REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

www.bdigital.ula.ve

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE DESHIDRATANTE SINTETIZADO A NIVEL DE LABORATORIO APLICADO EN CRUDOS VENEZOLANOS

Br. Márquez A, Carlos J.

MÉRIDA-VENEZUELA
MAYO, 2017

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE DESHIDRATANTE SINTETIZADO A NIVEL DE LABORATORIO APLICADO EN CRUDOS VENEZOLANOS

www.bdigital.ula.ve

Trabajo de grado presentado ante la escuela de Ingeniería Química como requisito parcial para optar al título de Ingeniero Químico

Autor: Márquez A, Carlos J.

Tutor: Prof. Rivera R, Yezabel.

Co-tutor: Ing. Garmendia Henry.

MÉRIDA-VENEZUELA

MAYO, 2017

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

DERECHO DE AUTOR

Otorgo a la Universidad de Los Andes el derecho de reproducir y difundir el presente Trabajo, con las únicas limitaciones que establece la legislación vigente en materia de Derechos de Autor.

En la ciudad de Mérida a los _____ días del mes de _____ de dos mil diecisiete.

www.bdigital.ula.ve

_____

Firma

Carlos J. Márquez A.

C.I.: V.-17.770.263

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

APROBACIÓN

Considero que el Trabajo de Grado titulado:

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE DESHIDRATANTE SINTETIZADOS A NIVEL DE LABORATORIO APLICADO EN CRUDOS VENEZOLANOS

Realizado por el ciudadano:

Carlos Julio Márquez Alarcón

Para optar al título de

INGENIERO QUÍMICO

Reúne los requisitos exigidos por la escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, y tiene méritos suficientes para ser sometido a la presentación y revisión exhaustiva por parte del Jurado Examinador que se designe.

www.bdigital.ula.ve

En la ciudad de Mérida a los _____ días del mes de _____ de dos mil diecisiete.

Firma

Prof. Yezabel Rivera.

Asesor

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

ACTA DE VEREDICTO

Nosotros, los abajo firmantes, constituidos como Jurado Examinador, y reunidos en Mérida el día _____ de _____ de dos mil _____, con el propósito de evaluar el Trabajo de Grado titulado:

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE DESHIDRATANTE SINTETIZADOS A NIVEL DE LABORATORIO APLICADO EN CRUDOS VENEZOLANOS

Presentado por el ciudadano:

CARLOS JULIO MÁRQUEZ ALARCÓN

Como requisito parcial para optar al Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Emitimos el siguiente veredicto:

APROBADO ☐ REPROBADO ☐

www.bdigital.ula.ve

Nota definitiva: (en letras) _____ (____ puntos)

OBSERVACIONES: (aquí se coloca, si es el caso, la Mención honorífica o Recomendado para Publicación, o cualquier otra información que se considere importante)

En la ciudad de Mérida a los _____ días del mes de _____ de dos mil diecisiete.

Prof. John W. Ramírez	Prof. José Prato	Prof. José G. Delgado
JURADO	JURADO	JURADO

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

AGRADECIMIENTO

A la ilustre Universidad de Los Andes, en especial a la Escuela de Ingeniería Química, por su dedicación diaria y su lucha por mantener la excelencia que la ha caracterizado, pese a las dificultades actuales que la afectan.

A mi tutora, Profesora Yezabel Rivera, por compartir sus conocimientos y experiencias durante la realización de este trabajo de investigación. Ejemplo de constancia, dedicación y trabajo.

Al Ingeniero Henry Garmendia por su asesoría y a todo el personal del Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada, Señores Carlos, Jorge y César.

A los Laboratorios de Orgánica, Análisis Instrumental y Productos Naturales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes, por su asesoría, especialmente a los Licenciados Iris Santos, William Velázquez y Carmelo Rosquete.

Al Instituto de Investigaciones adscrito a la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la Universidad de Los Andes por la realización de los Análisis de cromatografía y espectrometría, especialmente al Farmacéutico Luis Rojas.

Al CDCHTA de la Universidad de los Andes por su contribución a la investigación a través del financiamiento brindado con el proyecto N° I-1473-16-02-F

A todas las personas que de manera directa e indirecta me han brindado su apoyo durante este proyecto.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

CONTENIDO

DERECHO DE AUTOR.....

APROBACIÓN.....

ACTA DE VEREDICTO.....

AGRADECIMIENTO .....

CONTENIDO .....

LISTA DE TABLAS I

LISTA DE FIGURAS II

RESUMEN.....III

I. EL PROBLEMA ..... - 1 -

Planteamiento y formulación del problema ..... - 1 -

Objetivo general..... - 2 -

Objetivos específicos ..... - 2 -

Justificación de la investigación ..... - 3 -

II. MARCO TEÓRICO..... - 4 -

Antecedentes de la investigación..... - 4 -

Fundamentación teórica..... - 6 -

Petróleo ..... - 6 -

Clasificación de crudo ..... - 6 -

Composición del petróleo..... - 8 -

Compuestos anfífilicos ..... - 11 -

Surfactantes y tensoactivos ..... - 11 -

Clasificación de los surfactantes ..... - 11 -

Propiedades de los surfactantes..... - 12 -

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Emulsiones ..... - 14 -
Tipos de emulsiones ..... - 14 -
Estabilidad de las emulsiones ..... - 15 -
Agentes que promueven y estabilizan las emulsiones agua en crudo ..... - 16 -
Mecanismos involucrados en el rompimiento de las emulsiones ..... - 17 -
Factores que intervienen en la estabilidad de una emulsión agua en crudo ..... - 18 -
Deshidratación de crudo ..... - 20 -
Química deshidratante ..... - 21 -
Amidas alifáticas ..... - 22 -
III. MARCO METODOLÓGICO ..... - 24 -
Fases de la investigación ..... - 25 -
Fase I. Revisión documental ..... - 25 -
Fase II. Caracterización de los crudos ..... - 26 -
Fase III. Síntesis del agente activo desemulsionante ..... - 29 -
Fase IV. Formulación del desemulsionante ..... - 29 -
Fase V. Caracterización y análisis del producto de reacción ..... - 30 -
Fase VI. Preparación del crudo emulsionado con agua ..... - 32 -
Fase VII. Evaluación de la efectividad de los desemulsionantes ..... - 32 -
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS ..... - 34 -
Caracterización de los crudos ..... - 34 -
Caracterización y análisis del producto de reacción y del formulado ..... - 35 -
Prueba de solubilidad ..... - 35 -
Propiedades físicas del producto de síntesis y del formulado ..... - 35 -
Análisis FTIR ..... - 36 -
Cromatografía de gases - espectrometría de masas ..... - 37 -
Evaluación de la efectividad de los desemulsionantes ..... - 41 -

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Rosa Mediano ..... - 41 -

Pilón ..... - 45 -

Lagunillas ..... - 47 -

V. CONCLUSIONES ..... - 50 -

VI. RECOMENDACIONES ..... - 51 -

VII. ANEXOS ..... - 52 -

VIII. BIBLIOGRAFÍA ..... - 53 -

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación del crudo de acuerdo a sus propiedades físicas a 15,6 °C ..... - 7 -
Tabla 2: Composición de los crudos desde el punto de vista elemental ..... - 8 -
Tabla 3: Historia del uso de deshidratantes..... - 22 -
Tabla 4: Caracterización de los crudos ..... - 34 -
Tabla 5: Propiedades del producto y del formulado. ..... - 36 -

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema del análisis SARA. ..... - 8 -
Figura 2: Estructura de una molécula de asfalteno. ..... - 10 -
Figura 3: Fórmula desarrollada de algunos surfactantes. ..... - 12 -
Figura 4: Micelas y otras estructuras de auto asociación del surfactante. ..... - 14 -
Figura 5: Microfotografía de una emulsión agua en petróleo crudo. ..... - 15 -
Figura 6: Fracción del volumen coalescido en función del tiempo. ..... - 16 -
Figura 7: Estructuras de porfirinas ..... - 17 -
Figura 8: Reacción de un ácido graso con aminoetanol. ..... - 23 -
Figura 9: Viscosímetro ERV-8 y espigas de rotación. ..... - 27 -
Figura 10: Tubo zanahoria de 203 mm. ..... - 33 -
Figura 11: Espectro IR del producto de reacción ácido oleico – etanolamina. ..... - 36 -
Figura 12: Cromatograma del producto de reacción ácido oleico – etanolamina. ..... - 37 -
Figura 13: Espectro de masas de ácido 9-octadecanoico. ..... - 38 -
Figura 14: Espectro de masas N-oleoiletanolamida. ..... - 38 -
Figura 15: Patrón de fragmentación de N-oleoiletanolamida. ..... - 39 -
Figura 16: Estructuras de anillos de cinco miembros del ion de N-Oleoiletanolamida. ..... - 39 -
Figura 17: Molécula N-Oleoiletanolamida. ..... - 40 -
Figura 18: Espectros de masas: (a) palmitoiletanolamida (b) hexadecenamida. ..... - 40 -
Figura 19: Moléculas: (a) palmitoiletanolamida, (b) (9Z)-N-(2-hidroxietil)-9-hexadecenamida. ..... - 41 -
Figura 20: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 50:50. ..... - 42 -
Figura 21: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 70:30. ..... - 42 -
Figura 22: Evaluación del formulado en Rosa Mediano – agua 70:30. ..... - 43 -
Figura 23: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 95:5. ..... - 43 -
Figura 24: Evaluación del LX-520 en Rosa Mediano – agua 95:5. ..... - 44 -
Figura 25: Agua separada, sistema Pilón – agua 50:50. ..... - 45 -
Figura 26: Agua separada, sistema Pilón – agua 70:30. ..... - 46 -
Figura 27: Agua separada, sistema Pilón – agua 95:5. ..... - 46 -
Figura 28: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 50:50. ..... - 47 -
Figura 29: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 70:30. ..... - 48 -
Figura 30: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 95:5. ..... - 48 -

www.bdigital.ula.ve
Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

RESUMEN

Las emulsiones agua en crudo representan un fenómeno no deseado en la industria petrolera, para su rompimiento o desestabilización se emplea comúnmente el tratamiento químico. La efectividad de este método de tratamiento depende de múltiples variables, entre ellas el tipo de crudo y la naturaleza de la química deshidratante. El objetivo de la investigación fue evaluar la eficiencia de formulaciones sintetizadas a partir de etanolamina y ácido oleico en la deshidratación de tres tipos de crudos venezolanos (mediano, pesado y extrapesado), así como la caracterización del producto sintetizado (N-oleoiletanolamida o (9Z)-N-(2-hidroxietil)-9-octadecenamida). La parte experimental, consistió en emulsionar agua en cada uno de los crudos en diferentes relaciones para posteriormente examinar la eficiencia de los deshidratantes, mediante el método de centrifugación. Se encontró que la formulación tiene un efecto importante en el rompimiento de emulsiones con alto contenido de fase interna del crudo Rosa Mediano, tal es el caso de la emulsión W/O en relación másica 50:50 donde se alcanzó un 100% de separación de agua con 1667 ppm del formulado, mientras que en los crudos pesados y extrapesados el efecto considerablemente bajo e inclusive nulo.

www.bdigital.ula.ve

Palabras claves: emulsión agua crudo, desemulsificante, oleoiletanolamida.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

I. EL PROBLEMA

Planteamiento y formulación del problema

En la actualidad, la humanidad depende enormemente del petróleo y sus productos derivados, gran parte de la energía y diversidad de productos de uso diario provienen del crudo. La movilidad en el planeta y la vida en general son posibles gracias a un suministro de petróleo abundante y económico.

Desde el advenimiento de la revolución industrial, el consumo energético mundial ha crecido de forma continua; la Agencia Internacional de Energía prevé que este crecimiento siga aumentando, en un informe publicado en 2015. De acuerdo con cifras del Banco Mundial en 2013 el consumo de energía alcanzó los 13.166,7 miles de toneladas métricas de equivalente de petróleo (Mtoe), de las cuales el 81,3% fue generado a partir de la quema de combustibles fósiles (The World Bank, 2016). El petróleo constituye a su vez más de un 30% de la energía obtenida de dichos combustibles, por tanto la producción mundial debe mantenerse y ser competitiva frente a las nuevas tecnologías de generación de energía. Con tanto petróleo por producir y en un afán por disminuir los costos de producción y refinación para que resulte comercialmente viable, se deben desarrollar tecnologías y/o evaluar todas las alternativas que permitan contribuir a alcanzar este objetivo de la industria petrolera mundial.

www.bdigital.ula.ve

Apenas en la etapa de producción del crudo se enfrentan una serie de desafíos que se deben resolver para una producción eficiente y segura. Uno de estos problemas radica en el agua producida conjuntamente con el petróleo, la cual trae como consecuencia otros problemas graves tales como corrosión de equipos, aumento de costos de transporte, mayor demanda de energía en destilación, entre otros. He allí un espacio para la investigación y el desarrollo en función de mejorar esta etapa.

La producción mundial de petróleo es aproximadamente 75 millones de barriles por día y se encuentra acompañada por 210 millones de barriles de agua, es decir, un promedio de tres barriles de agua por barril de petróleo (Schlumberger, 2000). Los sistemas de manejo del agua resultan costosos, se estima un costo de entre cinco a más de cincuenta centavos por barril de agua, en un pozo que produce petróleo con un 80% de corte de agua. Aunque buena parte de la totalidad del agua producida puede ser separada mediante procesos físicos como la separación gravitacional por constituir el agua

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

libre, otra fracción del agua producida resulta más difícil de remover y se le denomina agua emulsionada, siendo esencial disminuir este contenido a menos de uno por ciento en peso.

La cantidad de agua emulsionada en el crudo aumenta en cuanto disminuye su gravedad API. En este sentido Salager y Marfisi (2004), Zaki (1996), Fingas y Fieldhouse (1997), entre otros aseguran que especies como asfaltenos, ácidos nafténicos y porfirinas mayormente presente en crudos pesados estabilizan las emulsiones agua en aceite. Parte del tratamiento del agua emulsionada amerita productos químicos para desestabilizar la emulsión y lograr la separación del agua, sin embargo, no existe un producto único o con especificaciones definidas para tal fin, ya que la estabilidad de la emulsión depende de la naturaleza, las características del crudo y las condiciones de temperatura principalmente.

De acuerdo a lo planteado en los párrafos anteriores se evidencia el problema que supone la deshidratación de crudos pesados para la industria petrolera mundial y en especial para Venezuela por ser el poseedor de las mayores reservas de crudo pesado en el mundo. Los crudos estudiados son crudos de baja gravedad API, Venezolanos, conocidos como Lagunillas, Pilón y Rosa Mediano. En este sentido surgen las siguientes interrogantes: ¿Es eficiente un producto sintetizado para la desemulsificación de crudos pesados venezolanos?, ¿Cuál es la formulación óptima? y ¿Cuál es la efectividad del producto sintetizado en comparación con los surfactantes comerciales?

www.bdigital.ula.ve

Objetivo general

Evaluar la eficiencia de una formulación sintetizada a nivel de laboratorio en la deshidratación de crudos venezolanos.

Objetivos específicos

- Caracterizar los crudos usados en la investigación.
- Sintetizar y formular un deshidratante a partir de etanolamina y ácido oleico.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de las formulaciones obtenidas.
- Analizar la formulación sintetizada empleada como agentes deshidratante de crudo.
- Evaluar la eficiencia de las formulaciones en el rompimiento de las emulsiones agua en aceite y compararlas con desemulsionantes comerciales.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Justificación de la investigación

La producción de agua durante la explotación del petróleo supone un grave problema para la industria petrolera, genera problemas de corrosión, incrementa los costos de transporte, aumenta la demanda de energía en destilación, entre otros. La problemática se agrava cuando dicha agua se emulsiona por la agitación al sistema durante el transporte del crudo por tuberías, por lo que la deshidratación es una de las operaciones primarias de tratamiento y acondicionamiento que se utiliza para romper la emulsión, remover el agua y colocar el crudo en especificación (1% de agua). Este tratamiento consiste básicamente en una combinación de química deshidratante, calor, agitación y/o campo eléctrico que demanda mayor esfuerzo para crudos pesados, debido a una mayor concentración de especies naturales que estabilizan la emulsión. La complejidad de la deshidratación empleando la química deshidratante radica en que la eficiencia del agente empleado para el rompimiento de la emulsión depende del tipo de crudo que contenga la emulsión.

