema diluido en xileno) en el seno de la fase oleosa. Lo anterior sugiere que esta fenomenología se corresponde a una situación intermedia entre los dos casos expuestos anteriormente, y además permite presumir la existencia de un umbral relacionado a la composición química de la fase oleosa (análisis SAR de los maltenos del crudo) que define el potencial de adsorción interfacial de los asfaltenos o la precipitación de los mismos, y que indudablemente está relacionado a la persistencia de las emulsiones preparadas.

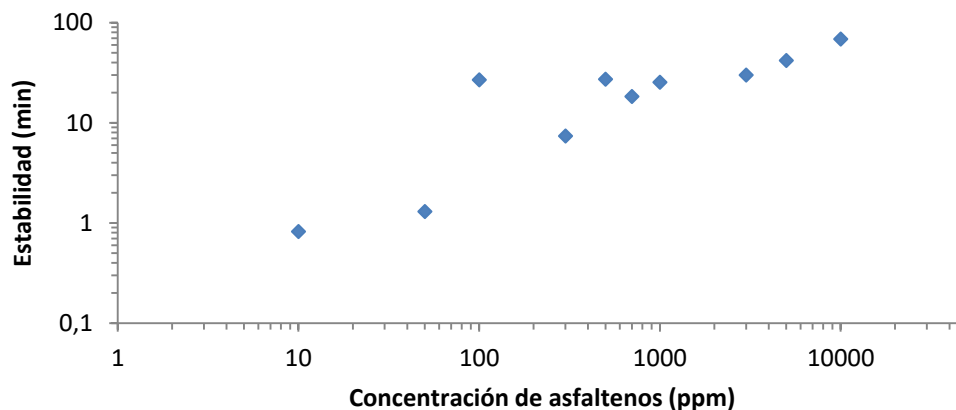


Figura 42. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “A” diluido en solvente nafténico. Agente deshidratante: NF-EO8.

En la Figura 43, se aprecia la concentración óptima de deshidratante que se necesita para cada concentración de asfaltenos. Este comportamiento del crudo diluido en el solvente sugiere un mejor desempeño del agente deshidratante, como se observa quedan definidos 2 regímenes proporcionales en el rango estudiado, con lo cual la curva presenta dos escalones a bajas concentraciones.

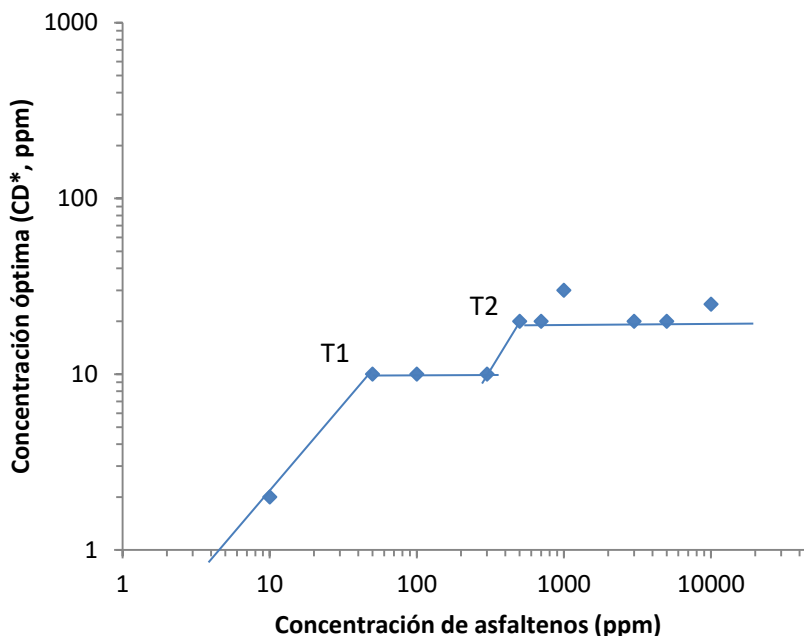


Figura 43. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en solvente nafténico. Agente deshidratante: NF-EO8.

Como se observa el punto T se encuentra a 50 ppm de asfaltenos y 10 ppm de deshidratante manteniéndose constante hasta 500 ppm de asfaltenos, a concentraciones mayores se requieren 20 ppm de NF-EO8 para lograr llegar hasta el mínimo de estabilidad, éste representa el segundo escalón en el que existe un re-arreglo de los asfaltenos en la interfase agua-aceite y por ello se requiere una concentración mayor de agente deshidratante para lograr llegar a la formulación optima; además, es una disminución significativa en cuanto la concentración de agente deshidratante que se debe emplear con respecto a los casos anteriores.

En esta gráfica se observa un punto de quiebre T1 a 50 ppm de asfaltenos y 10 ppm de deshidratante manteniéndose constante hasta 500 ppm de asfaltenos, cuya concentración es el punto inicial del segundo régimen proporcional (T2). Se presume que el segundo escalón toma lugar un re-arreglo de los asfaltenos en la interfase agua-aceite producto de la segregación interfacial del solvente nafténico, y por ello se requiere una concentración mayor de agente deshidratante (proporcional a C_A) hasta alcanzar el segundo régimen constante.

Para tener una mejor perspectiva, en la Figura 40 se muestran las curvas de estabilidad intrínseca para cada solvente empleado, y así analizar de una manera más sencilla uno y otro comportamiento.

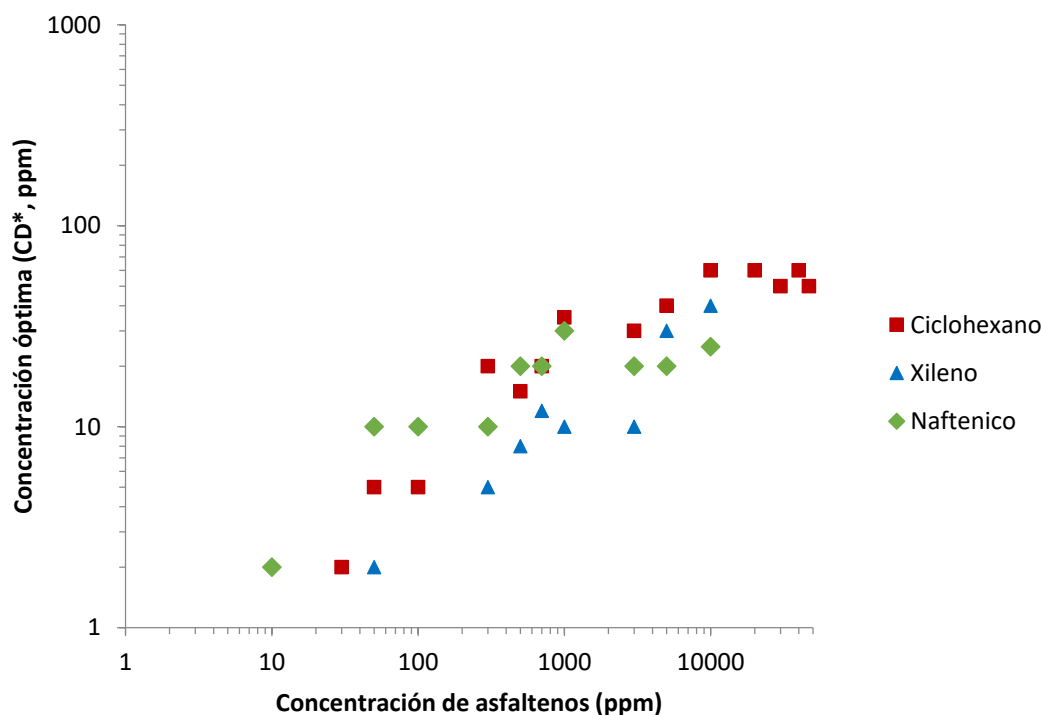


Figura 44. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” diluido en diferentes solventes. Agente deshidratante: NF-EO8

