

**República Bolivariana de Venezuela**  
**Universidad de Los Andes**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Escuela de Ingeniería Química**  
**Comisión de Proyectos de Grado**

**RUPTURA DE EMULSIONES DE ALTO  
CONTENIDO DE FASE INTERNA**

*Proyecto de grado presentado ante la ilustre*  
**Universidad de Los Andes**  
*como requisito parcial para optar al título de*  
**Ingeniero Químico**

Presentado por:  
**Br. Franklin Zambrano**

Tutores:  
**Prof. Johnny Bullón**  
**Prof. José Gregorio Delgado**

Mérida, marzo de 2017

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**Zambrano-Gotera, Franklin J.**

**“RUPTURA DE EMULSIONES DE ALTO CONTENIDO DE FASE INTERNA”**

**Tutores académicos: Prof. Johnny Bullón; Prof. José G. Delgado-Linares**

**Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos**

**Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, 5101, Venezuela**

**Palabras clave:** emulsiones de agua en petróleo, emulsiones de alto contenido de fase interna, ruptura de emulsiones, formulación óptima, combustión *in situ*

**Resumen.** La recuperación mejorada de crudos pesados y extra pesados mediante la combustión *in situ* se caracteriza por generar emulsiones con un alto contenido de fase interna (que ronda entre 50 y 75%) acompañado de una inusual alta estabilidad. Las estrategias convencionales empleadas en campo para la ruptura de tales sistemas son ineficientes, conduciendo a contenidos de agua e impurezas que superan el 4% en crudos tratados. De este modo, debido al reto que resulta para la actual industria petrolera dichos tratamientos y ante la inminente utilización de los métodos de recuperación mejorada en un futuro próximo, el presente trabajo de investigación tiene por objeto desarrollar protocolos que permitan la desestabilización de las emulsiones de agua en crudo A, B y C con un alto contenido de fase interna, que fueron obtenidas como consecuencia de la aplicación del proceso de combustión *in situ* en un campo petrolero ubicado en la cuenca de los llanos colombianos. Con tal propósito, en primer lugar, se desarrolló la caracterización de las muestras problema obteniéndose que se tratan de emulsiones petroleras de tipo “normal” (W/O) con contenidos de fase interna del 38,81, 59,24 y 66,53% p/p para las muestras A, B y C respectivamente, bajo una distribución de tamaño de gota cuya moda oscila entre 1,43 y 22,41  $\mu\text{m}$ , siendo de naturaleza bimodal para las muestras B y C. Ante la aplicación de un estudio reológico en un rango de cizalla comprendido entre 1 y 100  $\text{s}^{-1}$  a 25°C, la muestra A exhibió comportamiento viscoso de tipo reofluidizante, mientras que las muestras B y C exhibieron comportamiento viscoelástico. La evidencia experimental demostró que existe una relación proporcional entre el contenido de agua y la zona energética de obtención de la emulsión, que es función de la distancia del pozo productor respecto al frente de llama generado por la combustión. Seguidamente, con el objeto de promover la ruptura de las emulsiones problema de agua en crudo, se recurrió al uso de métodos químicos (dosificación de química deshidratante y dilución con crudo y solventes) en combinación con métodos termomecánicos (calentamiento y centrifugación) que permitieron la manipulación de variables tanto de formulación como de composición a distintos niveles. La *formulación óptima* se relacionó con el máximo volumen de fase acuosa separado dentro de un período de 24 horas fijado para el seguimiento de la estabilidad. De esta forma, el protocolo de deshidratación diseñado permitió la separación del 95,60, 100,00 y 58,30% de la fase acuosa originalmente presente en las muestras A, B y C respectivamente, conduciendo a fases oleosas tratadas con contenidos de agua del 1,05, 0,00 y 17,21%. Particularmente, la baja separación encontrada para la muestra C pudiera ser una consecuencia de su alto contenido de sólidos. Los distintos rendimientos obtenidos demostraron cómo el desempeño de la química deshidratante se encuentra íntimamente ligado tanto a la composición de la interfase agua-aceite, como al ambiente fisicoquímico del medio, al igual que el papel clave que factores, tales como la viscosidad y el contenido de fase interna, juegan en el proceso de ruptura de una emulsión petrolera.

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mis padres, a quienes debo todos mis principios y valores:*

*A mi madre, por formarme en el bien y la excelencia. Hoy en día me doy cuenta cómo la pasión por algo te permite dar lo mejor que tienes.*

*A mi padre, por hacerme ver que todo lo que se recoge siempre es fruto del trabajo realizado durante la siembra.*

*A mis tutores, Prof. José Gregorio Delgado Linares y Prof. Johnny Bullón, quienes fueron padres adoptivos durante este camino, siempre a disposición, sin importar la situación.*

*A los profesores, José Gregorio Alvarado y John Williams Ramírez, cuyos aportes fueron clave para comprender más a fondo el monstruo con el que nos enfrentábamos.*

*A todo el personal del laboratorio FIRP: Sra. Francia, Mairis, Profa. Victoria, Aram, Sr. Vito, porque un día de trabajo no sería tan divertido sin su presencia.*

*A Nilo Morillo, quien me enseñó que antes de trabajar con crudo hace falta tomarse una merengada de ganas y tener mucho papel absorbente al lado.*

*A Yohana Vielma, quien fue un pilar fuerte y fundamental a lo largo de esta etapa, mi fuente de maná espiritual. Ella (y Paula) también reciben su título de Ingeniero Químico.*

*A Antonio Suárez, amigo y compañero incondicional de la carrera y ahora de la vida. También a Nathalia Ruíz y Jesús Fernández, con quienes aprendí, luché, viajé, reí, permitiendo hacer siempre de un momento rutinario, algo especial. No sé cómo hubiera sido este camino sin su apoyo.*

*A mi querida Escuela de Ingeniería Química, y a todos los profesores que, ante millones de condiciones adversas, mantienen firme su vocación. Me siento sumamente orgulloso de haberme formado en estos salones.*

*A mi proveedora de alimento espiritual e intelectual, la Universidad de Los Andes, por siempre mi querida Alma Máter.*

*Al laboratorio FIRP por ser un espacio único para el desarrollo de la ciencia-útil.*

*Por último a Dios, padre responsable, quien nutrió con toda la motivación a cada uno de nosotros para que este momento se materializara.*

*Estaré infinitamente agradecido con ustedes.*

**Franklin J. Zambrano Gotera**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>2</b>
II.1. EL PETRÓLEO.....	2
II.1.1. Generalidades.....	2
II.1.2. Composición y características fisicoquímicas.....	2
II.1.3. Clasificación.....	3
II.1.4. Métodos de recuperación.....	4
II.2. EMULSIONES PETROLERAS .....	8
II.2.1. Generalidades.....	8
II.2.2. Agentes emulsificantes.....	9
II.2.3. Caracterización de emulsiones de agua en crudo .....	15
II.3. DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO .....	18
II.3.1. Factores que afectan la estabilidad de una emulsión.....	19
II.3.2. Métodos de desestabilización .....	22
II.3.3. Formulación de un sistema surfactante-agua-aceite.....	27
II.4. ANTECEDENTES.....	35
<b>III. OBJETIVOS.....</b>	<b>40</b>
III.1. OBJETIVO GENERAL .....	40
III.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	40
<b>IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
IV.1. PRESENTACIÓN DE MUESTRAS PROBLEMA .....	41
IV.2. ESQUEMA DE CARACTERIZACIÓN .....	42
IV.2.1. Estudio morfológico .....	42
IV.2.2. Determinación del contenido de fase interna.....	42
IV.2.3. Determinación del tamaño de gota.....	44
IV.2.4. Estudio reológico.....	44
IV.3. PROTOCOLO DE RUPTURA.....	45
IV.3.1. Agentes demulsificantes.....	45
IV.3.2. Agentes diluyentes .....	46
IV.3.3. Diseño de experimentos.....	47
IV.3.4. Aplicación del protocolo de ruptura.....	49
<b>V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>50</b>
V.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES PROBLEMA.....	50
V.1.1. Estudio morfológico.....	50
V.1.2. Evaluación del contenido de fase interna.....	53

V.1.3. Estudio del tamaño de gota.....	55
V.1.4. Estudio del comportamiento reológico.....	58
V.2. ESTUDIOS PRELIMINARES .....	61
V.2.1. Agentes diluyentes.....	61
V.2.2. Agentes demulsificantes .....	63
V.3. ESTUDIO DE RUPTURA.....	67
V.3.1. Tratamiento Muestra A .....	67
V.3.2. Tratamiento Muestra B.....	70
V.3.3. Tratamiento Muestra C.....	73
V.3.4. Comparación entre tratamientos .....	75
V.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN DE AGENTES DEMULSIFICANTES SOBRE LA ESTABILIDAD .....	78
V.5. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGENTES DILUYENTES SOBRE LA ESTABILIDAD .....	79
V.6. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RELACIÓN DE DILUCIÓN SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA MUESTRA C .....	81
V.7. CONSIDERACIONES FINALES ASOCIADAS A LOS MÉTODOS DE TRATAMIENTO .....	82
<b>VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>84</b>
<b>VII. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>85</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>90</b>
A. HOJAS DE REPORTE ESTUDIO DEL TAMAÑO DE GOTA.....	90
B. HOJAS TÉCNICAS DEMULSIFICANTES COMERCIALES .....	94
C. ESTUDIO DE ANÁLISIS INFRARROJO SOBRE DEMULSIFICANTES COMERCIALES .....	97
D. AFINACIÓN DE BARRIDOS DE FORMULACIÓN PARA MUESTRAS PROBLEMA.....	98

## I. INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de extracción del petróleo, parte importante del hidrocarburo es producido en asociación con agua bajo la forma de agua libre o constituyendo una emulsión de agua en aceite (W/O). La existencia de este tipo de sistemas es posible debido a la presencia de surfactantes naturales tales como asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos y sólidos que se encargan de estabilizar la emulsión, así como a la energía impuesta por sistemas de bombeo y transporte.

La co-producción de agua emulsionada junto con el crudo puede desencadenar en una serie importante de problemas operacionales. Estos se encuentran asociados a los excesivos requerimientos de bombeo que implica el transporte adicional de agua vía tubería, la corrosión en líneas y equipos de producción, el incremento exponencial en la viscosidad del crudo como consecuencia de las finas gotas de fase acuosa dispersas, además del aparataje adicional requerido para ofrecer calidad comercial al petróleo crudo, cuyos requerimientos implican un contenido inferior al 1% en agua y sedimentos (BS&W).

Al considerar el conjunto de inconvenientes que suponen la presencia de emulsiones petroleras en las diferentes etapas del proceso de producción y refinación del petróleo, es posible inferir que son suficientes las razones comerciales y operacionales para remover el agua emulsificada; esto implica por lo tanto conocer los factores que promueven o desfavorecen la estabilidad de este tipo de sistemas.

Por su parte, el auge asociado a la recuperación mejorada de petróleo a partir del uso de métodos de producción como la combustión *in situ*, la inyección cíclica de vapor, la inundación con mezclas surfactante-polímero-álcali, entre otros, ha resultado en la producción de emulsiones cuyos métodos de procesamiento no corresponden con las estrategias convencionales empleadas en el tratamiento de emulsiones obtenidas por métodos de recuperación primaria y secundaria.

De este modo, debido a las transformaciones de naturaleza fisicoquímica asociadas al método, particularmente la recuperación mejorada de crudos pesados y extra pesados mediante la técnica de combustión *in situ* se caracteriza por producir emulsiones no convencionales. Tales sistemas presentan un alto contenido de fase interna (que ronda entre 50 y 75%) bajo la forma de gotas con tamaño de partícula muy pequeño y un alto contenido de sedimentos. Lo anterior resulta en emulsiones sumamente complejas que conjugan la presencia de surfactante-agua-crudo y sólidos, cuyo comportamiento reológico en ciertos casos se aproxima al de un bitumen. Dichos factores junto a la condición adicional potencialmente desfavorable que constituye el envejecimiento del sistema se traducen en una emulsión de agua en crudo extremadamente estable y cuyo tratamiento resulta un reto excepcional para la industria (Popp & Dinulescu, 1997).

Por lo tanto, ante la inminente utilización de los métodos de recuperación mejorada en un futuro próximo, el presente trabajo de investigación se basa en el desarrollo de protocolos de deshidratación fundamentados en el entendimiento de la fenomenología asociada a los factores que rigen la estabilidad de este tipo de sistemas de alto contenido de fase interna producidos mediante combustión *in situ*. La implementación de dichas estrategias de desestabilización se llevará a cabo mediante la conjugación de las variables de formulación-composición de forma que sea posible lograr la ruptura de emulsiones de agua en crudo de tan compleja naturaleza.

## II. MARCO TEÓRICO

### II.1. EL PETRÓLEO

#### II.1.1. Generalidades

La etimología de la palabra petróleo, petro = roca y óleum = aceite, gramaticalmente significa aceite de roca. Una verificación de la constitución químico-orgánica del aceite permite encontrar una extensa variedad de compuestos formados por hidrógeno (H) enlazado a moléculas de carbono (C) denominados hidrocarburos. Dicho término abarca tales sustancias en sus cuatro estados de agregación: gaseoso, líquido, semisólido y sólido (Gary & Handwek, 2007).

A partir de numerosos estudios e investigaciones cuya temática principal constituye el origen de los hidrocarburos, se derivan diversas teorías que pretenden explicar su formación considerando como fundamento la química orgánica e inorgánica. Actualmente la teoría mayormente difundida afirma que la descomposición y la transformación de restos de vida animal y vegetal, depositados y enterrados durante tiempos geológicos milenarios, bajo la sedimentación y compactación de los estratos, sometidos además a condiciones críticas de presión y temperatura en el subsuelo a determinadas profundidades, constituyen el conjunto de factores principales que contribuyeron a la generación de los hidrocarburos (Barberii, 1998).

#### II.1.2. Composición y características fisicoquímicas

Desde el punto de vista de su composición, el petróleo crudo se fracciona en cuatro clases de solubilidad, llamadas colectivamente "SARA": *saturados*, *aromáticos*, *resinas* y *asfaltenos*. Cada fracción contiene un rango de especies de diferente peso molecular. De esta forma, la fracción saturada se encuentra constituida, en general, por iso y cicloparafinas, mientras que la fracción aromática, las resinas y los asfaltenos incorporan un conjunto continuo de moléculas con peso molecular, aromaticidad y contenido de heteroátomos en aumento. Usualmente las fracciones más pesadas, tales como resinas y asfaltenos pueden contener metales como níquel y vanadio, conformando compuestos de naturaleza organometálica (Schlumberger, 2016).

A su vez, debido a las diferencias existentes entre la calidad de las distintas fracciones, se propone una clasificación según su distribución dentro las tres series químicas principales por las cuales se encuentran conformadas, pudiendo ser: *parafínica*, *nafténica* y *aromática*. Tal categorización realizada a partir el *factor de caracterización*  $K_{UOP}$ , parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C, y por tanto a su carácter químico, y además de que su punto de ebullición se encuentra relacionado con el número de átomos de carbono. De esta manera, el *factor de caracterización* se ha definido presentando un valor de 13 para parafinas, 12 para hidrocarburos en los cuales el peso relativo de las cadenas y de los anillos es equivalente, 11 para naftenos puros y 10 para aromáticos puros (Wauquier, 2004).

### II.1.3. Clasificación

Los hidrocarburos líquidos, denominados crudos en la jerga diaria petrolera, presentan características físicas y químicas que varían de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento. Tales diferencias afectan las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refinación, requiriéndose por lo tanto un conocimiento bastante exacto de su composición y características (Wauquier, 2004).

Generalmente, los petróleos crudos se clasifican como livianos, medianos, pesados, extra pesados y bitúmenes. Tal clasificación se encuentra estrechamente vinculada con la gravedad específica o índice de grados API, parámetro que a su vez sugiere una idea de la viscosidad o fluidez de cada crudo.

La *densidad* o *gravedad específica* denota la relación correspondiente entre el peso específico y fluidez de los crudos respecto al agua. A su vez, la gravedad específica es cuantificada mediante la escala de gravedad API creada por el Instituto de Petróleo Americano (API por sus siglas en inglés), la cual es reconocida mundialmente por la industria petrolera. La *gravedad API* se encuentra definida en grados (°API), siendo la expresión usada para la obtención de la gravedad de fracciones líquidas (Barberii, 1998):

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Gravedad específica}_{\frac{60^{\circ}\text{F}}{60^{\circ}\text{F}}}} - 131,5 \quad \text{II-1}$$

Según se aprecia, la gravedad específica y la gravedad API presentan una relación inversamente proporcional, de forma que mientras mayor es la gravedad API, más liviano es el fluido.

De esta forma, la escala API permite definir distintos tipos de crudos descritos a continuación (Huc, 2011):

- a) **Crudo liviano**, con gravedad API superior a 31,1°API, es decir, gravedad específica menor a 0,87.
- b) **Crudo mediano**, definido con gravedad API entre 22,3 y 31,1°API, es decir, gravedad específica entre 0,87 y 0,92.
- c) **Crudo pesado**, con gravedad API inferior a 22,3°API, es decir, gravedad específica mayor a 0,92.

A su vez, de acuerdo con el Centro Canadiense para la Energía, los crudos pesados se clasifican según su gravedad específica y viscosidad, evaluada a las condiciones del yacimiento, de la siguiente forma (Huc, 2011):

- a) **Crudo pesado**, con gravedad API mayor a 10, viscosidad menor a 10.000 cP, fluye a las condiciones del reservorio.
- b) **Crudo extra pesado**, con gravedad API inferior a 10 y con viscosidad *in situ* menor a 10.000 cP, presenta movilidad limitada a las condiciones del reservorio.
- c) **Bitumen natural**, a menudo asociado con arenas bituminosas con gravedad API menor a 10 y viscosidad *in situ* superior a 10.000 cP, no fluye bajo las condiciones del reservorio.

Tanto el crudo extra pesado como el bitumen tienen gravedad API inferior a 10 (gravedad específica mayor que 1,0), siendo por lo tanto más pesados que el agua.

La mayor parte del crudo pesado es el resultado de alteración bacteriana del crudo convencional dentro de la roca reservorio, por dicha razón, presenta distintas propiedades fisicoquímicas, encontrándose generalmente degradado en comparación al crudo ligero convencional. Sus principales características son una alta viscosidad (entre 1.200 y 95.000 cP), un alto contenido de asfaltenos, la presencia de metales pesados como níquel, vanadio y otros en volúmenes de 100 a 500 ppm que potencian su poder corrosivo, un apreciable contenido de sal, un alto contenido porcentual de azufre (entre 1 a 8%), y la presencia, en ciertos casos, de sulfuro de hidrógeno y nitrógeno (Barberii, 1998).

#### ***II.1.4. Métodos de recuperación***

Cuando se considera la extracción de petróleo desde el seno del yacimiento existen diferentes etapas y operaciones llevadas a cabo a fin de lograr tal objetivo. Según la fuente de energía natural y/o externa empleada para promover el desplazamiento del crudo desde el yacimiento hasta la superficie se distinguen principalmente tres etapas de recuperación o métodos de extracción.

##### ***II.1.4.1. Recuperación primaria***

Durante esta etapa el drenado del crudo y del gas tiene lugar debido a la energía natural que presenta el yacimiento, parámetro que se encuentra asociado tanto al gradiente geotérmico como de presión existente entre el fondo del pozo y el seno del yacimiento. La recuperación primaria finaliza una vez que la presión del yacimiento es lo suficientemente baja, imposibilitando el flujo natural del crudo, o bien, cuando se producen cantidades importantes de otros fluidos, como por ejemplo, agua o gas (Barberii, 1998).

El porcentaje de recuperación del crudo original *in situ* extraído en esta fase se encuentra entre 10 y 15%, presentando incluso valores inferiores para el caso de crudos pesados y extra pesados (Delgado, Bullón, & Salager, 2015).

##### ***II.1.4.2. Recuperación secundaria***

Una vez concluida la efectividad primaria del mecanismo de producción debido al abatimiento de la presión y producción de gas, queda todavía presente en el yacimiento aproximadamente entre un 75 y 85% del petróleo factible de extracción. Por lo tanto, para lograr

traer a la superficie un porcentaje adicional del hidrocarburo remanente se requiere vigorizar la energía del yacimiento, mediante la inyección de gas o inundación con agua (*water flooding*), constituyendo esta última técnica el método más común de extracción secundaria empleado (Herbeck, Heinz, & Hastings, 1976).

El drenaje por agua y gas permite elevar la recuperación del crudo originalmente *in situ* hasta un promedio entre 20 y 30%, con variaciones desde 15 hasta 40% en casos de pozos más específicos (Delgado, Bullón, & Salager, 2015).

#### II.1.4.3. Recuperación terciaria y/o mejorada

Alcanzado el límite económico de la recuperación secundaria, todavía queda un porcentaje importante de hidrocarburo por producir mediante un tercer esfuerzo. En promedio, la recuperación primaria y secundaria permiten extraer entre 25 y 35% del crudo original presente en el yacimiento, esto fundamentalmente consecuencia de efectos tales como atrapamiento microscópico producto de fuerzas capilares y la existencia de caminos preferenciales debido a la presencia de zonas de baja permeabilidad. Por lo tanto, los métodos de recuperación mejorada se enfocan en la extracción del crudo remanente en el pozo empobrecido en energía, alcanzando rendimientos de producción entre 30 y 60%, o superiores, del petróleo original *in situ* (Speight, 2009).

Existen dos clases generales de métodos de recuperación mejorada. La primera clase engloba procesos de naturaleza química y su efecto se basa en la reducción de las fuerzas capilares que atrapan el crudo dentro de los poros, teniéndose por ejemplo: la inundación con surfactantes, la inundación con mezclas surfactante-polímero, la inundación con polímero, la inundación con álcali y la inyección de mezclas complejas que involucran las distintas técnicas anteriores. Por su parte, la segunda clase se refiere a procesos de naturaleza térmica, los cuales implican la adición de calor al reservorio para reducir la viscosidad y/o vaporizar parcialmente el crudo, de forma que pueda incrementarse su movilidad a través del yacimiento. Entre los métodos térmicos mayormente empleados se encuentran la inyección continua de vapor, la inyección cíclica de vapor y la combustión *in situ* (Speight, 2009).

La **combustión *in situ*** como método de recuperación mejorada constituye una técnica de interés cuando se lleva a cabo la extracción de crudos pesados y extra pesados. Dicho método consiste en la combustión de parte del crudo presente en el yacimiento mediante la inyección controlada de aire en el reservorio, o generalmente gas que contiene oxígeno, para reaccionar con parte de los hidrocarburos que actúan como combustibles.

El calor generado como producto de la combustión da lugar a una serie de reacciones químicas tales como oxidación, desintegración catalítica, destilación, polimerización y pirólisis, ocasionando simultáneamente una disminución en la viscosidad del crudo. Dichos factores contribuyen en forma sinérgica junto a otros mecanismos tales como empuje por gas, desplazamientos miscibles, condensación, empuje por vapor y vaporización, a mover el petróleo desde la zona de combustión hacia los pozos productores. De esta forma, es posible la recuperación del crudo no quemado, siendo el combustible quemado principalmente el residuo rico en carbón resultante del craqueo térmico y los compuestos de destilación del crudo residual cerca del frente de combustión (Alvarado & Banzér, 2002).

Con la aplicación de la combustión *in situ* las pérdidas de calor se concentran en el frente de llama. Las ventajas del presente método de recuperación radican en su eficiencia y rentabilidad respecto al uso de vapor, a pesar del requerimiento energético que implica la compresión del aire a inyectar en el yacimiento. Sin embargo, dicha energía es mucho menor en comparación a la requerida para la generación de vapor, además el proceso no requiere necesariamente agua y supone una disminución en las emisiones de dióxido de carbono (Huc, 2011).

El primer paso en un proceso de combustión *in situ* es la ignición. Si el crudo es lo suficientemente oxidable bajo las condiciones del yacimiento, puede tener lugar una ignición espontánea en la formación cerca del punto de inyección. Dicho fenómeno ocurre con mayor frecuencia en formaciones en las cuales la temperatura del reservorio es aproximadamente 60°C o superior (la presión constituye igualmente un factor importante). De otra forma, la ignición tiene lugar debido al calentamiento de la formación cerca del pozo de inyección vía calentadores eléctricos, quemadores, inyección de fluidos de calentamiento o inyección de químicos altamente oxidables (Huc, 2011).

La mayoría de los procesos de combustión son llevados a cabo por simple inyección de aire denominándose *combustión seca*, a diferencia de procesos de *combustión húmeda*, en los cuales se inyecta tanto agua como aire en el reservorio a fin de lograr una mejor utilización del calor generado por la combustión reduciendo así los costos del proceso (Alvarado & Banzér, 2002).

A su vez, existen dos modalidades para llevar a cabo el proceso de combustión *in situ*. En la combustión hacia adelante (*forward combustion*), el frente de combustión empuja las fracciones no quemadas del crudo en su mismo sentido. Por su parte, en la combustión en reverso (*reverse combustion*), el frente de combustión se mueve en dirección opuesta al flujo de aire, induciéndose la ignición del crudo en el pozo productor (Alvarado & Banzér, 2002).

Para el caso de la combustión hacia adelante, las fracciones pesadas son transformadas en depósitos de carbono con bajo contenido de hidrógeno, llamados a menudo coque, el cual es quemado con el oxígeno proveniente del gas inyectado. El estudio del proceso se realiza considerando cuatro zonas bien diferenciadas, identificadas en la Figura II.1-1 y descritas a continuación (Huc, 2011):

- a) **Zona 1**, la combustión ya se ha iniciado. El gas inyectado se calienta al entrar en contacto con la matriz y recupera pequeñas cantidades del calor liberado por la combustión.
- b) **Zona 2**, corresponde con la *zona de combustión*. Se emplea el oxígeno en la reacción de combustión envolviendo hidrocarburos y el coque retenido en la roca. La temperatura alcanzada en esta zona depende esencialmente de la naturaleza y de la cantidad de los componentes orgánicos remanentes en el medio poroso, variando en un rango entre 400 y 600°C.
- c) **Zona 3**, corresponde a la *zona de coquificación*. Las fracciones pesadas que no han sido desplazadas o vaporizadas son pirolizadas en esta zona. La pirólisis se combina con oxidación si todo el oxígeno no ha sido consumido en la zona de combustión.

d) **Zona 4**, cuando la temperatura es lo suficientemente baja, no se aprecian cambios químicos debido a que el flujo de gas no contiene oxígeno no consumido. En la región más cercana a la zona de reacción, tiene lugar la vaporización y condensación sucesiva del agua y de las fracciones livianas del crudo. En la región donde la temperatura es menor respecto a la temperatura de condensación del agua, se aprecia un banco de agua en el cual la saturación en agua es superior en comparación con la saturación original. Superada esta zona ocurre la formación de un banco de crudo, con la saturación en crudo superior a la saturación original. Ambos bancos constituyen una zona con alta caída de presión. Más allá del banco de crudo, el medio poroso recupera gradualmente sus características iniciales.

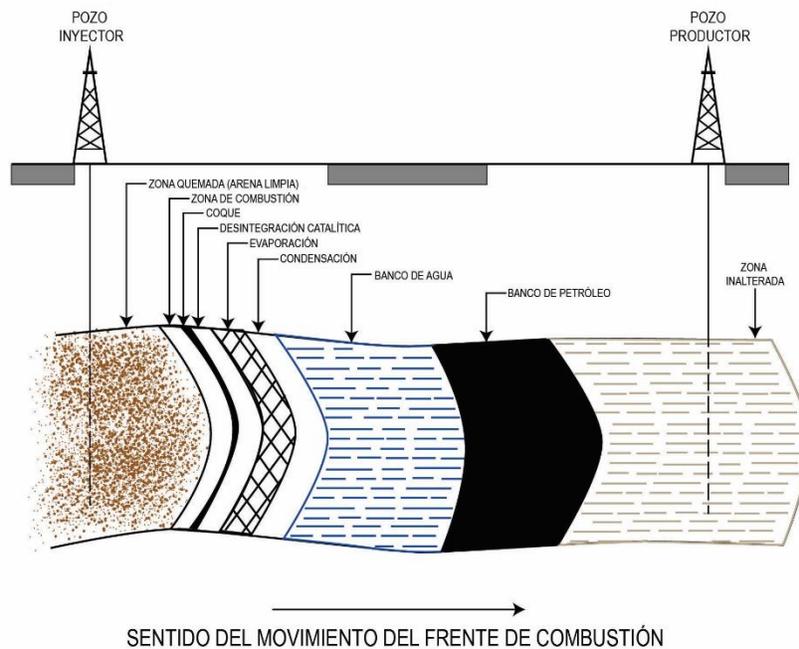


Figura II.1-1. Diagrama esquemático del proceso de combustión in situ hacia adelante (Alvarado & Banzér, 2002)

## II.2. EMULSIONES PETROLERAS

### II.2.1. Generalidades

Una *emulsión* es un sistema termodinámicamente inestable consistente en dos líquidos inmiscibles, con uno de los líquidos disperso en forma de gotas (*fase dispersa o interna*) en el segundo líquido (*fase continua o externa*). La emulsión se distingue de una simple dispersión por el hecho de que en un sistema emulsionado la probabilidad de coalescencia de las gotas se ve potencialmente reducida debido a la presencia de un surfactante, el cual inhibe dicho fenómeno.

Un *surfactante* se define como una sustancia anfifílica, es decir, que presenta una dualidad apolar-polar, característica que le confiere propiedades tensoactivas, permitiendo su adsorción espontánea en la interfase. Dicho fenómeno se encuentra motivado por la disminución de la energía libre de la molécula una vez que esta satisface su doble afinidad.

La estabilidad de una emulsión se encuentra controlada, entre otros aspectos, por el tipo y cantidad de surfactante y/o partículas sólidas finas que actúan comúnmente como agentes emulsificantes. Debido a su actividad interfacial, tales agentes emulsificantes se caracterizan por conformar películas alrededor de la fase dispersa que constituyen una barrera física, la cual retrasa y previene la coalescencia natural de las gotas (Smith & Arnold, 1987).