Este estudio forma parte de una línea de investigación desarrollada por el Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada de la Universidad de Los Andes en función de ofrecer un tratamiento integral de acondicionamiento de los crudos producidos en Venezuela. Nuestro país cuenta con las mayores reservas de crudo pesado en el mundo en la denominada Faja Petrolífera del Orinoco (FPO) y actualmente se encuentran en expansión y ejecución los proyectos de explotación y dada la evidente necesidad de separar el crudo del agua coproducida, es necesario desarrollar desemulsionantes que generen resultados satisfactorios en estos crudos pesados, es decir, que sean eficientes, versátiles y económicos ya que no existe una formulación única para efectuar tal separación y los costos asociados a la separación del agua son considerablemente elevados. En este sentido esta investigación es una contribución o un aporte al desarrollo de la industria petrolera de nuestro país, que permitiría disminuir la inversión en investigación y desarrollo e incluso los costos de operación relacionados a la química deshidratante.

De resultar satisfactoria la investigación, la eficiencia de los agentes desemulsionantes podría ser evaluada en otros crudos de cualquier región del mundo, siendo éste un aporte a la industria petrolera mundial.

www.bdigital.ula.ve
Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

II. MARCO TEÓRICO

Antecedentes de la investigación

En primera instancia se consideró la investigación titulada "Demulsification of Crude Oil Emulsions Using Ethoxylated Aliphatic Amine Polyesters as Novel Demulsifiers", efectuada por Al-Sabagh, Nasser y Khamis (2012), en el Instituto Egipcio de Investigación del Petróleo, EPRI por sus siglas en inglés, en la ciudad Nasr, El Cairo, Egipto. El objetivo de la investigación fue preparar agentes tensoactivos de poliéster amina alifáticos etoxilados, en presencia de bloques de polímero y ácido dibásico y evaluarlos como deshidratantes en emulsiones de agua en crudo, con diferentes contenidos de agua. Los investigadores prepararon doce desemulsionantes de la siguiente manera: inicialmente, aminas grasas alifáticas (octil, decil, dodecil y tetradecil-aminas) fueron etoxiladas en diferentes unidades de óxido de etileno; 6, 12 y 18. Posteriormente, las aminas etoxiladas preparadas se poliesterificaron con anhídrido maleico y óxido de propileno - óxido de polietileno (PPO-PEO) "copolímeros de bloque". La eficiencia de los tensoactivos fue estudiada en todas las preparaciones por medio de la prueba de botella, obteniéndose que la dodecil amina con 18 unidades de óxido de etileno exhibió la máxima eficiencia en el proceso de desemulsificación a una concentración de 400 ppm y a 60 °C. La importancia de dicho estudio radica en que se evidencia la eficiencia de las aminas alifáticas en la deshidratación de crudos.

www.bdigital.ula.ve

De igual forma, se consideró el estudio de Atta, Fadda, Abdel-Rahman, Ismail, y Fouad (2012), denominado "Application of New Modified Poly (ethylene Oxide-Block-Poly (propylene oxide) – Block – Poly (ethylene oxide) Copolymers as Demulsifier for Petroleum Crude Oil Emulsion", llevado a cabo en el Instituto Egipcio de Investigación del Petróleo (EPRI). El objetivo principal de esta investigación fue estudiar la desemulsificación de crudos pesados empleando copolímeros: poli (etilenglicol) – bloque – poli (propilenglicol) – bloque – poli (etilenglicol); Los investigadores sintetizaron copolímeros usando hidróxido de potasio como catalizador para producir polipropilenglicol a una temperatura entre 120°C y 140°C, durante un tiempo de reacción de 30 y 60 minutos para producir polipropilenglicol de diferentes pesos moleculares. Estimaron la capacidad en el rompimiento de emulsiones agua en crudo de los productos sintetizados por medio del test de la botella, obteniendo que el surfactante de peso molecular promedio 3600 g/gmol fue el más eficiente

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

seguido por el de 6100 g/gmol; a su vez midieron para estos copolímeros el HLB resultando 11,1 y 12,1 respectivamente.

Otro estudio destacado es la investigación titulada "Sugar-based ethoxylated amine surfactants as demulsifiers for crude oil emulsions: 2- demulsification of different types of crudes" realizada por Abdel-Azim, Abdel-Raouf, Abdul-Raheim, & Maysor (2010), en el Instituto Egipcio de Investigación del Petróleo. El objetivo fue estudiar la desemulsificación de crudos por efecto de tensoactivos de amina etoxilada a base de azúcar. Ensayaron con nueve tensoactivos sintetizados como desemulsionantes en crudos ligeros y pesados para diferentes condiciones de fase acuosas (pH y salinidad); establecieron relaciones entre las condiciones de la fase acuosa y la estabilidad de la emulsión, además correlacionaron la velocidad de desemulsificación con el tipo de crudo. Los datos experimentales mostraron que los tensoactivos basados en glucosa octilo etoxilatos de amina son los más eficaces en el rompimiento de las emulsiones estudiadas. Los investigadores concluyeron que la máxima eficiencia en desemulsificación se alcanza a pH neutro, mientras que disminuye para pH ácido y/o básico en cualquiera de los crudos investigados. Los aportes son la comprobación de las teorías que afirman que los crudos ligeros resultan más fáciles de deshidratar que los pesados, adicionalmente que la separación del agua disminuye a medida que aumenta la salinidad de la fase acuosa.

www.bdigital.ula.ve

Por último, Xu, Wu, Dabros, & Hamza (2005), en su investigación "Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion", realizada en CANMET Energy Technology Centres Devon, en la ciudad de Alberta Canadá analizaron la deshidratación de emulsiones agua en aceite, usando como tensoactivos dietilentriamina (DETA) con variaciones sistemáticas en sus composiciones de óxido de propileno y óxido de etileno. El objetivo fue estudiar el efecto del óxido de propileno y óxido de etileno en el rendimiento de desemulsificación. La eficiencia en el rompimiento de las emulsiones la midieron por el grado de separación de las fases de aceite y agua, encontrando que la desestabilización de emulsiones está estrechamente correlacionada con el número de óxidos de etileno y propileno. De este modo cuando el número del óxido de propileno en una molécula es mucho mayor que el número de óxido de etileno, el tensoactivo genera una separación agua – aceite considerablemente baja, requiriendo altas concentraciones del surfactante y produciendo una fase intermedia estable; cuando el agente tensoactivo contiene mayor cantidad de óxido de etileno que óxido de propileno, resulta una alta separación agua – aceite, en bajas concentraciones; así cuando las

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

cantidades de los óxidos en el tensoactivo son similares, el agente tensoactivo se rompe la emulsión rápidamente a baja concentración y no produce una fase intermedia estable. Los investigadores concluyeron que los tensoactivos con un número de óxido de etileno y óxido de propileno equilibrado dan un rendimiento óptimo.

Fundamentación teórica

Petróleo

El petróleo es una mezcla de diferentes hidrocarburos así como de otros componentes, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y compuestos organometálicos generalmente en bajas concentraciones (Gruse & Stevens, 1942). En esta mezcla pueden coexistir simultáneamente tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Generalmente los hidrocarburos se encuentran en estado líquido. Este compuesto de origen orgánico, menos denso que el agua se encuentra naturalmente almacenado en reservorios de roca sedimentaria denominados yacimientos. Su composición depende del lugar donde se formó.

www.bdigital.ula.ve

Al petróleo en su estado natural se le conoce como crudo teniendo poco valor comercial bajo esta forma, por lo que se debe tratar y refinar, obteniéndose diversos productos, como: combustibles, solventes, lubricantes, entre otros, que aumentan su valor.

Clasificación de crudo

El crudo se puede clasificar de distintas maneras; por ejemplo, por sus propiedades físicas (gravedad específica, viscosidad), composición elemental (cantidad de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno), distribución de carbono, naturaleza del residuo después de la destilación (parafínica, nafténica, aromática, asfáltica), o una clase de solubilidad conocida como SARA (fraccionamiento en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos).

La industria petrolera mundial clasifica convencionalmente esta materia prima de acuerdo sus propiedades físicas, teniendo como parámetro principal la gravedad API (American Petroleum Institute). De allí se desprende la clasificación en petróleo ligero, mediano, pesado, o extra-pesado, como se indica en la clasificación dada en la Tabla 1.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Tabla 1: Clasificación del crudo de acuerdo a sus propiedades físicas a 15,6 °C

Tipo de crudo	Viscosidad cP	Densidad g/m^3	Gravedad API °API
Liviano	<10.000	<0,9	>30,0
Mediano	<10.000	0,9 – 1,0	22,0 – 29,9
Pesado	<10.000	>1,0	10,0 – 21,9
Extra-pesado	>10.000	>1,0	<10,0

Fuente: (Gray, 1994).

Los crudos pesados o cortes pesados de destilación se caracterizan a menudo en base al fraccionamiento, utilizando el análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).

El fraccionamiento se basa en la solubilidad de los componentes de hidrocarburos en diversos solventes utilizados en esta prueba. Cada fracción consta de una clase de solubilidad que contiene un rango de diferentes especies de peso molecular. En ocasiones, este método se denomina análisis de deposición de asfaltenos/cera/hidrato (Schlumberger, 2015). El esquema de fraccionamiento SARA se describe en la Figura 1. La fracción de saturados es la de menor peso molecular, son compuestos no polares que incluyen lineales, ramificados e hidrocarburos cíclicos saturados, no contiene heteroátomos. Los aromáticos son componentes que contienen uno o más anillos aromáticos. Las resinas y asfaltenos son similares a los aromáticos, presentan mayor tamaño, contienen anillos aromáticos fusionados y heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno, azufre, níquel, vanadio y hierro, (Fan, Wang, & Buckley, 2002). Los asfaltenos presentan un contenido de hidrógeno comparativamente bajo y mayor peso molecular que las resinas.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

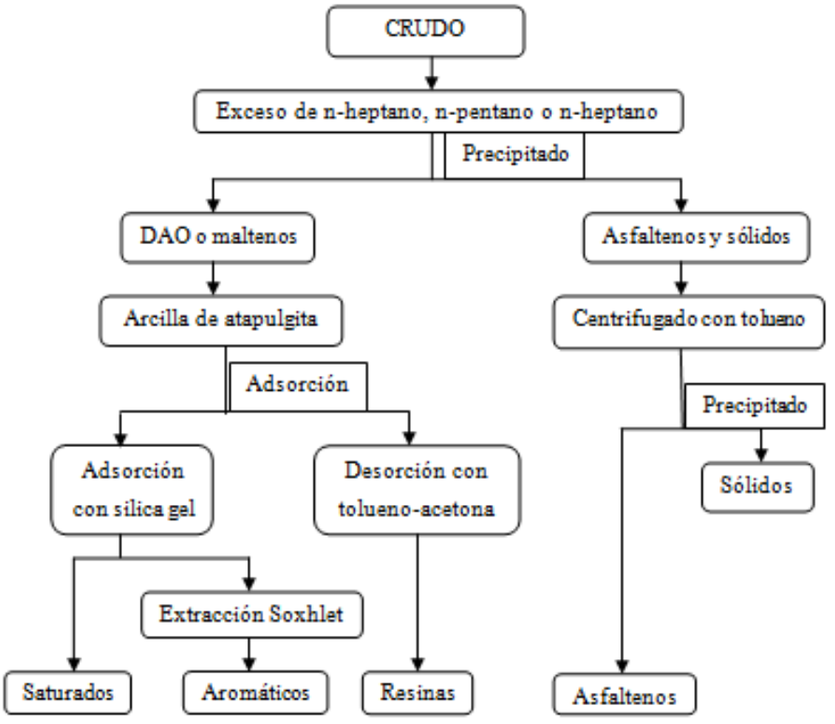


Figura 1: Esquema del análisis SARA.

Fuente: (Ortiz G., 2009).

www.bdigital.ula.ve

Composición del petróleo

La composición del petróleo varía de acuerdo al tipo de crudo y su origen principalmente. Estas variaciones además de evidenciarse en crudos provenientes de diferentes yacimientos se pueden presentar inclusive en crudos tomados a diferentes profundidades en un mismo pozo. Un análisis elemental del crudo muestra que los principales constituyentes del crudo son el carbono y el hidrógeno, con cantidades bajas de azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de metales tal como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2: Composición de los crudos desde el punto de vista elemental

Elemento	Carbono	Hidrógeno	Azufre	Oxígeno	Nitrógeno	Metales(Ni +V)
Peso (%)	83,0-87,0	10,0-14,0	0,1-2,0	0,05-1,5	0,04-6	< 1000 ppm

Fuente: (Speight, 2007).

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Desde el punto de vista molecular, la composición química del petróleo puede ser descrita como una mezcla compleja de hidrocarburos con la presencia de heteroátomos. Para simplificar su composición, se establecen principalmente cinco fracciones:

- Hidrocarburos saturados lineales y ramificados.
- Hidrocarburos insaturados.
- Compuestos aromáticos y poliaromáticos.
- Asfaltenos.
- Resinas.

Dentro de estas fracciones, se pueden encontrar en mayor o menor proporción las siguientes familias de compuestos:

- **Parafinas:** formadas por hidrocarburos saturados, es decir, todos los enlaces de carbono a lo largo de la cadena, están satisfechos o complementados en su totalidad por átomos de hidrógeno. Las parafinas o alcanos presentan la fórmula general C_nH_{2n+2}. Estos se subdividen en n – parafinas (lineales) e isoparafinas (ramificadas) como el butano, el isobutano, el pentano, el isopentano y el hexano.

www.bdigital.ula.ve

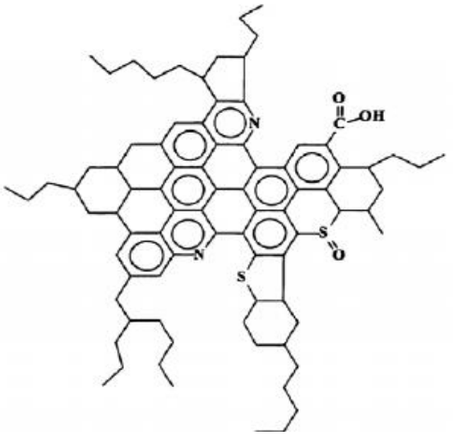
- **Naftenos:** o cicloparafinas son compuestos saturados, de fórmula general C_nH_{2n}, estructurados en arreglos cíclicos cerrados o en forma de anillos. Su presencia se verifica en todas las fracciones del petróleo, excepto, en las más livianas. Los que presentan un solo anillo (monocicloparafinas) con cinco y seis átomos de carbono son más comunes que los naftenos de dos anillos (dicicloparafinas) presentes en los cortes más pesados de naftas. Un ejemplo de ello son: el ciclopentano y el ciclohexano.

- **Aromáticos:** pertenecientes a los hidrocarburos insaturados, presentan por lo menos un anillo bencénico como parte de su estructura molecular. De fórmula general C_nH_{2n-6}, son compuestos altamente reactivos debido a la deficiencia de hidrógeno. Los naftalenos están formados por uniones de aromáticos de doble anillo. La mayor parte de los compuestos insaturados son sustancias de alto peso molecular, policíclicas, con alta aromaticidad y con diversos heteroátomos

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

como las resinas y los asfaltenos. Ciertos crudos contienen compuestos policíclicos parcialmente aromatizados, los cuales se usan como base para lubricantes.

- **Asfaltenos:** son moléculas planas, poli aromáticas y poli cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas (agentes peptizantes); no son moléculas idénticas, se sabe que tienen una carga eléctrica, y se cree que están poli dispersos. Los asfaltenos son insolubles en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano, pero solubles en tolueno. Una molécula hipotética de este compuesto se presenta en la Figura 2.



www.b ula.ve

Figura 2: Estructura de una molécula de asfalteno.