Observando las curvas de estabilidad intrínsecas de los sistemas estudiados, se puede inferir que usando el solvente nafténico se requiere una menor concentración agente de deshidratante para lograr la mayor separación de agua en emulsiones con concentraciones elevadas de asfaltenos, ya que existe un efecto químico en el crudo “A” cuando se combina con el corte petrolero de la empresa Rosneft.

Se puede decir que los asfaltenos son dispersados por los compuestos aromáticos presentes en el corte petrolero, de esta manera la película asfáltica formada es menos rígida

que los otros sistemas estudiados. Destacando que la velocidad de deshidratación es más lenta en las emulsiones que se empleó el solvente nafténico con respecto a los otros dos sistemas.

Este factor en el incremento de la persistencia usando el solvente nafténico puede repercutir en el proceso de la deshidratación, pues bien se requiere una menor cantidad de agente deshidratante que genera menos costos pero se necesita un tiempo mayor para cumplir con la tarea de separar el agua de la emulsión. En el campo de la deshidratación de crudos lo que se desea es emplear una menor cantidad de agente deshidratante y que la deshidratación sea en el menor tiempo posible, de esta manera se puede decir que se tiene un excelente desempeño del surfactante.

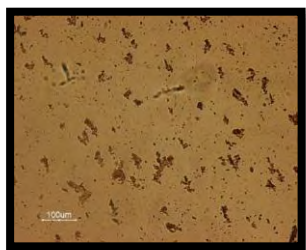
El solvente nafténico proporcionado por la empresa Rosneft se emplea en campo como un diluyente para promover una mayor recuperación de crudo, y al ser agregado modifica la naturaleza química del crudo, de esta manera se puede emplear una menor concentración de agente deshidratante pero se debe incrementar el tiempo de residencia en los separadores para que la química deshidratante puede cumplir su objetivo.

Para ello, se debe realizar un estudio de costo versus operación, y así determinar la factibilidad del uso de este solvente, debido a que se emplearía una concentración baja de agente deshidratante disminuyendo los costos operativos.

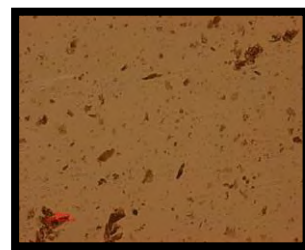
5.3. Comportamiento de la ruptura de las emulsiones W/O. Preparadas a partir de crudos sintéticos.

Luego de la preparación de los crudos sintéticos se usó la microscopia electrónica para corroborar la solubilización de los asfaltenos en la matriz oleosa. Para tal fin se comparan las imágenes en el microscopio de los crudos originales con las de los crudos sintéticos. Para los casos estudiados se empleó el NF-EO8 como agente deshidratante, de este modo se puede comparar los resultados obtenidos en la sección anterior y de esta forma determinar la influencia de la estructura molecular de los asfaltenos y de la matriz oleosa sobre la disminución de la persistencia de sistemas emulsionados a altas concentraciones de asfaltenos.

Como primera tarea se mezclaron los asfaltenos del crudo “B” con los maltenos de crudo “A”, este crudo sintético se denominara en adelante “C”, para ello se observó la matriz oleosa en el microscopio transcurrido uno y luego a los cinco días, en los cuales los sistemas se mantuvieron en agitación. Dichas imágenes se muestran en las Figuras 45 y 46 respectivamente, mientras que en la Figura 47 se muestra la matriz oleosa de crudo “A”.

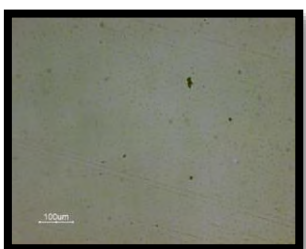


Aumento 10X

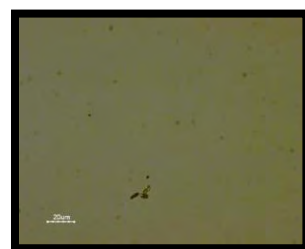


Aumento 40X

Figura 45. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “C” a un día de agitación.

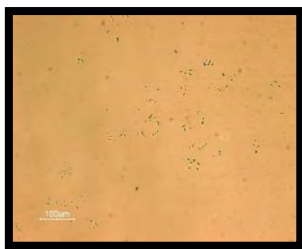


Aumento 10X



Aumento 40X

Figura 46. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “C” a cinco días de agitación.



Aumento 10X



Aumento 40X

Figura 47. Fotos a nivel microscópico del crudo “A”.

Como se puede observar, luego de cinco días los asfaltenos del crudo “B” se encuentran totalmente solubilizados en los maltenos “A”, con lo cual se puede garantizar el total equilibrio químico del sistema.

De la misma manera se preparó el segundo crudo sintético mezclando los asfaltenos del crudo “A” con los maltenos del crudo “B”, denominado “D”, de igual modo se agitó por un lapso de cinco días y también se empleó el microscopio para observar su solubilización a un día y a cinco días, como se puede apreciar en las Figuras 48 y 49 respectivamente, además de comparar con el crudo original “B” en la Figura 50.



Aumento 10X



Aumento 40X

Figura 48. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “D” a un día de agitación.



Aumento 10X

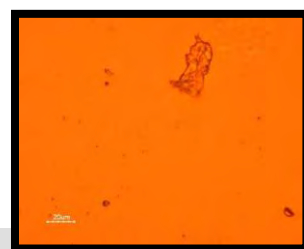


Aumento 40X

Figura 49. Fotos a nivel microscópico del crudo sintético elaborado “D” a cinco días de agitación.



Aumento 10X



Aumento 40X

Figura 50. Fotos a nivel microscópico del crudo “B”.

Con las imágenes del microscopio se puede confirmar que luego de cinco días el crudo sintético con asfaltenos del crudo “A” y los maltenos del crudo “B” es estable, en términos de la solubilización de los asfaltenos.