Existen tres condiciones que deben cumplirse simultáneamente para que tenga lugar la formación de una emulsión estable: (1) los líquidos deben ser inmiscibles; (2) debe existir un grado de agitación suficiente tal que permita dispersar uno de los líquidos como gotas en el otro; y (3) debe estar presente un agente emulsificante (University of Texas, 1990).

Las emulsiones encontradas en la industria petrolera consisten en petróleo crudo (*fase oleosa*) y agua o salmuera (*fase acuosa*). En la mayoría de las emulsiones de agua y crudo, la fase acuosa se encuentra finamente dispersa en el aceite, denominándose este tipo de sistemas como emulsión de agua en aceite (W/O) o emulsión “normal”. La forma esférica de las gotas de agua es el resultado de la tensión interfacial, la cual obliga a la fase acuosa a presentar la menor área superficial respecto al aceite. De igual forma, el aceite puede encontrarse disperso en la fase acuosa formando una emulsión de aceite en agua (O/W), también conocida como emulsión “inversa”. En forma más rara, el crudo es producido en una *emulsión doble*, en la cual la fase dispersa está formada por gotas de emulsión de aceite en agua con el aceite constituyendo la fase continua (O/W/O) (Smith & Arnold, 1987).

El crudo y el agua son sustancias inmiscibles que coexisten como una mezcla bifásica ante la ausencia de agitación. Sin embargo, el cizallamiento necesario para formar una emulsión de agua en crudo puede resultar por una combinación de diversos factores presentes durante el proceso de extracción y producción de hidrocarburos, tales como el bombeo al fondo de pozo, el flujo a través de líneas de tubería, cabeza de pozo, manifolds y sistemas de bombeo, o la caída de presión a través de estranguladores, válvulas u otro tipo de accesorios. A medida que se incrementa la agitación, el tamaño de las gotas de agua dispersas en el aceite es menor, demostrando algunos estudios que dicho tamaño puede variar en un rango desde menos de 1 hasta 1.000  $\mu\text{m}$ , siendo usualmente más

estables y difíciles de tratar el tipo de emulsiones con tamaños de partícula más pequeños (Smith & Arnold, 1987).

### ***II.2.2. Agentes emulsificantes***

Los *agentes emulsificantes* son compuestos que presentan actividad interfacial al adsorberse en la interfase agua-crudo promoviendo la disminución de la tensión naturalmente existente en dicha región, y permitiendo por lo tanto producir una emulsión de líquidos inmiscibles bajo la adición de energía al sistema. Tales sustancias, denominadas en el argot petrolero como *surfactantes naturales*, comprenden un amplio rango de estructuras químicas, pesos moleculares, y valores de HLB (balance hidrofílico-lipofílico), pudiendo a su vez existir interacción y reorganización molecular en la interfase agua-crudo (Huc, 2011).

El fenómeno de adsorción y formación de la película interfacial se encuentra controlado por dos regímenes que deben ser diferenciados. En primer lugar, existe un *régimen dinámico* que ocurre en el instante de formación de la emulsión, durante el cual todos los parámetros fisicoquímicos que describen el sistema (surfactante, adsorción, tensión interfacial, presión capilar en los bordes de Plateau) no se encuentran en equilibrio. Dicha situación ocasiona la difusión molecular consecuencia de los distintos gradientes de potencial químico existentes.

Eventualmente después de la formación de la película, la emulsión alcanza un estado cuasi-estático denominado *régimen estático*. En dicho instante, las fuerzas externas que actúan sobre la película se encuentran balanceadas por las fuerzas interfaciales en la película, siendo por lo tanto gobernada la estabilidad del sistema por dicho balance, al igual que por las fluctuaciones térmicas que pudieran tener lugar. Análisis teóricos desarrollados al respecto han llegado a la conclusión de que los principales factores que influyen en la estabilidad de la película interfacial son la densidad de la capa adsorbida que produce fuerzas estabilizadoras del tipo de repulsión de doble capa eléctrica y repulsión estérica, así como el efecto viscoelástico producido en la interfase (Klitzing & Müller, 2002).

El petróleo crudo, especialmente los crudos pesados, contienen gran cantidad de asfaltenos que actúan como emulsificantes naturales. Adicionalmente, otros componentes del crudo que presentan actividad interfacial son las resinas, los ácidos grasos como ácidos nafténicos, las porfirinas, las ceras, entre otros. Aunque generalmente tales sustancias no pueden producir por sí mismas emulsiones estables, pueden asociarse con los asfaltenos y afectar la estabilidad de la emulsión.

Las resinas peptizan los asfaltenos contenidos en el crudo removiéndolos de la interfase y disminuyendo por lo tanto la estabilidad de la emulsión. Las ceras se co-adsorben en la interfase mejorando la estabilidad. Los ácidos nafténicos y otros ácidos grasos naturales son probablemente responsables de la importante dependencia en la estabilidad de la emulsión con el pH del agua (Huc, 2011). En la Figura II.2-1 se muestra una representación esquemática de la estructura molecular correspondiente a las principales especies químicas previamente descritas.

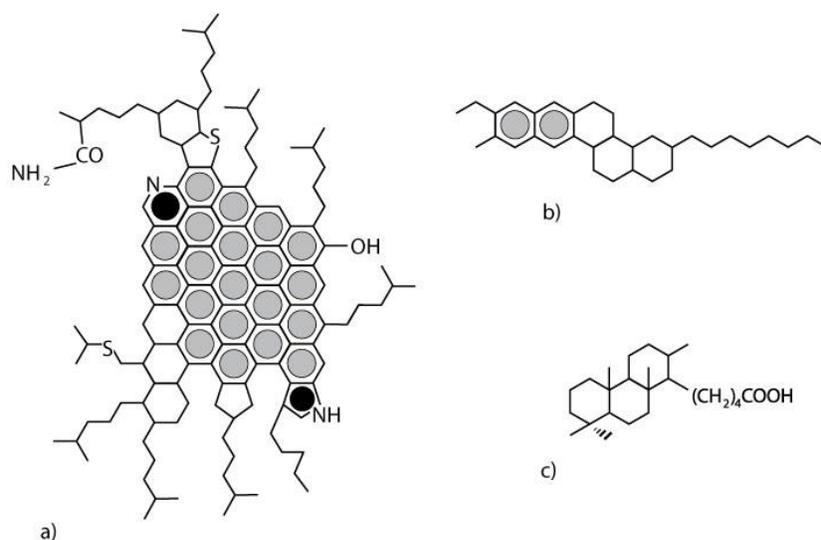


Figura II.2-1. Estructura molecular: a) Asfalteno (adaptado de la propuesta para el residuo 510C de un crudo venezolano (INTEVEP S.A. Tech. Rept., 1992); b) Resina (Arena bituminosa de Athabasca); c) Ácido nafténico (Huc, 2011)

Partículas como sílica, arcilla y óxidos de hierro pueden también estar presentes en el crudo. Tales sustancias minerales naturalmente hidrofílicas (mojables al agua), pueden sufrir un cambio en su mojabilidad convirtiéndose en material hidrófobo (mojable al aceite). Esto ocurre debido a la adsorción de asfaltenos y resinas durante el largo tiempo de exposición con el crudo en ausencia de agua, resultando en material capaz de estabilizar emulsiones W/O. Se tiene referencias de que una disminución en el tamaño de las partículas resulta en un incremento en la estabilidad de la emulsión (Yan & Masliyah, 1996). A su vez, estudios recientes han demostrado que sustancias alcalinas empleadas para la estimulación de pozos, reaccionan en contacto con crudo con los grupos ácidos de las fracciones pesadas formando surfactantes *in situ* que estabilizan emulsiones W/O (Aguilera, Delgado, & Cárdenas, 2010).

De esta forma, se tiene que tanto los asfaltenos como los sólidos finos constituyen los principales agentes responsables de la estabilización de emulsiones de agua en crudo. Ambas sustancias son capaces de estabilizar emulsiones en forma independiente, sin embargo, emulsiones con partículas y asfaltenos combinados presentan una sinergia que permite constituir sistemas mucho más estables (Yan, Elliot, & Masliyah, 1999). En la Figura II.2-2 se muestra una representación esquemática de una gota de agua estabilizada por las distintas sustancias contenidas característicamente en una emulsión petrolera.

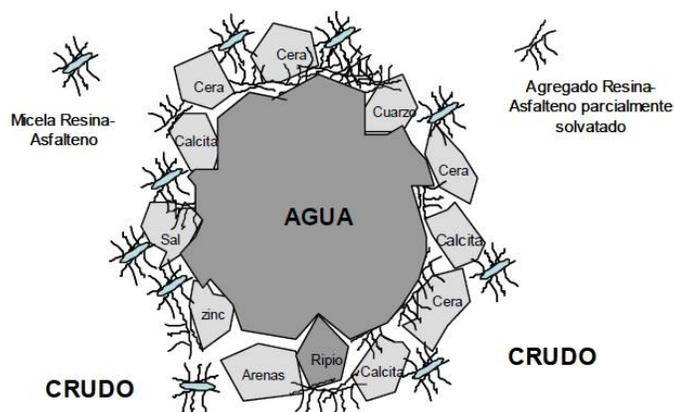


Figura II.2-2. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsificantes presentes en el petróleo crudo (Marfisi & Salager, 2004)

A continuación, se presenta una descripción detallada de los asfaltenos y las partículas sólidas por constituir los principales agentes estabilizantes en emulsiones de agua en crudo. Se recalca la importancia del material particulado debido al papel relevante que desempeña en la constitución de emulsiones de agua en crudos pesados.

#### II.2.2.1. Asfaltenos

Los *asfaltenos* son comúnmente definidos como la fracción del crudo soluble en tolueno e insoluble en n-pentano o n-heptano. Se trata de una fracción de moléculas altamente polidispersa que contiene una amplia distribución de grupos polares en su estructura, presentando un peso molecular promedio estimado en 750 Da (Mullins, 2011).

A pesar de su alto grado de polidispersidad, el amplio esfuerzo por intentar explicar su estructura química ha sugerido ciertos aspectos comunes. Específicamente, el contenido de carbonos aromáticos en los asfaltenos se encuentra en forma típica entre 40 y 60% con una relación atómica H/C de 1,0 a 1,2. Tales carbonos constituyen anillos aromáticos interconectados en su estructura molecular, haciendo que la molécula de asfalteno presente una estructura plana (Peter & Matthew, 2001).

Una molécula típica de asfalteno contiene aproximadamente de 3 a 10 anillos aromáticos, con cadenas cortas alifáticas de 3 a 5 átomos de carbono enlazadas a dichos anillos (estructura tipo isla), configuración que otorga a la molécula de asfalteno una dualidad apolar-polar y que por lo tanto permite que dicha especie sea interfacialmente activa. Adicionalmente, varias moléculas de asfaltenos pueden contener pequeñas cantidades de heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno y azufre (Djuve *et al.*, 2001). Una representación hipotética de diferentes moléculas de asfaltenos se muestra en la Figura II.2-3.

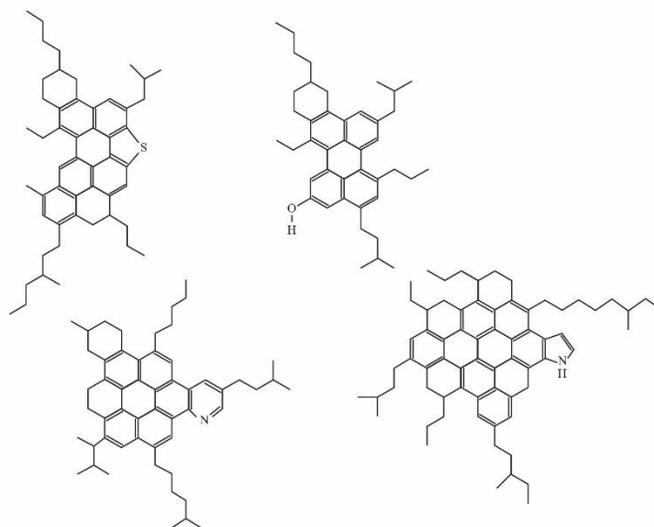


Figura II.2-3. Estructura molecular típica de asfaltenos (Mullins, 2011)

Avances recientes en la ciencia de los asfaltenos han especificado su estructura molecular y coloidal a partir del modelo Yen-Mullins. Según dicho modelo, las moléculas de asfaltenos forman *nanoagregados* con aproximadamente seis moléculas. A su vez, los nanoagregados asfalténicos forman *cúmulos* de aproximadamente ocho nanoagregados. Dichos agregados micelares asfalténicos presentan un comportamiento de tipo liofóbico con respecto a hidrocarburos parafínicos de bajo peso molecular y de tipo liofílico en presencia de hidrocarburos de naturaleza aromática y resinas. En la Figura II.2-4 se representa en forma esquemática el tamaño y tipo de estructura de los agregados constituidos por las moléculas de asfaltenos (Mullins, 2011).

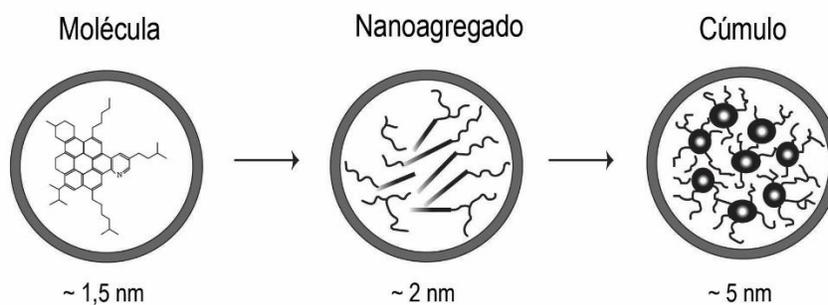


Figura II.2-4. Modelo de Yen-Mullins:  
Especificación de la estructura molecular y coloidal dominante de los asfaltenos (Mullins, 2011)

La presencia de los asfaltenos en el crudo tiene lugar bajo la forma de una suspensión coloidal, con las partículas asfalténicas peptizadas por resinas (fracción polar de los maltenos) en forma micelar. Por lo tanto, son las resinas las moléculas que confieren la estabilidad al sistema, al mantener separados los asfaltenos, debido a un incremento en la fuerza de repulsión electrostática respecto a las fuerzas atractivas de tipo van der Waals.

En caso de existir algún tipo de perturbación fisicoquímica que afecte la estabilidad del sistema coloidal, puede tener lugar una segregación de las moléculas de resinas adsorbidas, debilitándose las fuerzas repulsivas y por lo tanto provocando una interacción mutua entre asfaltenos, cuya difusión en el medio ocurre principalmente por movimiento Browniano. Existe entonces la probabilidad de que al entrar en contacto dos partículas de asfalto en áreas libres de resina, ocurra una asociación molecular para formar un *cúmulo asfáltico* que se difundirá nuevamente en el sistema. Conforme el proceso de agregación se desarrolla ocurre la formación de cúmulos de mayor tamaño, los cuales eventualmente, debido a la influencia conjunta de elementos externos, precipitarán en el medio, dando lugar al fenómeno de *deposición orgánica* (Eslava, 2000).

Tal interacción resina-asfalto previamente descrita se debe a la existencia de una relación estrecha entre los asfaltenos, las resinas y los hidrocarburos aromáticos de elevado peso molecular que coexisten en el crudo. Los aromáticos pesados debido a oxidación gradual forman resinas, las cuales a su vez derivan en asfaltenos por algún tipo de oxidación subsecuente (Speight, 1971).

Una vez esbozada tanto la estructura orgánica como el comportamiento de los asfaltenos en el petróleo crudo, la estabilización de emulsiones de agua en crudo puede atribuirse a la capacidad tensoactiva que presentan los agregados asfálticos. A fin de satisfacer su doble afinidad apolar-polar, estos migran a la interfase agua-aceite adsorbiéndose de manera irreversible y constituyendo por tanto una capa interfacial que produce una barrera viscoelástica con alta rigidez mecánica que previene la coalescencia de la fase dispersa.

En la Figura II.2-5 se muestra una descripción esquemática de los agregados asfálticos interactuando a través de interacciones tipo  $\pi$ , solvatados a su vez por resinas en un estado coloidal en el crudo. Asimismo, se detalla su posterior adsorción en la interfase agua-aceite junto a la interacción entre inter-agregados para formar una película viscosa mecánicamente rígida. Tal adsorción de los agregados asfálticos se debe probablemente a la hidratación de los grupos funcionales polares presentes en los anillos aromáticos de las moléculas de asfaltenos individuales. La forma en que las moléculas de asfalto se reticularan para formar una red interfacial se debe principalmente a interacciones laterales entre las cadenas alifáticas en los anillos aromáticos, que producen fuerzas específicas mucho más fuertes que las simples fuerzas de dispersión, siendo los candidatos más probables los puentes de hidrógeno e interacciones tipo  $\pi$  (Peter & Matthew, 2001).

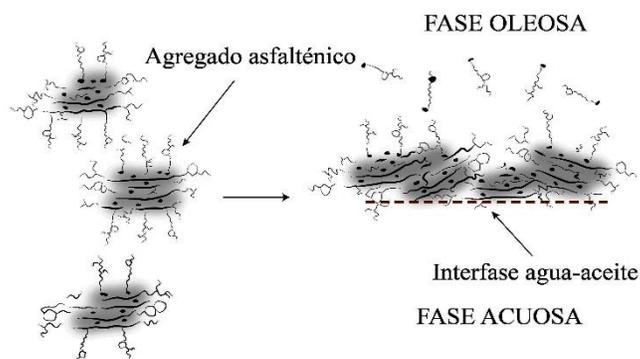


Figura II.2-5. Representación esquemática de agregados asfálticos en interfase agua-crudo (Peter & Matthew, 2001)

### II.2.2.2. Partículas sólidas

Al igual que la afinidad que presenta una molécula tensoactiva simultáneamente por el agua y el aceite estimada en términos del HLB, la tendencia a la mojabilidad de las partículas puede cuantificarse en términos del ángulo de contacto. En el caso de partículas de naturaleza hidrofílica que se adsorben en la interfase como, por ejemplo, óxidos metálicos, el ángulo existente respecto a la fase acuosa es normalmente menor a  $90^\circ$ , y la partícula presenta una mayor tendencia a estar en el agua que en el aceite. Por su parte, para partículas hidrofóbicas como, por ejemplo, sílica adecuadamente tratada, el ángulo de contacto es generalmente mayor a  $90^\circ$ , y las partículas se sitúan con mayor tendencia en el aceite que en el agua. Haciendo una analogía con las moléculas de surfactante, la curvatura de la monocapa será tal que la mayor área de la partícula repose en su lado externo, dando lugar a emulsiones de tipo O/W cuando  $\Theta_{ow} < 90^\circ$  y emulsiones W/O cuando  $\Theta_{ow} > 90^\circ$ , fenómeno que puede apreciarse en la Figura II.2-6. Este tipo de emulsiones estabilizadas por sólidos reciben el nombre de *emulsiones Pickering* (Averyard, Binks, & Clint, 2003).

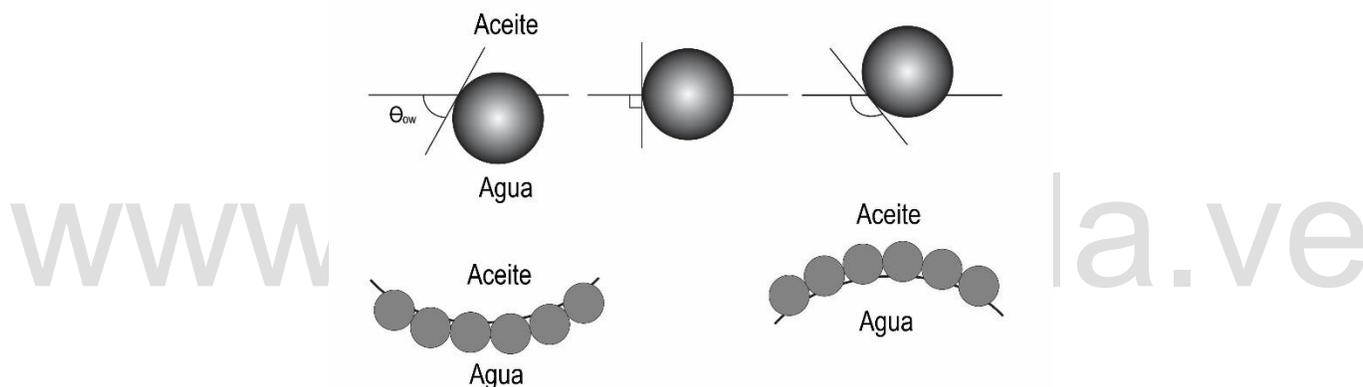


Figura II.2-6. Disposición de una partícula sólida en una interfase agua-aceite plana y probable posicionamiento en la curvatura de la interfase. Para  $\Theta_{ow} < 90^\circ$  estabilización de emulsión O/W (izquierda). Para  $\Theta_{ow} > 90^\circ$  estabilización de emulsión W/O (derecha) (Averyard, Binks, & Clint, 2003)

Usualmente los sólidos capaces de estabilizar emulsiones se encuentran en el rango submicrométrico o micrométrico. Los diámetros de los sólidos asociados con emulsiones petroleras son generalmente menores a  $1 \mu\text{m}$ . Tales partículas han sido identificadas principalmente como arcillas de aluminosilicatos con diámetros de 100 a 200 nm. Para el caso de arcillas provenientes de arenas bituminosas tal diámetro varía desde 50 hasta 500 nm (Sztukowski & Yarranton, 2005).

La gran estabilidad que presentan las emulsiones de agua en crudo se atribuye principalmente a la alta elasticidad que exhibe la interfase. De esta forma, a pesar de que los asfaltenos por sí solos pueden estabilizar emulsiones, se ha comprobado que algunas de las emulsiones más estables resultan cuando existe una acción conjunta de asfaltenos y sólidos como agentes estabilizantes, al generarse un efecto sinérgico en el sistema. Estudios al respecto atribuyen a los asfaltenos el aporte de rigidez a la interfase, estando por su parte los sólidos encargados de prevenir el contacto entre las gotas de agua, de forma que se retrasa la tasa bajo la cual ocurre el

drenado de la película entre las gotas de la emulsión y se incrementa la energía requerida para desplazar las partículas en la región de contacto entre las gotas (Hannisdal *et al.*, 2006).

### ***II.2.3. Caracterización de emulsiones de agua en crudo***

El protocolo de caracterización de emulsiones petroleras incluye el estudio de diversas propiedades tales como la apariencia, el contenido de agua y sedimentos, la distribución del tamaño de partícula, la viscosidad del seno, la viscosidad interfacial, la conductividad, la estabilidad, entre otros aspectos.

A continuación, se detallan las propiedades principalmente evaluadas cuando se lleva a cabo el proceso de caracterización de una emulsión debido al nivel de información fundamental que aportan respecto a la naturaleza del sistema de agua en crudo problema.

#### ***II.2.3.1. Contenido de agua***

La tendencia a la emulsificación de los crudos varía ampliamente. Dependiendo de la presencia, cantidad y naturaleza de los agentes emulsificantes, se determinará si existe la tendencia a formar una emulsión y su tipo de estabilidad. Si una mezcla de crudo y agua no contiene ningún agente emulsificante, la fase oleosa y acuosa formarán una dispersión que se separará rápidamente por coalescencia de las gotas dispersas. Sin embargo, si existe la presencia de un agente emulsificante en el crudo, puede tener lugar la formación de una emulsión cuya estabilidad variará ampliamente, teniéndose desde emulsiones estables muy difíciles de separar hasta emulsiones débiles con tendencia a separarse rápidamente (University of Texas, 1990).

La cantidad de agua que se emulsifica con el crudo en la mayoría de los sistemas de producción puede variar desde menos de 1 hasta más del 60%. El rango más común de agua emulsificada en crudos ligeros, es decir sobre los 20°API, varía desde 5 hasta 20%v/v. Por su parte, para crudos más pesados, con gravedad API inferior a los 20°, dicho rango varía entre 10 y 35%v/v (Smith & Arnold, 1987).

#### ***II.2.3.2. Tamaño de gota y distribución de tamaño de gota***

Las emulsiones de agua en crudo presentan diámetros de gota sobre 0,1  $\mu\text{m}$ , siendo generalmente superiores a 50  $\mu\text{m}$ . La distribución del tamaño de partícula en una emulsión depende de numerosos factores que incluyen la tensión interfacial, los agentes emulsificantes naturales, la presencia de sólidos y las propiedades del seno del aceite y del agua. De esta forma, la estabilidad de una emulsión, hasta cierto grado, se encuentra determinada por la distribución de tamaño de partícula. Distribuciones típicas de emulsiones petroleras se muestran en la Figura II.2-7a (Kokal, 2005).

#### ***II.2.3.3. Viscosidad***

Una emulsión petrolera puede presentar una viscosidad sustancialmente superior respecto a la viscosidad del crudo o del agua. Este fenómeno es consecuencia del comportamiento no newtoniano causado por las interacciones entre las gotas que conforman la fase dispersa. La viscosidad de una emulsión depende de numerosos factores tales como la viscosidad del agua y del

crudo, el volumen de agua dispersa, la distribución del tamaño de partícula, la temperatura, la tasa de corte y la cantidad de sólidos presentes. La viscosidad relativa para diferentes tipos de emulsión en función del contenido de fase interna se muestra en la Figura II.2-7b (Kokal, 2005).

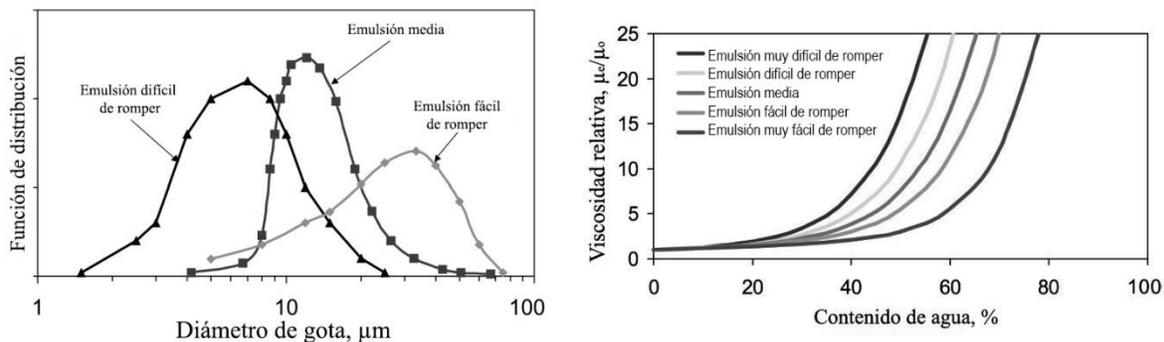


Figura II.2-7. a) Distribución de tamaño de partícula de emulsiones petroleras;  
b) Viscosidad relativa de emulsiones petroleras en función del contenido de fase interna (Kokal, 2005)

#### II.2.3.4. Estabilidad

La estabilidad de las emulsiones petroleras se encuentra determinada principalmente por la forma en que los componentes tensoactivos presentes en el sistema (por ejemplo, resinas y asfaltenos) interactúan entre sí y además por el grado de interacción de las sustancias tensoactivas con respecto a la fase oleosa constituida por el crudo.

Las resinas ayudan a solubilizar los asfaltenos formando un agregado asfáltico peptizado que disminuye por tanto su naturaleza tensoactiva. Sin embargo, dichos coloides deben ser capaces de disminuir su energía libre removiendo “parcialmente” las resinas que actúan como agentes peptizantes. De esta manera constituyen agregados que son interfacialmente activos, capaces de adsorberse en la interfase agua-aceite.

Se tiene entonces que el grado en el cual los asfaltenos se encuentran solvatados constituye el factor controlante en la determinación de la naturaleza tensoactiva de dichos agregados coloidales. De hecho, los asfaltenos cuyo grado de agregación se encuentra limitado son inefectivos respecto a su habilidad para estabilizar emulsiones, en comparación con asfaltenos precipitados o coloidalmente dispersos (McLean & Kilpatrick, 1997a).

La solubilidad de los asfaltenos en el crudo, su tendencia a constituir agregados y su capacidad para adsorberse en la interfase agua-aceite se encuentra aparentemente controlada por las características descritas a continuación (McLean & Kilpatrick, 1997a):

- a) **La relación de resinas a asfaltenos (R/A)**, por ejemplo, para un crudo que es rico en resinas peptizantes respecto a su contenido de asfaltenos, se espera que la agregación de los asfaltenos se encuentre limitada y por lo tanto no sean capaces de estabilizar emulsiones.
- b) **La relación de aromaticidad de las resinas y del crudo respecto a los asfaltenos**, los asfaltenos se conocen por ser la fracción más aromática del crudo, por lo tanto, debe esperarse que a medida que el grado de aromaticidad tanto de las resinas como de la fase

oleosa se incrementa respecto a la aromaticidad de los asfaltenos, exista mayor tendencia en dichos componentes a existir en forma molecular siendo menos capaces de estabilizar emulsiones.

- c) **La concentración de grupos funcionales polares contenidos en la fracción de resinas y asfaltenos**, las interacciones por puentes de hidrógeno entre las resinas y asfaltenos pudiera mejorar la solvatación de los asfaltenos. De esta forma, a medida que se incrementa la concentración y polaridad de grupos funcionales polares (por ejemplo, carbonilos, ácidos carboxílicos, pirroles, amidas y fenoles), aumenta la interacción entre ambas fracciones, disminuyendo por lo tanto la habilidad de los agregados asfálticos de desprender sus resinas peptizantes para actuar como moléculas tensoactivas.

Los tres factores que contribuyen con la solubilidad de los asfaltenos y los efectos resultantes en su actividad interfacial se presentan en forma esquemática en la Figura II.2-8.