Fuente**:** (Ortiz G., 2009)

- **Resinas:** son similares a los asfaltenos pero de menor peso molecular. Comprende aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo superficialmente (como tierra de Fuller). Las resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas.

- **Heterocompuestos:** Incluye la presencia de elementos metálicos y no metálicos. Principalmente átomos de azufre dentro de compuestos (mercaptanos, sulfuros) o en su forma elemental, átomos de nitrógeno (bases; en las fracciones más livianas del crudo) y compuestos no básicos con trazas de metales presentes en las fracciones pesadas, con átomos de oxígeno (fenoles, cetonas y ácidos carboxílicos), o con metales (vanadio, níquel).

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Compuestos anfífilicos

"Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar" (Salager & Fernández, 2004).

Las moléculas anfífilicas están compuestas por una parte polar y una apolar. La parte polar contiene heteroátomos tales como O, S, N, P, los cuales aparecen en grupos funcionales como alcohol, tiol, éter, éster, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. La parte apolar está compuesta en general por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, el cual puede eventualmente contener halógenos. En ciertos casos particulares la parte apolar puede ser una cadena de silicona o de polióxido de propileno.

De esta manera se cumple la regla general, la parte polar posee afinidad por los solventes polares, particularmente el agua, mientras que la parte apolar tiene afinidad por los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas. Por esta razón la parte polar se denomina también hidrofílica, mientras que a la parte apolar le corresponde el calificativo de lipofílico o hidrófobo.

www.bdigital.ula.ve

Surfactantes y tensoactivos

Un surfactante es una sustancia química de naturaleza anfifilica que presenta actividad interfacial. Se adsorbe en una interfase líquido-líquido o en una sólido-fluido en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial o superficial. Estas sustancias compatibilizan el agua con el aceite, permitiendo la formación de estructuras que asocian ambas especies en una sola fase, llamada solución micelar u otra según el caso. De acuerdo a su acción o aplicación los anfifilos pueden llamarse jabones, emulsionantes, desemulsionantes, espumantes, dispersantes, entre otros.

Clasificación de los surfactantes

Una de las maneras en que se puede clasificar los surfactantes es de acuerdo a su disociación o ionización en agua (Salager & Antón, 1992), de la siguiente manera:

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

- **Surfactantes aniónicos:** Se disocian en un anión anfifilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario.
- **Surfactantes catiónicos:** Se disocian en un ión surfactante cargado positivamente y un anión generalmente del tipo halogenuro.
- **Surfactantes noiónicos:** En solución acuosa no se ionizan, y la parte hidrófila es neutra.
- **Surfactantes anfóteros:** Resultan de la combinación en una misma molécula de los caracteres aniónico y catiónico.

Algunos ejemplos de los surfactantes más comunes se muestran en la Figura 3.

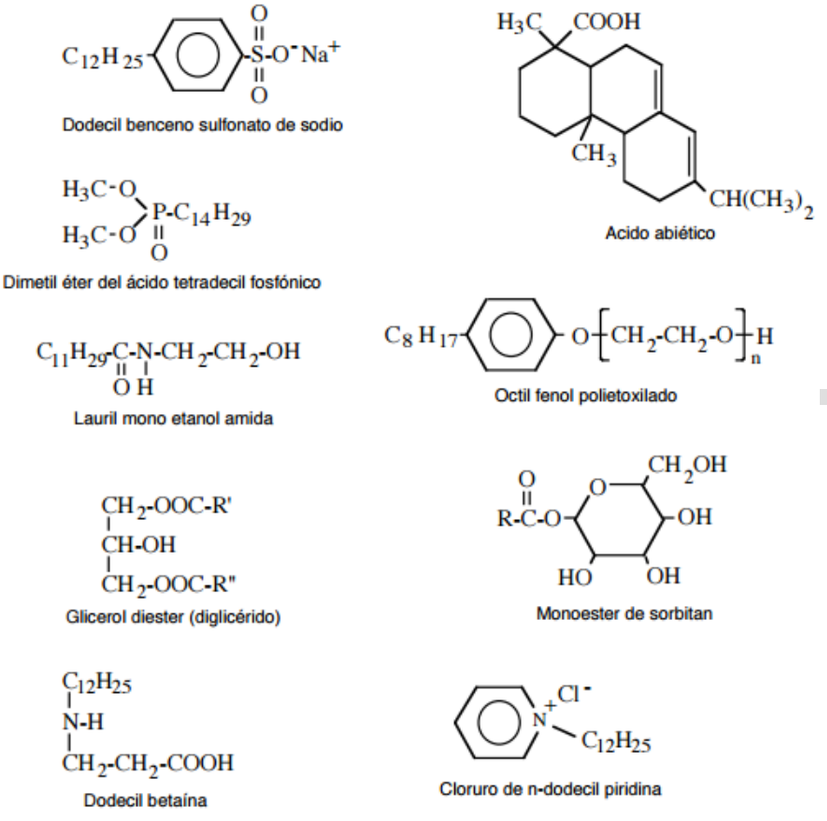


Figura 3: Fórmula desarrollada de algunos surfactantes.

Fuente: (Salager & Antón, 1992).

Propiedades de los surfactantes

Las propiedades más importantes de los surfactantes de las cuales derivan la mayor parte de sus aplicaciones son su capacidad de adsorberse en las interfases y la de asociarse para formar micelas.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Adsorción

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico únicamente.

Las moléculas de surfactante en solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia la interfase y adsorberse en ella, donde se orientan para satisfacer su dualidad polar-apolar. Esta adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de la energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad.

Entre la interfase y el seno de la fase o fases líquidas se establece un equilibrio de adsorción desorción, desplazado hacia la adsorción, ya que este fenómeno está favorecido energéticamente.

Asociación

En soluciones diluidas el surfactante se encuentra tanto en la(s) interfase(s) como en el seno del líquido bajo la forma de solución molecular. Cuando se satura el área interfacial la concentración del surfactante en solución y el número de moléculas disueltas tiende a aumentar, hasta un punto conocido como Concentración Micelar Crítica o CMC, donde las moléculas de surfactante producen estructuras poliméricas de asociación en equilibrio dinámico denominadas micelas. Estas estructuras se forman como consecuencia del efecto hidrófobo producido por la cadena lipofílica o apolar del surfactante. Sin embargo cuando el surfactante se encuentra en una fase oleosa el fenómeno ocurre al contrario y se conforma una estructura denominada micela inversa. Las micelas tienen un tamaño aproximado entre los 10 y los 100 Å.

Las micelas poseen la propiedad de solubilizar sustancias de la misma naturaleza de la parte del surfactante que se encuentre orientada al núcleo de la micela. En algunos casos se pueden producir soluciones micelares de alta solubilización conocidas como microemulsiones o cristales líquidos, según su estado de fluidez como se muestra en la Figura 4.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

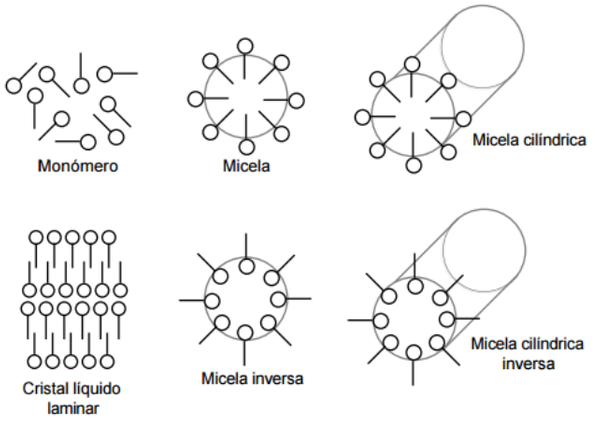


Figura 4: Micelas y otras estructuras de auto asociación del surfactante.

Fuente: (Salager & Antón, 1992).

Emulsiones

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, es decir, dos líquidos que no se mezclan bajo condiciones normales, uno de los cuales está disperso como gotas en el otro, y su estabilizador es un agente emulsionante (Nuraini & Abdurahmanab, 2011).

www.bdigital.ula.ve

Para generar una emulsión se deben cumplir tres requisitos. Primeramente, se requieren dos líquidos inmiscibles. En segundo lugar, la emulsión se forma aplicando energía mecánica para generar las gotas. Este es el paso crítico en el proceso de emulsificación. El tercer requisito es la presencia de un agente de tratamiento de solubilidad parcial en ambas fases que se conoce como emulsionante. En ausencia de surfactante, la dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente.

Tipos de emulsiones

Las emulsiones se tipifican de acuerdo a la naturaleza de las fases (continua y dispersa):

- Emulsiones de agua en aceite (W/O): El aceite constituye la fase continua, mientras que el agua la fase dispersa, tal como ilustra en la Figura 5.
- Emulsiones de aceite en agua (O/W): El agua es la fase continua y el aceite es la fase dispersa.
- Emulsiones múltiples (W/O/W o O/W/O): Cuando gotas se dispersan en otras gotas dispersas.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

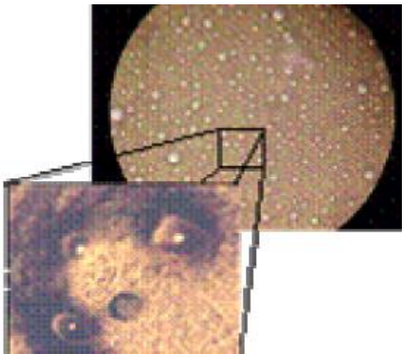


Figura 5: Microfotografía de una emulsión agua en petróleo crudo.

Fuente: (Salager & Marfisi, 2004)

Estabilidad de las emulsiones

Las emulsiones son termodinámicamente inestables debido a que presentan un exceso de energía libre interfacial (exceso de energía debido a la creación de mayor área de superficie en el sistema). Como resultado, hay una tendencia a reducir el área de contacto entre las fases. Sin embargo, los procesos que intervienen para disminuir el área de contacto podrían ser muy lentos y la emulsión permanece estable durante horas, días o incluso años. Las emulsiones con el transcurrir del tiempo se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada).

www.bdigital.ula.ve

"La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años" (Salager J. L., 1999). La única medida absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente, por ello la estabilidad de una emulsión se relaciona con el volumen de las fases separadas. La Figura 6 muestra el comportamiento del volumen coalescido como fracción del volumen total en función del tiempo.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

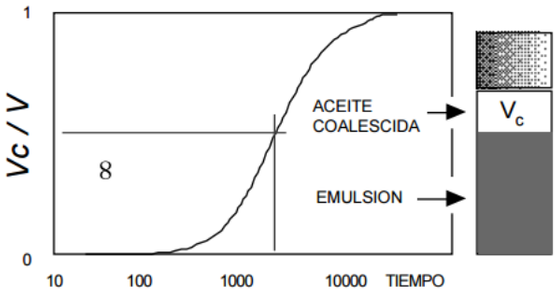


Figura 6: Fracción del volumen coalescido en función del tiempo.

Fuente: (Salager J. L., 1999).

Una definición comúnmente aceptada es que una emulsión se considera estable si persiste por lo menos cinco días a 15 °C. Pruebas de estabilidad incluyen: observación del color de la emulsión, viscosidad, elasticidad, contenido de agua, y conductividad eléctrica. Las dos últimas medidas no son, en sí, indicadores fiables de la estabilidad de la emulsión.

La estabilidad de una emulsión puede ser clasificada en tres categorias: estable, inestable y mesoestable; cada una con propiedades definidas. La viscosidad de una emulsión estable a una velocidad de cizallamiento del inverso de un segundo, es al menos tres órdenes de magnitud mayor que la del crudo sin agua emulsionada, mientras que una emulsión inestable por lo general tiene una viscosidad no más de dos órdenes de magnitud mayor que la del crudo sin emulsionar. La viscosidad a velocidad de cizalla igual a cero para una emulsión estable es al menos seis órdenes de magnitud mayor que la del crudo no emulsionado. Una emulsión estable tiene una elasticidad significativa, mientras que una inestable no. Estas medidas pueden ser utilizadas en el diseño de cualquier prueba de emulsión como una herramienta de análisis rápido. Muy pocas emulsiones tienen una estabilidad cuestionable, lo habitual es que las emulsiones son estables o inestables y se requieren técnicas analíticas para probar los casos de emulsiones cuestionables. Las emulsiones mesoestables presentan propiedades entre estables e inestables (Fingas & Fieldhouse, 1995), (Fingas & Fieldhouse, 1997).

www.bdigital.ula.ve

Agentes que promueven y estabilizan las emulsiones agua en crudo

Una variedad de compuestos y mezclas han demostrado promover y estabilizar las emulsiones w/o, incluyendo partículas en el agua de mar, así como fracciones o compuestos que se encuentran en el crudo. Los asfaltenos, resinas y ácidos nafténicos contribuyen a la formación de emulsiones estables de agua en aceite. Dentro de la fracción de asfaltenos, las porfirinas de níquel parecen jugar un papel

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

esencial en la formación de la emulsión. Las porfirinas de vanadio, aunque más abundantes que las de níquel en la mayoría de los crudos, no juegan un papel importante en la formación de emulsión, posiblemente debido a su mayor polaridad, la Figura 7 muestra las estructuras de algunas porfirinas. Aparentemente los compuestos con mayor solubilidad en la fase aceite que en la fase acuosa son los agentes emulsionantes que promueven emulsiones estables de agua en aceite. (Lee, 1999).

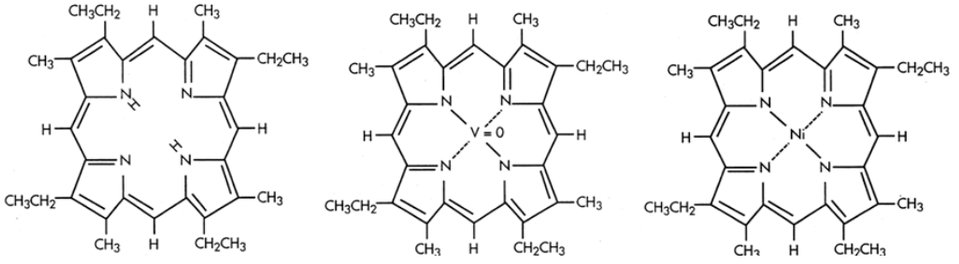


Figura 7: Estructuras de porfirinas

(a) Etioporfirina I, (b) Etioporfirina I de vanadio, (c) Etioporfirina I de níquel.

Fuente: (Lee, 1999).

www.bdigital.ula.ve

Estudios han demostrado la importancia de los asfaltenos, resinas y ceras en la promoción y la estabilización de las emulsiones de agua en aceite. La eliminación de los asfaltenos de crudos por columnas de sílice produce crudos que no forman emulsiones de agua en aceite (Ebeltoft, Borve, & Sjöblom, 1992), (Sjöblom, y otros, 1990). Bridie, Wanders, & Van Der Heijde (1980) encontraron que después de la remoción de asfaltenos de crudos de Kuwait se produjo emulsiones muy inestables y cuando se agregaron de vuelta los asfaltenos al crudo tratado se estabilizaron las emulsiones. Las ceras no actúan por si mismas como agentes emulsificantes, pero pueden hacerlo en combinación con resinas y asfaltenos para producir emulsiones aceite en agua.

Mecanismos involucrados en el rompimiento de las emulsiones

Sedimentación

La sedimentación ocurre cuando la fuerza de gravedad excede el movimiento térmico de las gotas. Se desarrolla un gradiente de concentración en el sistema, en el que las gotas más grandes se mueven a mayor velocidad hacia la superficie (si la densidad de la fase dispersa es menor que la de la continua). En casos extremos, las gotas se concentran en la superficie (creaming); en esta etapa las

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

gotas no pierden su identidad y el proceso es reversible. La velocidad de las gotas durante la sedimentación v, puede calcularse en base a la ley de Stokes:

$$v = \frac{2\, r^2\, g\, \Delta\rho}{9\, n} \qquad \textbf{Ecuación 1}$$

Donde r es el radio de la gota (supuesta esférica y rígida), g es la aceleración de gravedad, Δρ la diferencia de densidades entre la gota y la fase continua y n la viscosidad dinámica de la fase externa.