Además se realizó la prueba de la mancha para el crudo “A” y “B”, con la finalidad de comparar sus puntos de floculación con los de los crudos sintéticos y así tener una noción de cómo se ve afectado el estado de agregación de los asfaltenos cuando se encuentran dispersos en una matriz oleosa totalmente distinta a la original. Por una parte se tiene el crudo “A” con maltenos parafínicos y por otro el crudo “B” con maltenos aromáticos, cabe destacar que los asfaltenos son de carácter aromático y mientras más aromático sea el medio en el que están disueltos, aumentará su grado de dispersión, lo cual genera un crudo más estable desde el punto

de vista de la floculación de asfaltenos. En la tabla 7 se aprecia el volumen de n-heptano gastado en el método de la mancha.

Tabla 7. Volumen de n-heptano gastado para los crudos.

Crudo	Volumen de n-heptano gastado (ml)
Crudo "A"	6,4
Crudo "B"	7,4
Crudo sintético "C"	3,7
Crudo sintético "D"	8,7

En las Figuras 51 y 52, se puede observar la prueba de la mancha para los crudos "A" (n-heptano gastado= 6,4 ml) y "B" (n-heptano gastado= 7,4 ml), existiendo entre ellos una diferencia en cuanto a la estabilidad del crudo, puesto a que se requiere una menor cantidad de n-heptano para lograr la floculación de los asfaltenos para el "A" diferente a la del "B", siendo este último un crudo más estable.



Figura 51. Crudo "A"



Figura 52. Crudo "B"

Aplicando la prueba de la mancha para los crudos sintéticos, se obtuvo como resultado lo reflejado en las Figuras 53 y 54. En ellas se aprecia que existe una disminución significativa en la estabilidad del crudo "C" (Heptano gastado 3,7 ml), ya que se requiere una menor cantidad

de n-heptano para que ocurra la floculación de los asfaltenos comparado con el Crudo “B” originalmente, quedando en evidencia que existe una influencia directa de los maltenos en los que se encuentren diluido los asfaltenos sobre la estabilidad del crudo, en este caso los maltenos poseen un fuerte carácter parafínico opuesto al carácter aromático de los asfaltenos que tienden a agregarse en este tipo de matriz oleosa, de esta manera se desestabiliza el crudo.

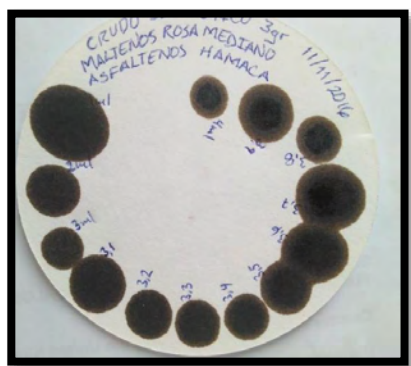


Figura 53. Asfaltenos “B” y Maltenos “A”



Figura 54. Asfaltenos “A” y Maltenos “B”

Por otra parte, la estabilidad del crudo sintético “D” (n-heptano gastado= 8,7 ml) es superior a la estabilidad del crudo “A”, ya que la cantidad de n-heptano requerida para alcanzar la floculación de asfaltenos está por encima de la cantidad empleada para el crudo “A”, comprobando nuevamente que existe una influencia directa en la estabilidad de los asfaltenos dependiendo de la naturaleza del medio en el que se encuentran disuelto. Los maltenos del crudo “B” poseen un carácter aromático que dispersa mejor los asfaltenos y esto genera mayor estabilidad en el crudo.

La baja estabilidad para el primer crudo sintético mencionado (“C”) se puede atribuir a que los maltenos del crudo “A” son de carácter parafínico, de esta manera los asfaltenos tienden a estar menos dispersos, y por ser menos solubles en el medio lo que conlleva a la floculación de los asfaltenos con una menor cantidad de n-heptano. Caso contrario al crudo sintético “D”,

debido a que los maltenos son de carácter aromático, dispersando los asfaltenos y retardando la floculación de los mismos.

Una vez preparados los crudos sintéticos se procedió a realizar los barridos en concentración de los asfaltenos y de esta manera estudiar la estabilidad de las emulsiones formadas a partir de ellos. Usando el crudo “C” se trabajó de la misma manera cuando se diluyó el crudo original en los diferentes solventes.

Como se puede observar en la Figura 55, para cada concentración de asfaltenos (100 ppm, 300 ppm, 700 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm y 5000 ppm) se tiene un mínimo de estabilidad, el cual indica que se obtuvo el punto óptimo para cada barrido, resaltando que se necesita una cantidad específica de agente deshidratante para alcanzar dicho punto. A medida que se incrementa la concentración de asfaltenos, se requiere una mayor concentración de desmulsificante para lograr llevar a cabo el objetivo de la deshidratación.

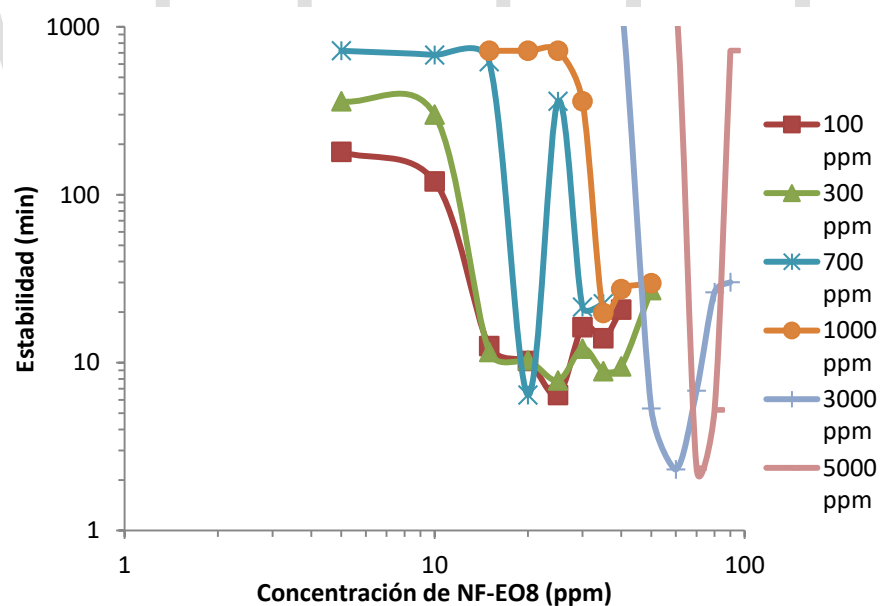


Figura 55. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

El crudo sintético presenta un comportamiento totalmente diferente que el crudo original (“B”), ya que se requieren concentraciones de menor dosificación de agente deshidratante para romper las emulsiones. Un aspecto a considerar es que la persistencia de las emulsiones disminuye en la medida que aumenta la concentración de asfaltenos, debido al carácter parafínico de los maltenos del crudo “A”, lo que disminuye la adsorción interfacial de los asfaltenos. Lo antes expuesto permite establecer una posible relación directa entre la estabilidad del crudo y la estabilidad de las emulsiones formadas.

La persistencia en el tiempo de las emulsiones formadas por el crudo sintético “C” son bajas, como se puede observar en la Figura 56.