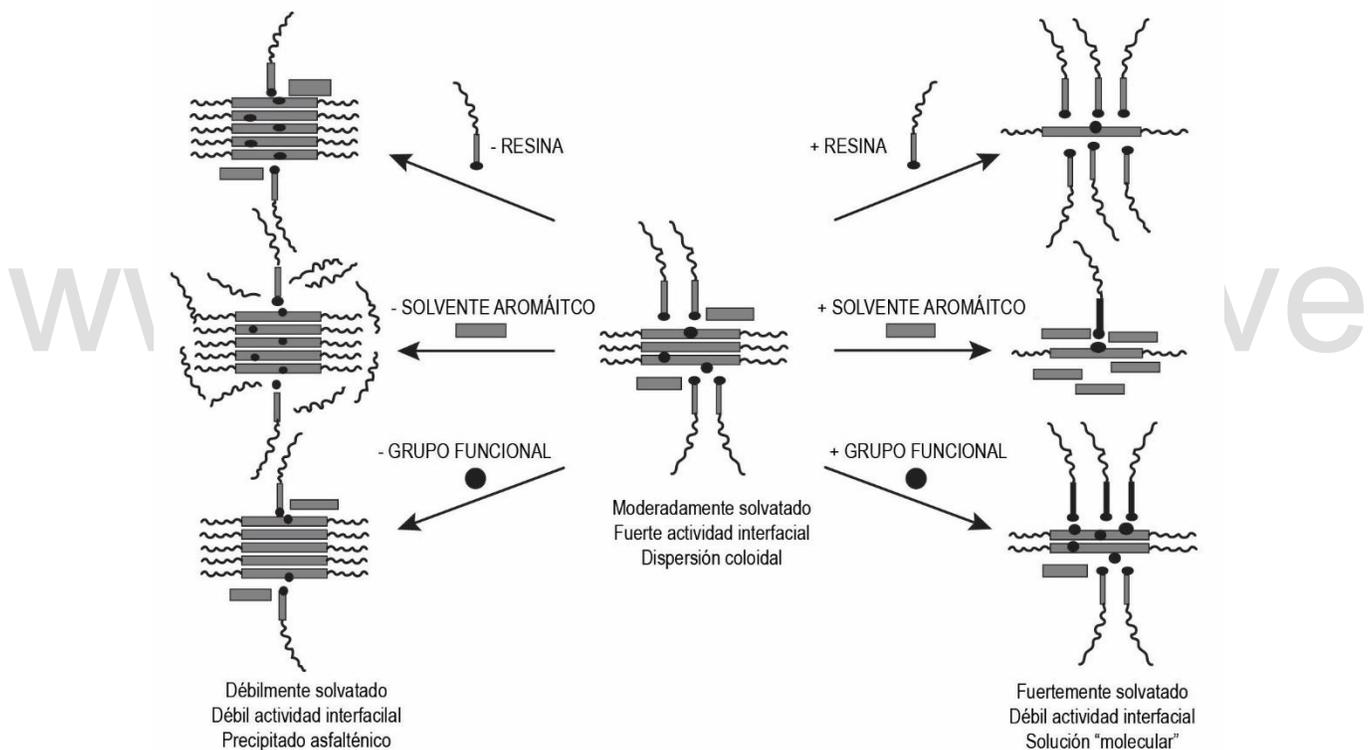


Figura II.2-8. Representación esquemática de los contribuyentes dominantes en la solubilidad de los asfaltenos, estado de agregación y efectos resultantes en su actividad interfacial (McLean & Kilpatrick, 1997b)

En general, crudos con baja gravedad API y alta viscosidad tienden a formar emulsiones más estables y con un mayor contenido de agua respecto a crudos con alta gravedad API y baja viscosidad. Por su parte, crudos de base asfáltica exhiben tendencia a emulsificarse más fácilmente respecto a crudos de base parafínica, presentándose el caso corriente en el que crudos con alta viscosidad y baja gravedad API contienen mayor concentración de emulsificantes respecto a crudos livianos, conformando por esta razón emulsiones más estables (Smith & Arnold, 1987).

### II.3. DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO

El proceso de desestabilización de emulsiones petroleras consiste en la ruptura de la emulsión en una fase oleosa y una fase acuosa completamente homogéneas. Desde el punto de vista de procesos, los dos principales aspectos de interés durante la deshidratación son la tasa o rapidez bajo la cual tiene lugar la separación y la cantidad de agua remanente en el crudo después de la separación. Una rápida tasa de separación y un bajo contenido de agua residual en el crudo son las condiciones lógicamente deseadas.

En emulsiones de agua en aceite, existen dos fuerzas que actúan en dirección opuesta. La primera se encuentra representada en la película de agente emulsificante que rodea las gotas de agua, la cual tiende a prevenir la coalescencia para formar gotas más grandes, incluso cuando las gotas chocan. La segunda fuerza muestra un efecto opuesto, y se trata de la tendencia que presentan las gotas de agua a coalescer y constituir gotas de mayor diámetro, las cuales a su vez son más sensibles ante la fuerza de gravedad separándose de la fase oleosa (University of Texas, 1990).

De esta forma, para desestabilizar una emulsión petrolera, las propiedades del agente emulsificante natural deben ser contrarrestada o interrumpidas de forma tal que se logre la ruptura de la emulsión, mecanismo cuya cinética comprende las siguientes etapas y se esquematiza en la Figura II.3-1 (Jeffreys & Davies, 1971):

1. Acercamiento macroscópico de las gotas que constituyen la fase dispersa entre sí, hasta llegar a flocular (distancia típica  $0,5-1,0 \mu\text{m}$ ). Tal fenómeno se encuentra motivado por la diferencia de densidad entre las fases, lo cual promueve un proceso de sedimentación.
2. Drenaje de la película inter-gota hasta alcanzar un espesor del orden de  $0,1 \mu\text{m}$  o inferior.
3. Ruptura de la película inter-gota y coalescencia.

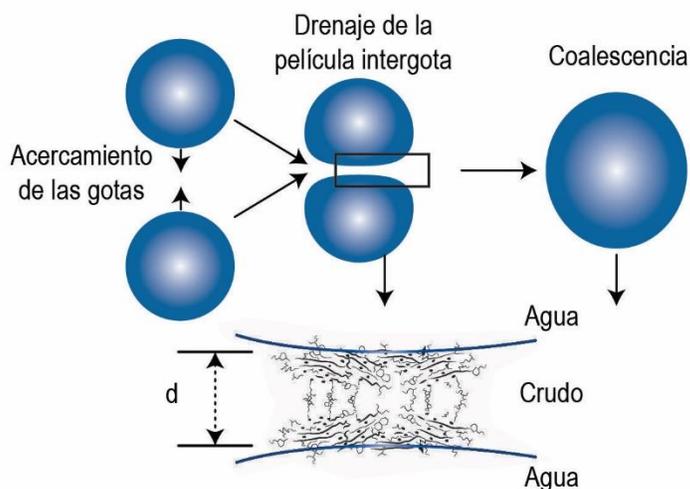


Figura II.3-1. Mecanismo de ruptura de una emulsión de agua en crudo

Por lo tanto, existen tres factores fenomenológicos que deben considerarse durante el proceso de tratamiento para desestabilizar una emulsión de agua en crudo en dos fases homogéneas, siendo los siguientes: (1) incrementar la probabilidad de coalescencia de las gotas de agua

dispersas, (2) aumentar la fuerza del choque entre las gotas de agua dispersas sin requerir de una alta tasa de cizallamiento y (3) brindar un tiempo de asentamiento a los líquidos para que puedan separarse en una fase oleosa y acuosa. Se tiene entonces que todas las variables que se consideran para la desestabilización de una emulsión petrolera tienen como objetivo promover cada uno de los pasos asociados al mecanismo de ruptura de la emulsión en la forma más rápida y económica posible (Smith & Arnold, 1987).

Como se mencionó previamente, las emulsiones petroleras poseen un grado de estabilidad cinética debido a la formación de una película interfacial que encapsula las gotas de agua en el seno de la fase oleosa. Para desestabilizar la emulsión en agua y crudo debe destruirse dicha película interfacial y promover la coalescencia de las gotas. Por lo tanto, la desestabilización o ruptura de una emulsión también se encuentra íntimamente ligada a la remoción de dicha película interfacial, siendo los principales factores físicos que mejoran o aceleran la ruptura de la emulsión: (1) el incremento de la temperatura, (2) la reducción de la agitación o cizalla, (3) la remoción de sólidos, y (4) el control de los agentes emulsificantes (Kokal, 2005).

### **II.3.1. Factores que afectan la estabilidad de una emulsión**

#### **II.3.1.1. Parámetros físicos**

La idea general previamente expuesta respecto al proceso de desestabilización de una emulsión petrolera, se relaciona en forma implícita a un conjunto importante de factores asociados a la velocidad de coalescencia de las gotas de fase dispersa a través la fase continua. Tales variables pueden explicarse en forma cualitativa mediante el uso de la *Ley de Stokes*, cuyo modelo matemático se muestra a continuación:

$$v_s = \frac{2 r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{9 \eta} \quad \text{II-2}$$

siendo  $v_s$  la velocidad terminal de sedimentación de la gota;  $r$  el radio de la gota;  $g$  la aceleración de gravedad;  $\rho_p$  la densidad de la gota;  $\rho_f$  la densidad de la fase continua; y  $\eta$  la viscosidad de la fase continua. De esta forma, parámetros tales como la densidad de la fase acuosa y oleosa (constituidas por agua y crudo respectivamente), la viscosidad del crudo y el radio de las gotas de la fase dispersa, juegan un rol determinante sobre la estabilidad de la emulsión.

Con base en el modelo matemático descrito por la *Ley de Stokes*, representado en la II-2, es posible apreciar que a medida que aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos y el radio de las gotas, tiene lugar un incremento en la velocidad de sedimentación de las gotas de agua, viéndose consecuentemente favorecida la desestabilización de la emulsión; un efecto análogo lo produce una disminución en la viscosidad del crudo al presentar una relación inversamente proporcional respecto a la velocidad de sedimentación. Por su parte, el efecto de aumentar el radio de las gotas es mucho más significativo respecto a la velocidad de sedimentación debido al factor exponencial cuadrático asociado a tal variable (Delgado *et al.*, 2013).

A continuación, se describen en forma detallada los principales los factores que afectan la estabilidad de una emulsión de agua en crudo considerando respectivamente su consecuente efecto sobre las variables asociadas a la ley fenomenológica de Stokes:

a) **Tamaño de partícula**

Generalmente, las emulsiones que poseen un menor tamaño de partícula son más estables. Para que ocurra la separación del agua, se requiere la coalescencia de las gotas de la fase dispersa, siendo menor la probabilidad de que ocurra tal fenómeno a medida que disminuye el tamaño de las gotas (Kokal, 2005).

Por su parte, la coalescencia de la fase dispersa produce un incremento en el tamaño de las gotas, lo cual promueve la separación gravitatoria de la fase acuosa fuera del seno del crudo, disminuyendo por lo tanto la estabilidad de la emulsión.

b) **Viscosidad**

La resistencia que presenta un líquido al flujo puede cuantificarse mediante su viscosidad. A medida que se incrementa la viscosidad, como es el caso de crudos pesados, las gotas de agua dispersas requieren de un mayor tiempo para coalescer y separarse de la fase oleosa, caso contrario a lo que ocurre para un crudo de baja viscosidad.

Además, la distribución del tamaño de partícula afecta la viscosidad de la emulsión, incrementándose a medida que disminuye el tamaño de las gotas, efecto que favorece consecuentemente la estabilidad del sistema (University of Texas, 1990).

c) **Temperatura**

Las propiedades físicas del crudo, del agua, de la película interfacial, entre otros factores, se ven afectados por la temperatura, sin embargo, el efecto más importante recae sobre la viscosidad de la emulsión, principalmente debido a la disminución en la viscosidad de la fase continua con el incremento de la temperatura. Simultáneamente, la temperatura incrementa la energía térmica de las gotas, aumentando la frecuencia de sus colisiones y produce una reducción en la viscosidad interfacial lo cual resulta en un drenado más rápido de la película interfacial. Ambos efectos potencian conjuntamente la desestabilización de la emulsión (Kokal, 2005).

*II.3.1.2. Estado de solubilidad de los asfaltenos*

Al enfocar el estudio de la estabilidad desde el punto de vista asociado al efecto que presentan los emulsificantes naturales sobre tal variable, se ha determinado que el estado de solubilidad de los asfaltenos en el sistema representa un factor crítico en el grado de estabilidad de la emulsión.

Estudios desarrollados por McLean y Kilpatrick (1997b) demostraron que los asfaltenos estabilizan emulsiones de agua en crudo sólo si se encuentran cerca o sobre su punto de incipiente floculación, lo cual sugiere que su modo de acción se basa en situarse en la interfase en la forma de partículas sólidas finamente divididas o agregados. De estos estudios puede inferirse que

modificando la solubilidad de los asfaltenos de un estado de dispersión a un estado de disolución debe disminuirse la habilidad de los asfaltenos para estabilizar emulsiones.

A continuación, se exponen los principales factores que afectan el grado de solubilidad de los asfaltenos en el medio:

a) **Aromaticidad del crudo**

El grado de estabilidad de emulsiones de agua en crudo se encuentra determinado por la aromaticidad del medio, existiendo un rango de aromaticidad de la fase oleosa para la cual existe un óptimo de estabilidad.

De esta forma, para un *grado de aromaticidad bajo* en el crudo, los asfaltenos se encuentran precipitados en forma de agregados, cuyo tamaño es lo suficientemente importante para adsorberse y mantenerse en la interfase a fin de estabilizar la emulsión. En un *rango intermedio de aromaticidad*, los asfaltenos se encuentran muy cercanos o en su punto de precipitación en la forma de una dispersión fina, siendo capaces de adsorberse y estabilizar la interfase agua-aceite formando una barrera que es mecánicamente resistente ante la coalescencia de la fase dispersa; bajo dicha condición se alcanza un máximo de estabilidad. Finalmente, para un *grado de aromaticidad superior*, los asfaltenos se encuentran dispersos en la fase aceite como coloides, presentando una mayor tendencia a permanecer en el seno de la fase oleosa en lugar de ejercer un papel en la interfase agua-crudo.

En la Figura II.3-2a se muestran los resultados obtenidos por McLean y Kilpatrick (1997b) al evaluar el efecto de la aromaticidad del crudo sobre estabilidad de emulsiones conformadas por 0,5% asfaltenos en heptano (heptano-tolueno) mezclado con agua.

b) **pH de la fase acuosa**

Dado que las resinas y los asfaltenos en el crudo se conocen por poseer tanto grupos ácidos como básicos en su estructura, el pH del agua que constituye la fase interna de la emulsión, debe afectar la concentración y la naturaleza de las moléculas que constituyen la película interfacial.

Los grupos funcionales polares contenidos tanto en las resinas como en los asfaltenos originalmente presentes en la película interfacial, poseen mayor ionización en valores extremos de pH. Esta condición puede generar alta densidad de carga superficial que a su vez puede inducir cambios drásticos en las propiedades de la película al introducir repulsión interna; esto destruye las propiedades mecánicas que promueven la protección a la coalescencia de la fase interna y favorecen la estabilidad del sistema (Aguilera, Delgado, & Cárdenas, 2010). En la Figura II.3-2b se muestran los resultados obtenidos por McLean y Kilpatrick (1997a) al evaluar el efecto del tipo de crudo y del pH de la fase acuosa sobre la estabilidad de emulsiones fabricadas en laboratorio.

c) **Envejecimiento de la emulsión**

La presencia de agentes emulsificantes naturales permite estabilizar la fase acuosa en el seno del crudo mediante la constitución de una película en la interfase. A medida que pasa el tiempo, existe un incremento en el espesor de dicha película interfacial que favorece su rigidez

mecánica debido a la adsorción sucesiva de agregados asfálticos que tienden a saturar la interfase. Esto trae como consecuencia que la estabilidad de la emulsión aumente en forma importante respecto a la estabilidad correspondiente a una emulsión recientemente producida (University of Texas, 1990).

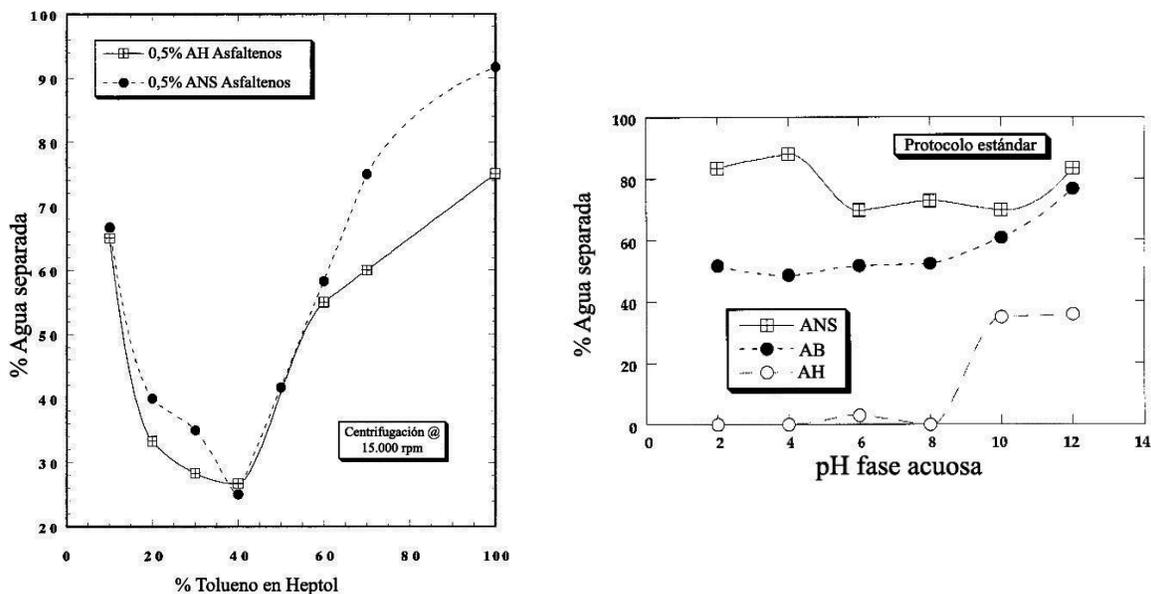


Figura II.3-2. a) Efecto de la aromaticidad sobre la estabilidad de emulsiones conformadas por 0,5% p/p de asfaltenos en heptol mezclado con agua (McLean & Kilpatrick, 1997b); b) Efecto del tipo de crudo y el pH de la fase acuosa sobre la estabilidad de la emulsión (McLean & Kilpatrick, 1997a)

### II.3.2. Métodos de desestabilización

En la industria petrolera, las emulsiones de agua en crudo deben romperse casi completamente antes de que el crudo pueda ser transportado y procesado. Debido a la variedad de los tipos de crudos y salmueras, los métodos demulsificación son de aplicación muy específica según el tipo de sistema problema. Adicionalmente, tanto las emulsiones como las condiciones de proceso cambian a lo largo del tiempo, situación que añade complejidad al tratamiento.

Los métodos más comunes de deshidratación consisten en la aplicación de calor y de un agente desemulsificante apropiado para promover la desestabilización, seguido de un tiempo de asentamiento que permita que la separación gravitacional de las fases tenga lugar.

A continuación, se detallan los principales métodos empleados industrialmente para contrarrestar o interrumpir la acción de los agentes emulsificantes naturales y promover por lo tanto la velocidad de coalescencia de las gotas de agua dispersas en el crudo:

### *II.3.2.1. Métodos térmicos*

Muchas teorías se han desarrollado para explicar el efecto que tiene el calor sobre la estabilidad de las emulsiones.

Se asume que debido al efecto Browniano gotas muy pequeñas, como las encontradas en emulsiones, se encuentran en constante movimiento incluso cuando la emulsión se encuentra en reposo, lo cual produce que las moléculas de agua y aceite impacten unas con otras. El calor incrementa este movimiento debido al aumento en la energía térmica de las gotas haciendo que choquen con mayor fuerza y frecuencia. Cuando la fuerza de colisión es lo suficientemente grande, la película de agente emulsificante se rompe y las gotas de agua coalescen separándose del aceite, lo cual incrementa la tasa de asentamiento de la fase acuosa.

Además, el calor reduce la viscosidad del aceite permitiendo por lo tanto que las gotas de agua colisionen con mayor fuerza. El incremento de la temperatura produce a su vez un efecto análogo sobre la película interfacial produciendo una desestabilización en dicha región debido a una disminución de la viscosidad interfacial. Se tiene entonces que estos efectos, consecuencia de la adición de calor al sistema, estimulan probablemente el rompimiento de las emulsiones (University of Texas, 1990).

Por su parte, el incremento de la temperatura puede tener algunos efectos negativos. En primer lugar, el calentamiento de la emulsión supone un gasto económico. En segundo lugar, el método puede resultar en la pérdida de los ligeros contenidos en el crudo, lo cual reduce tanto su gravedad API como el volumen tratado, traduciéndose esto en una disminución en el valor agregado del producto. Por último, el incremento de la temperatura conduce a un aumento en la tendencia de formación de incrustaciones y en el potencial corrosivo en los recipientes de tratamiento. Por esta razón, el tratamiento térmico para lograr la ruptura de una emulsión petrolera debe basarse sobre todo en consideraciones económicas para su aplicación en las plantas de tratamiento (Kokal, 2005).

### *II.3.2.2. Métodos electrostáticos*

La electricidad también se emplea en el tratamiento de emulsiones usualmente en conjunto con calor y químicos. La aplicación de un campo eléctrico interfiere en la película de moléculas polares que rodean cada gota produciendo un rearrreglo de las mismas y, por lo tanto, rompiendo la hermética barrera de moléculas. De igual forma, el campo eléctrico causa atracción entre las gotas de la emulsión, haciendo que las mismas se arreglen a lo largo de la línea de fuerza electrostática, lo cual promueve la primera etapa del mecanismo de ruptura de la emulsión. De este modo, la película no sigue siendo lo suficientemente estable y las gotas de agua adyacentes coalescen en forma libre hasta constituir gotas más grandes que se separan bajo la acción de la gravedad.

La deshidratación electrostática es raramente usada como único método de tratamiento en la ruptura de emulsiones, siendo generalmente empleada en combinación con métodos termoquímicos. Invariantemente, el uso de deshidratadores electrostáticos permite una reducción en la adición de calor al igual que en el uso de agentes desemeulsificantes, razón por la cual su aplicación resulta de interés en la industria (Al-Sabagh, Kandile, & Noor El-Din, 2011).

### *II.3.2.3. Métodos mecánicos*

Existe una gran variedad de equipamiento mecánico disponible que promueve la ruptura de emulsiones petroleras producidas en campo y que además permite la separación del agua libre en forma simultánea. Entre estos se incluyen los tambores free-water knockout (FWK), gun barrels, separadores de dos y tres fases, desaladores, centrifugas, tanques de asentamiento, entre otros (Smith & Arnold, 1987).

### *II.3.2.4. Métodos químicos*

El tratamiento químico constituye el método típicamente empleado para la desestabilización de emulsiones petroleras. El proceso de desestabilización química de una emulsión de agua en crudo envuelve la aceleración de la floculación, así como también la aceleración de la ruptura de la película interfacial.

El mecanismo más probable de estabilización en este tipo de emulsiones se debe a la repulsión estérica de los agentes emulsificantes naturales (resinas y asfaltenos) dispuestos en la interfase junto a la presencia de sólidos mojables tanto al agua como al aceite. Por lo tanto, los *agentes desemulsificantes* están diseñados para neutralizar la acción de los emulsificantes naturales en su papel estabilizador; al tratarse de componentes tensoactivos, son capaces de migrar a la interfase agua-aceite, rompiendo o debilitando la película rígida y promoviendo de esta forma la coalescencia de las gotas de agua.

Los agentes desemulsificantes se especifican generalmente para el tratamiento de un tipo de emulsión, pudiendo ser totalmente inefectivos para el tratamiento de otro sistema. En caso de tener lugar un cambio en las condiciones del pozo petrolero y/o en el proceso de tratamiento, puede requerirse un cambio en la química deshidratante empleada. De esta forma, en caso de haberse encontrado un deshidratante que presenta un desempeño óptimo en la desestabilización de una emulsión, nunca debe asumirse que el tratamiento será satisfactorio a lo largo de la vida del pozo (Smith & Arnold, 1987).

Por lo tanto, un proceso óptimo de ruptura de una emulsión de agua en crudo a partir del uso de un agente emulsificante requiere: (1) la selección acertada del químico para el tipo de emulsión problema; (2) la adición de la cantidad adecuada del químico; (3) el mezclado adecuado del químico en el sistema emulsificado; (4) el tiempo de retención suficiente para lograr la separación de la fase acuosa; y (5) la adición de calor, aplicación de un campo eléctrico, un coalescedor o el empleo de otros métodos que faciliten o permitan la ruptura total de la emulsión (Kokal, 2005).

A continuación, se describen los principales aspectos relacionados con el papel de la química deshidratante en el proceso de ruptura de una emulsión de agua en crudo:

#### **a) Naturaleza y estructura de los agentes desemulsificantes**

Los desemulsificantes son típicamente formulados con cadenas poliméricas de óxido de etileno y óxido de propileno de un alcohol, fenoles etoxilados, alcoholes etoxilados y aminas,

resinas etoxiladas, nonilfenoles etoxilados, polialcoholes y sales de ácido sulfónico, estructuras moleculares típicas que se muestran en la Figura II.3-3.

A su vez, existe una variación importante dentro de las mismas clases de agentes desestabilizantes, por ejemplo, el peso molecular y estructura del óxido de etileno y propileno dentro de la molécula puede variar, permitiendo obtener un amplio rango de solubilidades, valores para el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), tendencia a la neutralización de carga, características de mojabilidad de sólidos y, por su puesto, costos (Kokal, 2005).

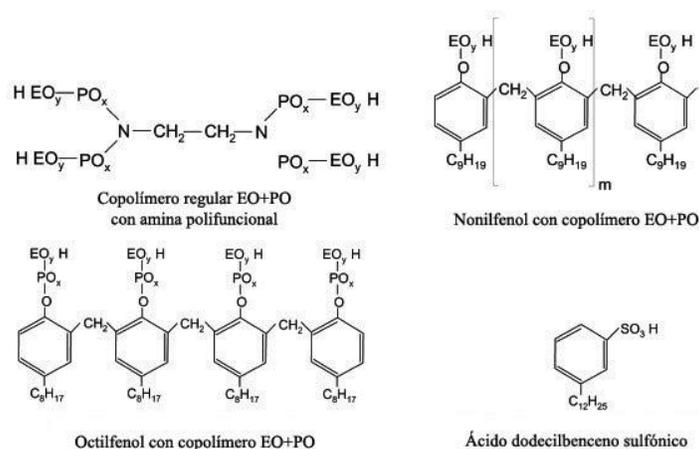


Figura II.3-3. Fórmula molecular típica de agentes desestabilizantes (EO: óxido de etileno, PO: óxido de propileno) (Kokal, 2005)

En forma generalizada, se tiene que los agentes desestabilizantes empleados se tratan de moléculas de alto peso molecular (comparable con el de los surfactantes naturales), y cuando son usados como emulsificantes, tienden a estabilizar el tipo de emulsión opuesta (O/W) respecto a la estabilizada por los surfactantes naturales (W/O) (Kokal, 2005).

De esta manera, la mayoría de los desestabilizantes usados en la ruptura de emulsiones petroleras son mezclas de distintos componentes y solventes, los cuales son seleccionados para constituir una química deshidratante que sea capaz de proporcionar la acción necesaria en el tratamiento de la emulsión. Las combinaciones posibles de los agentes desestabilizantes es casi infinita, siendo por lo tanto el tipo y la composición del crudo sometido a tratamiento, el elemento que presenta la mayor influencia en el desempeño de la química deshidratante seleccionada.

Por su parte, las dosificaciones típicas empleadas para el tratamiento de emulsiones petroleras varían en un rango que va desde 10 hasta más de 100 ppm para métodos recuperación primera y secundaria, aumentando significativamente para métodos de recuperación mejorada, casos en los cuales pueden alcanzarse dosificaciones que superan los 1000 ppm de agente desestabilizante (Smith & Arnold, 1987).

#### b) Acción de la química deshidratante

Los agentes deshidratantes contrarrestan el efecto de los surfactantes naturales permitiendo la coalescencia de las gotas de fase interna dispersas para conformar gotas de mayor tamaño que

son capaces de separarse del crudo mediante la constitución de una nueva fase continua. Para que el agente desemulsificante actúe debe inyectarse en la emulsión, mezclarse íntimamente en el sistema migrando hacia la película que se encuentra rodeando las gotas de la fase dispersa y desplazar o anular el efecto del surfactante natural en la interfase.

Con tal finalidad, existen cuatro acciones que debe cumplir el deshidratante para asegurar su papel como agente desestabilizante de una emulsión (Smith & Arnold, 1987):

1. **Fuerte atracción por la interfase agua-aceite**, el desemulsificante debe tener la habilidad para migrar rápidamente a través de la fase aceite hasta alcanzar la interfase de la gota donde debe contrarrestar el efecto del surfactante natural.
2. **Floculación**, el desemulsificante debe presentar atracción por las gotas de agua siendo capaz de aglomerarlas.
3. **Coalescencia**, una vez ocurrida la floculación, la película constituida por el surfactante natural está todavía presente en la interfase. Si dicho surfactante es débil, la fuerza de floculación debe ser suficiente para producir la coalescencia de las gotas. Sin embargo, esto no ocurre en la mayoría de los casos y el desemulsificante debe por lo tanto neutralizar el surfactante natural y promover la ruptura de la película interfacial que se encuentra encapsulando la gota, lo cual permite que la coalescencia tenga lugar. Con la emulsión en su punto de floculación, la ruptura de la película resulta en un incremento en el tamaño de gota.
4. **Mojar sólidos**, sulfuros de hierro, arcillas y lodos de perforación pueden hacerse mojables al agua, permitiendo que estos migren de la interfase y difundan hacia las gotas de agua. Las ceras parafínicas y los asfaltenos pueden ser alterados por el agente desemulsificante haciendo la película interfacial menos viscosa o bien, pueden hacerse más mojables al aceite de forma que se dispersen en el crudo, fenómeno que se traduce consecuentemente en la disminución de la estabilidad de la emulsión.