Floculación - drenaje

La floculación es un proceso de agregación de gotas sin que estas pierdan su identidad. La floculación es el resultado de las atracciones de Van der Waals y de las interacciones electrostáticas y esféricas entre moléculas de surfactantes adsorbidas sobre la superficie de gotas adyacentes. El acercamiento de las gotas se debe a la sedimentación y al movimiento browniano.

www.bdigital.ula.ve

Coalescencia

La coalescencia implica la unión de varias gotas para formar otras más grandes, lo que finalmente produce la separación de las fases. Para que se produzca la coalescencia, es necesario que la película interfacial que rodea las gotas, así como la monocapa de surfactante adsorbida sobre la superficie de las mismas, sufran un completo deterioro.

Factores que intervienen en la estabilidad de una emulsión agua en crudo

Existen múltiples variables fisicoquímicos que influyen en la estabilidad de una emulsión W/O, tal como la velocidad y el tiempo de agitación o mezclado, la concentración de los surfactantes y la fracción de volumen de aceite y agua (Dukhin & Goetz, 2004).

Otros factores que intervienen en este tipo de emulsiones son los siguientes (Manning & Thompson, 1997):

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

a) **Viscosidad de la fase externa**: este factor influye en la difusión, sedimentación, floculación y coalescencia de la fase dispersa, en consecuencia una alta viscosidad de la fase externa incrementan la estabilidad del sistema. A su vez una alta concentración de gotas incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.

b) **Temperatura:** incide en la adsorción de los surfactantes naturales y en la viscosidad de la fase externa. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de los surfactantes, la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial, lo que impacta en la disminución de la estabilidad de la emulsión.

c) **Tamaño de la gota:** con base en la Ley de Stokes el tamaño de la gota influye sobre la velocidad de sedimentación de esta manera gotas considerablemente pequeñas (menores de 10 μm) producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de gotas resulta puede resultar en una emulsión menos estable.

www.bdigital.ula.ve

d) **Relación volumétrica de las fases:** a medida que se incrementa el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas, el tamaño de las mismas y el área interfacial, lo que se traduce en una reducción de la distancia de separación y aumenta la probabilidad de colisión de las gotas atenuando estabilidad de la emulsión.

e) **pH:** los ácidos o bases inorgánicos modifican la formación de películas de surfactantes naturales que estabilizan las emulsiones agua-aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la rigidez de la película que estabiliza la emulsión y aumentar la tensión superficial.

f) **Envejecimiento de la interfase:** con el transcurrir del tiempo la adsorción de los surfactantes naturales aumenta y debido a las interacciones laterales entre las moléculas se incrementa la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. La cantidad de emulsionantes también crece consecuencia de fenómenos como oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

g) Salinidad de la fase acuosa: La sal es un factor importante en la formación de emulsiones estables, una baja concentración favorece la estabilidad de las emulsiones y viceversa.

h) Tipo de crudo: Los crudos de naturaleza parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta si lo hacen. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos influencian la estabilidad de la emulsión, es decir, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

i) Diferencia de densidad: según la Ley de Stokes la fuerza neta de gravedad que actúa sobre una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidades por incremento de la temperatura se consigue mejorar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.

j) Presencia de cationes: producen una compactación de las películas adsorbidas, probablemente por efecto de pantalla electrostática de un lado, y por otro, la precipitación de sales insolubles en la interfase. Especialmente los que generan este efecto son los cationes divalentes como calcio y magnesio.

www.bdigital.ula.ve

Deshidratación de crudo

Los yacimientos de petróleo y gas presentan capas de agua que yacen bajo los hidrocarburos, se encuentran próximos a acuíferos o se les inyecta agua como método de recuperación secundaria. En el yacimiento no ocurre la emulsificación del agua ya que la velocidad de flujo en el medio poroso de la mezcla bifásica agua crudo es del orden de un pie por día, la cual resulta insuficiente para producir tal efecto. Durante la extracción del petróleo, parte de dicha agua es producida junto con el mismo y resulta emulsionada como consecuencia de la agitación y la turbulencia que causa el aparataje utilizado para el transporte (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.). La emulsión agua en aceite resultante presenta un diámetro de gota entre 0,1 a 100 μm (Salager & Marfisi, 2004).

El petróleo no puede ser tratado en la industria con el agua libre o asociada por razones técnicas y económicas, entre las que se encuentra: el aumento la demanda de energía en la destilación, el aumento de los costos de transporte, el envenenamiento de catalizadores y la corrosión de tuberías y equipos. Tampoco se puede evitar la emulsionación pese a que se agreguen desemulsionantes en el

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

pozo petrolero, por estas razones el crudo debe acondicionarse reduciendo hasta un máximo de 1% el contenido de humedad mediante tratamientos mecánicos (equipos de separación dinámica para acelerar el proceso de separación gravitacional), térmicos (calentadores y hornos para reducir la viscosidad del crudo), químicos (química deshidratante para prevenir o desestabilizar la emulsión) y/o eléctricos (deshidratadores electrostáticos para orientar las cargas eléctricas y favorecer la coalescencia de las gotas de agua). El agua separada puede ser reinyectada al pozo petrolero como método de recuperación o tratada para ser colocada en los acuíferos naturales.

Química deshidratante

Consta del tratamiento con agentes químicos de naturaleza anfífilica que presentan actividad interfacial y tienen como fin último la separación del agua adjunta al crudo. "Estos surfactantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase W/O: uno es la inhibición de la formación de una película rígida, otro el debilitamiento de la película volviéndola compresible y el más importante, el cambio en la formulación del sistema para alcanzar la condición de SAD = 0" (Salager & Marfisi, 2004). Donde SAD es la Diferencia de Afinidad del Surfactante.

www.bdigital.ula.ve

Los químicos deshidratantes deben minimizar la cantidad de calor y el tiempo requerido para la separación. Estos desemulsificantes W/O deben ser estructuras similares a las emulsificantes capaces de producir emulsiones inversas del tipo O/W (Salager J. L., 1990), además deben poseer las siguientes características (Manning & Thompson, 1997):

- Fuerte atracción hacia la interfase agua-aceite, para desplazar y/o neutralizar los surfactantes naturales.
- Neutralizar cualquier carga eléctrica repulsiva entre las gotas dispersadas y permitir el contacto entre las gotas para promover la floculación.
- Permitir la coalescencia para lo cual se requiere la ruptura de la película que rodea y estabiliza las gotas.
- Prevenir la readsorción de los surfactantes presentes en el crudo, para evitar que se vuelva a formar la emulsión.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Los deshidratantes comerciales son mezclas de productos químicos con estructuras diferentes y materiales poliméricos, así como una amplia distribución de peso molecular, para conseguir los distintos efectos que desestabilizan la emulsión. Están conformados por un 30 a 50% de materia activa (surfactantes) y solventes tales como nafta aromática y alcoholes que pudieran actuar como cosurfactantes. La Tabla 3 muestra la evolución de los deshidratantes usados industrialmente.

Tabla 3: Historia del uso de deshidratantes.

Período	Dosificación (ppm)	Tipo de química
1920	1000	Jabones, sales de ácidos nafténicos, aromáticos y alquilaromáticos, sulfonatos, aceite de castor sulfatado
1930	1000	Sulfonatos de petróleo, esteres de ácidos sulfosuccínicos, di-epóxicos
Desde 1935	100 - 500	Ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos y alquilfenoles
Desde 1950	100	Copolímeros bloques de óxido de etileno/óxido de propileno EO/PO, resinas alquilfenol formaldehídas + EO/PO y modificaciones
Desde 1965	30 - 50	Aminas oxialquiladas, poliaminas
Desde 1976	10 – 30	Oxialquilados, resinas p-alquilfenol formaldehidas cíclicas y modificaciones complejas
Desde 1986	5 – 20	Poliesteraminas y sus mezclas

Fuente: (Staiss, Böhm, & Kupfer, 1991).

www.bdigital.ula.ve

Amidas alifáticas

Son surfactantes no iónicos del tipo alcanolamidas de ácidos grasos. Se preparan industrialmente por reacción del ácido graso con amoniaco, seguido de una deshidratación; en laboratorio se obtienen a partir del ácido graso o de ésteres al reaccionar con el 2- amino-etanol (MEA). Conjuntamente se genera la amina respectiva ya que el amino-etanol puede reaccionar por ambos extremos tal como se muestra en la Figura 8. El amino-ester se descompone si se mantiene una temperatura de reacción del orden de 150ºC, con un exceso de MEA. (Salager, Fernández, & Scorzza, 2004).

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

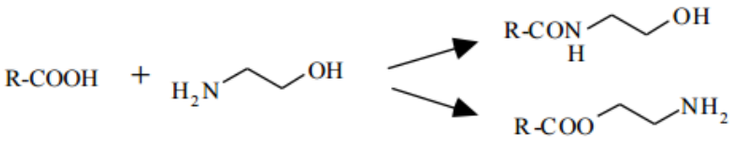


Figura 8: Reacción de un ácido graso con aminoetanol.

Fuente: (Salager, Fernández, & Scorzza, 2004).

Las alquil-etanol amidas obtenidas son relativamente solubles en agua, dependiendo de la relación etanolamina, ácido. Se utilizan los ácidos derivados de los aceites laúrico, oleico y esteárico. La lauril-dietanol amida es netamente soluble en agua, la oleil-dietanol amida es dispersible en agua, mientras que los derivados de la MEA son insolubles.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

III. MARCO METODOLÓGICO

El diseño de investigación permite obtener un modelo de verificación y comparación de teorías y hechos (Sabino, 1992). Puede definirse también como la estrategia empleada por el investigador para responder a las preguntas de investigación y cumplir los objetivos.

Las investigaciones se clasifican en tres tipos, de acuerdo al nivel, el diseño y el propósito. El diseño experimental consiste en someter un objeto o grupo de individuos a determinadas condiciones, estímulos o tratamientos (variable independiente), para observar los efectos o reacciones que se producen (variable dependiente). Por otra parte "el nivel de investigación se refiere al grado de profundidad con que se aborda un fenómeno u objeto de estudio" (Arias, 2006). De esta manera el presente trabajo de investigación, corresponde al tipo de investigación documental y/o experimental puro. En cuanto al nivel, la investigación experimental es netamente explicativa, por cuanto su propósito es demostrar que los cambios en la variable dependiente fueron causados por la variable independiente, es decir, se pretende establecer con precisión una relación causa – efecto.

www.bdigital.ula.ve

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la presente investigación es documental porque se obtuvieron datos secundarios a partir de la revisión de distintas fuentes y antecedentes relacionados con la deshidratación de crudos, la estabilidad de las emulsiones agua en crudos y la síntesis de nuevos desemulsionantes basados en aminas. En este sentido, se tomaron en cuenta los aportes teóricos que han realizado los distintos autores y entidades consultadas, así como también los estudios que han efectuado otros investigadores. Lo establecido concuerda con la definición de Arias (*ibíd*), que expone: "La investigación o diseño documental es un proceso basado en la búsqueda, recuperación, análisis, crítica e interpretación de *datos secundarios*, es decir, los obtenidos y registrados por otros investigadores en fuentes documentales: *impresas, audiovisuales o electrónicas".* (pág. 27).

Dado que los tipos de investigación no son excluyentes, esta investigación es también del tipo experimental ya que deben efectuarse ensayos de laboratorio para evaluar la eficiencia de surfactantes comerciales, sintetizar el agente activo responsable de la deshidratación del crudo y probar su eficiencia en el rompimiento de las emulsiones agua en aceite. Para tal efecto, deben controlarse las condiciones en las que se llevan a cabo estos análisis. Lo establecido concuerda con Sabino (*op cit*), en base al diseño experimental, quien establece que: "Un experimento consiste en someter el objeto de

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

estudio a la influencia de ciertas variables, en condiciones controladas y conocidas por el investigador, para observar los resultados que cada variable produce en el objeto". (pág. 81).

El nivel explicativo de la investigación está en concordancia con el objetivo general de la investigación, de acuerdo con Arias quien presenta una lista de verbos indicados para objetivos clasificados según el nivel y ubica el verbo "Evaluar" en un nivel explicativo.

Fases de la investigación

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados en el Capítulo I, se llevaron a cabo las siguientes fases que constituyen las distintas operaciones de recolección, procesamiento y análisis de los datos primarios y secundarios.

El desarrollo experimental de este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada, adscrito a la escuela de Ingeniería Química de la Universidad de los Andes (ULA). Inicialmente consistió en caracterizar cada uno de los crudos para predecir y explicar su comportamiento en los procesos a los que sería sometido. Luego se fue realizando la emulsificación del agua en cada uno de ellos y la inmediata aplicación del método de centrifugación, empleando un surfactante comercial y la formulación sintetizada en el laboratorio en diferentes concentraciones, para de esta manera estimar porcentaje el agua separada en los crudos sintéticos y de esta manera verificar la eficiencia de los deshidratantes.

www.bdigital.ula.ve

Para el análisis del producto sintetizado como deshidratante se realizaron estudios mediante FTIR, cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Fase I. Revisión documental

Se efectuó la búsqueda, clasificación, revisión y análisis de libros, tesis, artículos y revistas científicas, páginas web, ponencias, notas de clases, informes técnicos, entre otras fuentes documentales. Para tal efecto se emplearon instrumentos de recolección como fichas bibliográficas, computador, análisis crítico, entre otros.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Fase II. Caracterización de los crudos

Las caracterizaciones de los crudos a nivel mundial se basan en procedimientos estandarizados, para la medición de sus propiedades; algunas de las cuales se presentan a continuación: densidad, gravedad API, viscosidad, contenido de asfaltenos, contenido en residuo de carbón (Carbón Conradson) y destilación al vacío.

a) Densidad, gravedad específica y gravedad API:

La densidad se determinó pesando la cantidad de crudo que equivale a un volumen establecido de 25 mL y calculando según la siguiente relación:

$$\boldsymbol{Densidad = \frac{masa\ de\ la\ muestra}{volumen\ de\ la\ muestra}} \quad \textbf{Ecuación 2}$$

El resultado obtenido es la densidad del fluido, medida a la temperatura ambiental.

www.bdigital.ula.ve

La determinación de gravedad API está basada en la norma COVENIN 1143-80 (ASTM D-1298-12b y D-287-12b).

Procedimiento: Colocar la muestra a analizar en un cilindro de 250 mL e introducir el hidrómetro adecuado en el seno del líquido asegurándose que no toque las paredes ni el fondo del cilindro. Una vez estabilizado el hidrómetro, leer la gravedad específica o la gravedad API dependiendo del hidrómetro usado.

Es necesario acotar que cuando se reporta un valor de ºAPI, está referido a un crudo seco y a 60 °F de temperatura. Para hacer estas modificaciones existen tablas con las cuales se hace la corrección en función tanto del contenido de agua como de la temperatura a la cual se hace la determinación.

Los procedimientos anteriores permiten determinar la densidad o la gravedad específica, los cuales se relacionan con la gravedad API (ºAPI) mediante la siguiente ecuación:

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

$$°API = \frac{141{,}5}{ge_{@60\,°F}} - 131{,}5 \quad \textbf{Ecuación 3}$$

Donde ge es la gravedad específica.

b) Viscosidad dinámica:

La determinación de esta propiedad se realizó de acuerdo a la norma ASTM D–7042-16e3.

Equipos:

- Viscosímetro ERV–8, Figura 9.
- Juego de Espigas.
- Vasos de Precipitado.
- Termómetro.

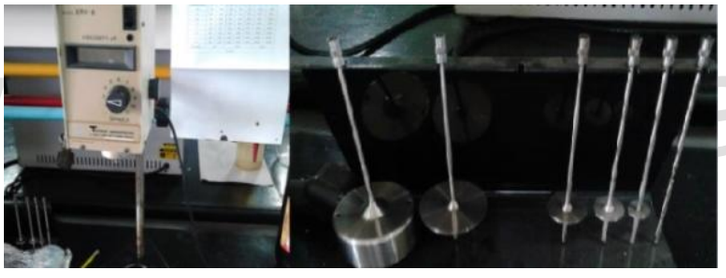


Figura 9: Viscosímetro ERV-8 y espigas de rotación.