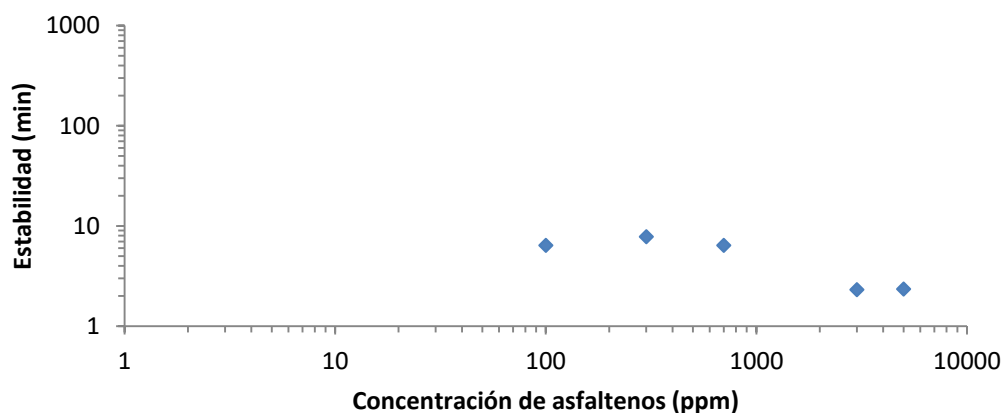


Figura 56. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

A diferencia del crudo original (“B”) que se caracteriza por formar emulsiones muy estables en la medida que aumenta la concentración de asfaltenos, los asfaltenos del crudo “B” en presencia de maltenos del crudo “A”, presentan baja actividad interfacial, y no estabilizan las emulsiones como en el crudo “B”.

En la Figura 57 se puede apreciar las curvas de estabilidad para el sistema de crudo “B” diluido en ciclohexano. Como se había mencionado anteriormente este crudo se caracteriza por formas emulsiones muy estables, por lo tanto, a medida que aumenta la concentración de asfaltenos se incrementa la estabilidad, es comportamiento normal con respecto a las investigaciones en el campo de deshidratación mientras que la fenomenología del crudo “A” es totalmente diferente.

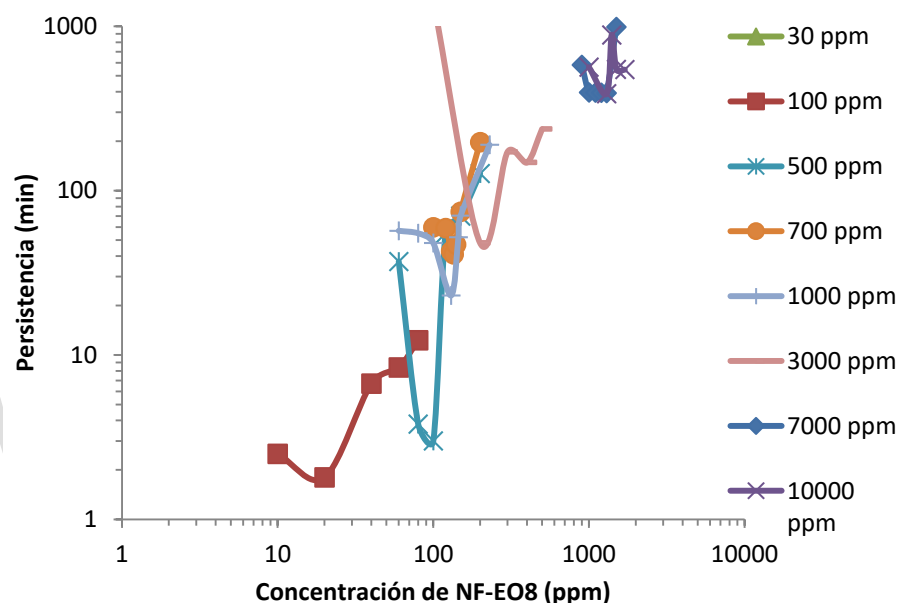


Figura 57. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “B” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Ahora, al comparar el comportamiento de las emulsiones que forman los dos crudos empleados, (Figura 58) se muestra una clara diferencia entre ambos sistemas. Para las emulsiones de crudo sintético se necesitan escasos minutos (menos de 14 minutos) para lograr separar el 50% del agua emulsionada, opuesto al crudo “B” que forma emulsiones que tardan hasta 6 horas en lograr separar la coalescencia de la fase dispersada.

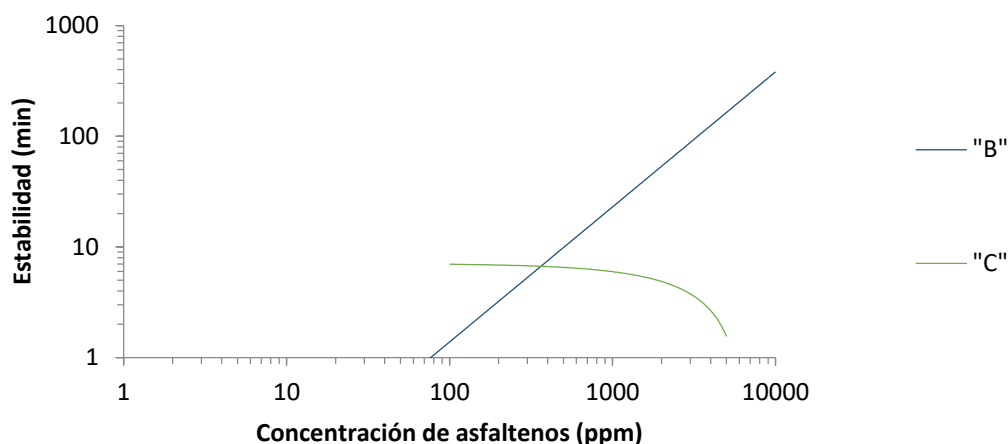


Figura 58. Comparación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltenos a la formulación óptima. Crudo “B” y el crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Claramente las emulsiones del crudo original (“B”) poseen una estabilidad mayor que las formadas por el crudo sintético “C”. Además, la estabilidad de las emulsiones formadas por los crudos “B” y “C” se asemeja a la estabilidad de ambos crudos respectivamente, por la cantidad de n-heptano gastado en la prueba de la mancha, 7,4 ml y 3,7 ml respectivamente.

Por otra parte, se obtuvo la curva de estabilidad intrínseca para el crudo sintético “C” como se aprecia en la Figura 59, con una cantidad menor de puntos debido a la cantidad limitada de crudo. Inicialmente se observa un escalón a bajas concentraciones como en los sistemas anteriores y luego un régimen ascendente que no se logra llegar hasta el régimen constante, las concentraciones requeridas de agente deshidratante en el crudo “C” son bajas comparadas con el crudo “B” en el que se requieren concentraciones muy elevadas de deshidratante para lograr separar el 50% del agua emulsionada.