#### c) **Mecanismo fisicoquímico de desestabilización asociado al uso de desemulsificantes**

Existen distintas hipótesis y teorías respecto al mecanismo fisicoquímico ocasionado por la acción de la química deshidratante en el proceso de la ruptura de la emulsión, fenómeno cuya naturaleza es de amplia complejidad.

Cuando dos gotas de agua se aproximan debido a fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, la película de la fase continua tiende a drenar. Los esfuerzos cortantes que existen en la película asociados con el drenado tienden a concentrar las moléculas del surfactante natural fuera de la película disminuyendo su concentración dentro de la película respectivamente. Se establece entonces un gradiente de tensión interfacial, con la tensión interfacial más alta dentro de la película y la tensión más baja fuera de la película, haciendo que se establezca una competencia entre las moléculas de desemulsificante y surfactantes naturales por adsorberse en los vacíos generados.

Por lo tanto, cuando las moléculas de desemulsificante, cuya capacidad tensoactiva es mucho mayor en comparación con los surfactantes naturales, se adsorben en la interfase se establece un gradiente de tensión interfacial en la dirección del drenado de la película; esto genera mayor cantidad de espacios que son ocupados por las moléculas con mayor capacidad de adsorción. De esta forma, una vez iniciado el proceso de drenado de la película por adsorción del desemulsificante, el fenómeno continúa de manera exponencial. Finalmente, cuando la película se ha vuelto muy delgada ocurre su ruptura debido a la proximidad con la superficie de gotas de fase dispersa adyacentes con ausencia de moléculas de surfactante local (Djuve *et al.*, 2001). Sin embargo, cabe destacar que, más allá del mecanismo exacto que ocurre en la interfase, el demulsificante es capaz de modificar la condición fisicoquímica del sistema, de forma tal que este se desplaza hacia la conocida *formulación óptima* (descrita más adelante), donde la ruptura de la película ocurre con facilidad.

### ***II.3.3. Formulación de un sistema surfactante-agua-aceite***

A continuación, se detallan los efectos que producen las variables de formulación y composición sobre el comportamiento y las propiedades de un sistema emulsificado constituido por surfactante-agua-aceite. La perspectiva se orienta hacia la desestabilización de emulsiones de agua en crudo mediante la acción de agentes deshidratantes.

Como se ha descrito previamente, la estabilidad de una emulsión de agua en crudo depende de un gran número de factores, entre los que se encuentran (1) las propiedades del agua y del aceite; (2) el porcentaje de agua y aceite presente en la emulsión; (3) la cantidad y tipo de emulsificante presente en el medio; y (4) el grado de agitación o cizallamiento al cual se somete el sistema.

Tales efectos a su vez, pueden agruparse en cuatro grupos principales de variables cuya acción conjunta modela las propiedades de la emulsión, encontrándose constituidas por: (1) *variables de formulación fisicoquímica*, (2) *variables de composición*, (3) *protocolo de emulsificación*, y (4) *propiedades físicas de los componentes que conforman el sistema* (Salager *et al.*, 2003).

#### ***II.3.3.1. Formulación fisicoquímica***

##### **a) Estado del arte**

Debido a su dualidad apolar-polar la molécula de surfactante tiende espontáneamente a adsorberse en la interfase agua-aceite y a auto-asociarse constituyendo estructuras micelares cuando existe un exceso en solución. Dicho efecto del surfactante depende de sus interacciones relativas con el agua y el aceite, aspecto referido como hidrofiliidad y lipofiliidad respectivamente (Salager, Forgiarini, & Bullón, 2014).

La primera relación encontrada entre la estructura del surfactante y el tipo de emulsión fue ilustrada hace casi un siglo en la *teoría de la cuña* propuesta por Langmuir. De acuerdo con dicha teoría, la molécula de surfactante adsorbida “agarra” un mayor número de moléculas de agua o aceite, lo cual resulta en una cuña, que presenta la parte más ancha del lado donde las interacciones son más importantes. La asociación de cuñas resulta en una curvatura interfacial, lo cual a su vez

determina un tipo de emulsión, obteniéndose una emulsión de tipo O/W para un surfactante que presenta mayor interacción por el agua y viceversa (Kabalnov & Wennerström, 1996).

Dicha idea expuesta mediante la *teoría de la cuña* consistió en un mecanismo molecular que permitió explicar la tendencia experimental, conocida posteriormente como la *regla de Bancroft*, concepto según el cual la fase que solubiliza predominantemente al surfactante tiende a constituir la fase continua de la emulsión (Bancroft, 1913).

Décadas más tarde, Griffin introdujo la primera forma de cuantificación en formulación al postular el parámetro característico del surfactante conocido como *balance hidrofílico-lipofílico* (HLB por sus siglas en inglés). Se trató de una escala numérica empírica comprendida en un rango entre 1 (para el ácido oleico) y 20 (para el oleato de potasio), que permitió establecer la tendencia en lo que respecta a la naturaleza de la emulsión estabilizada por las moléculas de surfactante, siendo de tipo W/O para surfactantes con un valor bajo de HLB (aproximadamente entre 4 y 6) y de tipo O/W para surfactantes con altos valores de HLB (aproximadamente entre 15 y 20) (Griffin, 1949).

En 1954, Winsor propuso una interpretación teórica fundamental para explicar el comportamiento de fases de sistemas ternarios constituidos por agua-aceite y surfactante. El estado de la formulación se describía como R, parámetro que integraba la relación entre las interacciones moleculares del surfactante respecto al aceite y al agua. De esta manera, dicha aproximación teórica indicaba claramente que la tendencia hidrofílica-lipofílica del surfactante respecto a la fase oleosa y acuosa dependía de las variables describiendo la naturaleza de todas las sustancias, al igual que de la temperatura y de la presión. Sin embargo, no era posible el cálculo de dichas interacciones, por lo que el método se empleó como una interpretación teórica de la fisicoquímica involucrada en la estabilidad del sistema, sin obtenerse ningún valor numérico (Winsor, 1954).

En la Ecuación II-3 se muestra el modelo de la R de Winsor, el cual indica la relación entre las interacciones netas de un lado y otro de la interfase. La letra C representa la zona interfacial donde está absorbido el surfactante. Los índices indican la naturaleza de las interacciones: O por el aceite, W por el agua, L la parte lipofílica del surfactante y H su parte hidrofílica. Las diferentes interacciones se clasifican en aquellas que favorecen la presencia del surfactante en la interfase, como  $A_{LCO}$  del lado lipofílico y  $A_{HCW}$  del lado hidrofílico, y aquellas que tienden a desfavorecerla por corresponder a las interacciones que ocurren en ausencia de surfactante en la interfase, como  $A_{OO}$ ,  $A_{LL}$ ,  $A_{WW}$  y  $A_{HH}$ .

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} = \frac{A_{LCO} - A_{OO} - A_{LL}}{A_{HCW} - A_{WW} - A_{HH}} \quad II-3$$

Posteriormente, en la década de los 60, Shinoda y Arai introdujeron el concepto de la *temperatura de inversión de fases* (PIT por sus siglas en inglés), parámetro cuya determinación experimental, a diferencia de la R de Winsor, sí era posible. El fenómeno de inversión de fases se encontraba basado en el comportamiento exhibido por surfactantes polietoxilados ante cambios en la temperatura, obteniéndose que para bajas temperaturas (por debajo del PIT), el surfactante se encontraba mayormente en la fase acuosa, mientras que en el PIT el surfactante migraba del agua

hacia el aceite, exhibiendo el sistema en varios casos comportamientos trifásicos (Shinoda & Arai, 1964).

En la década de los setenta, estudios orientados a la recuperación mejorada de petróleo, cuyo objetivo principal consistía en la obtención de una tensión interfacial ultrabaja en sistemas de crudo-agua, demandaron un esfuerzo en el entendimiento de los efectos de la formulación desde un punto de vista tanto teórico como práctico. La presencia de un mínimo de tensión interfacial coincidía con el caso particular en la cual la tendencia hidrofílica-lipofílica del surfactante se encontraba exactamente balanceada, correspondiendo con una R de Winsor igual 1. De esta manera se desarrollaron distintas correlaciones empíricas que integraban el efecto del tipo de aceite (fase oleosa), del tipo de electrólito y su concentración en agua, del tipo de surfactante, del tipo y concentración del alcohol, al igual que de la temperatura e incluso la presión desarrollada (Bourrel & Schechter, 1988).

Recientemente, tales ecuaciones empíricas se justificaron desde un punto de vista fisicoquímico como una representación de la *diferencia en la afinidad del surfactante* (SAD por sus siglas en inglés), que relaciona la energía libre transferida por una molécula de surfactante para migrar de la fase oleosa hacia la fase acuosa. Dicha energía libre puede estimarse como una medida del coeficiente de partición del surfactante y de la manera en que dicho parámetro cambia con las diferentes variables de formulación. Por simplicidad, la relación ha sido escrita como una *desviación hidrofílica-lipofílica* (HLD por sus siglas en inglés), que presenta el mismo concepto del SAD pero relacionado a un estado de referencia (Salager *et al.*, 2000).

El concepto del HLD reúne los efectos previamente indicados por el HLB, el PIT o la R de Winsor, pero concentrando todas las contribuciones de las diferentes variables sobre las propiedades de la emulsión en un solo modelo matemático.

En este sentido, el HLD es equivalente a la R de Winsor, teniéndose que cuando el HLD es menor a cero, domina la afinidad del surfactante por la fase acuosa por lo que el sistema exhibe un *comportamiento tipo Winsor I* ( $R < 1$ ), en el cual la fase acuosa rica en surfactante se encuentra en equilibrio con una fase oleosa esencialmente pura estabilizando emulsiones de tipo O/W. Cuando el HLD es mayor que cero, el sistema exhibe un *comportamiento tipo Winsor II* ( $R > 1$ ), con la fase oleosa conteniendo la mayoría del surfactante y estabilizando emulsiones de tipo W/O.

Por su parte, en una formulación con HLD igual a cero, la afinidad del surfactante es equivalente por ambas fases y el sistema exhibe un mínimo de tensión con valores ultrabajos del orden de 0,001 mN/m o inferior ( $R=1$ ). Tal situación se caracteriza en diversos casos por la aparición de un sistema *tipo Winsor III* constituido por tres fases en equilibrio, una fase oleosa pura, una fase acuosa pura y una fase que contiene todo el surfactante con solubilización parcial de las dos fases anteriores conocida como *microemulsión*. Los investigadores involucrados en la recuperación mejorada de petróleo en los años setenta denominaron dicha condición como *formulación óptima* (Shah & Schechter, 1977). Una representación esquemática del comportamiento de fases de un sistema según varía su formulación (valor de HLD) se muestra en la Figura II.3-4.

## b) Variables de formulación - Conceptualización de la ecuación del HLD

Un sistema que se encuentra en su *formulación óptima*, presenta una diferencia de potenciales químicos para la fase acuosa y oleosa nula, permitiendo definir el modelo del HLD según se muestra a continuación:

$$\Delta \mu_{o \rightarrow w}^* = \mu_w^* - \mu_o^* = \text{SAD} \quad \text{II-4}$$

Para surfactantes iónicos (Salager *et al.*, 1979):

$$\text{HLD} = \text{SAD}/RT = \ln S - K \text{ACN} + \sigma - f(A) - a_T(T - T_{ref}) = 0 \quad \text{II-5}$$

Para surfactantes no iónicos etoxilados (Bourrel *et al.*, 1980):

$$\text{HLD} = \text{SAD}/RT = bS - K \text{ACN} + \alpha - \text{EON} - \phi(A) + c_T(T - T_{ref}) = 0 \quad \text{II-6}$$

Las variables de formulación corresponden a la naturaleza fisicoquímica de cada uno de los componentes y al efecto de las variables externas, como la temperatura y la presión. La ecuación del HLD conjuga el efecto de todas las variables de formulación en una sola variable, permitiendo por lo tanto una simplificación del problema que implica la formulación. El modelo matemático a su vez sugiere que un cambio en una variable puede compensarse mediante un cambio simultáneo en otra variable (Salager, Briceño, & Bracho, 2001).

Diversos estudios relacionados con los sistemas surfactante-agua-aceite usados en la recuperación mejorada de petróleo han permitido definir las siguientes variables de formulación, cada una de las cuales caracteriza un componente o un efecto, encontrándose: (1) la salinidad de la fase acuosa ( $S$ ), (2) el ACN del aceite (alkane carbon number), siendo el número de carbonos de la molécula de n-alcano, o el número de carbono de la molécula de n-alcano equivalente (EACN) si el aceite no es un alcano lineal, (3) un parámetro característico del surfactante que define su balance de afinidades para el agua y para el aceite, ( $\sigma$ ,  $\alpha$ , EON); (4) una función que da cuenta del efecto del alcohol y que depende a su vez del tipo y concentración del alcohol ( $f(A)$ ,  $\phi(A)$ ), y (5) la temperatura (Salager, Forgiarini, & Bullón, 2014).

Por lo tanto, el concepto del HLD corresponde a una variable de formulación generalizada cuya referencia se encuentra en la *formulación óptima* ( $\text{HLD} = 0$ ), y cuyo valor a su vez define la desviación de dicha condición. Cuando el HLD varía de negativo a positivo, condición que puede lograrse modificando alguna de las variables de formulación, se obtiene un *barrido de formulación*, lográndose que el sistema exhiba ciertas propiedades en lo que respecta a tensión interfacial y comportamiento de fases (Salager, Briceño, & Bracho, 2001).

Al acercarse a la *formulación óptima* la estabilidad de una emulsión se reduce considerablemente exhibiendo un mínimo para la condición de  $\text{HLD} = 0$ , situación que se muestra en forma esquemática en la Figura II.3-4. Dicha disminución en la estabilidad es mucho más representativa respecto a la obtenida por modificación de los parámetros físicos involucrados en la *Ley de Stokes* (viscosidad de la fase externa, tamaño de gota, diferencia de densidad) y que se asocian a la primera etapa de ruptura de la emulsión. De esta forma, es posible intuir que el alcance

de una formulación con  $HLD = 0$ , se encuentra relacionado con los mecanismos involucrados en la segunda etapa de la ruptura de la emulsión, al eliminar los efectos retardadores del drenaje de la película interfacial favoreciendo por tanto la desestabilización del sistema (Salager, 1987).

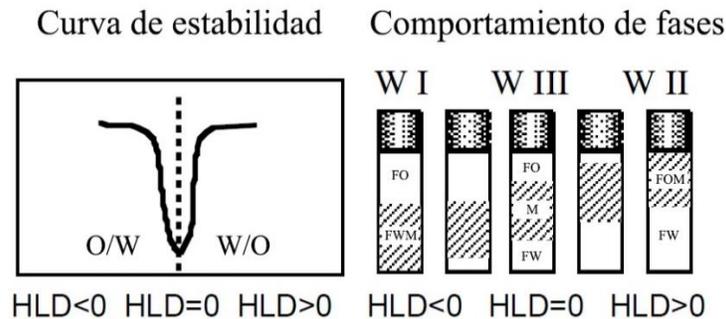


Figura II.3-4. Cambio en la estabilidad y el comportamiento de fases con un barrido de formulación (FO: fase oleosa; FW: fase acuosa; FWM: Fase acuosa micelar; FOM: Fase oleosa micelar; M: Microemulsión) (Salager et al., 2003)

Por lo tanto, en base a los fundamentos teóricos que sustentan el modelo del HLD, si se requiere la desestabilización de una emulsión de agua en crudo es necesario alcanzar la condición de *formulación óptima* en donde el sistema exhibe un mínimo de estabilidad. Bajo tal condición se promueve la coalescencia de la fase dispersa y su posterior separación del seno de la fase oleosa, permitiendo la obtención de un crudo deshidratado.

Esto implica en el caso recurrente de la deshidratación de petróleo, en donde el sistema se encuentra ya estabilizado por un agente emulsificante natural, la adición de un surfactante (química deshidratante) tal que el HLD de la mezcla resulte en cero. Con tal finalidad el surfactante añadido debe tratarse de una macromolécula con una estructura molecular similar a la de los estabilizantes naturales y además debe poseer una afinidad opuesta, es decir, su comportamiento debe ser hidrofílico; esto permite que el sistema alcance una afinidad balanceada por ambas fases y se produzca la desestabilización deseada. Lo anterior justifica el hecho de que los deshidratantes comerciales se traten usualmente de polímeros de alto peso molecular del tipo resina etoxilada o copolímeros bloques de óxido de etileno y óxido de propileno (Salager, 1987).

### II.3.3.2. Variables de composición - Efecto de la relación agua-aceite (WOR)

Las variables de composición definen las fracciones de cada uno de los componentes en el sistema, descritas mediante la relación agua-aceite (WOR) y la concentración de surfactante.

El efecto del WOR sobre las características del sistema presenta un comportamiento complejo ya que se combina con el efecto producto de la formulación haciendo que, por ejemplo, un aumento del contenido de agua en una emulsión W/O ( $HLD > 0$ ) produzca una inversión de la emulsión en O/W cuando el porcentaje de agua llega a 70-80%. En forma análoga, una emulsión O/W ( $HLD < 0$ ) se invierte cuando el contenido de aceite alcanza valores generales entre 40 y 80%, situación que depende de la viscosidad de la fase oleosa al igual que de las condiciones fluomecánicas a las cuales se somete el sistema (Salager, 1987).

Tal interacción entre el efecto conjunto producido por las variables de formulación y composición puede representarse mediante un *mapa bidimensional* HLD-WOR, sobre el cual se muestra el tipo de emulsión y su estabilidad y cuya representación esquemática se presenta en la Figura II.3-5.

Según se aprecia la línea de inversión se encuentra constituida por tres ramas. La línea  $HLD = 0$  (*inversión transicional*) y la línea de inversión del tipo de emulsión (*inversión catastrófica*) delimitan seis zonas en el mapa. En la región central (A), el WOR presenta un valor alrededor de la unidad. Para  $HLD < 0$  se aprecian emulsiones de tipo O/W estables y para  $HLD > 0$  emulsiones de tipo W/O estables. Al acercarse a  $HLD = 0$  la estabilidad de la emulsión disminuye tanto del lado  $A^+$  como del lado  $A^-$  (el exponente indica el signo del HLD).

Un cruce vertical corresponde a un *barrido de formulación*, con un mínimo de estabilidad cerca de  $HLD = 0$ , según lo descrito previamente. A su vez, las ramas verticales de la línea de inversión catastrófica delimitan dos valores de WOR que corresponden al máximo contenido de fase interna para ambos tipos de emulsión (Salager, Briceño, & Bracho, 2001).

Por su parte, en la región  $C^+$  con  $HLD > 0$ , el surfactante se reparte preferencialmente en el aceite, hecho que indica que puede estabilizar una emulsión W/O según la regla de Bancroft. Sin embargo, el volumen de aceite presente en el sistema no es suficiente para que se produzca dicha emulsión, siendo por lo tanto la fase externa aquella que presenta el mayor porcentaje volumétrico, es decir, el agua.

El fenómeno inverso se presenta en la región  $B^-$ , donde se aprecia una emulsión de tipo W/O a pesar de que  $HLD < 0$ . A su vez, las regiones  $C^+$  y  $B^-$  corresponden a emulsiones múltiples de tipo W/O/W en  $C^+$  y de tipo O/W/O en  $B^-$ , lo cual se traduce en gotas de fase interna que contienen a su vez, gotas más pequeñas de fase externa, las cuales poseen muy baja estabilidad. Finalmente, las zonas  $C^-$  y  $B^+$  corresponden a emulsiones del mismo tipo que las producidas en las zonas  $A^-$  y  $A^+$  respectivamente, pero que se diferencian por poseer un bajo contenido de fase interna (Salager, Briceño, & Bracho, 2001).

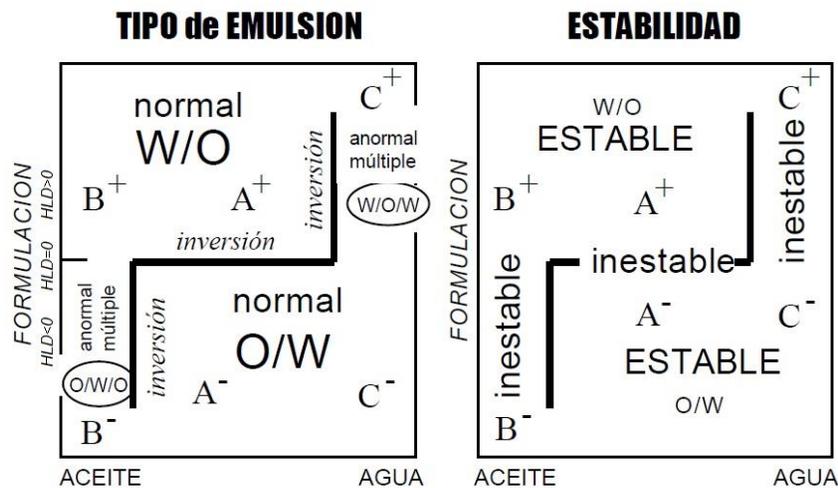


Figura II.3-5. Diagramas esquemáticos de mapa formulación – composición:  
 a) Morfología de la emulsión; b) Estabilidad de la emulsión (Salager, Briceño, & Bracho, 2001)

### II.3.3.3. Aplicación del mapa formulación – composición en la deshidratación de crudo

El concepto del mapa formulación-composición representa una herramienta extremadamente útil para explicar el papel de la química deshidratante cuando esta se añade directamente en el fondo de pozo, es decir, previo a que ocurra la emulsificación del sistema. Debido a que bajo las condiciones operacionales el crudo es propenso a estabilizar una emulsión W/O ubicada en  $B^+$  o  $A^+$  ( $HLD > 0$ ) debido a la presencia de surfactantes naturales, se requiere la adición de un surfactante de naturaleza hidrofílica disuelto en una fase aceite, de manera tal que al combinarse con los emulsificantes naturales produzca  $HLD = 0$  o un valor levemente negativo (ruta N° 1), condición bajo la cual se obtendrá una emulsión W/O inestable.

En forma análoga, si al sistema se le agrega un surfactante hidrofílico disuelto en una cantidad importante de agua, de forma tal que el cambio en el WOR y las variables de formulación permitan la obtención de un  $HLD$  cercano a cero en la frontera  $A^+/A^-$  o levemente negativo en  $A^-$  se obtendrá una emulsión O/W inestable (ruta 2). En cada caso, las rutas indicadas se referencian en la Figura II.3-6 (Salager, 1987).

Sin embargo, usualmente es problema es diferente, consistiendo en la adición de la química deshidratante a una emulsión que ya se encuentra estabilizada debido a la presencia de los surfactantes naturales existentes en el crudo. En dicho caso, existen variables adicionales que deben considerarse relacionadas con el espesor y rigidez mecánica de la película de emulsificante natural ya constituida, el grado viscoelástico de la interfase, el envejecimiento y el tamaño de partícula de la emulsión, cada una de las cuales dificultan en gran medida el desarrollo del proceso de deshidratación.

Por lo tanto, la adición del deshidratante debe producir un efecto de sinergia junto con el surfactante natural en la interfase que permita la desestabilización de la emulsión. Esto implica la consideración de las condiciones óptimas para que exista una rápida difusión del surfactante hidrofílico a la interfase y que se relacionan entre otros aspectos, con un peso molecular y estructura similar a la de los asfaltenos, con la incorporación de la química en un vehículo solvente miscible en la fase externa capaz de difundir en el medio emulsificado y con la calidad de la formulación empleada.

En general, para aplicaciones de deshidratación el cambio de  $B^+$  ( $HLD > 0$ ) al límite  $B^+/B^-$  ( $HLD = 0$ ) o a  $B^-$  ( $HLD < 0$  o cercano a cero), al igual que el cambio de  $B^+$  o  $A^+$  al límite  $A^+/A^-$  ( $HLD = 0$ ) o cercano a  $A^-$  ( $HLD < 0$ ), produce efectos similares a los producidos en un sistema pre-equilibrado. Adicionalmente, estudios desarrollados han demostrado que para un cruce del límite  $A^+/A^-$ , la línea de inversión transicional no se encuentra alterada, pero que para los cruces  $A^+/C^+$  y  $A^-/B^-$  entre regiones normales y anormales, la línea de inversión catastrófica presenta un fenómeno de histéresis (Silva, 1984; Ramirez, 1985).

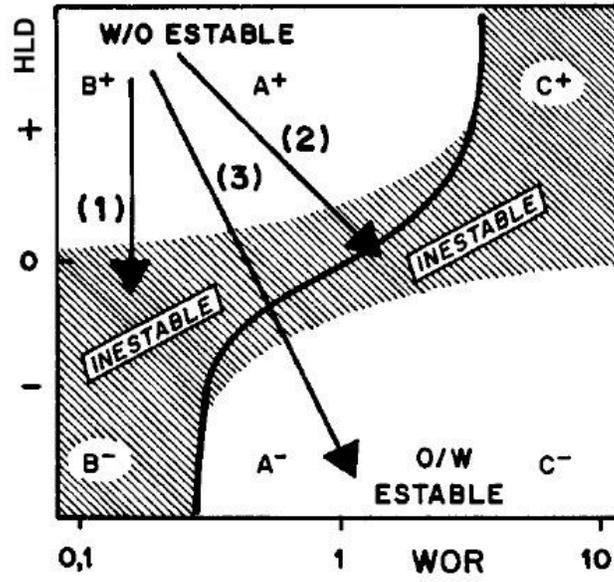


Figura II.3-6. Trazado de rutas hipotéticas para deshidratación de crudo en mapa formulación – composición (Salager, 1987)

www.bdigital.ula.ve

## II.4. ANTECEDENTES

La formación de emulsiones estables y persistentes durante el proceso de producción y refinación del petróleo representa un reto que ha desafiado a la industria en lo que respecta a la búsqueda de una solución genérica por varias décadas desde sus inicios. El desarrollo de un método de deshidratación racional y sistemático ha tenido un avance lento debido a la falta de información en el entendimiento de los fundamentos de origen molecular que promueven la estabilidad de la emulsión al igual que todo el amplio rango de factores que gobiernan dicha estabilidad.

A continuación, se presenta una recopilación de trabajos experimentales que, en su afán por lograr comprender la fenomenología asociada al proceso de estabilización-desestabilización de emulsiones de agua en crudo, han empleado modelos sistemáticos que permiten estudiar en forma aislada el efecto de las diversas variables que intervienen en el proceso de desestabilización de emulsiones petroleras.

Sztukowski y Yarranton (2005) investigaron el papel de sólidos nativos del yacimiento en la estabilidad de emulsiones petroleras mediante emulsiones modelo de agua en crudo consistentes en tolueno, heptano, agua, asfaltenos y sólidos. Los sólidos obtenidos de arenas bituminosas, emulsiones a boca de pozo y residuos de hidrocarburos consistieron en arcillas que, según su tamaño de partícula, se clasificaron como sólidos finos con tamaños entre 50 y 500 nm de diámetro y sólidos gruesos con tamaños entre 1 hasta 10  $\mu\text{m}$  de diámetro. Los resultados encontrados demostraron que para el caso de emulsiones estabilizadas por sólidos finos y asfaltenos los tratamientos que debilitan la interfase, como la dilución con tolueno, constituyen los métodos recomendados para la desestabilización de este tipo de emulsiones. Por su parte, los tratamientos que promueven la floculación de los sólidos, tal como la dilución con heptano, se recomiendan para la desestabilización de emulsiones que contienen alta concentración de sólidos gruesos. Finalmente, en el caso de emulsiones que contienen ambos tipos de sólidos se requiere más de un tratamiento, en incluso procesos escalonados para lograr una desestabilización eficiente del sistema. Dichos resultados experimentales se resumen en la Figura II.4-1.

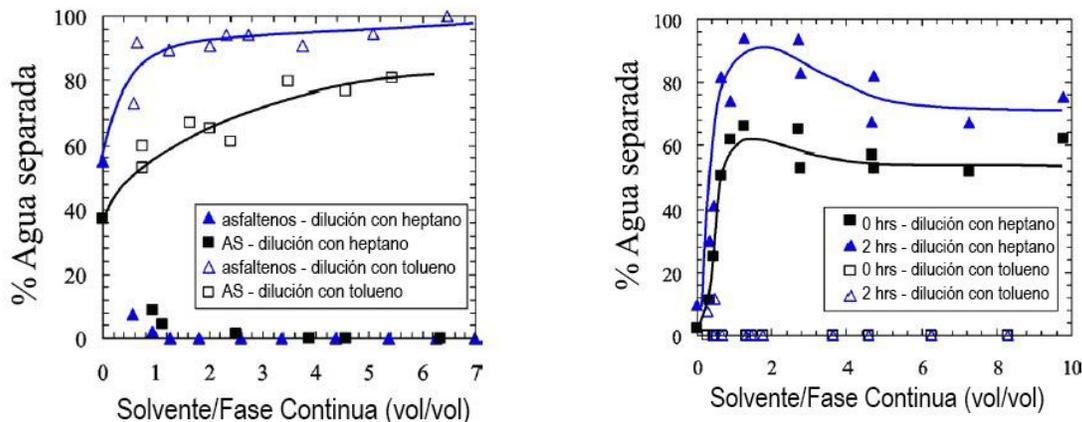


Figura II.4-1. Efecto del solvente y la concentración de solvente sobre la desestabilización de:  
a) Emulsión de bitumen de Athabasca estabilizada con asfaltenos y asfaltenos-sólidos (sólido fino  $\sim 50\text{nm}$ );  
b) Emulsión de boca de pozo de Alberta Energy Company (sólido grueso  $\sim 1\mu\text{m}$ )

A su vez, Djuve y col. (2001) desarrollaron un estudio consistente en la comparación de desemulsificantes de bajo y alto peso molecular respecto a su efecto en la deshidratación de emulsiones petroleras. Se demostró que la disminución de la tensión interfacial y la adsorción en la interfase agua-crudo no constituye una condición suficiente para que el desemulsificante actúe de manera eficiente, desempeñando por su parte la estructura molecular un papel importante en la desestabilización de la emulsión. De esta manera se encontró que la acción del desemulsificante se potencia a medida que se incrementa su peso molecular debido a un aumento en las interacciones respecto a la fracción de asfaltenos contenidas en el crudo, lo cual induce un mayor efecto desestabilizante. De igual forma, se demostró que el empleo de la química deshidratante como inhibidor al añadirse directamente al crudo previo al proceso de emulsificación, incrementa el desempeño de los agentes desemulsificantes significativamente.