Fuente: Laboratorio de Petróleo y Catálisis Aplicada (ULA).

Procedimiento:

1.- Colocar la muestra a medir en el vaso de precipitado.

2.- Seleccionar la espiga y velocidad de rotación que se crea conveniente. Para conectar la espiga al eje de rotación se debe tener en cuenta que las espigas son hechas con rosca izquierda y en el momento de enroscarlas se debe mantener fijo el eje del equipo para evitar daños en los resortes y engranajes internos. El equipo debe estar apagado.

3.- Introducir la espiga en la muestra hasta la marca indicada en el eje, cuidando que la espiga no haga contacto con las paredes o el fondo del vaso que contiene la muestra.

4.- Encender el equipo de medición y esperar 30 segundos para tomar la lectura de viscosidad.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

5.- Calcular el porcentaje de rango de lectura, el cual depende de la espiga y la velocidad de rotación empleadas, mediante la siguiente ecuación:

$$\%\boldsymbol{Lectura} = \frac{\boldsymbol{Viscosidad\ Leída}}{\boldsymbol{Factor\ de\ la\ Espiga}} * \mathbf{100}\% \qquad \textbf{Ecuación 4}$$

Para considerar que el valor de viscosidad es el correcto, el porcentaje de lectura debe estar en el rango de 10 a 90 %. Si se sale de este rango, se debe cambiar la velocidad de rotación, la espiga o ambos simultáneamente.

6.- Tomar la temperatura de la muestra una vez hecha la lectura correcta de la viscosidad.

c) Contenido en residuo de carbón (Carbón Conradson)

Este análisis se realizó según la norma ASTM D-189-06-(2014). Para esto se pesaron los crisoles vacíos y limpios. Se agregó la muestra en el respectivo crisol y se fue pesando simultáneamente; entre 2 y 5 g de muestra líquida, teniendo en cuenta si la viscosidad de muestra es alta, entonces debe ser precalentada para que fluya hacia el crisol. Posteriormente se llevaron los crisoles con sus respectivas muestras al horno para su calentamiento, el cual se efectúa de manera gradual, en incrementos de 100 °C, hasta alcanzar los 500 °C, temperatura a la cual se mantiene luego por 1 ó 2 horas. Luego de terminar el calentamiento, se dejan enfriar las muestras de un día para otro. Finalmente se colocan los crisoles en el desecador y se pesa el residuo hasta obtener una masa constante. Se reportan los resultados de porcentaje de Carbón Conradson de acuerdo a la siguiente ecuación:

www.bdigital.ula.ve

$$\boldsymbol{Carbon\ Conradson} = \frac{\boldsymbol{masa final\ muestra}}{\boldsymbol{masa inicial}} * \mathbf{100} \qquad \textbf{Ecuación 5}$$

d) Contenido de asfaltenos:

Para la realización de esta prueba se respetaron los parámetros establecidos por la norma ASTM D-3279-12e1. Este procedimiento consiste en determinar el peso inicial de la fiola y el papel filtro para luego pesar, directamente en la fiola, aproximadamente, 2 g de muestra. Agregar el n-heptano a razón de 40 mL por gramo de muestra. Si la muestra es muy viscosa, se recomienda calentar la muestra contenida en la fiola antes de agregar el n-heptano. Con esto se logra disminuir su viscosidad y que su dilución con el solvente sea más rápida y efectiva.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Se coloca la fiola en la plancha y se procede con la agitación y el calentamiento. Es importante asegurarse de la total dilución de la muestra con el solvente. Al alcanzarse 60 ºC de temperatura, se acopla la fiola al condensador y se continuó la agitación durante 40 minutos. Transcurrido este tiempo se lleva la muestra al proceso de filtración. Para esto, se coloca el papel de filtro en el embudo y se filtra la solución. Cada cierto tiempo, se utilizó n-heptano con una piseta para remover el residuo que se forma alrededor del papel y en el borde del mismo. Al finalizar la filtración, se lleva a la estufa tanto la fiola como el papel filtro y se deja allí hasta completar el secado. Es usual dejar de un día para otro, no necesariamente 24 horas. Luego del secado se llevó al desecador por 2 ó 3 horas o hasta que se obtuvo un peso constante y se determinaron los pesos finales de la fiola y el papel filtro. Se reportaron los resultados de porcentaje de asfaltenos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\boldsymbol{Asfaltenos = \frac{masafinal}{masainicial} * 100} \quad \textbf{Ecuación 6}$$

Fase III. Síntesis del agente activo desemulsionante

www.bdigital.ula.ve

La síntesis se realizó a partir de etanolamina y ácido oleico proveídos por Merck y Aldrich respectivamente.

Procedimiento: En un vaso de precipitado de 50 mL se cargaron 10 mL de ácido oleico. Posteriormente se fue agregando de modo progresivo con una bureta 1,9 ml de etanolamina (cantidades estequiométricas, ver los cálculos en el anexo 2) mientras se agitaba con un magneto durante 30 minutos. El sistema fue soportado por una plancha de calentamiento a una temperatura aproximadamente constante durante toda la reacción de 130 °C.

Fase IV. Formulación del desemulsionante

Existen dos razones que influenciaron la formulación del deshidratante: el requerimiento de un solvente y la viscosidad del producto reacción ácido oleico - etanolamina.

Generalmente los productos con propiedades interfaciales son una mezcla de distintas especies químicas con los objetivos de presentar las propiedades deseadas, disminuir costos económicos e inclusive dificultar los análisis e identificación por parte de la competencia. Una manera de disminuir costos es reduciendo la cantidad de materia activa para cumplir el efecto deseado y esto se logra

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

agregando agentes que actúan como cosurfactantes ayudando a saturar la interfase de moléculas anfifilicas y/o disminuyendo la concentración micelar crítica. Estas sustancias que pueden ser solventes fungen también como vehículo y en este caso deben favorecer la difusión de la materia activa hasta la interfase w/o donde realiza su respectivo trabajo.

La otra razón es la alta viscosidad a temperatura ambiente del producto de reacción, lo cual dificulta la dosificación empleando micropipeta por quedarse adherida a la punta y no fluir. En consecuencia es necesario realizar la dilución en un solvente de polaridad considerable para disminuir la viscosidad.

Para cumplir dichas demandas se empleó etanol al 98% de la marca IQE, La composición del formulado es 10% del producto de síntesis y 90% etanol. De aquí en adelante se denominará producto de síntesis (PS) o simplemente "formulado".

Fase V. Caracterización y análisis del producto de reacción

Esta fase corresponde a la determinación de las propiedades fisicoquímicas y el análisis del producto de reacción entre el ácido oleico y etanolamina además de la formulación obtenida y consistió básicamente en las siguientes tres etapas:

www.bdigital.ula.ve

1. **Determinación de las propiedades:** solubilidad, densidad y viscosidad.

   a) **Solubilidad:**

   Esta es una evaluación cualitativa para examinar la solubilidad del producto de reacción etanolamina – ácido oleico en agua y etanol por separado. Para ello se colocó un gramo del producto de reacción en 10 mL de agua y se agitó de forma manual a temperatura ambiente. Análogamente modo se evaluó la solubilidad en etanol.

   b) **Densidad:**

   Las densidades se determinaron mediante la Ecuación 2. Para el caso del producto de síntesis se pesaron 2,283 g de muestra, luego se determinó su volumen en un cilindro de masa conocida. El cilindro con la muestra se llevó a la estufa durante cinco minutos a 35 °C para fundir el producto ya que a condiciones ambientales se encuentra como una cera con alta viscosidad.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

c) Viscosidad cinemática:

La determinación de esta propiedad obedece a la norma ASTM D-445-97.

Equipos:

- Baño Termostatado.
- Viscosímetros Capilares de Vidrio calibrados.
- Termómetro.
- Cronómetro.

Procedimiento:

1.- Colocar la muestra dentro del viscosímetro capilar, aproximadamente 7 mL de muestra.

2.- Colocar el viscosímetro en el interior del baño termostatado para igualar temperaturas.

3.- Succionar la muestra por encima del aforo superior del bulbo superior.

4.- Dejar drenar, por gravedad, la muestra y tomar el tiempo que transcurre al pasar entre los dos aforos del bulbo superior. Para considerar una medida correcta, el tiempo medido debe estar entre 200 y 1000 segundos. Caso contrario, debe cambiarse el viscosímetro a otro de tamaño de diámetro diferente.

5.- Determinar la viscosidad, en cSt, multiplicando el tiempo obtenido por la constante del viscosímetro, la cual depende del tamaño de diámetro y se encuentra tabulada en la norma.

6.- Repetir procedimiento para obtener reproducibilidad de resultados.

7.- Tomar la temperatura a la cual se hizo la medida de viscosidad.

2. Análisis FTIR:

El producto sintetizado como agente deshidratante de crudo fue analizado mediante espectrofotometría infrarroja. El estudio fue realizado en el Laboratorio de Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

3. Análisis mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas:

Consistió en la determinación cuantitativa y cualitativa de los componentes de la muestra. Dicho análisis se efectuó en el Instituto de Investigaciones, adscrito a la Facultad de Farmacia de Bioanálisis de la Universidad de Los Andes.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Fase VI. Preparación del crudo emulsionado con agua

Las emulsiones se produjeron en relaciones crudo agua, 50:50, 70:30 y 95:5. Los crudos estudiados, fueron medianos y pesados venezolanos de distintas cuencas:

- Pilón (sur de Monagas).
- Lagunilla (costa oriental de Maracaibo).
- Rosa mediano (costa oriental de Maracaibo).

Procedimiento: En un vaso de precipitado de 500 mL se cargó el volumen de crudo correspondiente a cada emulsión y se agitó a 300 rpm y temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante cuatro horas, hasta que las dos fases estuvieran completamente homogeneizadas; añadiendo gradualmente agua al tres por ciento de cloruro de sodio, para simular el agua de formación (Kim & Wasan, 1996). Una muestra de cada emulsión permaneció en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente, para verificar la estabilidad y comprobar que la separación del agua mediante el método de centrifugación era consecuencia de los agentes empleados para tal fin.

www.bdigital.ula.ve

Fase VII. Evaluación de la efectividad de los desemulsionantes

Se utilizó el método de centrifugación para estimar el agua separada en cada una de las muestras, tanto de los surfactantes comerciales como de las formulaciones estudiadas. Este método lo rige las normas ASTM D-4007-11-(2016e1) y la norma COVENIN 2683-90.

Se utilizaron tubos tipo zanahoria graduados en porcentaje de 0 a 100%, similares a los que se presentan en la Figura 10. Las muestras se prepararon diluyendo el agente activo o formulado en 50% de xilol y enrasando el tubo zanahoria con el respectivo crudo emulsionado. Las cantidades de desemulsionante o formulado utilizadas fueron 0 (blanco, sólo xilol), 20, 40, 60, 80 y 100 µL (barrido de formulación), adicionalmente se midió la efectividad del etanol 50 y 100 µL y del deshidratante comercial LX-520. Las mezclas se agitaron manualmente y se llevaron a la estufa durante 15 minutos a una temperatura entre 45 y 50 °C. Posteriormente se centrifugó durante 10 minutos y se midió el porcentaje de agua separado. Para cada muestra se repitió una vez el proceso de calentamiento y agitación correspondiente al método de centrifugación.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

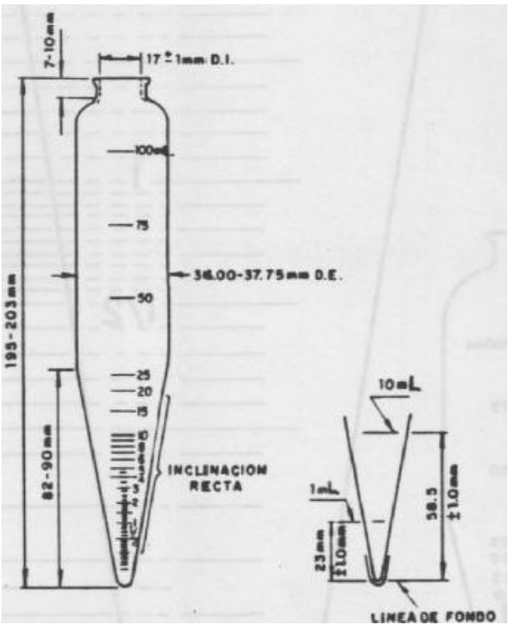


Figura 10: Tubo zanahoria de 203 mm.

Fuente: (COVENIN, 1990).

Los resultados obtenidos en esta fase fueron tratados para ser graficados y posteriormente analizados de la siguiente manera:

www.bdigital.ula.ve

$$\boldsymbol{Agua\ Separada}\ (\%\ \boldsymbol{volumen}) = \frac{\%\ \boldsymbol{Agua\ Separada}|_2}{\boldsymbol{F}\ .(\%\ \boldsymbol{Agua}|\boldsymbol{emul} + \%\ \boldsymbol{Agua}|\boldsymbol{crudo})} \qquad \textbf{Ecuación 7}$$

Donde:

- Agua Separada (% volumen) indica la eficiencia del desemulsionante y es la relación entre el agua separada y el agua total en el sistema.
- $\%\ Agua\ Separada|_2$ está referida al agua separada luego del realizar por segunda vez el proceso correspondiente a la norma ASTM D-4007 descrito anteriormente.
- F es la fracción en volumen de emulsión agregada al tubo, es constante e igual a 0,5 en cada una de las pruebas.
- $\%\ Agua|\ emul$ es proporción de fase interna o agua de la emulsión (50, 30 ó 5 %).
- $\%\ Agua\ |crudo$ es la proporción de agua emulsionada en cada crudo y se presenta en la Tabla 4.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan cualitativa y cuantitativamente los resultados de la investigación, obtenidos luego de haber aplicado las técnicas y métodos normalizados descritos en el capítulo anterior. Los resultados corresponden a la caracterización de los crudos, los análisis del surfactante sintetizado y del formulado, así como la evaluación del mismo.

Caracterización de los crudos

La Tabla 4 presenta los parámetros fisicoquímicos de los diferentes crudos estudiados. Los valores de °API a 60°F de acuerdo con la Tabla 4 permiten caracterizar los crudos de la siguiente manera: Rosa Mediano tipo mediano, Pilón pesado y Lagunillas extra-pesado.

Tabla 4: Caracterización de los crudos

Crudo	**Rosa Mediano**	**Pilón**	**Lagunillas**
Parámetro	**Valor**	**Valor**	**Valor**
Gravedad específica a 60°F	0,93	1,00	1,03
°API a 60°F	22,90	10,18	6,32
Carbón Conradson (%)	7,71	11,22	9,98
Contenido de agua por destilación (%)	0,10	0,40	17
Contenido de asfaltenos (%)	3,12	14,9	16
Viscosidad (cP)			
73,4 °F	471,00	2610	-
122 °F	201,00	207	3130
158 °F	45,00	83	730
194 °F	29,00	41	540

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Caracterización y análisis del producto de reacción y del formulado

Prueba de solubilidad

El surfactante preparado presenta mayor solubilidad en etanol que en agua, por lo que se espera sea eficiente en el rompimiento de la emulsión W/O, ya que al ser soluble en la fase oleosa difunde hasta la interfase aceite agua donde actúa. Este comportamiento es resultado de la magnitud de la cadena hidrocarbonada, la cual presenta 18 carbonos que aumentan considerablemente la hidrofobicidad de la molécula. Además la reacción no se desarrolló en su totalidad quedando sin reaccionar los ácidos grasos, los cuales son afines al alcohol y por ende con el crudo. Sin embargo la solubilidad en agua obedece a la presencia del carbonilo de la amida y el grupo alcohol que aumentan la polaridad de la molécula dando el carácter hidrofílico.