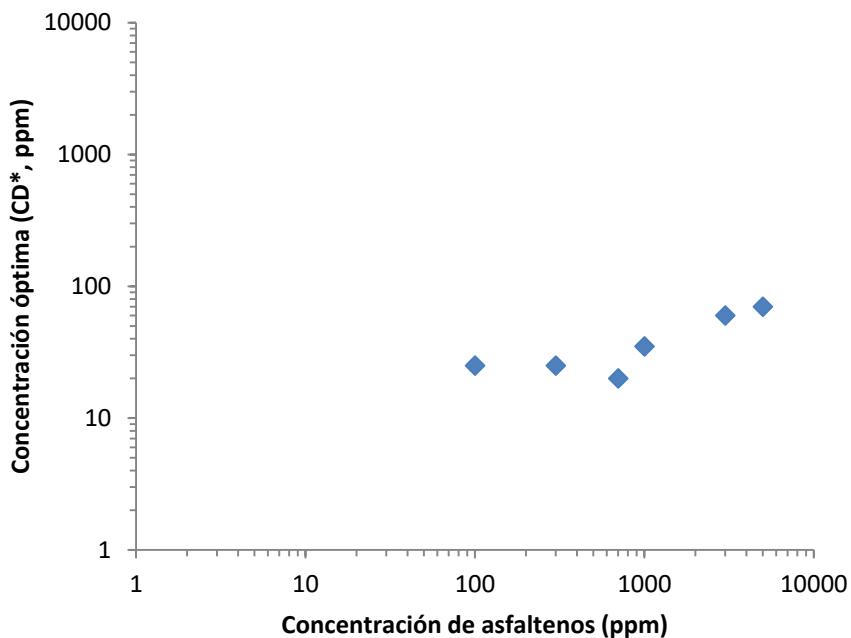


Figura 59. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “C” diluido en ciclohexano.
Agente deshidratante: NF-EO8.

Ahora comparando el sistema estudiado en la Figura 60 con el crudo “B” se tiene que para el régimen constante se necesitan aproximadamente 1300 ppm de NF-EO8, mientras que la concentración más elevada empleada para el crudo “C” fue de 70 ppm de NF-EO8

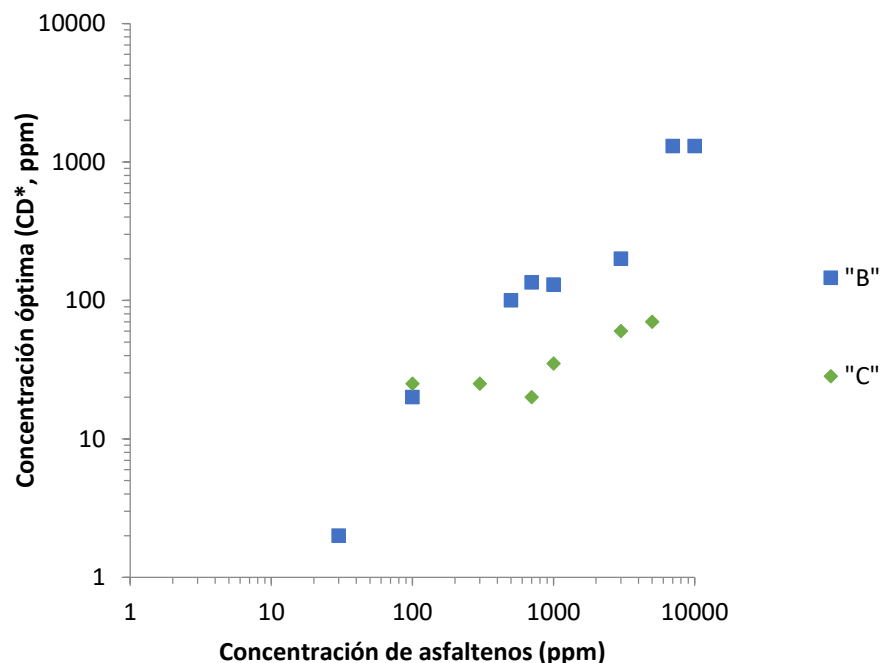


Figura 60. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “B” y el crudo “C” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Claramente se observa una discrepancia entre ambos sistemas, ya que la concentración de agente deshidratante varía considerablemente. Por ser los asfaltenos del mismo crudo (“B”) y la única variación es la matriz oleosa en la que se encuentran diluidos los asfaltenos, no cabe duda que existe un efecto de inestabilidad en las emulsiones formadas que obedece a la naturaleza química de los maltenos, debido a que estos al ser parafínicos no estabilizan los asfaltenos por efecto de dispersión, y en lugar de esto tienden a formar agregados con una cinética de adsorción interfacial muy baja; es decir, se favorece la precipitación en lugar de la adsorción interfacial.

Por otra parte, se obtuvieron los resultados de estabilidad de los sistemas emulsionados al trabajar con el crudo sintético “D” para el cual se estudió la persistencia a diferentes concentraciones de asfaltenos (100 ppm, 300 ppm, 700 ppm, 1000 ppm, 3000 ppm y 5000 ppm). En la figura 61 da cuenta de estos resultados.

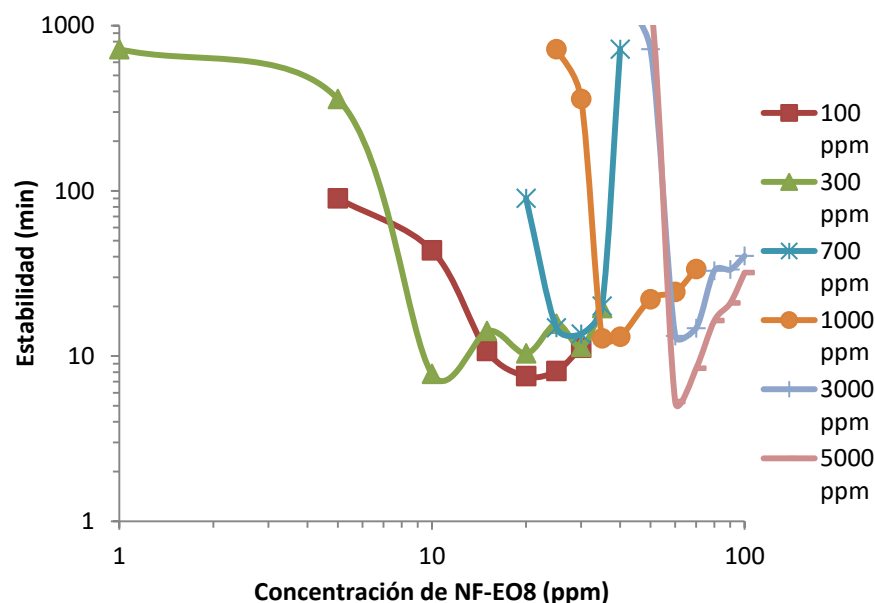


Figura 61. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de deshidratante. Crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

En general, se tiene la disminución de la estabilidad de las emulsiones cuando la concentración de los asfaltenos aumenta, similar a los sistemas que se observaron anteriormente cuando se emplearon diferentes solventes. Con el crudo sintético “D” los asfaltenos se dispersan en el medio en detrimento de la adsorción interfacial.