Por su parte, Yan, Elliot y Masliyah (1999) desarrollaron un estudio experimental con la finalidad de evaluar el efecto que presentan diversos componentes existentes en un bitumen de Athabasca sobre la estabilidad de emulsiones de agua en bitumen diluido. El solvente usado para la dilución del bitumen altamente viscoso consistió en una mezcla 50-50 %v/v de hexano y tolueno. Los componentes del bitumen estudiados fueron los asfaltenos, el bitumen desasfaltado y los sólidos finos. Se encontró que los asfaltenos y los sólidos finos fueron las principales sustancias estabilizadoras de las emulsiones de agua en bitumen diluido. Individualmente, los dos componentes son capaces de estabilizar la emulsión, sin embargo, cuando ambos se encuentran presentes, la capacidad del bitumen diluido para estabilizar emulsiones con agua se incrementa. A su vez, estudios de estabilidad indicaron que el bitumen en su totalidad presenta menor capacidad para estabilizar emulsiones respecto a los asfaltenos y los sólidos, lo cual podría indicar que existen pequeñas moléculas dentro del bitumen que tienden a disminuir la estabilidad de la emulsión. Finalmente, se encontró que el bitumen desasfaltado a pesar de actuar como un pobre agente emulsificante mostrando la capacidad de estabilización menor, proporciona la mínima tensión interfacial entre el agua y el diluyente, constituyendo este fenómeno una de las conclusiones más importantes del estudio al demostrar que la tensión interfacial no está necesariamente relacionada con la estabilidad de la emulsión.

McLean y Kilpatrick (1997a) evaluaron el efecto de la aromaticidad y estructura molecular de distintos solventes utilizados para la dilución del crudo previo a su emulsificación con agua de pH controlado, desarrollando un protocolo de emulsificación estandar. De esta forma, emplearon diferentes solventes de estructura molecular y grado de aromaticidad variable para evaluar la influencia del “poder” del solvente sobre la estabilidad de la emulsión según el grado de dispersión de los asfaltenos en el crudo, obteniendo que los diluyentes cuyo contenido de carbonos aromáticos es mayor son más efectivos en la desestabilización de la emulsión según se muestra en la Figura II.4-2a. Adicionalmente, en el estudio desarrollado evaluaron el efecto del pH de la fase acuosa sobre la estabilidad de la emulsión, obteniendo que tal variable presenta un efecto significativo sobre las propiedades físicas de la película adsorbida, en cuanto a rigidez y movilidad debido al balance de grupos funcionales ácidos y básicos, lo cual de igual forma potencia la asociación de los asfaltenos y de las resinas en la interfase. De esta manera, obtuvieron en general que para valores de pH ácidos y neutros (pH 2-8) emulsiones producidas con mezclas de crudo/tolueno son estables bajo la acción de la gravedad, pero existe una separación importante de agua (~70%) para valores de pH básicos (pH 10-12), tal como se muestra en la Figura II.4-2b.

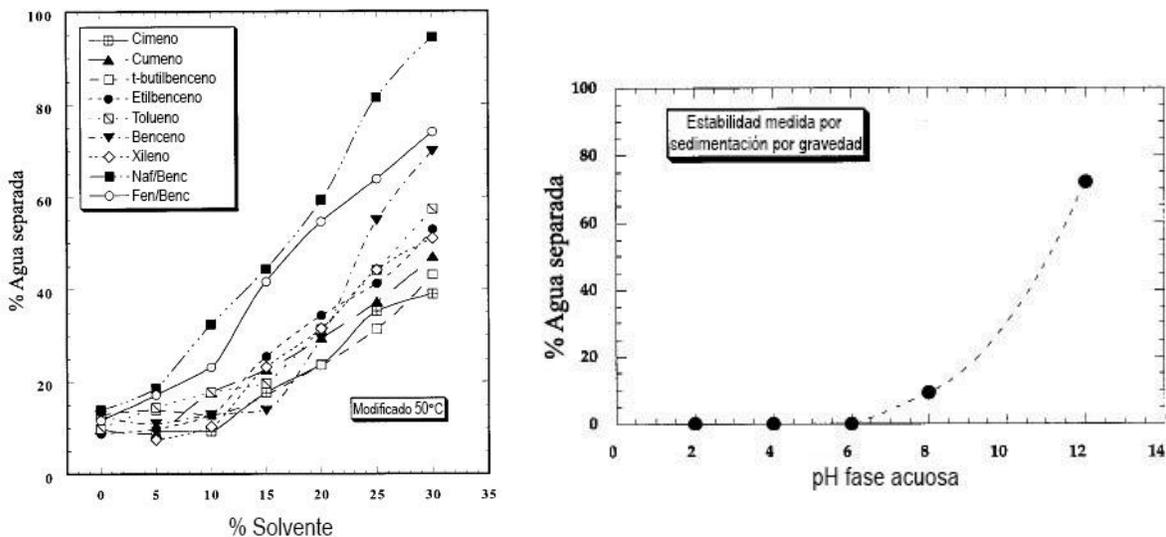


Figura II.4-2. a) Efecto de la dilución con solventes de distinta estructura molecular y aromaticidad sobre la estabilidad de emulsiones producidas con crudo árabe pesado; b) Efecto del pH de la fase acuosa sobre la estabilidad de un crudo diluido con solvente determinada mediante separación gravitatoria (McLean & Kilpatrick, 1997a)

Popp y Dinulescu (1997) presentaron una investigación que describe el proceso de deshidratación y desalado de crudos pesados producidos por combustión *in situ* como método de recuperación mejorada en los campos de Suplacu de Barcau y Anghelsti ubicados en la región de Balaría, Rumania. En el caso de aplicaciones de combustión *in situ* los productos susceptibles al craqueo térmico (hidrocarburos policondensados, resinas, asfaltenos, carbenos y coque) junto al grado de dispersión del agua incrementan altamente la estabilidad de la emulsión, constituyendo sistemas con alto contenido de fase interna (65 – 95% v/v). El método convencional de deshidratación y desalado resulta ineficiente sobre tales emulsiones, obteniéndose crudos tratados con un contenido de agua e impurezas superior al 4% v/v. De esta forma se implementó un proceso consistente en un mejoramiento del tratamiento termoquímico a través de la separación del agua libre en dos etapas, el calentamiento indirecto con calentadores verticales y la adición de un agente desemulsificante lo cual permite obtener un crudo parcialmente deshidratado, cuya fase interna constituye entre 3 y 8% v/v. Seguidamente el sistema se somete a un stripping con gas natural para remover todas las partículas coloidales de agua remanentes en el crudo termoquímicamente tratado, permitiendo de esta forma la obtención de un producto deshidratado según las especificaciones deseadas. Una representación esquemática del proceso de tratamiento del crudo se muestra en la Figura II.4-3.

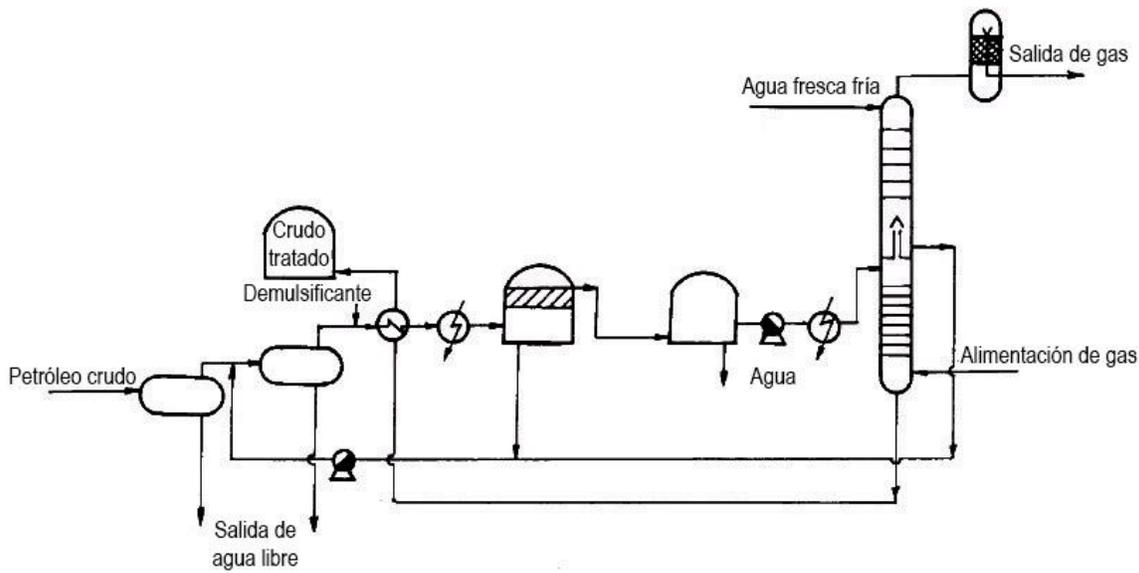


Figura II.4-3. Diagrama de bloque planta de tratamiento de Suplacu de Barcau (Popp & Dinulescu, 1997)

Nuevamente McLean y Kilpatrick (1997b) como parte de su investigación en la estabilidad de emulsiones de agua en crudo, desarrollaron crudos modelo para probar los efectos de la solubilidad del crudo, al igual que las interacciones resina-asfalteno sobre la estabilidad de la emulsión. Los modelos mencionados se construyeron disolviendo distintas proporciones de resinas y/o asfaltenos en una mezcla de heptano y tolueno. Por tanto, como parte del estudio de un sistema controlado demostraron que los factores primarios que gobiernan la estabilidad de tales emulsiones fueron la aromaticidad del medio (controlada por la relación heptano-tolueno), la concentración de asfaltenos y la capacidad de solvatación de las resinas en el crudo (controlada por la relación resina-asfalteno). Las emulsiones modelos presentaron su mayor estabilidad cuando el crudo estuvo constituido por una proporción de 30-40% tolueno y en varios casos para relaciones pequeñas de resina-asfaltenos ( $R/A \leq 1$ ). Este hecho sustenta fuertemente la teoría de que el efecto estabilizador de emulsiones por parte de los asfaltenos es más efectivo cuando se encuentran cerca de su punto de precipitación. Por su parte, tanto el tipo de resinas como los asfaltenos usados para construir los crudos jugó un papel importante en la determinación de la estabilidad, lo cual indica la importancia de las interacciones resina-asfalteno, siendo los componentes interfacialmente activos más polares y/o con mayor proporción condensada de dichas fracciones los que presentaron la mayor capacidad de estabilización. De esta forma, todos los resultados encontrados indican que el estado de dispersión de los asfaltenos (molecular versus coloidal) constituye un aspecto crítico en la fuerza o rigidez de la película interfacial y por lo tanto en la estabilidad de una emulsión petrolera, aspecto que se muestra en la Figura II.4-4.

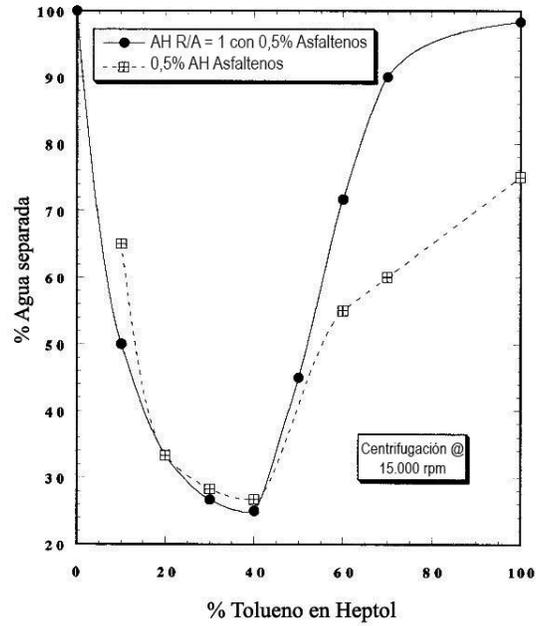


Figura II.4-4. Efecto de la aromaticidad en la estabilidad de emulsiones con 0,5%p/p de asfaltenos en heptol mezclado con agua: comparación de asfaltenos puros con resinas + asfaltenos ( $R/A = 1$ ) (McLean & Kilpatrick, 1997b)

www.bdigital.ula.ve

### **III. OBJETIVOS**

#### **III.1. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar algunos protocolos de ruptura que permitan la desestabilización de emulsiones de agua en crudo con alto contenido de fase interna, obtenidas como consecuencia de la aplicación del proceso de combustión *in situ* como método de recuperación mejorada.

#### **III.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Caracterizar las emulsiones problema: estudio morfológico, determinación del contenido de fase interna, medición de la distribución de tamaño de gota y estudio del comportamiento reológico.
2. Correlacionar de manera cualitativa la influencia de la combustión *in situ* sobre el contenido de fase interna de las emulsiones problema.
3. Estudiar el efecto de la naturaleza y la concentración de distintos agentes demulsificantes sobre la estabilidad de las emulsiones problema.
4. Estudiar el efecto de la adición de agentes diluyentes y la relación de dilución sobre la estabilidad de las emulsiones problema.
5. Determinar la combinación de variables que permiten optimizar el rendimiento del proceso de ruptura de las emulsiones problema.

## IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### IV.1. PRESENTACIÓN DE MUESTRAS PROBLEMA

Las muestras problema empleadas para el desarrollo de la presente investigación provienen de un campo petrolero ubicado en el departamento del Meta, en la cuenca de los llanos colombianos. Se tratan de emulsiones obtenidas como consecuencia del empleo de la combustión *in situ* como método de recuperación mejorada. En la Tabla IV-1 se presentan características correspondientes a los sistemas problema, que constituyen resultados de estudios previos realizados. La etiqueta asociada a cada muestra hace referencia al pozo específico del cual se extrajo la emulsión dentro del mismo campo de producción colombiano; por esta razón, se referencian distintas zonas de energía asociadas con la ubicación relativa de los pozos productores respecto al frente de llama generado por la combustión.

Tabla IV-1. Descripción de muestras problema

Característica	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Descripción	Emulsión W/O	Emulsión W/O	Emulsión W/O
Zona de obtención	Energía baja	Energía baja	Energía media
°API	13,5	13,3	14,5
% Sólidos	0,2	0,2	0,7
pH agua	8,2	7,4	3,3
Conc. SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	4,9	0,5	695,8
Envejecimiento	Aprox. 2 años	Aprox. 2 años	Aprox. 2 años

Muestras estables a la coalescencia durante tiempo de almacenamiento

## IV.2. ESQUEMA DE CARACTERIZACIÓN

El desarrollo del proceso de caracterización de las emulsiones de agua en crudo problema se llevó a cabo siguiendo el esquema experimental detallado a continuación:

### *IV.2.1. Estudio morfológico*

El estudio de la morfología de las muestras se realizó mediante microscopía óptica empleando un microscopio modelo **Eclipse E600 POL** con cámara modelo **DXM 1200** de *Nikon*<sup>®</sup>, equipo que permitió obtener una vista ampliada de los sistemas.

Para la preparación de la muestra, en primer lugar, se limpia el portaobjetos con alcohol etílico, a continuación, se añade una pequeña cantidad de la emulsión sobre el portaobjetos y finalmente se dispone el cubreobjetos sobre la muestra, cuidando que no se esparza fuera de dicha lámina.

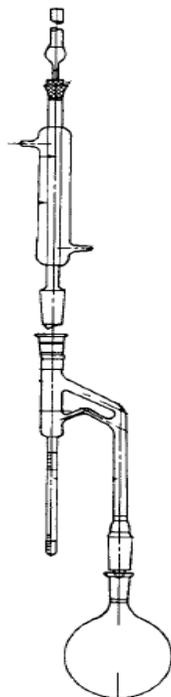
Posteriormente, se sitúa la muestra en la platina, y a continuación se ajusta tanto la iluminación episcópica al nivel deseado, como la entrada de luz sobre la muestra con el ajustador de luminosidad. Seguidamente, se selecciona el objetivo de menor aumento (10x) y se centra la muestra moviendo tanto la platina como el enfoque hasta encontrar la zona deseada, la cual se muestra digitalmente en el computador; se varían los objetivos por los de mayor aumento hasta obtener el nivel de ampliación deseado. Finalmente, debe seleccionarse vía software una escala acorde con el objetivo y realizarse la captura de la imagen correspondiente a la muestra problema.

Particularmente, para el uso del objetivo de mayor aumento (100x) debe usarse un aceite sobre el cubreobjetos que permite obtener una vista más clara de la muestra magnificada.

### *IV.2.2. Determinación del contenido de fase interna*

El contenido de agua presente en las muestras problema se determinó tomando como base la **norma ASTM D 4006**, la cual describe el método de prueba estándar empleado para la determinación del contenido de agua de crudos por destilación.

El equipo requerido consta de un balón de destilación de vidrio con fondo redondo con capacidad de 500 ml, un condensador tipo Liebig, una trampa de vidrio de 10 ml con graduaciones de 0,2 ml y una manta de calentamiento. El montaje experimental respectivo se muestra en la Figura IV.2-1.



*Figura IV.2-1. Representación esquemática del montaje experimental usado para la determinación del contenido de agua de crudos por destilación según norma ASTM D 4006*

Para determinar el contenido de agua en base a peso, se pesan 10,0 g de la muestra directamente en el balón de destilación, el cual contiene previamente perlas de ebullición. La balanza digital empleada para el pesaje consistió en el modelo **Adventurer Pro AV0101C** de *Ohaus*<sup>®</sup>. Seguidamente, se preparan 40 ml de una mezcla xileno-tolueno, en una relación 80-20% v/v respectivamente, haciendo uso de un cilindro graduado de 100 ml, y se trasvasa al balón de destilación conteniendo la muestra problema, el cual se agita vigorosamente a fin de promover la dilución completa de la muestra en la mezcla de solventes. Los fabricantes del tolueno y el xileno empleado son *IQE* y *Baker Analyzed* respectivamente; el xileno es de grado ACS.

A continuación, se inicia el calentamiento del balón en forma gradual a fin de evitar la ebullición violenta y la posible pérdida de agua del sistema; debe suministrarse agua refrigerante entre 20 y 25°C en el condensador. De esta forma, alcanzado el punto de ebullición de la solución el agua y la mezcla de solventes inmiscibles co-destilan, condensándose continuamente y siendo separados en la trampa de vidrio; el agua se deposita en la sección graduada de la misma y el solvente se recircula al balón de destilación. Se continúa la destilación hasta que no quede agua visible en ninguna parte del aparato, excepto en la trampa, y el volumen de agua en ésta permanezca constante durante por lo menos cinco minutos. Finalmente, se suministra el tiempo de residencia necesario para que el agua contenida en la trampa alcance temperatura ambiente y se registra el volumen respectivo.

El contenido de agua presente en la muestra problema se determina según se muestra en la Ecuación IV-1:

$$\% \text{ agua} = \frac{V_{\text{agua}} \rho_{\text{agua}}}{m_{\text{muestra}}} 100 \quad \text{IV-1}$$

siendo % agua el contenido de agua presente en la muestra problema en porcentaje en peso;  $V_{\text{agua}}$  el volumen de agua separado en la trampa;  $\rho_{\text{agua}}$  la densidad del agua reportada a temperatura ambiente; y  $m_{\text{muestra}}$  la masa de muestra problema sometida a la prueba de destilación.

#### ***IV.2.3. Determinación del tamaño de gota***

La medición del tamaño de gota se realizó mediante el uso del analizador de partículas por difracción de luz láser **LS 13 320 Micro Liquid Module** (MLM) de *Beckman Coulter Inc.*<sup>®</sup>, equipo que se basa en la teoría de Fraunhofer sobre la dispersión de luz para llevar a cabo la medida del respectivo parámetro. De esta forma, el tamaño de gota se determina por medición de la intensidad de luz difractada, a medida que un láser atraviesa la muestra de partículas dispersas. A continuación, la data obtenida es analizada para calcular el tamaño de las partículas que formaron el patrón de dispersión. El analizador **LS 13 320 MLM** mide distribuciones de tamaño de partícula suspendidas en líquido desde 0,375 hasta 2.000  $\mu\text{m}$ , encontrándose controlado vía software computacional.

Para llevar a cabo la medición se carga la celda de microlíquido con 12 ml de tolueno, sustancia de naturaleza oleosa que constituye la fase externa de la suspensión y que sirve al mismo tiempo para establecer un blanco de calibración. Deben removerse posibles burbujas de aire contenidas en el diluyente inclinando la celda repetidas veces. Posteriormente, se ajusta el motor de agitación en una velocidad tal que asegure una dispersión apropiada de la muestra. A continuación, se introduce la celda en el soporte del módulo y se añade progresivamente pequeñas cantidades de muestra hasta que se detecte presencia de partículas en el panel de control. Finalmente, se activa el láser vía software para iniciar la medición.

Entre mediciones de las distintas muestras debe realizarse un lavado de la celda de microlíquido con tolueno y repetirse el procedimiento previamente descrito.

#### ***IV.2.4. Estudio reológico***

El estudio reológico de las muestras problema se realizó haciendo uso del equipo **AR-G2** de *TA Instruments*<sup>®</sup>, reómetro de tipo rotacional con una geometría de cono-plato, el cual se basa en la medición del esfuerzo presente en un líquido cuando se somete una determinada velocidad angular.

Para llevar a cabo la medición se sitúa una pequeña cantidad de la muestra problema en el espacio comprendido entre el cono y el plato, cuidando que no se esparza fuera de dicha región una vez que se inicie la rotación del cono. A continuación, se establece vía software el tipo de estudio reológico a realizar, esto comprende la construcción de un reograma, caso para el cual debe fijarse el rango para la velocidad de cizalla en el cual se desea realizar la medición considerando un valor de temperatura constante; o bien, la construcción de una rampa de temperatura, requiriéndose

establecer el rango de estudio de temperatura y un valor constante para la velocidad de cizalla. Finalmente, mediante el panel de control se da inicio al tipo de estudio previamente seleccionado.

Entre mediciones de las distintas muestras debe limpiarse el equipo y a continuación repetirse el procedimiento previamente descrito.

### IV.3. PROTOCOLO DE RUPTURA

#### IV.3.1. Agentes demulsificantes

Los agentes demulsificantes considerados para el estudio son en su totalidad de fabricación de Clariant Venezuela, S.A. Para fácil identificación se les asignó la etiqueta 2650, HR, 26147 y 6580, que corresponde con un resumen de su nombre comercial. En la Tabla IV-2 se muestra la descripción relacionada con su naturaleza química, así como algunas de sus propiedades físicas; dichas características se tomaron directamente de las hojas técnicas proporcionadas por la empresa, que se encuentran recopiladas en la Sección B de los anexos.

Tabla IV-2. Descripción de los agentes demulsificantes empleados

Nombre comercial	Composición química	Solvente	Apariencia @ 25°C	Densidad (g/ml) @ 25°C
TROST PT 2650®	Polímero de bloque reticulado PO-EO y resina oxialquilatada	Mezcla aromática	Líquido de color amarillo a ámbar oscuro	0,89 - 0,95
HR (hidrocarburo rompedor)	Polímero de bloque reticulado PO-EO y resina oxialquilatada*	-	Líquido de color amarillo a ámbar oscuro	0,96**
PT 26147®	Resina oxialquilatada y oleil amina etoxilada	Mezcla aromática de alto punto de ebullición	Líquido de color amarillo a ámbar oscuro	0,85 - 0,98
PHASETREAT 6580®	Polímero de bloque reticulado PO-EO y resina oxialquilatada	Mezcla aromática	Líquido de color amarillo a ámbar oscuro	0,90 - 0,98

\*: determinado por análisis infrarrojo; \*\*: determinado con picnómetro Tesovi® de capacidad 10 ml

Fabricante: Clariant Venezuela, S.A.

Particularmente, el producto HR se trata de la formulación comercial usada en el campo petrolero colombiano para el tratamiento de las emulsiones frescas, razón por la cual inicialmente no se contaba con información referente a su composición química. A partir de estudios de análisis infrarrojo (véase Sección C de los anexos) se demostró que este presenta el mismo principio activo que el producto 2650, sin embargo, se encuentra solubilizado en un vehículo de naturaleza desconocida.

### IV.3.2. Agentes diluyentes

#### IV.3.2.1. Crudo Q

El *crudo Q* (13,9 °API) constituye el crudo base extraído por método de recuperación primaria; por lo tanto, no se encontró sometido a tratamiento térmico durante su proceso de extracción. Se dispone de dos ejemplares del mismo, el primero bajo la forma de una emulsión petrolera tipo W/O, y el segundo completamente deshidratado en campo. En la Tabla IV-3 se resume el análisis SARA correspondiente al presente crudo.

Tabla IV-3. Análisis SARA correspondiente al crudo Q usado como agente diluyente

<b>Fracción</b>	<b>Composición (%)</b>
Saturados	47,75
Aromáticos	26,57
Resinas	8,84
Asfaltenos	17,69

Fuente: Análisis desarrollado por Prof. José Gregorio Alvarado (Lab. FIRP)

#### IV.3.2.2. Solvente nafténico

El solvente nafténico empleado en el estudio es producido por la petrolera rusa Rosneft a partir de crudo extraído de la Faja Petrolífera del Orinoco. Su caracterización se realizó con ayuda del software comercial PRO/II (versión 9.0) a partir de datos experimentales obtenidos de la aplicación de la **norma ASTM D 86**, que describe el método de prueba estándar para la destilación de productos del petróleo a presión atmosférica; como método termodinámico de modelado se utilizó la ecuación de Peng-Robinson. Las características más relevantes del solvente se resumen en la Tabla IV-4, entre ellas, particularmente, el factor de caracterización  $K_{UOP}$  permitió conocer la naturaleza nafténica del solvente en cuestión.

Tabla IV-4. Propiedades correspondientes al solvente nafténico usado como agente diluyente

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso molecular	130,254
Temperatura reducida	0,5203
Presión reducida	0,0361
Factor acéntrico	0,3553
Factor $K_{UOP}$	11,480
Gravedad API	44,364

Fuente: Caracterización realizada con software comercial PRO/II

### IV.3.3. Diseño de experimentos

La presente investigación se fundamenta en el uso métodos químicos como herramienta principal para lograr la ruptura de las emulsiones de agua en crudo problema. Con tal propósito se consideró la manipulación de variables tanto de formulación como de composición a distintos niveles, condiciones que se resumen en la Tabla IV-5.

Tabla IV-5. Descripción de variables de formulación-composición manipuladas y niveles

Variable	Niveles			
Demulsificante	2650	HR	26147	6580
Concentración del agente demulsificante	Necesaria para lograr mínimo de estabilidad			
Agente diluyente	Tratamiento sin dilución	Crudo Q emulsionado	Crudo Q deshidratado	Solvente nafténico
Relación de dilución	Función de la muestra problema			

Con el objeto de mejorar la eficiencia del método químico implementado, se plantea su combinación con un método térmico y un método mecánico. De esta forma, se propuso el calentamiento isotérmico de las muestras a 70°C durante un periodo de 24 horas y su centrifugación a una velocidad de 5500 rpm en intervalos que se describen en detalle en la Sección IV.3.4 de la metodología experimental. Por último, la *formulación óptima* se relacionó con el máximo rendimiento en la ruptura de la emulsión dentro de un período de 24 horas, según la combinación de variables y niveles establecida para el barrido construido.

Debido a la amplia cantidad de variables y niveles tomados en cuenta para el estudio, resultó necesaria la construcción de la matriz exploratoria mostrada en la Figura IV.3-1 para cada muestra problema, la cual permitió reducir el número de niveles manejados. Dicha matriz de barridos construida consideró constante tanto la relación de dilución, que se fijó a un nivel de 50/50 (muestra problema a agente diluyente), como la concentración de demulsificante, que se estableció en 5000 ppm (valor de referencia tomado como parte de una investigación previa); esto permitió seleccionar el demulsificante que brinda el mejor desempeño en la ruptura de cada una de las muestras tanto para un agente diluyente dado como para la emulsión sin diluir. Cabe destacar que, en vista de la conocida relación no lineal existente entre la concentración de demulsificante y la estabilidad de una emulsión, a partir de la matriz exploratoria se tomaron los dos agentes demulsificantes que arrojaron los rendimientos más altos.

		Naturaleza del agente demulsificante			
		2650	HR	26147	6580
Agente diluyente	Tratamiento sin dilución				
	Crudo Q emulsionado				
	Crudo Q deshidratado				
	Solvente nafténico				

Figura IV.3-1. Matriz exploratoria construida @ relación de dilución 50/50 y 5000 ppm de demulsificante

A continuación, se construyó la matriz mostrada en la Figura IV.3-2 que consideró constante el par *demulsificante-agente diluyente* obtenido a partir de la matriz exploratoria para cada muestra problema. De esta forma, tomando una relación de dilución fija en 50/50 (muestra problema a agente diluyente), se realizaron barridos en concentración de demulsificante a intervalos de 1000 ppm, que permitieron detectar la combinación *demulsificante, concentración de demulsificante, agente diluyente y relación de dilución* con la que se obtiene el mayor rendimiento en la ruptura de la emulsión. Finalmente, con el objeto de incrementar la separación de fase acuosa, para la combinación óptima previamente obtenida se buscó la *formulación óptima*, afinando el barrido en concentración de demulsificante alrededor del punto donde se detectó el máximo de separación. Cabe destacar que para el caso particular de la muestra C, previo a la búsqueda de la *formulación óptima*, se realizó un barrido en relación de dilución que permitió determinar el par preliminar *concentración de demulsificante-relación de dilución* que arrojaba la máxima separación de fase acuosa.