"Para que las sustancias deshidratantes migren hacia la interfase, es necesario introducirlas en un solvente miscible con la fase continua, es decir, la fase aceite. El surfactante deberá tener carácter hidrofílico, o por lo menos suficientemente hidrofílico para compensar el efecto de los surfactantes naturales (lipofílico) y desplazar la formulación de las emulsiones hacia una zona de menor estabilidad" (López González, 2004). Estas condiciones se cumplen en el producto sintetizado, el ácido sin reaccionar y la cadena hidrocarbonada proporcionan el carácter lipofílico mientras que el grupo polar satisface el hidrofílico.

www.bdigital.ula.ve

Propiedades físicas del producto de síntesis y del formulado

La densidad y la viscosidad cinemática del producto de síntesis y del formulado se encuentran en la Tabla 5. Se evidencia una reducción sustancial de la viscosidad del producto de síntesis respecto al formulado, lo cual era un requerimiento para la dosificación del mismo en la aplicación del método de centrifugación, que además mejora la difusión del mismo tanto en la fase oleosa como la acuosa.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Tabla 5: Propiedades del producto y del formulado.

Parámetro	Producto de síntesis	Formulado
Densidad (g/mL)	0,89	0,83
Viscosidad (cSt)		
27 °C	183	2,55
30 °C	158,5	2,37
35 °C	130	2,21
38 °C	106,5	-

Análisis FTIR

El producto de reacción del ácido oleico con etanolamina fue analizado en el Laboratorio de Orgánica de la Facultad de Ciencias de La Universidad de Los Andes, mediante FTIR en un Perkin Elmer RX-1. El espectro se muestra en la Figura 11 y se identificó lo siguiente: una banda media correspondiente al enlace N–H de amida secundaria en 3302 cm^{-1}, una banda fuerte y estrecha en 1712 cm^{-1} del carbonilo de la amida como del ácido que no reaccionó, dos bandas estrechas y relativamente fuertes en 1645 y 1552 cm^{-1} de una amida secundaria asociada, además de una banda débil en 1248 cm^{-1} causada por la tensión asimétrica del enlace simple C–O, lo que sugiere la formación de una amida. Adicionalmente las bandas fuertes entre 2926 y 2854 cm^{-1} corresponden a la cadena C–H que comprueban la presencia de ácido oleico que no reaccionó.

www.bdigital.ula.ve

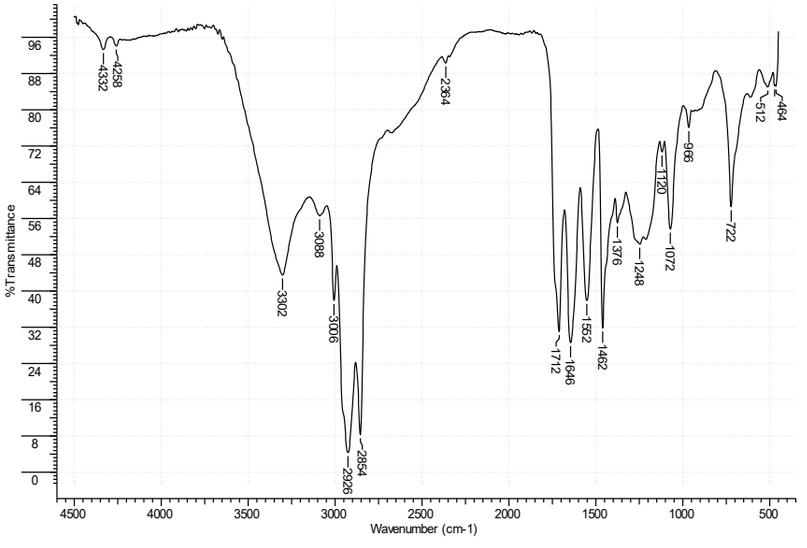


Figura 11: Espectro IR del producto de reacción ácido oleico – etanolamina.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Cromatografía de gases - espectrometría de masas

Este análisis al producto de reacción entre el ácido oleico y el aminoetanol fue llevado a cabo en el Instituto de Investigaciones de la Facultad de Farmacia y Bioanálisis de la Universidad de Los Andes. El equipo utilizado es un HP 5973 Mass Selective acoplado a una columna capilar HP 5 (metil fenil silicona) de 30 metros y 0,25 milímetros de diámetro y a un cromatógrafo de gases HP 6890 serie GC System. Los tiempos de resolución de la muestra se presentan en la Figura 12.

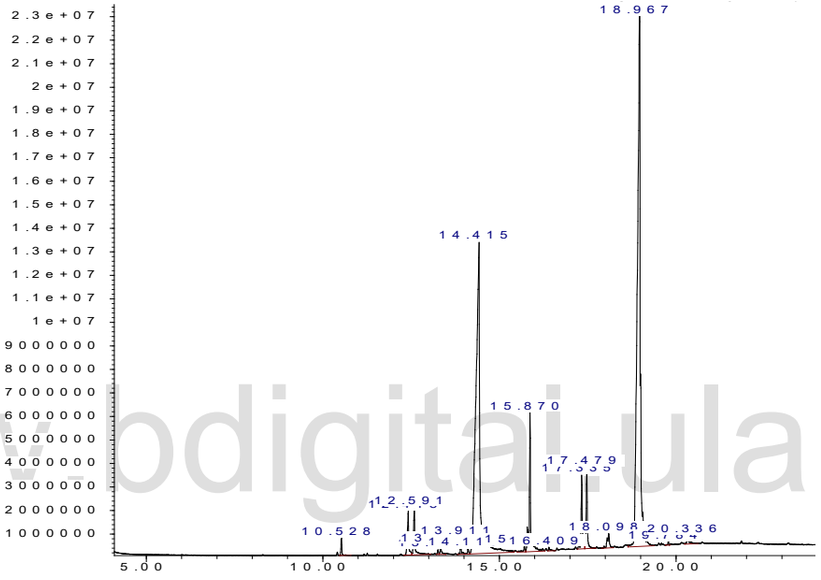


Figura 12: Cromatograma del producto de reacción ácido oleico – etanolamina.

El ácido oleico empleado para la reacción contiene partes considerables de otros ácidos grasos como el tetra, los hexa y el octadecanoicos. Los compuestos cuyos tiempos de resolución son 10,53, 12,42, 12,59 y 14,43 minutos fueron identificados y cuantificados en porcentaje másico respectivamente por el software del equipo como los ácidos: tetradecanoico (Mirístico) 0,54%, 9-hexadecanoico (Palmitoleico) 1,85%, hexadecanoico (Palmítico) 1,86% y 9-octedecanoico 38,4%.

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones (fragmentación) a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez se obtienen los iones se separan en función de su masa y carga y se detectan. Los espectros de masas corresponden a una representación bidimensional de las unidades de masa atómica (uma), o lo que lo mismo, la relación masa sobre carga (m/z), en función de la abundancia de tales iones. El espectro del ácido oleico se presenta en la Figura 13, la repartición y

www.bdigital.ula.ve
Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

altura de los picos forman una distribución Gaussiana típica del patrón de fragmentación de las cadenas hidrocarbonadas que junto con la señal en 282 uma permiten identificarlo como tal ácido.

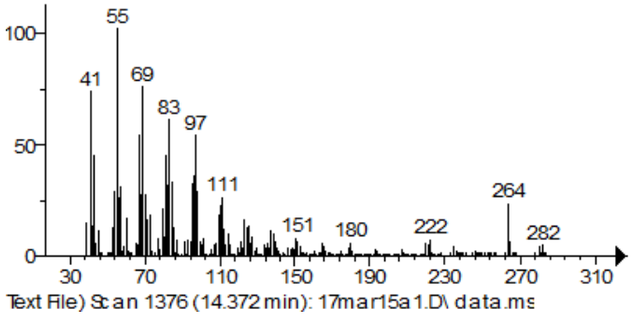


Figura 13: Espectro de masas de ácido 9-octadecanoico.

Los compuestos reportados en el cromatograma a los 15,79 y los 20,75 minutos cuyas composiciones másicas respectivas dentro de la mezcla de 0,65 y 0,5% fueron identificados por el equipo como: 1-dibenzotiofeno ácido carboxílico (aditivo de plásticos) y grasa silicona; ambos contaminantes de las muestras, presentes en los equipos, recipientes y contenedores tanto de los reactivos como del producto, sin embargo no representan un problema ya que las cantidades son despreciables.

www.bdigital.ula.ve

El espectro de masas del compuesto eluido a los 18,947 minutos se presenta en la Figura 14, no fue reconocido por el software en la base de datos del espectrómetro, por lo que se analizó el patrón de fragmentación, identificándose los picos y los iones que se encuentran en la Figura 15, correspondientes a una amida alifática, en consonancia con la estructura mostrada en la Figura 8 y revelada mediante FTIR.

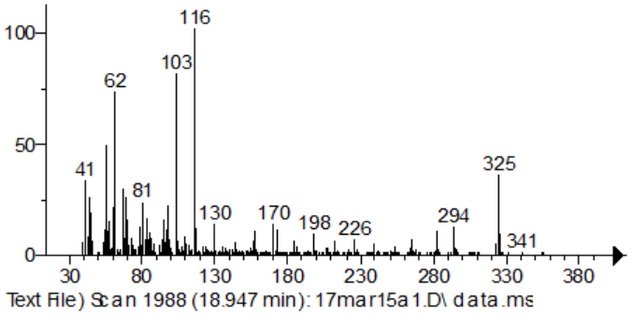


Figura 14: Espectro de masas N-oleoiletanolamida.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

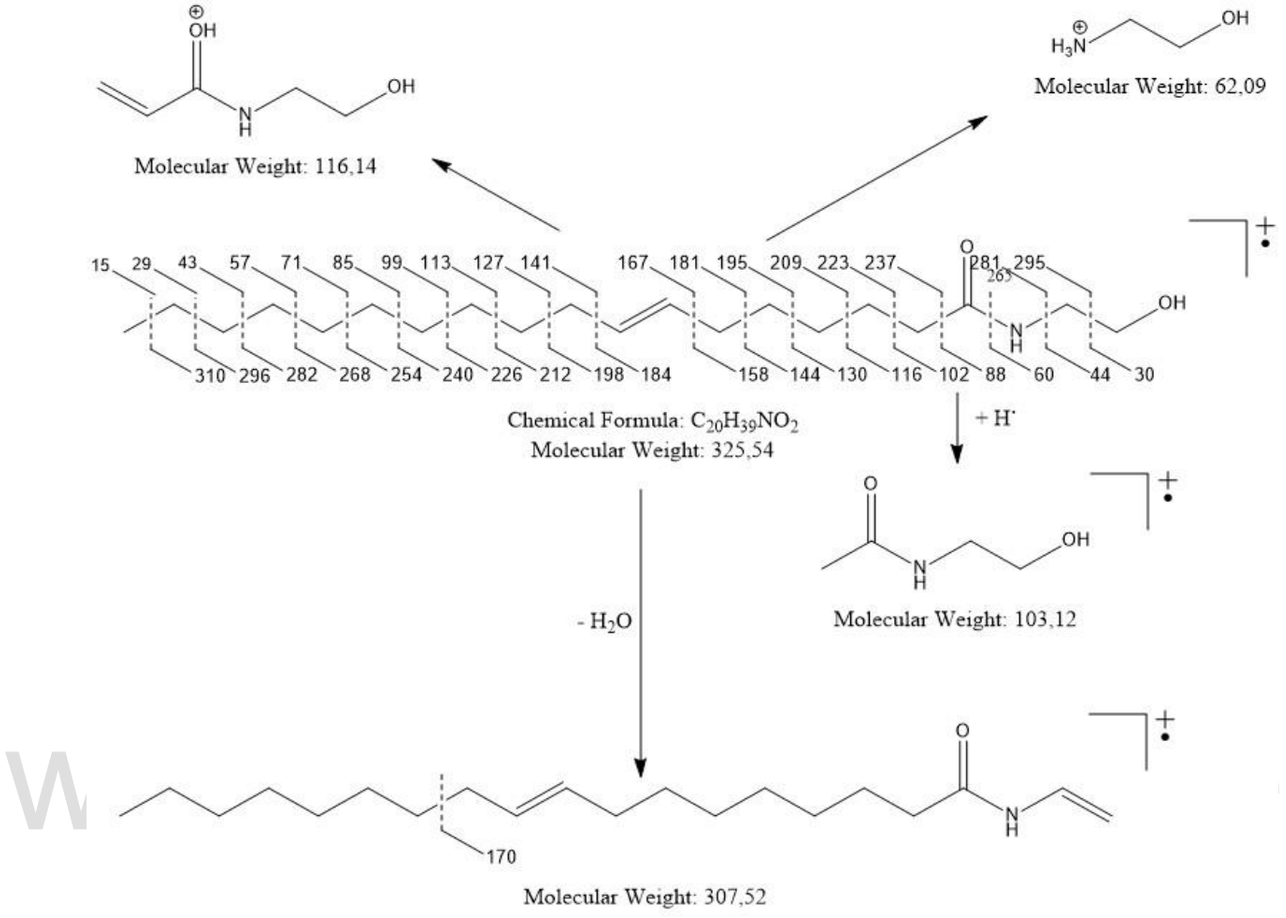


Figura 15: Patrón de fragmentación de N-oleoiletanolamida.

Los alcoholes tienden a perder sus moléculas de H_2O y el ion molecular resultante es pequeño o inobservable, en este caso la presencia del nitrógeno en el carbono vecino al que soporta el grupo OH permite la estabilización de la estructura mediante la formación de puentes de hidrógeno, formando un anillo de cinco miembros no tensionado (Figura 16), que impide la salida de la molécula de agua y permitiendo diferenciar el pico en 325 uma (unidades de masa atómica).

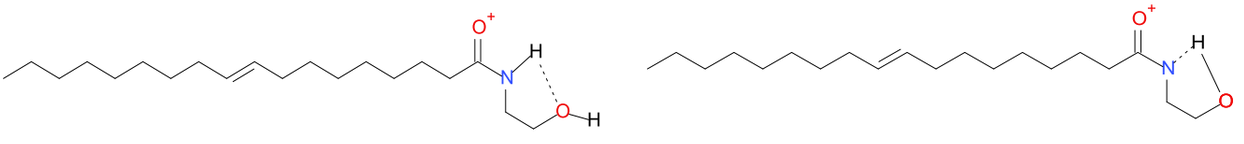


Figura 16: Estructuras de anillos de cinco miembros del ion de N-Oleoiletanolamida.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Este estudio permitió corroborar la estructura de la molécula surfactante presente en la mezcla en 46,9% e identificarla como N-Oleoiletanolamida o (9Z)-N-(2-hidroxietil)-9-octadecenamida; dicha molécula es representada en la

Figura 17. Las propiedades interfaciales del formulado para la deshidratación de crudo están dadas por los grupos amido y OH que suponen la zona polar de la molécula, mientras que la cadena hidrocarbonada estructura la zona apolar. La masa molecular de este compuesto es 325,54 g/gmol.

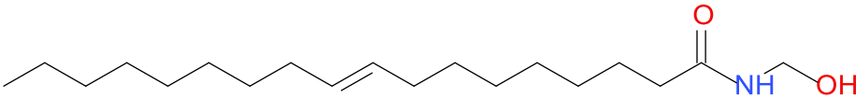
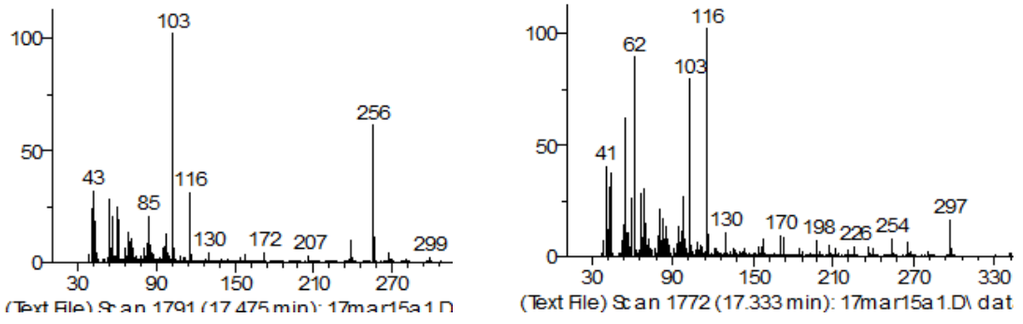


Figura 17: Molécula N-Oleoiletanolamida.