Además, se observa en la figura 62 un leve ascenso en la persistencia de los sistemas emulsionados (pero con tendencia general a disminuir) a medida que se incrementó la concentración de asfaltenos. De esta manera se puede inferir que hay una menor adsorción interfacial de los asfaltenos promovida por una mayor dispersión de estos en la fase oleosa, que se podría traducir en la disminución de la rigidez y el espesor de la película asfáltica interfacial.

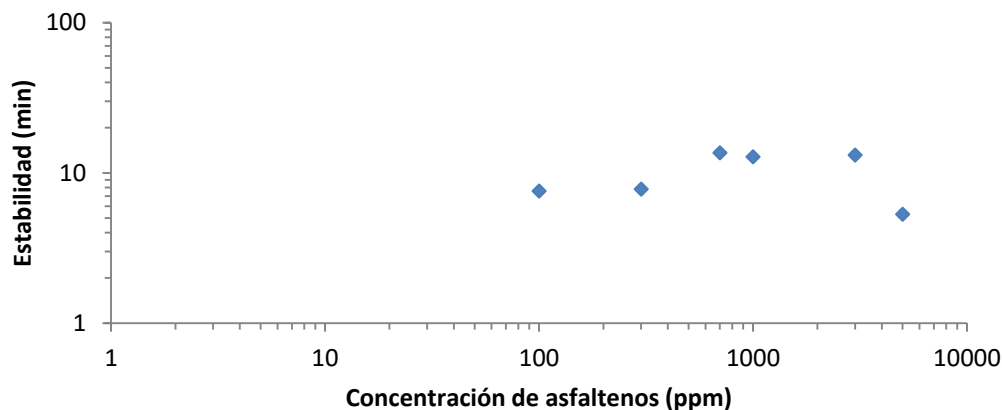


Figura 62. Variación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltos a la formulación óptima. Crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Los resultados de las persistencias de las emulsiones del crudo sintético “D”, se comparó con los obtenidos en la primera parte de la investigación del crudo “A” ya que las emulsiones presentan una tendencia similar al observado anteriormente. En la Figura 63 se muestra la comparación del crudo original (“A”) y el crudo sintético “D”.

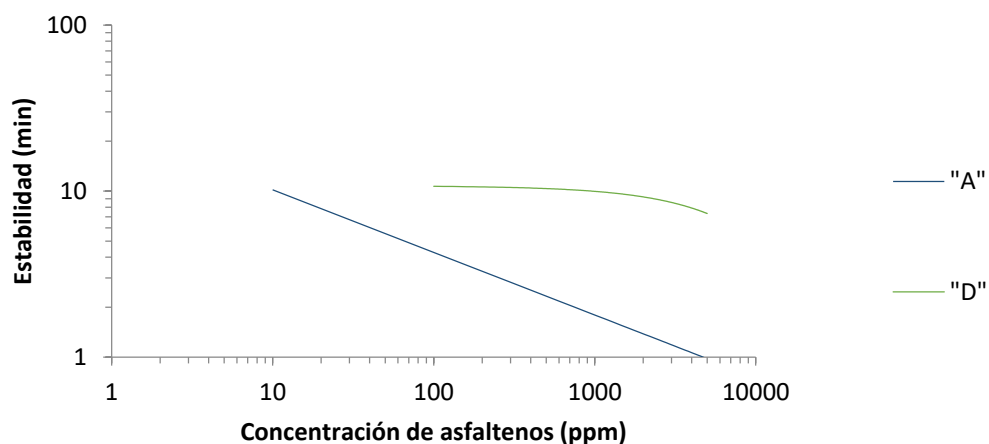


Figura 63. Comparación de la persistencia de los sistemas emulsionados con respecto a la concentración de los asfaltos a la formulación óptima. Crudo “B” y el crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Como se puede observar en la figura 63 existe una tendencia a la disminución de la persistencia en las emulsiones a medida que aumenta la concentración de asfaltenos para ambos crudo, en el caso del crudo “D” la persistencia de los sistemas formulados se incrementa en comparación al crudo “A” debido a que la matriz del crudo sintético es de carácter aromático y rico en resinas (18,28 %), totalmente opuesta a la del crudo “A”. Es importante destacar que aun cuando este efecto compite con el fenómeno de floculación de asfaltenos discutido anteriormente, su influencia es menos determinante sobre la disminución de la estabilidad de las emulsiones formuladas respecto a los casos estudiados.

Comparando los puntos de floculación del crudo “A” y “D” requiriendo 6,4 ml y 8,7 ml de n-heptano respectivamente, se obtiene que la estabilidad del crudo se incrementa al estar los asfaltenos diluidos en maltenos aromático y por tanto existe una mayor solubilización de los asfaltenos gracias a la peptización de los asfaltenos por parte de las resinas, de igual manera como se planteó anteriormente la estabilidad de las emulsiones se incrementó al aumentar la estabilidad del crudo.

Al igual que en los casos anteriores, con los datos procesados se obtiene la curva de estabilidad intrínseca. En la Figura 64 se muestra como aparece el régimen ascendente y luego el régimen constante en el sistema. Además, el punto T del sistema se presentó a 3000 ppm de asfaltenos en 60 ppm de NF-EO8. Esto indica que no se requieren concentraciones elevadas de agente deshidratante para lograr el objetivo de la deshidratación para estas emulsiones.

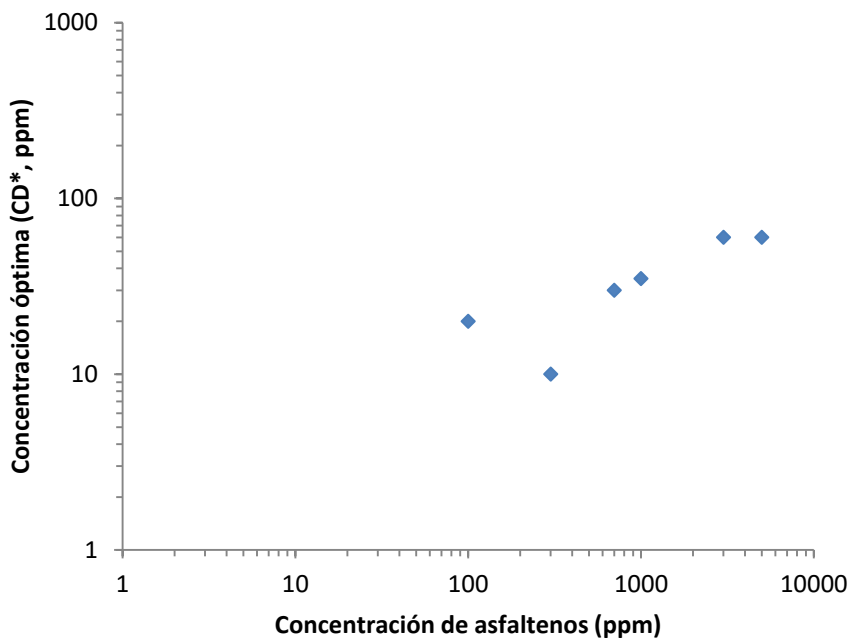


Figura 64. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “D” diluido en ciclohexano.
Agente deshidratante: NF-EO8.