		Concentración de agente demulsificante (ppm)						
		Blanco	500	1000	2000	3000	4000	5000
Agente diluyente	Tratamiento sin dilución							
	Crudo Q emulsionado							
	Crudo Q deshidratado							
	Solvente nafténico							

Figura IV.3-2. Matriz construida @ relación de dilución 50/50 y agente demulsificante seleccionado

#### ***IV.3.4. Aplicación del protocolo de ruptura***

Inicialmente, usando una balanza digital modelo **Adventurer Pro AV8101C** de *Ohaus*<sup>®</sup> con apreciación  $\pm 0,1$  g, se prepara una mezcla madre considerando la relación de muestra problema a agente diluyente a estudiar. Con el propósito de asegurar una homogeneización completa, se realiza una agitación mecánica suave de la mezcla sobre una manta de calentamiento modelo **PC-420** de *Corning*<sup>®</sup> en nivel 2, usando una varilla de vidrio; el sistema correctamente homogeneizado se deja en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente. En caso de que se realice el tratamiento sobre la muestra problema sin la adición de un agente diluyente, es posible obviar lo anterior.

Seguidamente, se pesan aproximadamente 12,0 g de la mezcla madre en un vaso precipitado; tal operación se repite tantas veces como número de tubos deseen prepararse en el barrido de formulación a construir. El volumen de demulsificante a añadir se calcula en función de la cantidad bruta del sistema a tratar, tomando como base una concentración de volumen a peso (1 ppm equivale a 1 ml de demulsificante por cada  $1.10^6$  g de mezcla a tratar); la química deshidratante es dosificada directamente en cada vaso de precipitado mediante el uso de una micropipeta modelo **Pipetman P200** de *Gilson, Inc.*<sup>®</sup> con capacidad de entre 20 y 200  $\mu$ l y apreciación de 0,2  $\mu$ l. Nuevamente, para asegurar una homogeneización completa, se agita levemente la mezcla madre conteniendo el producto sobre una manta de calentamiento en nivel 2 durante 30 segundos. Debe considerarse siempre la preparación de un blanco que no contenga agente demulsificante. Para el caso particular cuando se emplea como agente diluyente el solvente nafténico, la dosificación del demulsificante se realiza directamente en los tubos para centrifuga descritos a continuación; en dicho caso, cada tubo conteniendo la mezcla madre junto a la química deshidratante se agita suavemente durante 30 segundos.

Posteriormente, se trasvasan 10 ml de la mezcla madre preparada a tubos de polipropileno con tapa para centrifuga con capacidad de 15,0 ml, debidamente etiquetados; los tubos deben ser pesados tanto antes como después de añadir la mezcla madre. El barrido de formulación construido se somete a un proceso de calentamiento y centrifugación, alternado 3 veces con una duración de 10 minutos por etapa. El calentamiento se realiza a 70°C en una estufa modelo **SCFR90-30** de *Memmert*<sup>®</sup>; por su parte, el centrifugado se desarrolla en un cabezal fijo a una velocidad de 5500 rpm, usando una centrifuga modelo **HN-SII** de *IEC BenchTop*<sup>®</sup>. Finalmente, el barrido se somete a calentamiento a 70°C durante 24 horas, variables que constituyen tanto la temperatura de experimentación como el tiempo de medición de estabilidad establecido para el estudio las emulsiones problema.

Transcurridas 24 horas, el barrido se somete una vez a centrifugación considerando las condiciones previamente descritas. Por último, se extrae el volumen de fase acuosa separado usando una jeringa y se trasvasa a un cilindro graduado con capacidad y apreciación de 10,0 y 0,1 ml respectivamente, en donde se realiza la respectiva medición del volumen para la posterior cuantificación del rendimiento del proceso de ruptura de la emulsión problema.

## V. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados se presentan y discuten siguiendo una secuencia acorde con los objetivos planteados para el estudio. En líneas generales, la investigación sistemática se enfocó en relacionar tanto el efecto individual como la interacción que presentan las distintas variables consideradas sobre la estabilidad de las emulsiones problema. En cada caso, dicha propiedad se relacionó con el volumen de fase acuosa separado en un periodo de 24 horas, tiempo fijado para el monitoreo de la estabilidad de los barridos de formulación realizados.

### V.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMULSIONES PROBLEMA

#### V.1.1. Estudio morfológico

El estudio morfológico de las distintas muestras problema mediante microscopía óptica permitió obtener una visión ampliada de la estructura asociada a las emulsiones de agua en crudo. La Figura V.1-1 muestra una vista general característica del tipo “normal” de emulsión petrolera (W/O), en la cual se distingue tanto la matriz del sistema constituida por el crudo, así como la porción de la fase acuosa que se encuentra dispersa en forma de pequeñas gotas conformando la fase interna de la emulsión. Asimismo, se aprecia la forma esférica que adoptan las gotas de agua, resultado de la tensión interfacial que las obliga a exhibir la menor área interfacial respecto al aceite y que permite al sistema alcanzar un mínimo de energía libre.

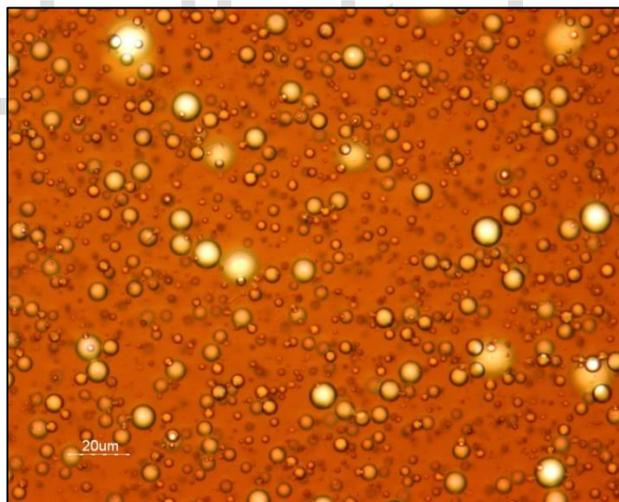
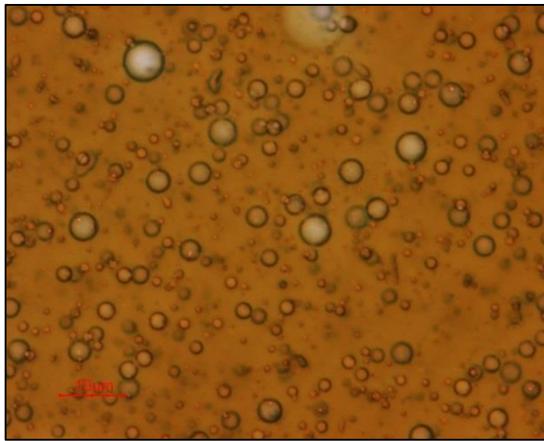
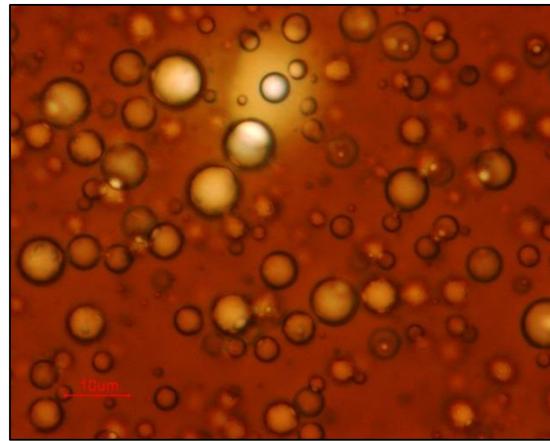


Figura V.1-1. Microfotografía de emulsión A capturada empleando objetivo de 40x

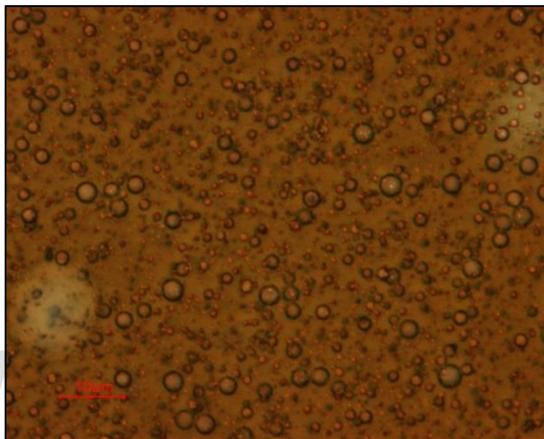
En la Figura V.1-2 se muestran microfotografías correspondientes a las distintas emulsiones problema, así como al crudo Q emulsionado. Estas fueron capturadas empleando un objetivo de 100x que proporciona un aumento superior, permitiendo obtener una imagen que ofrece mayor detalle.



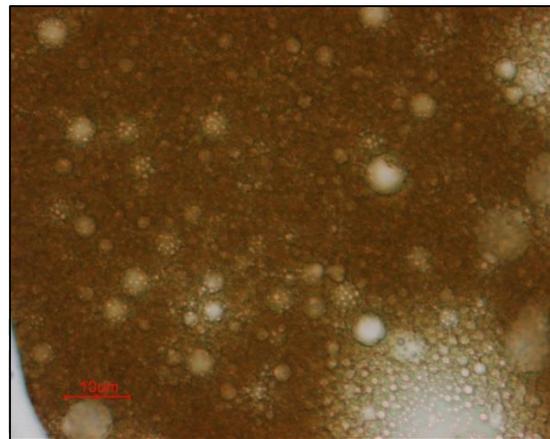
a) Crudo *Q* emulsionado



b) Muestra A



c) Muestra B

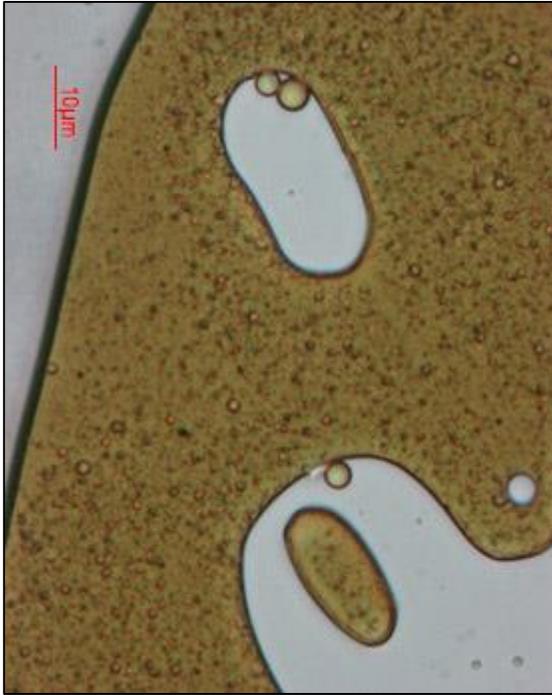


d) Muestra C

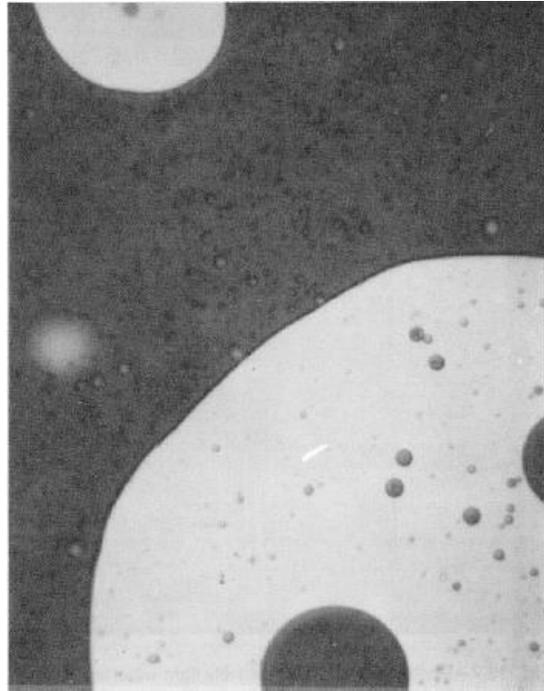
Figura V.1-2. Microfotografía correspondiente a muestras problemas capturada empleando objetivo de 100x

Como tendencia general, a partir una evaluación realizada sobre la Figura V.1-2, se aprecia que las muestras presentan un grado de emulsificación elevado, con una clara distribución de tamaño de partícula que comprende diámetros de gota muy por debajo de  $10 \mu\text{m}$ . Esto permite afirmar, a grosso modo, que las muestras problema presentan un alto contenido de fase interna junto a una distribución de tamaño de partícula que se encuentra dentro del rango característico reportado por Kokal (2005) para emulsiones de agua en crudo (que excede  $0,1 \mu\text{m}$  pudiendo ser mayor a  $50 \mu\text{m}$ ), con una moda que se aproxima incluso al límite inferior de dicho rango.

Finalmente, una inspección detallada sobre la muestra C permitió encontrar zonas que exhiben la presencia de gotas de aceite dispersas en gotas de agua, que a su vez se encuentran dispersas en el crudo, el cual constituye la fase externa de la emulsión (Figura V.1-3a). Por lo tanto, se está en presencia de una emulsión de crudo en agua constituyendo la fase interna de la emulsión global, cuya fase continua se encuentra conformada por el crudo (emulsión de tipo O/W/O).



a) Microfotografía de muestra C



b) Microfotografía de emulsión petrolera O/W/O

Figura V.1-3. Contraste entre microfotografía obtenida para la muestra C respecto a emulsión petrolera múltiple reportada por Smith y Arnold (1987)

En la Figura V.1-3 se contrasta la microfotografía obtenida para la muestra C respecto a una microfotografía reportada por Smith y Arnold (1987) para una emulsión petrolera O/W/O, lográndose evidenciar una morfología que en ambos casos presenta una naturaleza equivalente. Además, es posible apreciar que la emulsión de crudo en agua (O/W) que constituye la fase interna de la muestra C presenta un grado de emulsificación muy bajo, a diferencia del elevado contenido de fase interna que presenta la emulsión global (W/O), que puede notarse al realizar una evaluación sobre la Figura V.1-2d.

### V.1.2. Evaluación del contenido de fase interna

La cuantificación del contenido de fase interna de las distintas muestras problema, llevado a cabo mediante la adaptación de la norma ASTM D 4006, se resume en la Tabla V-1. De igual forma, se señala el tipo de zona de obtención de la muestra, así como la relación agua-aceite representada mediante el WOR.

Tabla V-1. Composición másica correspondiente a muestras problema (no incluye contenido de sólidos)

Característica	Crudo Q	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Zona de obtención	Rec. Primaria	Energía baja	Energía baja	Energía media
% Agua (p/p)	19,74	38,81	59,24	66,53
% Crudo (p/p)	80,26	61,19	40,76	33,47
WOR	0,25	0,63	1,45	1,99

Según se aprecia, el contenido de agua se incrementa notablemente a medida que el pozo productor de la emulsión se acerca al frente de combustión; dicha tendencia pudiera encontrarse relacionada con el efecto que presenta el tratamiento térmico al cual se encuentra sometido el crudo durante la combustión *in situ*, según la distancia relativa al frente de llama. Posiblemente el conjunto de transformaciones fisicoquímica debido a las reacciones que experimenta el crudo producto de las altas temperaturas, afecta en forma importante la fracción más pesada que incluye los agentes tensoactivos naturales, potenciando por lo tanto su actividad interfacial en forma notable. De esta forma, los asfaltenos expuestos a altas temperaturas deben sufrir una oxidación subsecuente que se intensifica a medida que el crudo se aproxima al frente de llama, lo cual se traduce en un incremento en la polaridad de la molécula haciendo que su tendencia a migrar y estabilizar la interfase agua-crudo sea mayor.

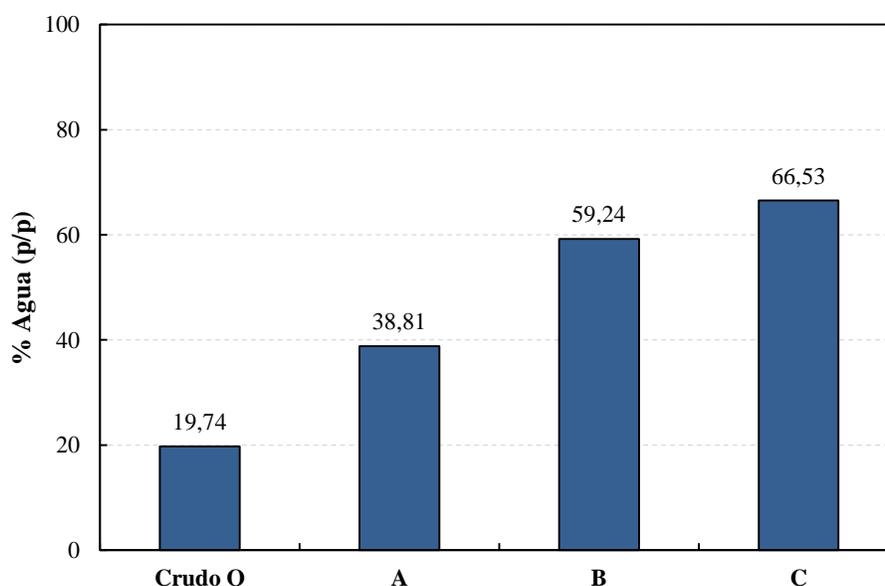


Figura V.1-4. Contenido de agua asociado a cada muestra problema

La afirmación previamente expuesta pudiera corroborarse si se compara el contenido de fase interna en la emulsión respecto al nivel energético asociado a la zona de producción. Según se muestra en la Figura V.1-4, el porcentaje de agua constituyendo la fase interna de la emulsión de crudo Q presenta el menor valor, recalándose que dicho crudo se obtuvo por método de recuperación primaria. Por su parte, a medida que se disminuye la distancia relativa del pozo productor al frente de llama, lo cual implica zonas de nivel energético superior en donde la combustión es más efectiva y por lo tanto existe mayor generación de agua, el contenido de fase interna se incrementa consecuentemente, lo cual se traduce en un incremento en el WOR del sistema.

Adicionalmente, debe considerarse que las altas temperaturas y la evaporización-condensación sucesiva que sufre el sistema agua-crudo, producto del gradiente térmico establecido durante el barrido del yacimiento, puede generar el nivel de cizalla necesario para que tenga lugar la emulsificación del agua en el crudo *in situ*. De este modo, se tiene una condición extra que no existe en procesos de recuperación convencionales: a diferencia de las emulsiones producidas en estos métodos, mayormente originadas debido a la turbulencia que genera el aparataje asociado al proceso de extracción, ya que en yacimiento se distingue un flujo bifásico agua-crudo bien diferenciado, para el proceso extracción de petróleo por combustión *in situ* la emulsión puede estarse produciendo tanto en el yacimiento como en línea durante el proceso de producción.

De esta forma, a los factores previamente expuestos puede atribuirse el alto contenido de fase interna que presentan las muestras problema que, tal como se evidencia, no se tratan de valores convencionales. Esto se demuestra al contrastar el contenido de fase interna que presentan las emulsiones de agua en crudo obtenidas por combustión *in situ*, respecto al reportado en la bibliografía para sistemas emulsificados de crudos pesados que típicamente no supera el 35% (Smith & Arnold, 1987).

El objetivo perseguido con la cuantificación del contenido de fase interna asociado a cada emulsión problema consiste en poder llevar a cabo la valoración del rendimiento del proceso de deshidratación, mediante la evaluación del volumen de agua separado para un tiempo de estudio de 24 horas. Adicionalmente, el conocimiento de la composición agua-aceite correspondiente a cada muestra permite ubicar de manera hipotética y referencial el sistema sobre el mapa formulación-composición. A partir de la relación agua-aceite estimada mediante el WOR y sabiendo que por tratarse de emulsiones fase externa aceite el HLD es mayor que cero ( $HLD > 0$ ), los sistemas deben encontrarse en la zona A<sup>+</sup> (véase Figura II.3-6). A su vez, deben estar lo suficientemente alejados de la línea de inversión transicional debido a la alta estabilidad que presentan y deben acercarse progresivamente a la línea de inversión catastrófica a medida que el contenido de fase acuosa dispersa se incrementa. Lo anterior permite, en caso de alcanzarse una región de estabilidad mínima, tener una idea de la ruta hipotética tomada sobre el mapa formulación-composición para llegar a dicho punto, lo cual coincide con la condición favorable cuando se lleva a cabo el estudio de desestabilización de una emulsión de agua en crudo y que corresponde con el objetivo principal de la presente investigación.

### V.1.3. Estudio del tamaño de gota

La determinación del tamaño de gota resulta de especial interés en el desarrollo del esquema de caracterización de los sistemas problema, ya que permite evaluar el efecto que presenta dicho parámetro sobre la estabilidad y el comportamiento reológico de las emulsiones. En base a la evaluación microscópica desarrollada y al alto contenido de agua asociado a los sistemas problema, como suposición previa a la realización de las respectivas mediciones, se planteó la existencia de una distribución de tamaño de partícula lo suficientemente pequeña, tal que permita el empaquetamiento adecuado de la importante fracción de fase interna sin llegar a producir un colapso que se traduzca en una posible inversión de fases.

De esta forma, el análisis de los datos experimentales se llevó a cabo a partir de la construcción de un histograma de frecuencia relativa del volumen de gotas en función del diámetro de partícula, representación que se muestra a continuación para cada uno de los sistemas problema. Como indicadores numéricos descriptivos se emplearon medidas de tendencia central (*media*, *mediana* y *moda*) al igual que medidas de forma (*asimetría estadística* y *curtosis*) a fin de destacar los aspectos más relevantes asociados a la distribución de los datos obtenidos. Las hojas de reporte correspondientes al estudio de tamaño de gota se encuentran recopiladas en la Sección A de los anexos.

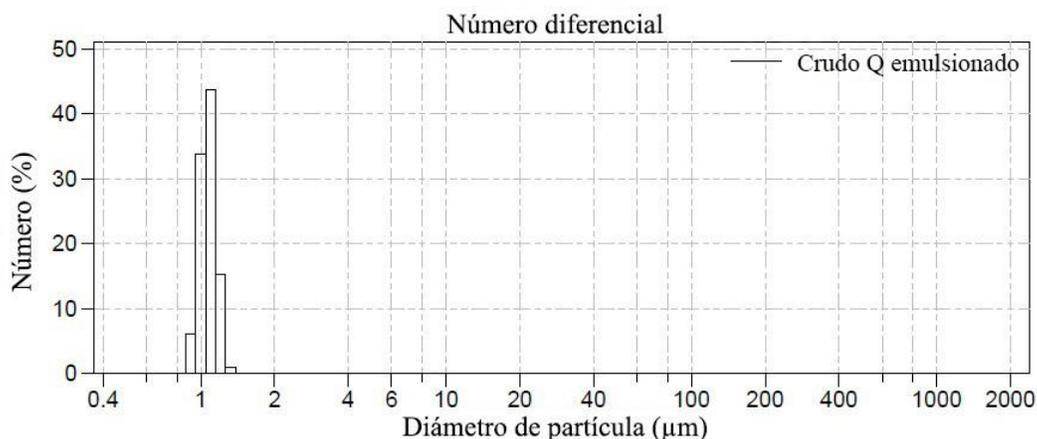


Figura V.1-5. Distribución de tamaño de partícula crudo *Q* sin tratamiento químico

Según se aprecia en la Figura V.1-5 el *crudo Q sin tratamiento químico* presenta una distribución de tamaño de partícula ligeramente asimétrica positiva unimodal, con la moda encontrada para un diámetro de 1,097  $\mu\text{m}$ . Por su parte, tanto la media como la mediana coinciden en un diámetro de gota de 1,090  $\mu\text{m}$ , siendo ambas medidas de tendencia central menores respecto a la moda, comportamiento que corrobora la asimetría positiva de la distribución. Finalmente, el grado de apuntamiento de la distribución tomando como patrón de referencia una distribución gaussiana se asocia con un comportamiento platicúrtico que presenta una amplitud estrecha de 0,223  $\mu\text{m}$ , lo cual se aprecia en la monodispersidad de la distribución obtenida.

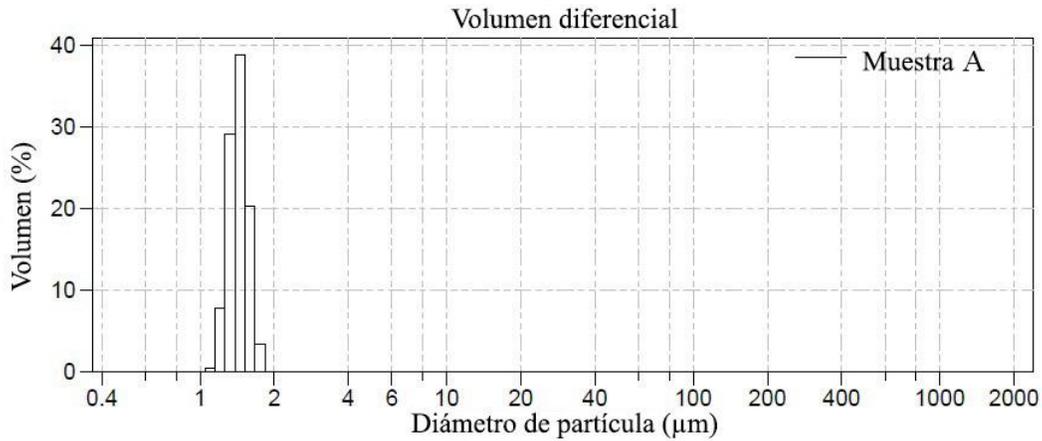


Figura V.1-6. Distribución de tamaño de partícula muestra A

Por su parte, para la *muestra A* se evidencia un comportamiento similar al obtenido para el crudo Q sin tratamiento químico en lo que respecta a la característica asimétrica positiva unimodal de la distribución, tal como se aprecia en Figura V.1-6. En este caso, las medidas de tendencia central constituidas por la media, la mediana y la moda presentan valores de 1,432, 1,429 y 1,451  $\mu\text{m}$  respectivamente. Nuevamente, al comparar la distribución respecto a una distribución gaussiana se obtiene un comportamiento platicúrtico con una amplitud de 0,246  $\mu\text{m}$  que refleja el grado de monodispersidad asociado a la distribución de tamaño de gota obtenida.

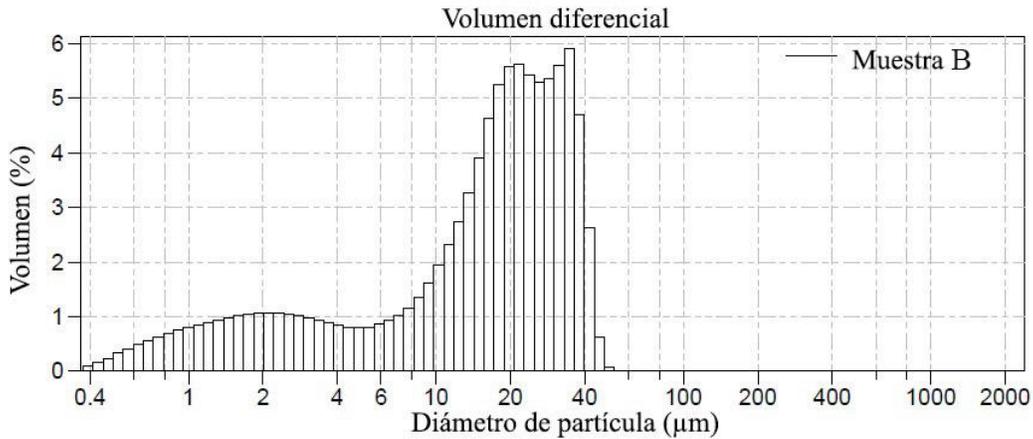


Figura V.1-7. Distribución de tamaño de partícula muestra B

Para el caso de la *muestra B* la distribución de tamaño de partícula es de naturaleza polidispersa presentando un comportamiento bimodal bien diferenciado según se muestra en la Figura V.1-7. La primera población corresponde a partículas cuya moda presenta un valor aproximado de 2,297  $\mu\text{m}$  y un volumen de frecuencia relativa inferior respecto a la segunda población de partículas cuya moda se ubica en un valor aproximado de 35,823  $\mu\text{m}$  y abarca la fracción más importante del volumen de frecuencia acumulada de la muestra. Ambas distribuciones presentan una desviación asimétrica positiva con comportamiento platicúrtico.

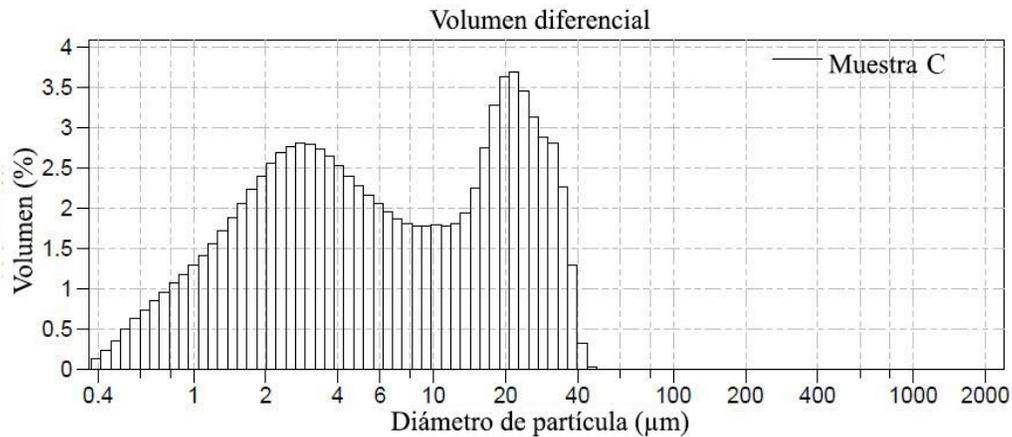


Figura V.1-8. Distribución de tamaño de partícula muestra C

Finalmente, la muestra C presenta una distribución de tamaño de partícula similar a la encontrada para la muestra B en lo que respecta a grado de polidispersidad y comportamiento bimodal. Sin embargo, en este caso la mayor fracción de frecuencia relativa se obtiene para la población con el menor diámetro de partícula cuya moda se ubica en aproximadamente  $2,964 \mu\text{m}$ , en contraste con la población de mayor diámetro que presenta su moda en  $22,414 \mu\text{m}$ . En forma análoga, el apuntamiento de ambas distribuciones y su grado de sesgo muestran un comportamiento platicúrtico con una desviación asimétrica positiva tal como se muestra en la Figura V.1-8.