Otras amidas alifáticas también se formaron a partir de las reacciones de la etanolamina con los ácidos presentes junto al oleico; abandonaron la columna de cromatografía a los 17,47 y 17,33 minutos. Estos compuestos nitrogenados son las amidas provenientes del ácido hexadecanoico y del ácido 9-hexadecanoico, los espectros de masas se encuentran en la Figura 18, cuyas m/z son 299 y 297 respectivamente.

www.bdigital.ula.ve

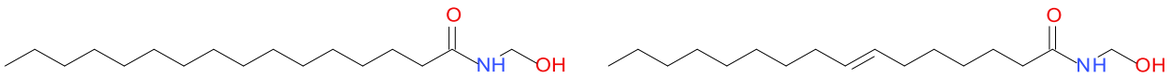


(a) **(b)**

Figura 18: Espectros de masas: (a) palmitoiletanolamida (b) hexadecenamida.

Las estructuras moleculares de la palmitoiletanolamida y de la (9Z)-N-(2-hidroxietil)-9-hexadecenamida se representan en la Figura 19.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual



(a) **(b)**

Figura 19: Moléculas: (a) palmitoiletanolamida, (b) (9Z)-N-(2-hidroxietil)-9-hexadecenamida.

A partir de la cromatografía, la estequiometría de la reacción y las masas de los reactivos se concluyó que la conversión de la reacción en función del ácido oleico fue de 49,6%.

Evaluación de la efectividad de los desemulsionantes

Se preparó un formulado con 90% de etanol y 10% del agente activo (producto de reacción entre el ácido oleico – etanolamina) y se examinó su desempeño en el rompimiento de emulsiones de distintos crudos y con diferentes contenidos de agua; conjuntamente fue evaluado el efecto del etanol al 100% como deshidratante para poder definir si la separación fue causada por el producto de síntesis. También se inspeccionó el efecto del deshidratante comercial LX-520 para generar una referencia alrededor del nivel de separación que se podía esperar y establecer comparaciones.

www.bdigital.ula.ve

Rosa Mediano

La Figura 20 muestra el porcentaje volumétrico de agua separada consecuencia del rompimiento de la emulsión de agua en el crudo Rosa Mediano cada uno al 50% (másico), en función de la concentración del desemulsificante y evidencia que la deshidratación es consecuencia directa del agente activo del formulado ya que el alcohol en ninguno de los casos, ni el blanco (sólo xilol, cero ppm de desemulsionante) logró causar tal efecto. Comparando el formulado con el LX-520 la diferencia en la efectividad fue relativamente baja, siendo inexistente para los 1667 ppm del formulado y los 2083 ppm del surfactante comercial donde se logró remover la totalidad del agua emulsionada. Es posible afirmar que para emulsiones de Rosa Mediano con alto contenido de fase interna el formulado y el LX-520 son efectivos, ya que los niveles de separación de las fases en general son altos, e inclusive se alcanzó el máximo con ambos desemulsionantes.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

El rendimiento de los deshidratantes, se ve favorecido al hecho de que las emulsiones con alto contenido de fase interna son más fáciles de romper ya que las gotas se encuentran más cercanas entre sí aumentando la probabilidad de colisión y/o la coalescencia y floculación (Salager & Marfisi, 2004).

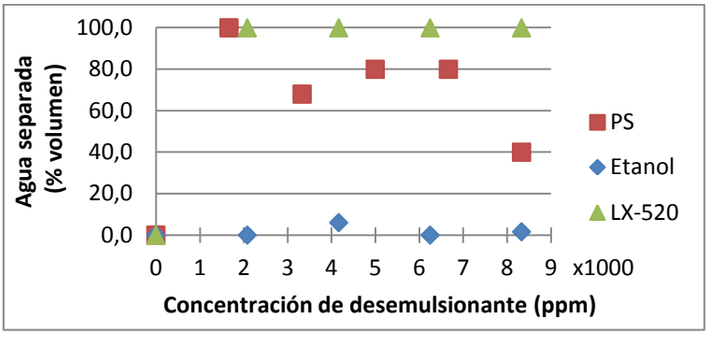


Figura 20: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 50:50.

Por su parte la Figura 21 presenta el efecto de los desemulsionantes en el rompimiento de la emulsión Rosa Mediano – agua, en relación másica 70:30, donde el surfactante comercial mostró mayor eficiencia, separando un 93% del agua a una concentración de 4167 ppm. Este gráfico prueba también que la deshidratación es consecuencia directa del agente activo del formulado ya que los ensayos con alcohol o el blanco no evidenciaron separación de las fases.

www.bdigital.ula.ve

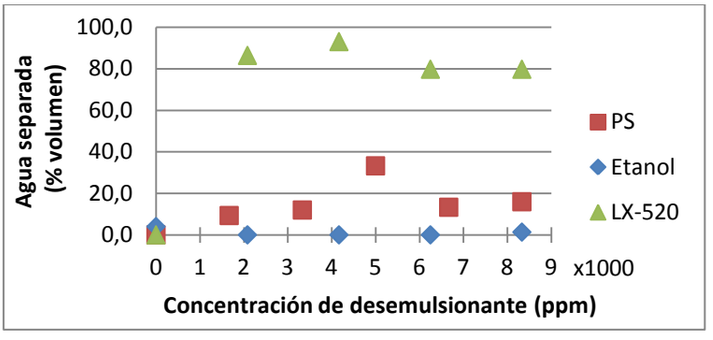


Figura 21: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 70:30.

En ninguna de las muestras fue posible lograr el 100% la separación del agua emulsionada. La mayor separación se alcanzó a una concentración del formulado de 5000 ppm tal como se aprecia en la Figura 22. Al añadir cantidades menores del formulado el rendimiento estuvo por debajo de 38%. Es importante considerar el efecto del contenido de fase interna de la emulsión en la efectividad de los

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

desemulsionantes; al disminuir la fase interna aumenta la estabilidad de la emulsión, atenuando el efecto del agente de deshidratación.

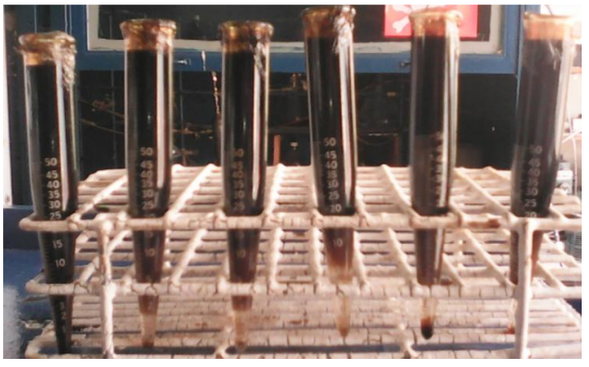


Figura 22: Evaluación del formulado en Rosa Mediano – agua 70:30.

De izquierda a derecha, se muestran las concentraciones del formulado: 0, 1667, 3333, 5000, 6667 y 8333 ppm.

Del mismo modo para el sistema Rosa Mediano – agua en relación másica 95:5 (Figura 23), se obtuvo una separación del agua emulsionada de aproximadamente 86 % a 5000 ppm del formulado, lo cual es aceptable, considerando que con un bajo contenido de fase interna la emulsión sería difícil de romper. Los efectos del blanco y del etanol en la desemulsificación en este ensayo son despreciables, lo que corrobora que la oleoiletanolamida sintetizada es el agente que promueve el proceso o el fenómeno de separación de las fases.

www.bdigital.ula.ve

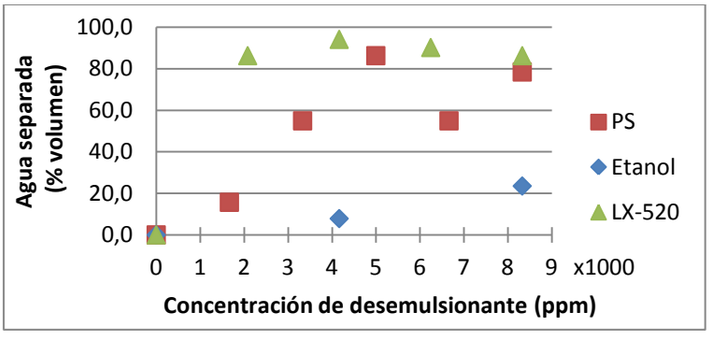


Figura 23: Agua separada, sistema Rosa Mediano – agua 95:5.

En este sistema la mayor deshidratación fue alcanzada con el deshidratante comercial estudiado y en la Figura 24 se observa la claridad del agua separada.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Figura 24: Evaluación del LX-520 en Rosa Mediano – agua 95:5.

De izquierda a derecha, se muestran las concentraciones de LX-520: 2083, 4167, 6250 y 8333 ppm.

Otros factores fisicoquímicos basados en Salager y Marfisi 2004, que pudieron contribuir a la efectividad del formulado y del LX-520 en la deshidratación del crudo Rosa Mediano en cada una de las emulsiones son los siguientes:

www.bdigital.ula.ve

1. Las características físicas inherentes del crudo mediano, densidad y viscosidad baja que permite la sedimentación, la coalescencia y la floculación de las gotas de agua más fácilmente.

2. El calentamiento: Al incrementarse la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales del crudo y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios disminuyen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos. El procedimiento establece el calentamiento de la muestra antes de la centrifugación con el propósito de alcanzar dichos efectos.

3. La edad de la emulsión: Las emulsiones fueron evaluadas a tan sólo horas de haber sido preparadas; tal como se realiza en campo, que las emulsiones se tratan lo más rápido posible. Esto evitó que la interfase envejeciera, la adsorción de los surfactantes naturales y que las interacciones entre las moléculas aumentara la rigidez de la película. Además impidió el incremento de agentes emulsionantes por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

4. Bajo contenido de asfaltenos: Por la naturaleza del crudo se encuentran menos agentes que estabilicen las emulsiones, la competencia en la interfase de estos elementos con el deshidratante es menor favoreciéndose la acción del este último.

Por otra parte el agua fresca o con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones, por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a atenuarla. Es importante considerar que las emulsiones tratadas en cada caso presentan un grado de estabilidad como resultado del bajo contenido de sal de la fase acuosa. De esta manera, en las diferentes medidas de efectividad obtenidas se puede afirmar que los deshidratantes funcionaron con emulsiones estables bajo este precepto.

Pilón

Las distintas emulsiones preparadas a partir del crudo Pilón son de alta estabilidad como consecuencia del bajo contenido de sal y de fase interna en los casos que corresponde, además de tratarse de un crudo pesado con un considerable contenido de asfaltenos y con viscosidades comparativamente altas a las temperaturas de trabajo que atenúa la difusión del surfactante preparado, la sedimentación, la floculación y la coalescencia de las gotas.

www.bdigital.ula.ve

Para el crudo sintético con 50% de agua, el deshidratante que logró desestabilizar la emulsión fue el LX-520 y su efectividad se incrementa con el aumento de la concentración del mismo para alcanzar un máximo de 36% a la máxima concentración probada, tal como se aprecia en la Figura 25. No hubo interacción entre la emulsión y el formulado asociado a la alta viscosidad del crudo y el alto contenido de asfaltenos del mismo.

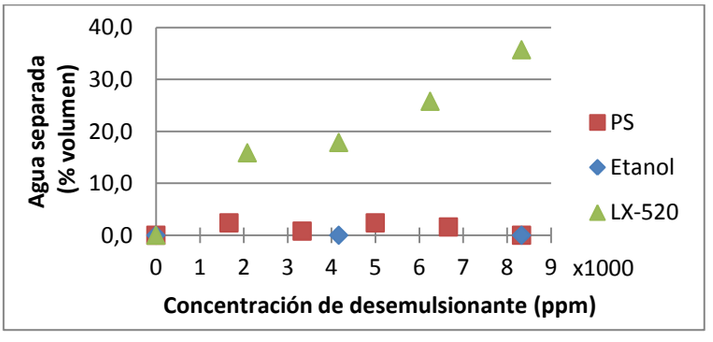


Figura 25: Agua separada, sistema Pilón – agua 50:50.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

La remoción del agua en la preparación Pilón – agua 70:30 por efecto de los desemulsionantes se presenta en la Figura 26 y demuestra que el alcohol y el producto de síntesis no causaron el efecto esperado probablemente por la ya mencionada estabilidad de la emulsión. Por su parte el deshidratante comercial dio la mayor separación lográndose una efectividad aceptable de aproximadamente el 92% para una concentración de 2083 ppm.

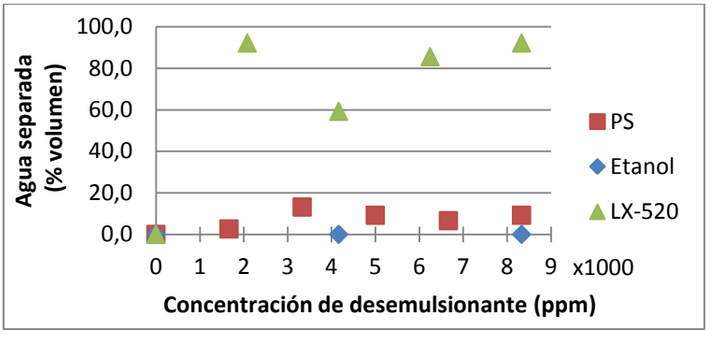


Figura 26: Agua separada, sistema Pilón – agua 70:30.

Respecto a la ruptura de la emulsión Pilón –agua 95:5 que se encuentra en la Figura 27, el nivel de separación de agua para 6250 ppm de LX-520 es aceptable, próximo a 74%, considerando la estabilidad del sistema producto del bajo contenido de fase interna. En los casos de aplicación del formulado y de los blancos la separación fue inexistente, esto como consecuencia seguramente de la alta estabilidad de la emulsión por los factores descritos previamente.

www.bdigital.ula.ve

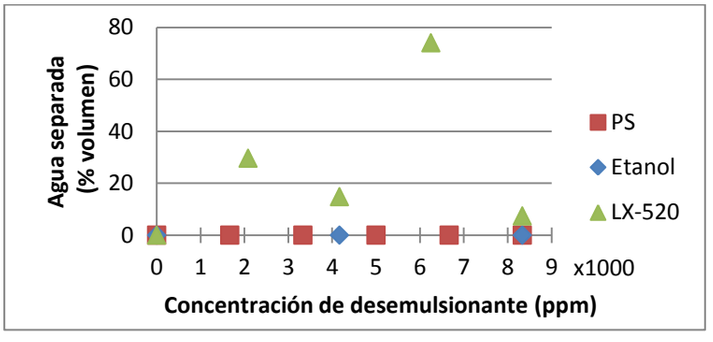


Figura 27: Agua separada, sistema Pilón – agua 95:5.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Lagunillas

De manera general se espera un bajo impacto de los desemulsionantes en los distintos sistemas Lagunillas – agua, atribuible al hecho que el crudo contenía 17% de agua ya emulsionada desde su extracción, tal como se evidencia en la Tabla 4, es decir, este crudo no fue tratado, por tanto se estabilizó la emulsión consecuencia de las resinas y los asfaltenos que migraron a la interfase. Además el contenido de estos surfactantes naturales es considerablemente alto en el crudo, lo que contribuye a la estabilización del sistema durante todo el tiempo de almacenamiento; por tanto dicha agua no puede ser removida mediante este método.

La Figura 28 muestra la efectividad de los distintos agentes químicos en el rompimiento de la emulsión agua - crudo Lagunillas, cada uno al 50%. La máxima deshidratación en este caso fue alcanzada a altas concentraciones de LX-520 y resulta considerablemente baja 15% ya que se busca la mayor separación del agua posible. El alcohol y el formulado causaron un efecto de magnitud similar por lo que no es posible afirmar que el rompimiento de la emulsión haya sido promovido por la materia activa del formulado.

www.bdigital.ula.ve

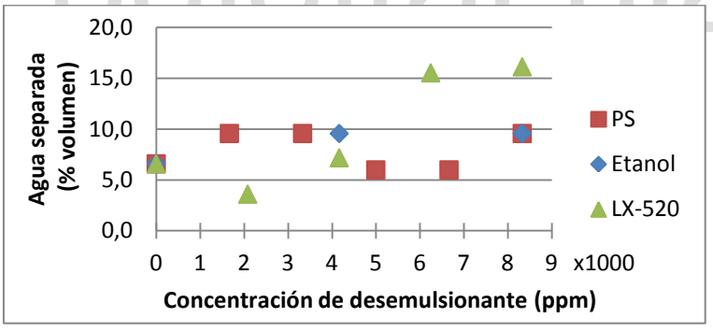


Figura 28: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 50:50.