Además de comparar la persistencia de las emulsiones, es importante realizar la comparación entre la cantidad de deshidratante empleado para los casos en estudio. En la Figura 65 se muestra el crudo “A” con el crudo sintético “D”.

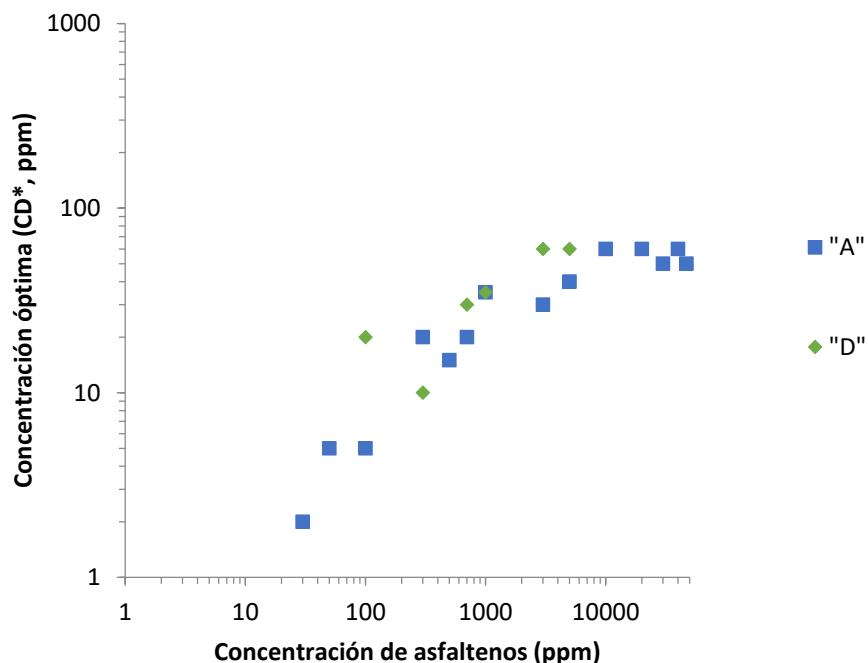


Figura 65. Curva de estabilidad intrínseca para el crudo “A” y el crudo “D” diluido en ciclohexano. Agente deshidratante: NF-EO8.

Comparando el crudo original (“A”) con el crudo sintético, se presentan valores muy parecidos en las concentraciones de agente deshidratante que se requiere para las diferentes concentraciones de asfaltenos. Estos valores difieren en los tiempos de ruptura de las emulsiones en el punto óptimo. Para ambos casos se requirió una concentración parecida de agente deshidratante a altas concentraciones de asfaltenos.

Conclusiones

- El crudo “A” diluido en ciclohexano genera emulsiones muy inestables a concentraciones elevadas de asfaltenos (mayor a 3000 ppm).
- Usando el corte petrolero nafténico para diluir el crudo “A”, se favorece la ruptura de las emulsiones.
- La estabilidad de un crudo se ve influenciada directamente por la aromaticidad de los maltenos en que se encuentren dispersos y afectan de manera proporcional la estabilidad de las emulsiones que puede formar dicho crudo.
- Los asfaltenos del crudo “B” dispersos en los maltenos del crudo “A” generan emulsiones menos estables que diluidos en sus propios maltenos, ya que comienzan a flocular mucho más rápido en presencia de n-heptano.
- El crudo sintético “D” se torna muy estables, esto debido a que se requiere una mayor cantidad de n-heptano para lograr su punto de floculación con respecto al crudo original.
- Mientras más parafínica sea la matriz oleosa de un crudo, mayor inestabilidad tendrá el crudo y las emulsiones que este puede formar.
- El grado de aromaticidad del crudo tiene influencia directa en la fenomenología de la deshidratación, ya que influye directamente en el estado de agregación de los asfaltenos, demostrado a través de los puntos de floculación.
- Existe una relación entre la estabilidad de los asfaltenos de los crudos estudiados y la cinética de adsorción interfacial que influye directamente en la persistencia de las emulsiones.
- La estabilidad de los sistemas emulsionados W/O estudiados en esta investigación es función directa de la constitución química de los maltenos.

Recomendaciones

- Estudiar el comportamiento y la ruptura química de las emulsiones W/O formadas por asfaltenos del crudo “B” en una fase oleosa parafínica y emplear un corte petrolero nafténico como diluyente.
- Estudiar el comportamiento y la ruptura química de las emulsiones W/O que se pueden formar a partir del uso de asfaltenos provenientes del crudo Boscán y variar la fase oleosa a partir de maltenos.
- Emplear un deshidratante diferente al nonilfenol etoxilado de 8 óxidos de etileno para comparar el desempeño que se puede mostrar al variar la estructura química del deshidratante.

www.bdigital.ula.ve

Bibliografía

- Abdel-Raouf, M. E.-S. (2012). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions. En *Crude Oil Emulsions* (págs. 183-204). InTech.
- Andersen, S. I. (2009). Association of Petroleum Asphaltenes and the Effect on Solution Properties. En K. S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry* (Tercera ed., págs. 703-718). Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group.
- Angle, C. W. (2001). Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review. En J. Sjöblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* (págs. 541-594). Alberta, Canada: Marcel Dekker.
- Barberii, E. E. (1998). *El Pozo Ilustrado*. Caracas: FONCIED.
- Becher, P. (1972). *Emulsiones: Teoría y Práctica*. Madrid: Blume.
- Bourrel, M., & Schechter, R. S. (1988). Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties . *Journal of Dispersion Science and Technology*, 30, 431-432.
- Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I. J., Sjoblom, J., & Pelizzetti, E. (2001). Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid Polymer Science*, 279, 232-239.
- Fan, Y., Simon, S., & Sjoblom, J. (2009). Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactants as Emulsion Inhibitors. *Energy & Fuels*, 23, 4575-4583.
- Groenzin, H., & Mullins, O. J. (1999). Asphaltene Molecular Size and Structure. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103, 11237-11245.
- Huc, A. Y. (2011). *Heavy crude oils: From Geology to Upgrading : an Overview*. Paris: Technip.
- Instituto Mexicano del Petróleo. (24 de Julio de 2014). *Instituto Mexicano del Petróleo*. Recuperado el 11 de Abril de 2016, de IMP: <http://www.imp.mx/petroleo/>

- Kilpatrick, P. K., & Matthew, P. (2001). Asphaltene Emulsions. En J. Sjöblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* (págs. 707-730). North Carolina: Marcel Dekker.
- McLean, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997a). Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, 242-253.
- McLean, J. D., & Kilpatrick, P. K. (1997b). Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, 23-34.
- Murray R, G. (1994). *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. Alberta: Marcel Dekker.
- OPEC. (2016). *Organization of the Petroleum Exporting Countries*. Recuperado el 11 de Abril de 2016, de http://www.opec.org/opec_web/en/index.htm
- PDVSA. (2005). *Petróleos de Venezuela, S.A.* Recuperado el 11 de Abril de 2016, de <http://www.pdvsa.com/>
- Pereira, J., Delgado, L. J., Scorzza, C., Rondón, M., Rodríguez, S., & Salager, J. L. (2011). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 4. Estimation of the Demulsifier Surfactant Performance To Destabilize the Asphaltenes Effect. *Energy & Fuels*, 25, 1045-1050.
- Petroleum Extension Service. (1990). *Treating Oilfield Emulsions*. Texas: The University of Texas at Austin.
- Rondón, M., Bouriat, P., & Lachaise, J. (2006). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, 1600-1604.
- Rondón, M., Pereira, J. C., Bouriat, P., Graciaa, A., Lachaise, J., & Salager, J. L. (2008). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. Influence of Asphaltene Concentration and Diluent Nature on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 22, 702-707.
- Salager, J. L. (1979b). Físicoquímica de los sistemas surfactante-agua-aceite. Aplicación a la recuperación de petróleo. *Instituto Mexicano del Petróleo*, 271-278.