Para el caso puntual de las muestras B y C, la distribución de tamaño de partícula bimodal pudiera atribuirse a una población correspondiente a los sólidos y a otra asociada a las partículas de fase acuosa, esto al considerarse importante el contenido de sólidos que presenta cada muestra con valores de 0,2 y 0,7% respectivamente según se indica en la Tabla IV-1.

En forma general, se aprecia que la distribución de tamaño de partícula correspondiente a las muestras problema se encuentra dentro rango convencional característico para emulsiones de agua en crudo que excede  $0,1 \mu\text{m}$  pudiendo ser mayor a  $50 \mu\text{m}$  (Kokal, 2005); del mismo modo, se evidencia que el diámetro de gota tiende hacia el límite inferior que establece dicho rango. De esta forma se confirma la suposición previa formulada durante el estudio de microscopía óptica y al inicio del presente análisis, al notarse que el alto contenido de fase interna que presentan las emulsiones implica su distribución bajo la forma de gotas con diámetro bastante pequeño. A su vez a esta última característica puede atribuirse la alta estabilidad asociada a las emulsiones problema, aspecto que simultáneamente debe verse favorecido por el envejecimiento de los sistemas que supera los dos años. Tal condición debe traducirse en la existencia de una película interfacial con excelentes propiedades mecánicas, debido a la adsorción progresiva de agregados asfálticos como consecuencia del prolongado tiempo de equilibrio que presentan las emulsiones de agua en crudo estudiadas.

#### V.1.4. Estudio del comportamiento reológico

El estudio relacionado con la fluomecánica de los sistemas problema se desarrolló a partir del análisis de la curva de flujo correspondiente a cada muestra representada en la Figura V.1-9. Según se aprecia, el comportamiento reológico de los sistemas (exceptuando el Crudo Q deshidratado) es característico de fluidos *no newtonianos*, ya que su flujo no exhibe una relación lineal con el esfuerzo y la cizalla, situación que se asocia a una viscosidad constante. En este caso la viscosidad es función no únicamente de la temperatura, sino también de la tasa de corte y el esfuerzo puntual aplicado sobre el fluido, razón por la cual se habla de una viscosidad aparente.

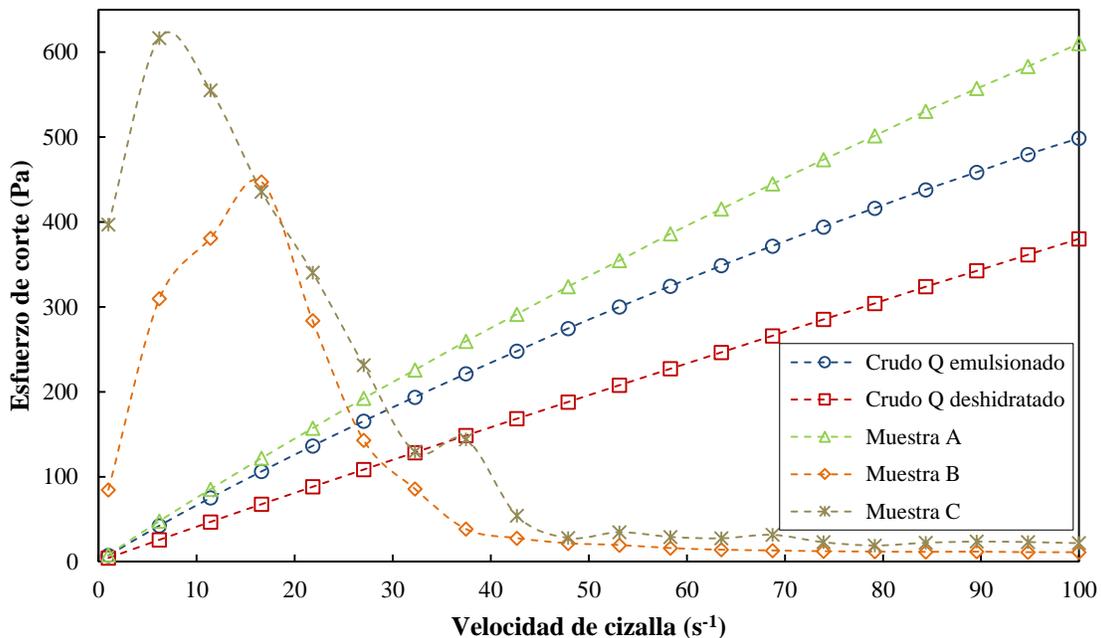


Figura V.1-9. Velocidad de cizalla versus Esfuerzo de corte @ 25°C

La observación anterior se distingue de mejor manera a partir del análisis de la Figura V.1-10, en donde se representa la viscosidad aparente como función de la velocidad de cizalla (para el caso particular de las muestras B y C se representó la viscosidad a partir del instante en que se observó comportamiento viscoso). De esta forma, se evidencia que las muestras denominadas crudo Q deshidratado, crudo Q sin química y muestra A exhiben un *comportamiento característico reofluidizante*. Es posible apreciar que tiene lugar una disminución leve en la viscosidad aparente con un aumento progresivo en el esfuerzo y la cizalla, es decir, los fluidos muestran una oposición al flujo decreciente lo cual se traduce en la disminución de su viscosidad; dicha situación se corresponde con el comportamiento típico de la mayoría de las emulsiones de agua en crudo.

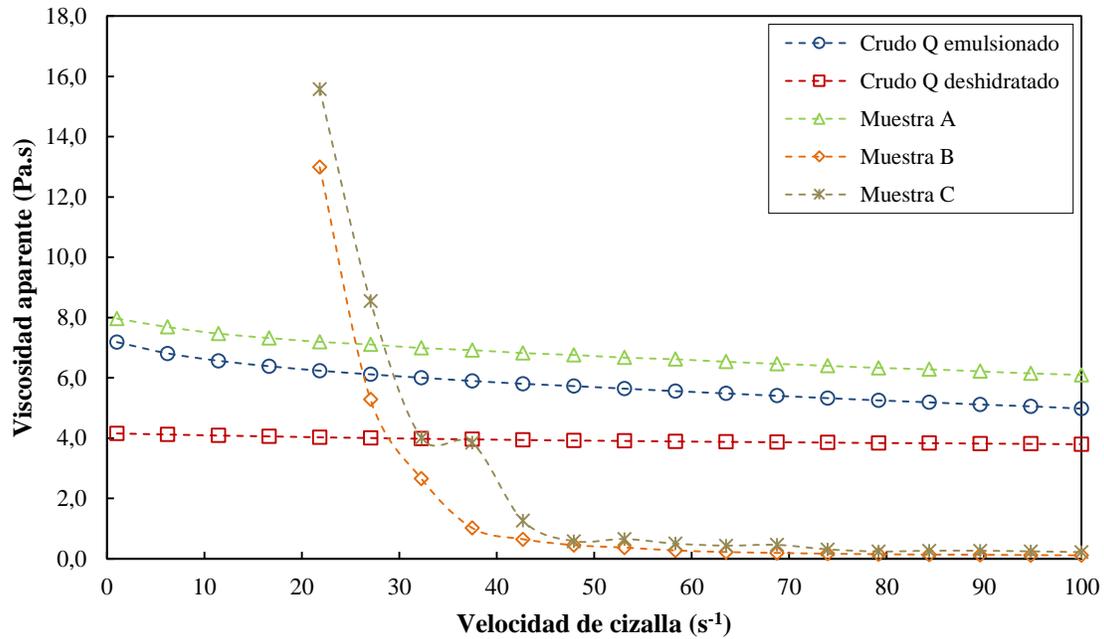


Figura V.1-10. Velocidad de cizalla versus Viscosidad aparente @ 25°C

Por su parte, tal como se muestra en la Figura V.1-9, las muestras B y C presentan una fenomenología bastante particular que es esperada al considerar que, a temperatura ambiente, la emulsión B no fluye y la muestra C se comporta como un sólido bituminoso. Tal comportamiento puede explicarse en forma hipotética si se considera que a medida que se incrementa el contenido de fase interna, las gotas de fase dispersa tienden a formar flóculos en el sistema. De esta forma, una vez que se inicia el cizallamiento, los flóculos se distorsionan sin romperse produciendo una respuesta elástica que puede asociarse al comportamiento exhibido para una baja velocidad de cizalla. Sin embargo, a medida que la magnitud del cizallamiento se incrementa, ocurre un colapso en el sistema que se asocia con el instante en que se superan las fuerzas entre las gotas, lo cual genera la destrucción de los flóculos. Dicha desagregación gradual da lugar a una disminución del esfuerzo que eventualmente se traduce en la aparición de un comportamiento viscoso muy cercano al newtoniano apreciado para altas velocidades de cizalla. Por lo tanto, según expone Briceño (2000), el comportamiento reológico complejo de estos sistemas puede aproximarse a un *comportamiento de tipo viscoelástico*, característico de emulsiones de alto contenido de fase interna que exhiben una viscosidad estructural.

A partir del análisis previo es posible notar que la influencia del efecto del contenido de fase interna se encuentra bien definida. Según se aprecia en la Figura V.1-10, el crudo Q deshidratado exhibe la variación menos importante en la viscosidad con un valor aproximadamente constante, comportamiento que es característico de crudos que no contienen agua dispersa. Por su parte, se aprecia el aumento en la viscosidad que experimentan el crudo Q emulsionado y la muestra A, sistemas con contenidos de fase interna que aumentan consecutivamente. Dicho comportamiento se asocia a un incremento en la perturbación hidrodinámica introducida por el aumento en las interacciones inter-partícula que supone una mayor disipación de energía durante el flujo del sistema; esto se traduce en una mayor viscosidad, efecto que además se ve potenciado por el tamaño

de partícula tan pequeño característico de las muestras problema. Finalmente, según se alcanzan valores límite para el contenido de agua en el caso de las muestras B y C, comienzan a presenciarse comportamientos viscoelásticos de naturaleza mucho más compleja. Nótese que, dentro del intervalo de estudio, para altos valores de cizalla, la viscosidad de estos sistemas alcanza un valor inferior respecto a la viscosidad del crudo deshidratado, condición que pudiera atribuirse a una hipotética segregación o ruptura de la emulsión en dos fases durante la medición, lo cual produce un decrecimiento brusco en el esfuerzo haciendo que el fluido adopte un comportamiento cuasi-newtoniano, o quizás a la inversión de la emulsión.

Por último, cabe destacar que, debido a que la fase externa de cada emulsión problema no presenta la misma naturaleza por tratarse de sistemas provenientes de distintos pozos productores, no es posible realizar una comparación rigurosa ya que puede existir posible solapamiento entre las distintas variables involucradas, razón por la cual únicamente es posible evaluar tendencias generales.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## V.2. ESTUDIOS PRELIMINARES

### V.2.1. Agentes diluyentes

#### V.2.1.1. Pruebas de compatibilidad

Previo a la selección de los agentes diluyentes, se llevaron a cabo pruebas de compatibilidad entre las posibles sustancias consideradas y cada una de las muestras problema, con el objeto de evaluar su afinidad química. Para tal fin se desarrolló un estudio de microscopía óptica sobre una mezcla madre preparada con el diluyente y la respectiva emulsión en una relación de 50/50. En el caso particular del crudo Q, se consideró el estudio con la muestra deshidratada. Las microfotografías correspondientes a cada mezcla generada se muestran en la Figura V.2-1.

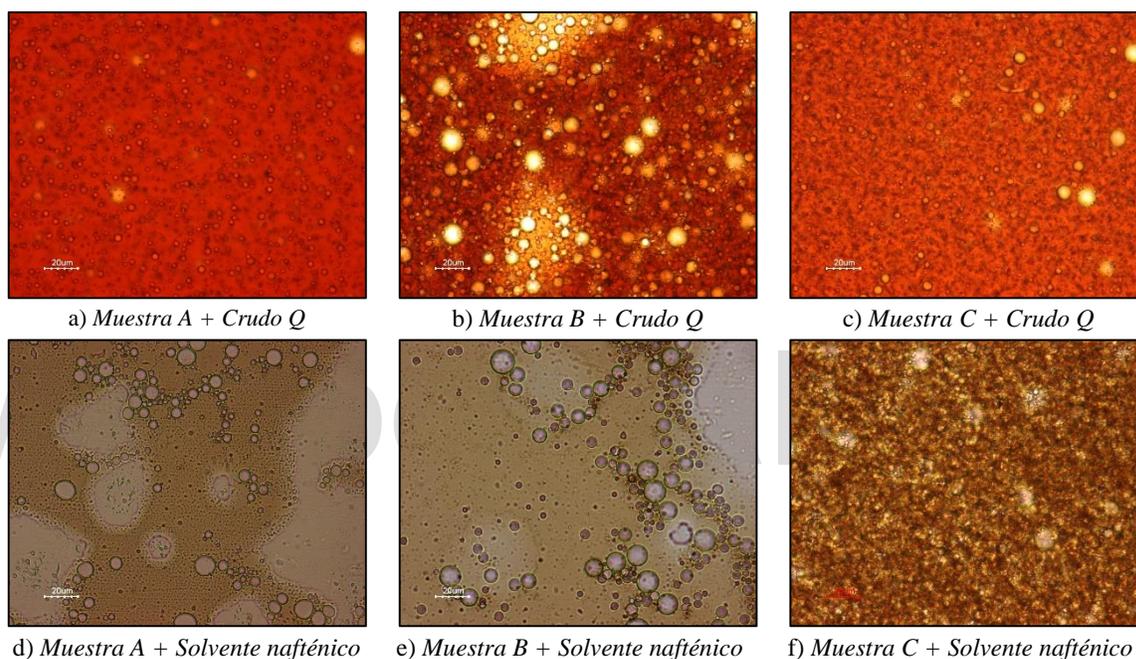


Figura V.2-1. Evaluación de compatibilidad entre muestras problema y distintos agentes diluyentes mediante análisis microfotográfico (relación de dilución 50/50)

Los análisis microfotográficos demostraron que, bajo las condiciones de experimentación, no existe presencia de agregados asfálticos precipitados en el medio. De este modo, es posible afirmar que los diluyentes empleados no varían el grado de aromaticidad de la fase oleosa lo suficiente como para provocar un desequilibrio en el ambiente fisicoquímico del sistema, que induzca la precipitación de la fracción asfáltica. El escenario anterior es considerado favorable desde un punto de vista operacional, a pesar de que investigaciones desarrolladas por McLean y Kilpatrick (1997b) postulan que al provocar la precipitación de los asfaltenos, se promueve la desestabilización de emulsiones de agua en aceite.

Con base a los resultados previamente expuestos, cada uno de los diluyentes inicialmente considerados para el estudio y presentados en la Sección IV.3.2 de la metodología experimental, fueron empleados en los tratamientos de ruptura de las emulsiones problema.

### V.2.1.2. Efecto de la dilución y la temperatura sobre la viscosidad

En la Tabla V-2 se muestra la viscosidad correspondiente a cada sistema problema después de haber sido diluido con las sustancias previamente seleccionadas. El parámetro físico se reporta tanto a temperatura ambiente (25°C) como a la temperatura establecida para el tratamiento térmico de los sistemas (70°C).

Al realizar una evaluación del efecto que presenta la dilución de las emulsiones problema usando crudo Q deshidratado, es posible apreciar que dicha estrategia permite disminuir en un orden de magnitud la viscosidad original de la muestra. Por su parte, para el caso del solvente nafténico el cambio es mucho más importante, experimentándose una disminución de hasta en 4 órdenes de magnitud.

En lo que respecta al efecto que presenta el tratamiento térmico sobre la viscosidad de las emulsiones problema se evidencia que, tanto para la muestra tratada sin dilución como diluida usando crudo Q deshidratado, la viscosidad disminuye hasta en dos órdenes de magnitud. En contraste, la disminución que se logra al someter los sistemas diluidos con el solvente nafténico al tratamiento térmico, no logra ser tan representativa en comparación con los sistemas cuya fase continua se encuentra constituida por crudo.

Tabla V-2. Viscosidad para cada muestra problema como función del agente diluyente y la temperatura\*

Agente diluyente (relación de dilución: 50/50)	Viscosidad (cP)					
	Muestra A		Muestra B		Muestra C	
	25°C	70°C	25°C	70°C	25°C	70°C
Tratamiento sin dilución	15220,0	508,1	54290,0	2761,0	163300,0	15720,0
Crudo Q deshidratado	7625,0	264,0	14660,0	524,4	11370,0**	390,0**
Solvente nafténico	7,8	4,0	12,5	5,2	87,9	70,5

\*: viscosidad medida a una tasa de cizalla de 3 s<sup>-1</sup>

\*\* : valores corresponden a dilución con crudo Q emulsionado en una relación 30/70 (muestra/crudo)

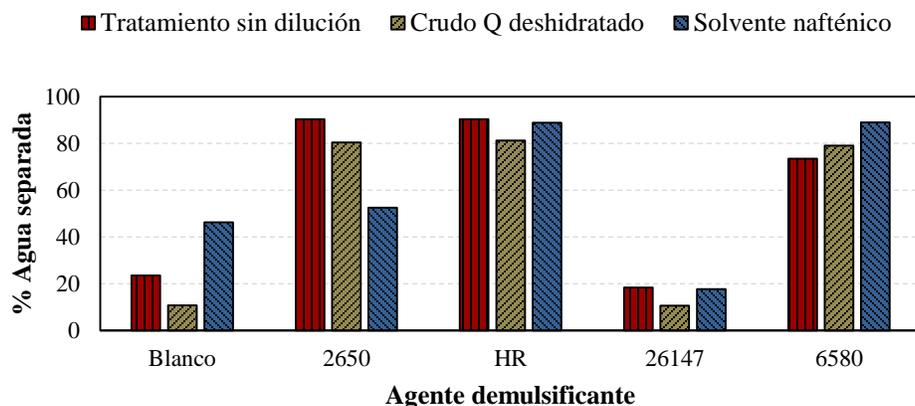
El interés del análisis de la viscosidad en el presente estudio se debe a la íntima relación que dicho parámetro físico guarda con el mecanismo de ruptura de la emulsión que, particularmente para las muestras de emulsiones problema, se ve altamente impedido como consecuencia de su elevada viscosidad (tal efecto se describe en detalle más adelante). La característica anterior hace que, por ejemplo, el tratamiento directo del sólido bituminoso que representa la muestra C no sea posible, ya que no se garantiza una correcta homogeneización de la química deshidratante en el sistema, por lo que se debe recurrir obligatoriamente a una dilución.

## V.2.2. Agentes demulsificantes

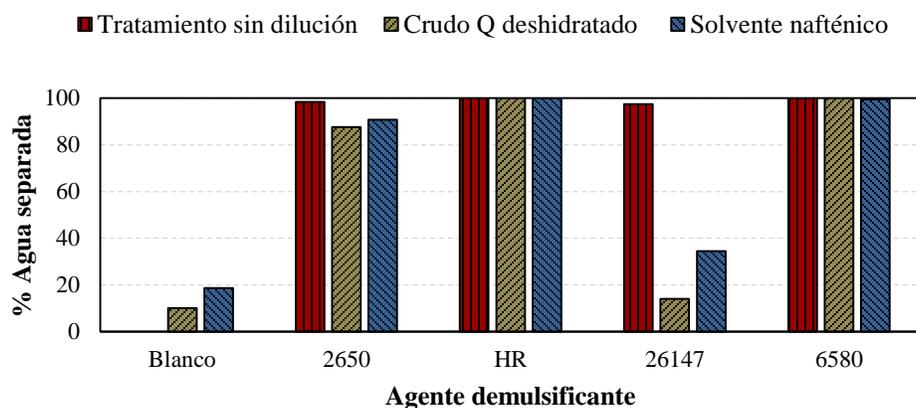
### V.2.2.1. Selección

Los resultados obtenidos para la separación de agua considerando la dosificación de agentes demulsificantes, así como el respectivo blanco se presentan para cada muestra problema en la Figura V.2-2. El blanco corresponde a la emulsión problema sin dilución o a una mezcla madre de cualquier agente diluyente, a la que no se le añadió química deshidratante, sin embargo, esta sí estuvo sometida a tratamiento termomecánico. Cabe destacar que no se muestran resultados para el tratamiento sin dilución de la muestra C debido a que su carácter de sólido bituminoso imposibilita una dosificación directa de cualquiera de los agentes demulsificantes usados.

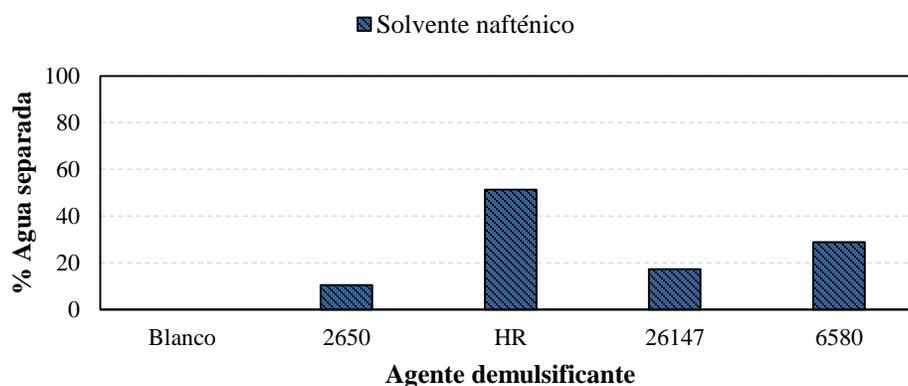
A partir del estudio del blanco es posible notar que, si bien únicamente el tratamiento termomecánico no es suficiente para lograr la ruptura completa de las emulsiones problema, es posible obtener una desestabilización parcial de los sistemas. La temperatura afecta las propiedades físicas del aceite, el agua y la película interfacial según se encuentra reportado en la literatura (Kokal, 2005); sin embargo, el efecto más importante del tratamiento térmico aplicado recae sobre la viscosidad de las emulsiones que, como se mencionó, decrece hasta en 2 órdenes de magnitud con el incremento de la temperatura desde 25°C hasta 70°C, particularmente para el tratamiento sin dilución y con crudo Q deshidratado. Por su parte, el tratamiento mecánico impuesto mediante la centrifugación acelera la separación entre el agua y el aceite que ocurre por diferencia de densidad, promoviendo su sedimentación; tal condición ayuda a favorecer la primera etapa del mecanismo de ruptura de la emulsión, relacionada con el acercamiento macroscópico de la fase interna hasta llegar a flocular. Es la combinación de los factores previamente descritos a lo que se le atribuye la separación parcial de agua lograda, ya que las muestras problema se mostraron persistentes a la ruptura durante un período aproximado de 2 años; de igual forma, se demuestra que resulta necesario recurrir a un método químico para lograr una separación representativa de la fase acuosa.



a) Barrido en tipo de agente demulsificante muestra A



b) Barrido en tipo de agente demulsificante muestra B



c) Barrido en tipo de agente demulsificante muestra C

Figura V.2-2. Desempeño mostrado por agentes demulsificantes en la ruptura de emulsiones problema (Condiciones del barrido: relación de dilución: 50/50; concentración de demulsificante: 5000 ppm)

Al evaluar la Figura V.2-2a y Figura V.2-2b, es posible apreciar que los demulsificantes 2650 y HR mostraron desempeños similares en el tratamiento de las muestras problema A y B sin la adición de agentes diluyentes. Estudios de análisis infrarrojo demostraron que el producto 2650 presenta el mismo principio activo que el producto HR (véase Sección C de los anexos), sin embargo, este último se encuentra solubilizado en un vehículo de naturaleza desconocida que, según Manning y Thompson (1995), usualmente se trata de un corte de nafta aromática pesada; de esta forma, los resultados experimentales corroboran la naturaleza química equivalente de ambos deshidratantes. Por su parte, un análisis realizado sobre la misma Figura demuestra que una vez que se incluyen agentes diluyentes en el sistema, la química HR comienza a presentar un mejor desempeño; lo anterior permite afirmar que el vehículo juega un papel importante en la cinética de difusión del demulsificante hacia la interfase, facilitando en este caso dicho mecanismo. En general, se prefirió el uso de la química HR sobre la 2650 por tratarse de la formulación comercial usada originalmente en el campo petrolero colombiano para el tratamiento de las emulsiones frescas.

A su vez, tanto el producto HR como el 6580 presentaron en ambos casos desempeños que fueron competitivos para el tratamiento de las muestras A y B, siendo por el contrario notablemente superior el desempeño de la química HR sobre la muestra C. Respecto a esta última muestra,

cuando se utilizó crudo Q deshidratado como agente diluyente no se obtuvo una separación de fase acuosa cuantificable, sin embargo, el producto HR fue el único que mostró indicios de separación, tal como se describe en secciones posteriores. Es bien conocido que la calidad de una formulación puede hacer que aun no encontrándose el sistema en su mínimo de estabilidad, se obtengan rendimientos que pueden ser superiores respecto a otra formulación que sí desplaza el sistema al mínimo de estabilidad; por esta razón, debido a que se fijó una concentración de 5000 ppm para la selección preliminar del demulsificante (valor de referencia tomado de una investigación previa), se seleccionaron ambas químicas deshidratantes para el desarrollo de estudios posteriores sobre las muestras A y B. Se destaca que el demulsificante 6580 se dosifica tal como es suministrado por el fabricante, a diferencia del HR que posee un vehículo tal como se indicó previamente.

Por último, a excepción del tratamiento de la muestra B sin dilución, el demulsificante 26147 mostró el desempeño más pobre dentro de todos los productos probados. Según se indica en la Tabla IV-2, la química en cuestión presenta una fracción de surfactantes catiónicos que le confieren propiedades de humectante de sólidos, lo cual se pensó, sería adecuado para el tratamiento de las muestras problema, en vista del contenido importante de partículas que estas contienen (véase Tabla IV-1). En caso de que alguna de las emulsiones se encuentre estabilizada por una acción conjunta de sólidos y emulsificantes naturales, los resultados obtenidos sugieren que, a pesar de que las partículas podrían estar siendo removidas de la interfase agua-aceite, la otra fracción de la formulación correspondiente a la resina oxialquilatada no presenta el suficiente “poder” demulsificante para promover la ruptura de la película asfáltica; para corroborar esta última afirmación se requerirá de una investigación posterior, que implica, por ejemplo, la formulación de una química deshidratante que considere el uso del producto 26147 como aditivo en las químicas HR o 6580. Por otra parte, pudiera estar ocurriendo que los sólidos en cuestión no presentan una doble mojabilidad por el agua y el aceite que les permita estabilizar la interfase, sino que simplemente se encuentran dispersos en el medio, por lo que la dosificación de un humectante no está ejerciendo un efecto representativo sobre la estabilidad de los sistemas.

En base a los resultados obtenidos, y considerando los argumentos previamente expuestos, se seleccionaron los demulsificantes para el tratamiento de cada una de las muestras problemas (véase Tabla V-3).

*Tabla V-3. Agentes demulsificantes seleccionados para el tratamiento de cada muestra problema*

<b>Agente demulsificante</b>	<b>Muestra A</b>	<b>Muestra B</b>	<b>Muestra C</b>
2650	X	X	X
HR	✓	✓	✓
6580	✓	✓	X
26147	X	X	X

✓: seleccionado; X: descartado

### V.2.2.2. Comportamiento de fases

Con el objeto de tener una noción sobre la hidrofiliicidad de los demulsificantes comerciales seleccionados, se realizó un estudio de su comportamiento de fases a temperatura ambiente, empleando kerosene filtrado como fase oleosa, y agua desionizada como fase acuosa. En la Figura V.2-3 se muestra el comportamiento de fases correspondiente a cada uno de los demulsificantes estudiados, encontrándose estos ordenados según su grado de hidrofiliicidad.

Las observaciones realizadas sugieren que el producto 26147 posee el grado de hidrofiliicidad más bajo, al mostrarse totalmente soluble en el aceite e insoluble en el agua. Por su parte, el producto HR se mostró totalmente soluble en el aceite, mientras que en el agua formó una especie de gel estable, lo que indica un grado de hidrofiliicidad intermedia. Finalmente, el producto 6580 resultó completamente soluble en el aceite, exhibiendo un comportamiento disperso en el agua, lo cual sugiere un grado de hidrofiliicidad más alto respecto a los productos anteriores.

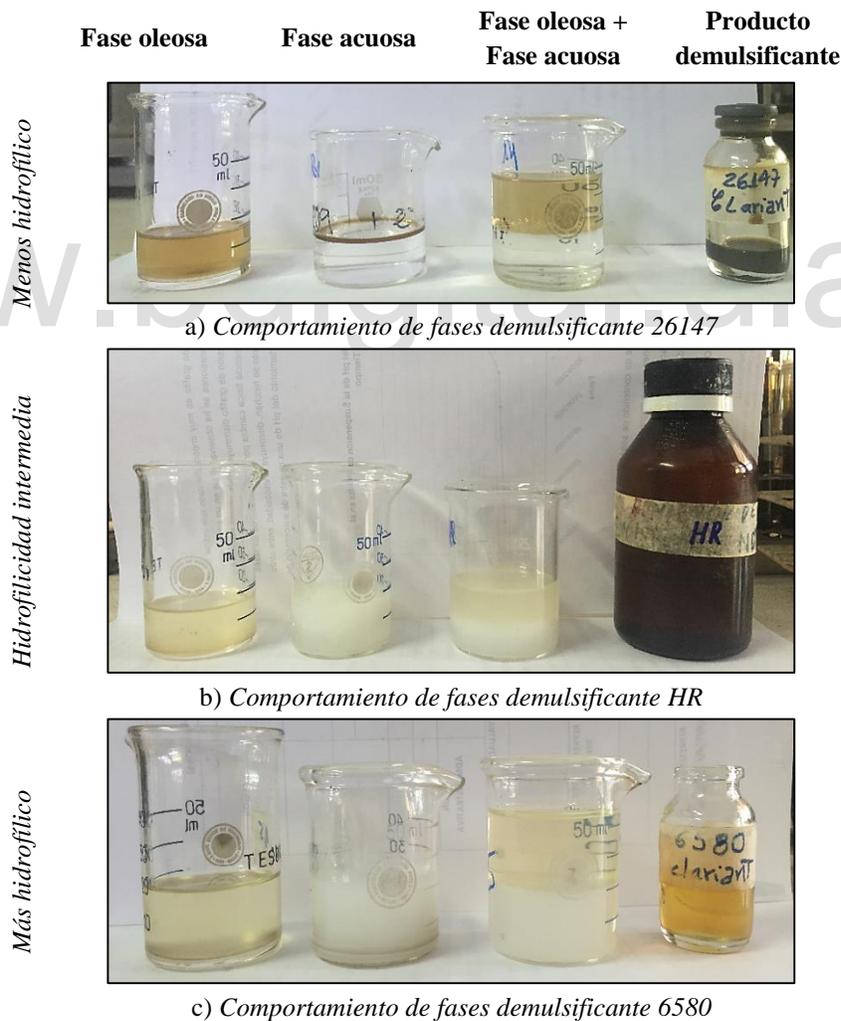


Figura V.2-3. Estudio del comportamiento de fases de demulsificantes comerciales

### V.3. ESTUDIO DE RUPTURA

El estudio relacionado con la desestabilización de las muestras problema consistió en evaluar el desempeño de los demulsificantes sobre la ruptura de las mezclas producidas por la dilución con los solventes seleccionados. Esto se realizó mediante la construcción de barridos de formulación y la posterior cuantificación del agua separada dentro de un período de 24 horas, fijado para el seguimiento de la estabilidad. Como blanco se consideró el tratamiento de la muestra problema sin dilución.