La separación del conjunto Lagunillas - agua en relación 70:30, como se aprecia en la Figura 29 sólo mostró resultados con el LX-520 y se necesitaron altas concentraciones del mismo (6250 ppm) para lograr apenas un 5% de separación. No se alcanzaron los niveles de separación deseada con ninguno de los desemulsionantes debido a la estabilidad de la emulsión, generada por su bajo contenido de fase interna, la naturaleza del crudo y el alto contenido de fase interna.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

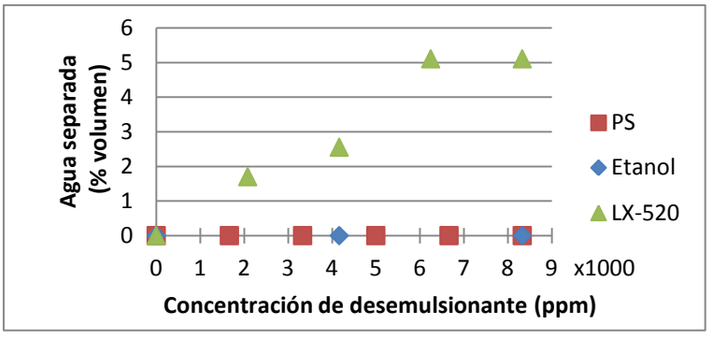


Figura 29: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 70:30.

En el tratamiento de la emulsión Lagunillas 95% – agua 5% la actuación de los deshidratantes fue nula, tal como se aprecia en la Figura 30. Es posible que estos resultados se deban a las respectivas estabilidades de las emulsiones, por efecto del bajo contenido de fase interna, además de la baja viscosidad del sistema y el alto contenido de asfaltenos.

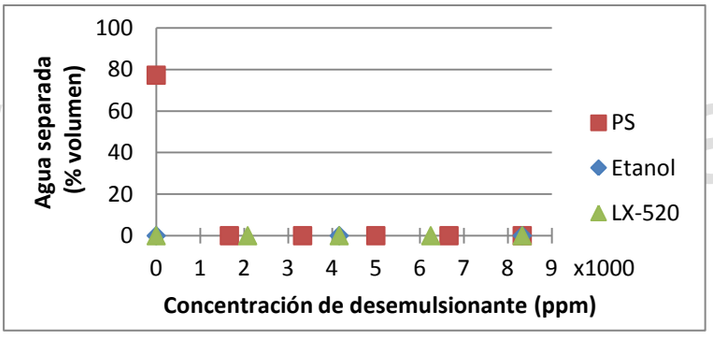


Figura 30: Agua separada, sistema Lagunillas – agua 95:5.

Otro elemento que afectó el desempeño de los deshidratantes en el crudo Lagunillas es la naturaleza del mismo (extra pesado), que presenta una alta viscosidad a las temperaturas que se aplica el método de centrifugación, dificultando la sedimentación, la coalescencia y la floculación de las gotas de agua, así como también la difusión de los desemulsionantes. “Una velocidad de sedimentación del orden de 1 mm por día es suficientemente baja para que el movimiento de convección térmica y el movimiento Browniano la compense. Esto indica que el problema de sedimentación puede volverse severo para crudos pesados o extrapesados para los cuales la diferencia de densidad es poca y la viscosidad es alta” (Salager & Marfisi, 2004). El hecho de que el surfactante sintetizado haya sido más eficiente con el Rosa Mediano que con los crudos Pilón y Lagunillas es

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

congruente con lo planteado previamente por Salager y coincide con lo corroborado por Abdel-Azin y su equipo esbozado en la antecedentes.

Los desemulsionantes usados para desestabilizar emulsiones y alcanzar la separación de las fases actúan reduciendo la tensión interfacial, a menudo neutralizando el efecto de otros tensoactivos naturales del petróleo que estabilizan la emulsión, tales como asfaltenos y resinas principalmente (Salager & Marfisi, 2004).

La efectividad de la química deshidratante, depende de múltiples factores, algunos imposibles de controlar, lo que dificulta la resolución del problema en el área de acondicionamiento del petróleo. Dada esta complejidad no existe un producto único capaz de cumplir con el objetivo del rompimiento de las emulsiones O/W sin importar el tipo de crudo, y más bien los efectos cambian con las variables que rigen el proceso. Esta razón se manifiesta con diferencia de los resultados obtenidos, tanto con el deshidratante comercial como el sintetizado, es decir, para el crudo Rosa Mediano se obtuvo un alto grado de separación mientras que para el crudo Lagunillas los efectos fueron insignificantes.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

V. CONCLUSIONES

- Se caracterizaron los crudos Venezolanos estudiados, basados en las distintas normas internacionales que rigen los procedimientos. Los crudos se clasificaron de la siguiente manera: Rosa Mediano de tipo mediano, Pilón pesado y Lagunillas extrapesado.

- Se sintetizó el agente activo para la deshidratación de crudos a partir de etanolamina y ácido oleico, con una conversión del ácido oleico de 49,6%.

- Se analizó el producto de síntesis mediante FTIR y espectrometría de masas. Se dilucidó la estructura molecular del agente de superficie activo obtenido a partir de la reacción entre el ácido oleico y la etanolamina, el cual se identificó como N-oleoiletanolamida. Estos estudios permitieron además determinar la composición del producto de reacción siendo 38,4% ácido oleico, 46,9% N-oleoiletanolamida y la diferencia ácidos grasos sin reaccionar y sus respectivas amidas.

www.bdigital.ula.ve

- El deshidratante comercial fue el que mejor desempeño presentó en el rompimiento de las emulsiones en cada uno de los casos, superando notoriamente lo alcanzado por el formulado en las emulsiones de Pilón Lagunillas.

- El formulado mostró mayor eficiencia con el crudo Rosa mediano específicamente con la emulsión de mayor contenido de fase interna, es decir, con la menos estable, mientras que las emulsiones de Pilón y Lagunillas, las más estables por la naturaleza del crudo no se obtuvo ningún resultado favorable.

- La deshidratación de los crudos empleando el formulado fue consecuencia directa del agente activo N-oleoiletanolamida, ya que los blancos con xilol y etanol no lograron tal efecto.

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

VI. RECOMENDACIONES

- Modificar las condiciones de reacción para producir el amino-ester respectivo con un ligero incremento de la masa molecular, se sugiere emplear como reactivo la trietanolamina y un ácido graso de mayor tamaño así como disminuir la temperatura de reacción. Formular el producto final de estas variaciones con butanol y evaluar la eficiencia como desemulsionante en crudos livianos, medianos y pesados.

- Reformular el producto final basado en oleoiletanolamida, cuya composición máxima sea 30% en un alcohol de cadena ligeramente mayor, con la intención de incrementar la materia activa dentro del formulado y disminuir el volumen agregado del mismo en el método de centrifugación, evaluando su eficiencia sobre las emulsiones. La nueva formulación podría probarse también en crudos livianos.

- Técnicamente se recomienda la aplicación del test de la botella usando una centrifuga con calentamiento, a fin de evaluar si la eficiencia de los desemulsionantes aumenta, debido a que al incrementar la temperatura se reduce la viscosidad favoreciendo la floculación y la coalescencia además de reducir la adsorción de surfactantes propios crudo en la interfase que estabilizan la emulsión.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

VII. ANEXOS

a) Cálculos estequiométricos para la reacción entre el ácido oleico y etanolamina:

Ácido oleico: $10mL * \frac{0{,}89\ g}{mL} * \frac{1\ gmol}{282{,}46\ g} = 0{,}032\ gmol$

Etanolamina: $0{,}032 gmol_{\text{ácido oleco}} * \frac{gmol_{etanolamina}}{1\ gmol_{\text{ácido oleíco}}} = 0{,}032\ gmol.$

$0{,}032 gmol_{etanolamina} * \frac{61{,}08\ g_{etanolamina}}{1 gmol_{etanolamina}} * \frac{1\ ml}{1{,}01\ g} = 1{,}91\ ml_{etanolamina}$

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

VIII. BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Azim, A.-A. A., Abdel-Raouf, M. E.-S., Abdul-Raheim, A.-R. M., & Maysor, N. E.-S. (2010). SUGAR-BASED ETHOXYLATED AMINE SURFACTANTS AS DEMULSIFIERS FOR CRUDE OIL EMULSIONS: 2- DEMULSIFICATION OF DIFFERENT TYPES OF CRUDES. *BRAZILIAN JOURNAL OF PETROLEUM AND GAS*, 155-165.

Al-Sabagh, A. M., Nasser, N. M., & Khamis, E. A. (2012). Demulsification of Crude Oil Emulsions Using Ethoxylated Aliphatic Amine Polyesters as Novel Demulsifiers. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 1171-1183.

Arias, F. G. (2006). *El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica.* Caracas: Episteme.

ASTM International. (1997). *ASTM D-189-06-(2014): Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products* (Vol. 05.01). West Conshohocken, Pensilvania.: ASTM International.

ASTM International. (1997). *ASTM D-3279-12e1: Standard Test Method for n-Heptane Insolubles.* (Vol. 04.03). West Conshohocken, Pensilvania.: ASTM International.

ASTM International. (1997). *ASTM D-445-97: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity).* West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.

ASTM International. (1999). *ASTM D-1298-12b: Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method* (Vol. 05.01). West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.

ASTM International. (2000). *ASTM D-287-12b: Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method).* (Vol. 05.01). West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.

ASTM International. (2016). *ASTM D-4007-11-(2016e1): Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)* (Vol. 05.02). West Conshohocken, Pensilvania.: ASTM International.

ASTM International. (2016). *ASTM D–7042-16e3: Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)* (Vol. 05.04). West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Atta, A. M., Fadda, A. A., Abdel-Rahman, A. A.-H., Ismail, H. S., & Fouad, R. R. (2012). Application of New Modified Poly(ethylene Oxide-Block-Poly(propylene oxide)-Block-Poly(ethylene oxide) Copolymers as Demulsifier for Petroleum Crude Oil Emulsion. *Journal of Dispersion Scince and Technology.*, 775-785.

Bridie, A. L., Wanders, T. H., & Van Der Heijde, H. B. (1980). Formation, prevention and breaking of sea water in crude oil emulsions "chocolate mousse". *Marine Pollution Bulletin 11*, 343-348.

COVENIN. (1990). NORMA COVENIN 2683-90. *Determinación del contenido de agua y sedimentos. Metodo de centrifugación!* Venezuela.

Dukhin, A., & Goetz, P. (2004). Evolution of water-in-oil emulsion controlled by droplet-bulk ion. *Colloids and surface*, 52 - 64.

Ebeltoft, H., Borve, K. G., & Sjöblom, J. (1992). Interactions between poly (styrene-allylalcohol) monolayers and surfactants: correlations to water-in-crude oil emulsion stability. *Progress in Colloids and Polymer Science*, 131-139.

Fan, T., Wang, J., & Buckley, J. S. (Abril de 2002). Evaluation Crude Oils by SARA Analysis. *Society of Petroleum Engineers, Proceeding of SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium*, 13-17.

Fingas, M., & Fieldhouse, B. (1995). Studies of Water-in-Oil Emulsions: How They are Formed and How They are Broken. *in procedings of the 1995 oil spill conference* (págs. 829-830). Washington, DC: American Petroleum Institute.

Fingas, M., & Fieldhouse, B. (1997). Studies of Water-in-Oil Emulsions: Stability Studies. *in proceding of the seventeenth artic and marine oil spill program technical seminar* (págs. 1-20). Ontario: Enviroment Canada, Ottawa.

Gray, M. R. (1994). *Upgrading petroleum residues and heavy oils.* New York: Marcel Dekker.

Gruse, W. A., & Stevens, D. R. (1942). *Chemical technology of petroleum.* Pittsburgh: McGraw-Hill.

Kim, Y. H., & Wasan, D. T. (1996). Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1141–1149.

Lee, R. F. (1999). Agents Which Promote and Stabilize Water in Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, 117-126.

López González, E. (Febrero de 2004). INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN SOBRE LA ESTABILIDAD DE EMULSIONES. Mérida., Venezuela.

Manning, F. S., & Thompson, R. E. (1997). *Oilfield Processing Volume two: crude oil.* Tusla, Oklahoma: Penn Well Publishing Company.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Nuraini, M., & Abdurahmanab, H. N. (2, N° 4. de Agosto de 2011). Effect of chemical breaking agents on water-in-crude oil emulsion system. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, págs. 250-254.

Ortiz G., D. P. (Abril de 2009). Effect of Surfactants on Asphaltene Interfacial Films and Stability of Water-in-Oil. Calgary, Alberta, Canada: Library and archives Canada.

Sabino, C. (1992). *El proceso de investigación.* Caracas: Panapo.

Salager, J. L. (Enero de 1990). The fundamental basis for the action of a chemical dehydratant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. *International Chemical Engineering, 30*, 103-116.

Salager, J. L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las propiedades deseadas.* (Vol. Cuaderno Firp S747.). Mérida: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes. Recuperado el 30 de Diciembre de 2015, de Sitio web Laboratorio FIRP: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S747B.pdf

Salager, J. L., & Antón, R. (1992). *El Mundo de los Surfactantes* (Vol. Cuaderno FIRP 311). Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes.

Salager, J. L., & Marfisi, S. (2004). *Deshidratación de Crudos - Principios y Tecnologías. Cuaderno FIRP S853PP*. Mérida: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes.

Salager, J. L., Fernández, A., & Scorzza, C. (2004). *Surfactantes IV. Surfactantes noiónicos* (Vol. Cuaderno FIRP 303). Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes.

Salager, J.-L., & Fernández, A. (2004). *Surfactantes. Generalidades y materias primas. Cuaderno FIRP S301PP* (Vol. Cuaderno FIRP 300). Mérida, Mérida, Venezuela: Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes. Recuperado el 26 de Diciembre de 2015, de Sitio web Laboratorio FIRP: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S301.pdf

Schlumberger. (20 de Marzo de 2000). *Schlumberger*. Recuperado el 20 de Marzo de 2016, de Web de Schlumberger: https://www.slb.com/~/media/Files/resources/oilfield_review/spanish00/sum00/p32_53.pdf

Schlumberger. (24 de Diciembre de 2015). *Schlumberger*. Recuperado el 24 de Diciembre de 2015, de Web de Schlumberger: http://www.glossary.oilfield.slb.com/

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual

Sjöblom, J., Urdahl, O., Borve, K., Mingyuan, L., Saeten, J. O., & Christy, A. A. (1990). Stabilization and destabilization of water-in-oil emulsions from the Norwegian continental shelf: correlation with model systems. *Advances in Colloids and Polymer Science*, 131-139.

Speight, J. G. (2007). *The Chemistry and Technology of Petroleum.* New York: CRC Press.

Staiss, F., Böhm, R., & Kupfer, R. (1991). Improved Demulsifier Chemistry: A novel approach in the Dehydration of crude oil. *SPE Production Engineering*.

The Word Bank. (28 de Marzo de 2016). *The Word Bank.* Obtenido de Web del Banco Mundial: http://wdi.worldbank.org/table/3.6#

The World Bank. (28 de Marzo de 2016). *The World Bank.* Obtenido de Web del Banco Mundial: http://wdi.worldbank.org/table/3.6#

Xu, Y., Wu, J., Dabros, T., & Hamza, H. (2005). Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels*, 916-921.

Zaki. (1996). Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block Copolymers as Demulsifiers for Water-in-Oil Emulsions, I. Effect of Molecular Weight and Hydrophilic-Lipophylic Balance on the Demulsification Efficiency. *Monatshefte fiir Chemie*, 621-629.

www.bdigital.ula.ve

Reconocimiento-No comercial-Compartir igual