- Salager, J. L. (1987). Deshidratación de crudo. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales.
- Salager, J. L. (1988). Phase Transformation and Emulsion Inversion on the Basis of Catastrophe Theory. En P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology* (Vol. 3, págs. 79-134). New York: Marcel Dekker.
- Salager, J. L. (1990). The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. *International Chemical Engineering*, 30, 103-116.
- Salager, J. L. (1999). Microemulsions, en Handbook of Detergents – Part A. *Surfactant Science*, 82, 253-302.
- Salager, J. L., Antón, R., Andérez, J. M., & Aubry, J. M. (2001). Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, J2, 1-20.
- Salager, J. L., Bourrel, M., S, S. R., & Wade, W. H. (1979c). Mixing Rules for Optimum Phase Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Water/Oil Systems. *Petroleum Science and Engineering*, 19, 271-278.
- Salager, J. L., Moreno, N., Antón, R. E., & Marfisi, S. (2002). Apparent Equilibration Time required for a Surfactant-Oil-Water system to Emulsify into the Morphology imposed by the Physico-Chemical Formulation. *Langmuir*, 18, 607-611.
- Salager, J. L., Vásquez, E., Morgan, J. C., Schechter, R. S., & Wade, W. (1979a). Optimum Formulation os Surfactant/Water/Oil Systemss for Minumum Interfacial Tension of Phase Behavior. *Petroleum Science and Engineering*, 19, 107-115.
- Schechter, M. B. (1988). *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency and Physical Properties*. Paris: TECHNIP.
- SNMPE, S. N. (2015). *Los tipos de petróleo*. Lima: Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía.
- Speight, J. G. (1980). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.

- Speight, J. G. (2004a). Petroleum Asphaltenes Part 1 Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, 467-477.
- Speight, J. G. (2004b). Petroleum Asphaltenes Part 2 The Effect of Asphaltenes and Resin Constituents on Recovery and Refining Processes. *Oil & Gas Science and Technology*, 59, 479-488.
- Wauquier, J. -P. (2004). *El refino del petróleo*. Madrid: Diaz De Santos.
- Yarranton, H. W., Alboudwarej, H., & Jakher, R. (2000). Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2916-2924.

www.bdigital.ula.ve

Anexos

www.bdigital.ula.ve

Anexo 1. Muestra de cálculo

www.bdigital.ula.ve

1.1. Preparación de viales.

Se prepararon emulsiones de 10 ml compuestas del mismo volumen de fase acuosa y oleosa (WOR=1). La fase oleosa está constituida por crudo diluido en solvente (ciclohexano, xileno o Rosneft). La fase acuosa está constituida por el agente deshidratante (NF-EO8) diluido en agua.

Para los cálculos que se realizaron para la preparación de los viales, se tomara como ejemplo el caso de la preparación de un vial con una concentración de 500 ppm de asfaltenos y 10 ppm de (NF-EO8).

- **Volumen de fase acuosa:**

$$V_{f \text{ acuosa}} = X_{f \text{ acuosa}} * V_{\text{emulsión}}$$

Donde

$$V_{f \text{ acuosa}} = \text{Volumen de la fase acuosa}$$

$$X_{f \text{ acuosa}} = \text{Fracción Volumétrica de la fase acuosa}$$

$$V_{\text{emulsión}} = \text{Volumen de emulsión total}$$

$$V_{f \text{ acuosa}} = 0,5 * 10 \text{ ml} = 5 \text{ ml}$$

- **Volumen de fase oleosa:**

$$V_{f \text{ oleosa}} = X_{f \text{ oleosa}} * V_{\text{emulsión}}$$

Donde

$V_{f\ oleosa} = \text{Volumen de la fase oleosa}$

$X_{f\ oleosa} = \text{Fraccion Volumétrica de la fase oleosa}$

$$V_{f\ oleosa} = 0,5 * 10\ ml = 5\ ml$$

- **Volumen de solución madre de agente deshidratante (NF-E08)**

$$V_{NF-E08\ Sol\ Madre} = \frac{[NF - E08]_{emulsión} * V_{emulsión}}{[NF - E08]_{Sol\ Madre}}$$

Donde

$V_{NF-E08\ Sol\ Madre} = \text{Volumen de solución madre de NF - E08}$

$[NF - E08]_{emulsión} = \text{Concentración de NF - E08 deseada en la emulsión}$

$[NF - E08]_{Sol\ Madre} = \text{Concentración de NF - E08 en la solución madre}$

$$V_{NF-E08\ Sol\ Madre} = \frac{10\ ppm * 10\ ml}{500\ ppm} = 0,2\ ml$$

- **Volumen de agua:**

$$V_{agua} = V_{f\ acuosa} - V_{NF-E08\ Sol\ Madre}$$

Donde

$V_{agua} = \text{Volumen de agua pura que se debe agregar}$

$$V_{agua} = 5\ ml - 0,2\ ml = 4,8\ ml$$

- **Volumen de solución madre de asfaltenos:**

$$V_{Asf\ Sol\ Madre} = \frac{[Asf]_{f\ oleosa} * V_{f\ oleosa}}{[Asf]_{Sol\ Madre}}$$

Donde

$V_{Asf\ Sol\ Madre}$ = *Volumen de solución madre de asfaltenos*

$[Asf]_{f\ oleosa}$

= *Concentración de asfaltenos deseada en la fase oleosa de la emulsión*

$[Asf]_{Sol\ Madre}$ = *Concentración de asfaltenos en la solución madre*

$$V_{Asf\ Sol\ Madre} = \frac{500\ ppm * 5\ ml}{10000\ ppm} = 0,25\ ml$$

www.bdigital.ula.ve

Anexo 2. Prueba de la botella.

www.bcdigital.ula.ve



Figura 66. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para 5000 ppm de crudo “A” diluido en ciclohexano, WOR 1.



Figura 67. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para 20000 ppm de crudo “A” diluido en ciclohexano, WOR 1.



Figura 68. Prueba de la botella variando la concentración de NF-EO8 para el crudo “A”, WOR 1.

www.bdigital.ula.ve