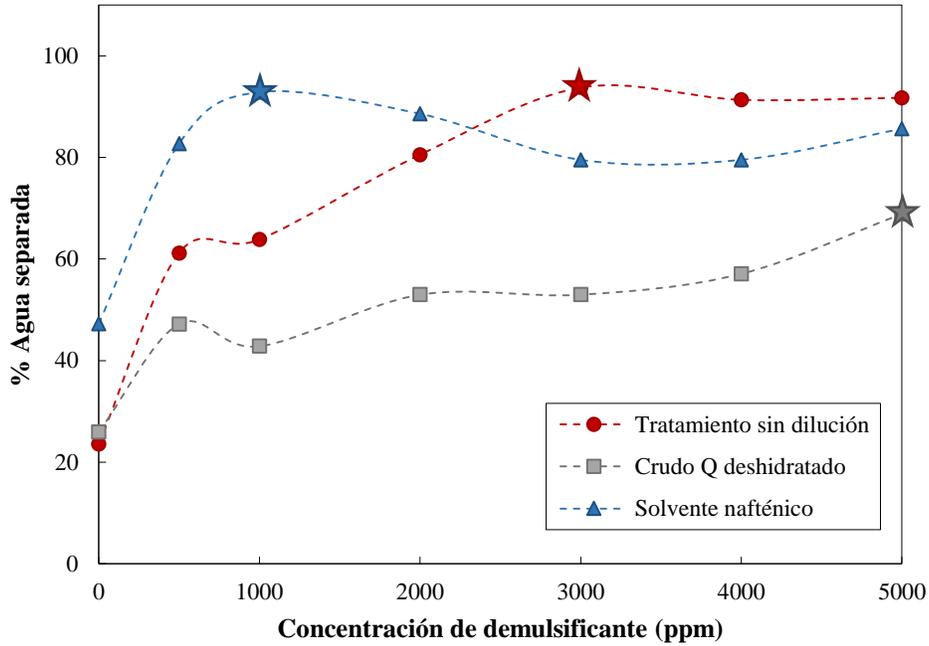
Para el caso de estudio, el porcentaje de fase acuosa separada se relacionó directamente con la estabilidad de la emulsión. De este modo, una disminución en la estabilidad supone un incremento en la cantidad de agua que logra separarse de la fase oleosa para el tiempo de evaluación establecido. Según lo anterior, la presencia de un máximo implica que el tratamiento de ruptura logró desplazar el sistema hacia la formulación óptima, o a una región cercana a dicha condición.

Una curva característica obtenida a partir de un barrido de formulación se presenta en la Figura V.3-1a. El comportamiento general observado muestra que a medida que se incrementa la concentración de demulsificante tiene lugar un aumento en la cantidad de agua separada, hasta alcanzar un máximo de separación, punto que se asocia con un mínimo de estabilidad. A partir de tal condición, la proporción de agua separada comienza a disminuir, comportamiento que se relaciona con un incremento en la tendencia del demulsificante a estabilizar la emulsión inversa (O/W), sin embargo, un fenómeno de inversión de fases no fue observado en ningún caso. Las comparaciones entre el desempeño de las distintas combinaciones de las variables manipuladas, se realizaron en los puntos donde se obtuvo la máxima separación de la fase acuosa previamente descrita, lo cual sería equivalente a realizar una comparación en la condición de  $HLD \approx 0$ .

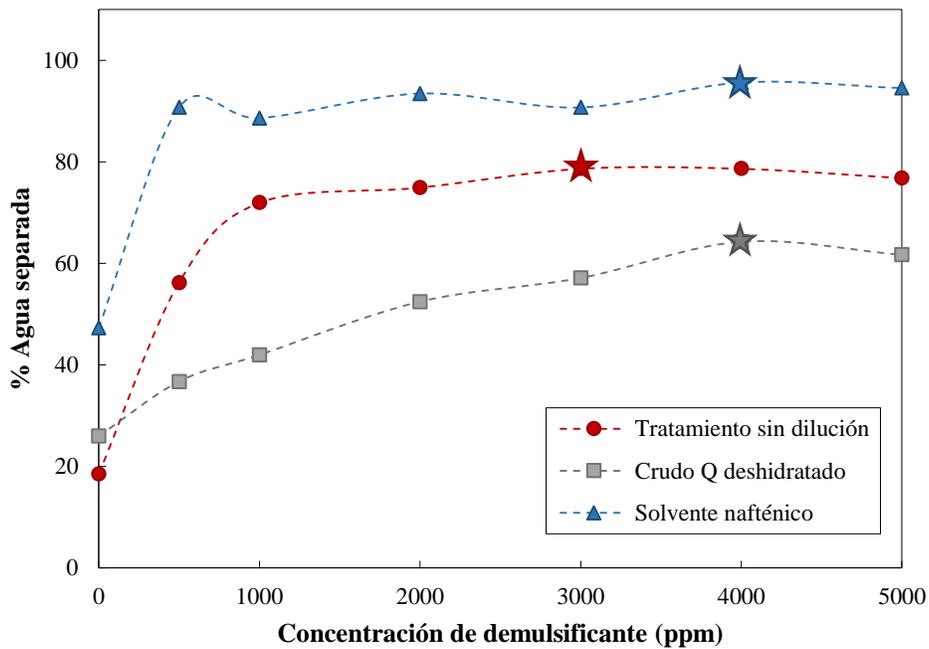
A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el tratamiento de cada una de las muestras problema. Inicialmente, el análisis se desarrolla evaluando el efecto de los demulsificantes manteniendo constante el agente diluyente empleado; a continuación, se evalúa el efecto del agente diluyente esta vez considerando constante el demulsificante. Se destaca que el agua residual que aquí se reporta contempla la reducción del contenido de fase interna que sufre el sistema cuando se realiza la respectiva dilución con el agente diluyente.

#### ***V.3.1. Tratamiento Muestra A***

Los resultados obtenidos para el tratamiento de la muestra A se resumen en la Figura V.3-1. En la misma se muestra el desempeño de los productos HR y 6580 para los distintos agentes diluyentes evaluados, al tomar como variable de formulación la concentración de demulsificante. Como complemento, en la Tabla V-4 se resumen las máximas separaciones de agua obtenidas con cada una de las combinaciones de variables probadas, así como el porcentaje de agua remanente en la fase oleosa tratada.



a) Barrido en concentración de demulsificante HR



b) Barrido en concentración de demulsificante 6580

Figura V.3-1. Efecto conjunto de cambio en formulación-composición sobre ruptura de muestra A (Condiciones del barrido: relación de dilución: 50/50; 5500 rpm; 70°C; agua separada en 24 horas)

La estrella identifica los puntos de máxima separación para cada caso

Tabla V-4. Máximos de separación de fase acuosa obtenidos en tratamiento de muestra A

Agente demulsificante	Agente diluyente (relación de dilución 50/50)	Concentración (ppm)	% Agua separada	% Agua residual
HR	Tratamiento sin dilución	3000	93,77	3,80
	Crudo Q deshidratado	5000	68,87	6,97
	Solvente nafténico	1000	92,87	1,69
6580	Tratamiento sin dilución	3000	78,65	11,92
	Crudo Q deshidratado	4000	64,23	7,93
	Solvente nafténico	4000	95,60	1,05

Según se aprecia en la Figura V.3-1a, el tratamiento del *sistema sin dilución* usando 3000 ppm del producto HR arrojó un rendimiento máximo del 93,77% de fase acuosa separada. Por su parte, tal como se muestra en la Figura V.3-1b, el producto 6580 presentó un óptimo igualmente en una concentración de 3000 ppm, pero produjo tan sólo una separación del 78,65% del agua contenida originalmente en la emulsión.

A su vez, como tendencia general es posible apreciar que la dilución de la emulsión problema con *crudo Q deshidratado* arrojó los rendimientos más bajos para ambos demulsificantes, encontrándose valores máximos de separación del 68,87% y 64,23% en concentraciones de 5000 y 4000 ppm para los demulsificantes HR y 6580 respectivamente. Este hecho permite de entrada descartar dicha combinación de variables como alternativa para un posible tratamiento de deshidratación.

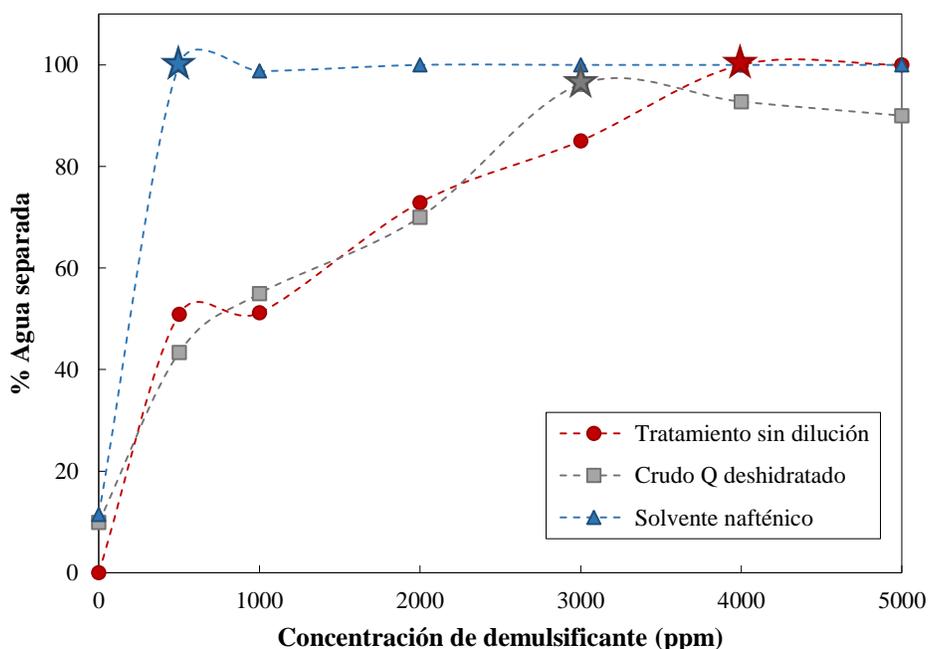
En lo que refiere al empleo del *solvente nafténico* como diluyente, se obtuvo un máximo en 1000 ppm de demulsificante HR que condujeron a una separación del 92,87% de la fase acuosa (Figura V.3-1a). Por su parte, mediante la dosificación del producto 6580 se obtuvo un máximo global en 4000 ppm que permitió una separación del 95,60%. Como es de notar, tal aumento en aproximadamente 2,7 puntos porcentuales, implica dosificar 4 veces la cantidad de demulsificante. Si se realiza el análisis previo en términos del agua residual presente en la fase oleosa, se tiene que el tratamiento con el producto HR permite obtener un aceite con 1,69% de agua, mientras que el uso de la química 6580 conduce a un aceite que contiene 1,05% de agua residual, el cual se encuentra muy cercano a las especificaciones comerciales que establecen un contenido menor al 1% en agua y sedimentos (< 1% BS&W) (Smith & Arnold, 1987). Cabe destacar que, si bien el tratamiento con el producto 6580 implica una dosificación importante de demulsificante en comparación con la requerida al usar HR, esta constituye la opción de tratamiento que permite obtener un producto en especificación, por lo cual deberán ser considerados los respectivos costos operacionales. Sin embargo, igualmente se destaca que si fuera posible realizar el tratamiento sobre la emulsión fresca, probablemente la dosificación de HR encontrada sería suficiente para obtener un producto en especificación, esto en vista de que el estudio se desarrolló bajo condiciones muy desfavorable debido a avanzado envejecimiento de los sistemas problema.

Por su parte, al contrastar los máximos de separación obtenidos para los distintos agentes diluyentes, tal como se muestra en la Tabla V-4, es posible notar cómo el uso del solvente nafténico permite disminuir 3 veces la dosificación del producto HR respecto a la muestra sin dilución, obteniéndose un aceite que presenta un contenido de agua residual del 1,69%, en contraste con el 3,80% de agua remanente en el crudo sin diluir.

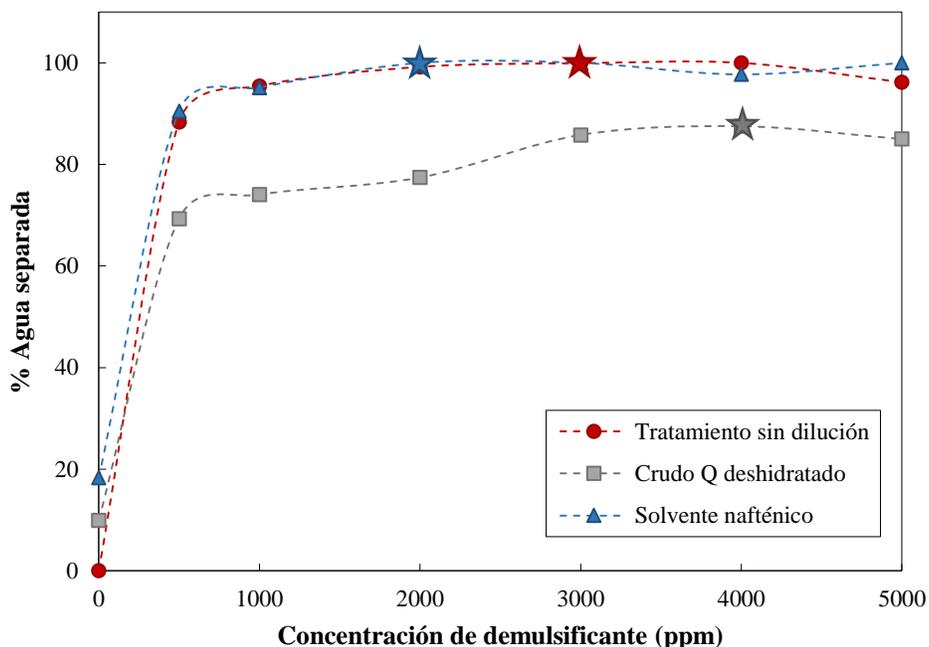
Para el caso del producto 6580, la dilución de la muestra problema con el solvente nafténico potencia en forma notable el desempeño de la química, permitiendo obtener un aceite que, como se mencionó previamente, presenta un 1,05% de agua residual, que lo sitúa en el límite de las especificaciones comerciales. El incremento en la dosificación de 1000 ppm, respecto a la requerida sin dilución para alcanzar el máximo, se justifica con el aumento en 16,95 puntos porcentuales, que tiene lugar bajo esta forma de tratamiento. De esta formulación se destaca además, su carácter mucho más robusto en comparación con el que aporta la química HR, ya que a partir de 1000 ppm se aprecia que la cantidad de agua separada no varía en forma notable con el incremento en la concentración del producto demulsificante.

### V.3.2. Tratamiento Muestra B

Los resultados obtenidos para el tratamiento de la muestra B se resumen en la Figura V.3-2. Específicamente, en la Figura V.3-2a y Figura V.3-2b se muestra el desempeño de los productos HR y 6580 para cada uno de los agentes diluyentes probados, al realizar un barrido en concentración de demulsificante. En forma complementaria, la Tabla V-5 resume los máximos de separación de fase acuosa obtenidos para cada forma de tratamiento considerada, junto al porcentaje de agua remanente en la fase oleosa tratada.



a) Barrido en concentración de demulsificante HR



b) Barrido en concentración de demulsificante 6580

Figura V.3-2. Efecto conjunto de cambio en formulación-composición sobre ruptura de muestra B (Condiciones del barrido: relación de dilución: 50/50; 5500 rpm; 70°C; agua separada en 24 horas) La estrella identifica los puntos de máxima separación para cada caso

Tabla V-5. Máximos de separación de fase acuosa obtenidos en tratamiento de muestra B

Agente demulsificante	Agente diluyente (relación de dilución 50/50)	Concentración (ppm)	% Agua separada	% Agua residual
HR	Tratamiento sin dilución	4000	100,00	0,00
	Crudo Q deshidratado	3000	96,18	1,58
	Solvente nafténico	500	100,00	0,00
6580	Tratamiento sin dilución	3000	99,94	0,09
	Crudo Q deshidratado	4000	87,52	4,99
	Solvente nafténico	2000	100,00	0,00

En primer lugar, según se aprecia en la Figura V.3-2 es posible notar que únicamente el tratamiento termomecánico de la emulsión no es suficiente para inducir desestabilización alguna en el sistema. Por lo tanto, se está en presencia de una emulsión de agua en crudo, en la que la primera etapa del mecanismo de ruptura se encuentra muy impedida debido a la muy alta viscosidad del sistema, que asciende hasta los 2761 cP. Por su parte, tal como se muestra en la Figura V.3-2a, el tratamiento de la muestra problema *sin dilución* usando la química HR, permitió la separación completa de la fase acuosa originalmente contenida en la emulsión, requiriéndose para tal fin una concentración de 4000 ppm. Según se evidencia en la misma Figura, un incremento adicional en la concentración de demulsificante permite igualmente lograr la ruptura total del sistema, por lo que a

partir de tal concentración ocurre una sobredosificación del producto. De esta forma, en 4000 ppm se alcanza la cantidad requerida de deshidratante para lograr la desestabilización de la interfase agua-aceite, por lo que la adición extra de demulsificante, a pesar de que pudiera acelerar la ruptura de la emulsión, se pierde en la fase acuosa separada. En el caso del producto 6580, tal como se evidencia en la Figura V.3-2b, este presentó un mejor desempeño respecto a la química HR, al inducir una separación del 99,94% de la fase acuosa con una concentración de 3000 ppm. Adicionalmente, es posible apreciar que el demulsificante 6580 proporciona una formulación mucho más robusta a partir de concentraciones más bajas, al ser consecuente la obtención de rendimientos muy elevados en el amplio rango de dosificaciones evaluado.

En lo que respecta al tratamiento de la muestra problema con *crudo Q deshidratado*, se aprecia que para el blanco ocurre una separación parcial de la fase acuosa. Es posible notar cómo la disminución en la viscosidad del sistema facilita el acercamiento macroscópico de las gotas propiciado por el tratamiento termomecánico, permitiendo que ocurra la consecuente ruptura de una fracción de la fase interna. A su vez, se aprecia que, bajo dicha forma de tratamiento, los máximos rendimientos obtenidos en la separación de agua son del 96,18% con 3000 ppm del producto HR y del 87,52% con 4000 ppm del producto 6580. Por lo tanto, resulta necesaria la aplicación de otros métodos que permitan acelerar la desestabilización de la emulsión, y así incrementar la fase acuosa separada, de forma que el crudo pueda alcanzar especificaciones comerciales.

Por último, la dilución de la muestra problema con el *solvente nafténico* permitió obtener una separación total de la fase acuosa usando 500 ppm del producto HR; a partir de dicha concentración, es posible desestabilizar completamente el sistema, incurriendo nuevamente en una sobredosificación. Por el contrario, el producto 6580 proporcionó una ruptura completa de la emulsión a partir de 2000 ppm, siendo para el presente caso de estudio, la química HR el producto que proporcionó la formulación más robusta.

Al enfocar el desempeño de los deshidratantes como función del agente diluyente empleado, se aprecia que para el caso del producto HR, a bajas concentraciones, la dilución del sistema con *crudo Q deshidratado* muestra rendimientos que son competitivos respecto al tratamiento de la emulsión sin dilución, sin embargo, para altas concentraciones, usando *crudo Q* se alcanza un máximo en 3000 ppm que conduce a una separación del 96,18%, mientras que sin dilución, es posible lograr la ruptura completa de la emulsión usando 4000 ppm del producto. Por su parte, la dilución del sistema con el *solvente nafténico* mejora notablemente el desempeño del demulsificante, requiriéndose únicamente de 500 ppm para desestabilizar totalmente la emulsión; numéricamente dicha forma de tratamiento permite disminuir 8 veces la dosificación requerida cuando no se diluye el sistema.

En lo que respecta al desempeño del producto 6580, la dilución de la muestra problema con *crudo Q deshidratado* arrojó los rendimientos más bajos, situación que conlleva a descartar dicha opción de tratamiento. A su vez, la adición de *solvente nafténico* prácticamente no produce ningún efecto sobre la formulación del sistema; debido al muy alto contenido de fase interna de la emulsión (59,24%) posiblemente esta ya encuentra en un estado de floculación, o bien el presente demulsificante pudiera estar actuando como agente floculante tal como se expone más adelante, de modo que la disminución de la viscosidad ocasionada por la dilución, que pudiera contribuir con tal fenómeno, no es requerida. Lo anterior permite afirmar que, para el caso de estudio, el proceso de

ruptura de la emulsión se encuentra gobernado principalmente por factores relacionados con el drenaje de la película interfacial, efectos de repulsión y factores geométricos (Salager *et al.*, 2010).

### V.3.3. Tratamiento Muestra C

Los resultados obtenidos para el tratamiento de la muestra C se resumen en la Figura V.3-3. En la misma se muestra el desempeño del producto HR con cada uno de los agentes diluyentes evaluados, al realizar un barrido en concentración de demulsificante. Como complemento, en la Tabla V-6 se resumen las máximas separaciones de agua obtenidas con cada una de las combinaciones de variables probadas, así como el porcentaje de agua remanente en la fase oleosa tratada. Se destaca que, debido al carácter bituminoso de la emulsión empleada problema, un tratamiento sin dilución no es factible. Del mismo modo, a partir de una relación de dilución de 30/70 (emulsión a crudo) es de donde es posible lograr una homogeneización de la mezcla madre, sin embargo, lo anterior resulta igualmente complicado mediante el método de agitación manual.

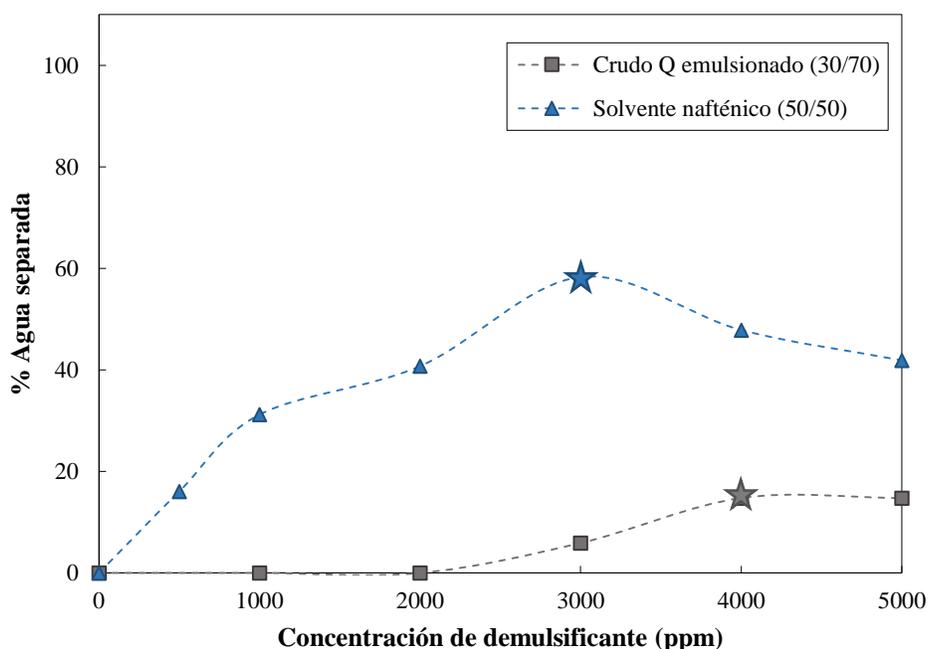


Figura V.3-3. Efecto conjunto de cambio en formulación-composición sobre ruptura de muestra C (Condiciones del barrido: relación de dilución: muestra/diluyente; demulsificante: HR; 5500 rpm; 70°C; agua separada en 24 horas). No es posible tratamiento sin dilución. Crudo Q deshidratado no mostró separación en el rango evaluado. La estrella identifica los puntos de máxima separación para cada caso

Tabla V-6. Máximos de separación obtenidos para tratamiento de muestra C

Agente demulsificante	Agente diluyente (muestra/diluyente)	Concentración (ppm)	% Agua separada	% Agua residual
HR	Crudo Q emulsionado (30/70)	4000	14,76	30,31
	Solvente nafténico (50/50)	3000	58,30	17,21

El empleo de *crudo Q emulsionado* como agente diluyente de la muestra C permitió obtener un rendimiento que no supera el 14,76% de separación de la fase acuosa. Como comportamiento recurrente se apreció la aparición de gotas de agua encapsuladas en la fase aceite, formando canales que no llegan a coalescer para constituir una fase homogénea, tal como se aprecia en la Figura V.3-4; dicho fenómeno, que se acentuó con el incremento en la concentración de demulsificante dosificado, se atribuye a la elevada viscosidad de la fase continua que evita que ocurra el proceso de sedimentación. De igual forma, se evidenció la presencia de un precipitado color amarillento cuya cantidad es proporcional a la concentración de demulsificante en el sistema; esto indica que el mecanismo de difusión del demulsificante hacia la interfase agua-crudo no se está dando en forma efectiva, por lo que este puede estarse precipitando sin tener ninguna actividad interfacial, o bien se está incurriendo en una sobredosificación del producto.



a) Formación de canales de fase acuosa

b) Encapsulamiento de gotas de fase acuosa

Figura V.3-4. Fenomenología general observada para tratamiento de muestra C al usar *crudo Q emulsionado* como agente diluyente

Tal como se demostró en la Sección V.1.2, el *crudo Q emulsionado* se trata de una emulsión de agua en aceite con un contenido de fase interna del 19,74%. Por lo tanto, cuando se realiza una mezcla entre la muestra problema y el *crudo emulsionado*, no se produce una disminución efectiva de la fase acuosa en el sistema resultante, debido a que la disminución en la viscosidad que se logra al añadir el *crudo*, supone al mismo tiempo la adición de agua al sistema bajo una nueva distribución de tamaño de gota; de hecho, no se tiene certeza del origen del agua separada, pudiendo esta provenir tanto de la muestra C, como del *crudo emulsionado*. Por esta razón, la desestabilización de la muestra problema usando *crudo Q emulsionado*, a pesar de tratarse de la

alternativa más rentable, no resulta viable debido a las bajas separaciones encontradas; en otras palabras, romper una emulsión usando otra emulsión no constituyó una buena práctica de tratamiento para el caso de estudio (en base a dicho argumento, el crudo Q emulsionado se descartó como opción de tratamiento para las demás muestras problema).

Seguidamente, el estudio del proceso de desestabilización de la muestra problema empleando *crudo Q deshidratado* como diluyente no arrojó rendimientos satisfactorios. Cumplidas las 24 horas establecidas para el estudio de estabilidad, no fue posible una separación cuantificable de agua para ninguna de las relaciones de dilución evaluadas, observándose únicamente el fenómeno de dispersión de la fase acuosa y la formación de canales previamente descrito. Tal hecho permitió corroborar que el agua separada al usar crudo Q emulsionado como agente diluyente muy probablemente se trataba de la fase interna acuosa del crudo y no de la emulsión problema.

Particularmente en este caso, el blanco sirvió como medio para comprobar que la química deshidratante empleada en campo para tratar el crudo fresco no presenta ningún efecto desestabilizador sobre la mezcla producida. Teóricamente esto no debía ocurrir ya que se necesitan concentraciones bajas de demulsificante para deshidratar el crudo fresco, y además el demulsificante al tener un carácter hidrofílico importante debe separarse con la fase acuosa eliminada.

En lo que respecta al tratamiento de la muestra usando el *solvente nafténico* como agente diluyente, de entrada es posible notar que el blanco no presentó agua separada. A pesar de la disminución muy importante en la viscosidad que se logra con la dilución de la emulsión (3 órdenes de magnitud), que originalmente se comporta como un sólido bituminoso, el tratamiento termomecánico aplicado no es suficiente para desestabilizar el sistema, situación que da idea de la muy alta rigidez mecánica de la película interfacial, en comparación con las demás emulsiones problema. Seguidamente, se aprecia que el máximo rendimiento encontrado fue del 58,30% de agua separada, para una concentración de 3000 ppm del producto HR. Dicho valor se traduce en una fase oleosa tratada, cuyo contenido de agua remanente (17,21%) se encuentra muy alejado de las especificaciones comerciales.

#### ***V.3.4. Comparación entre tratamientos***

A partir de los resultados previamente discutidos es posible notar cómo las distintas formas de tratamiento aplicadas mostraron diferentes desempeños para cada emulsión problema. En forma concreta, la Tabla V-7 resume la combinación de variables que permitió obtener la máxima separación de fase acuosa. Se evidencia que los protocolos de desestabilización permitieron la ruptura completa de la muestra B, mientras que para el caso de las muestras A y C se alcanzaron rendimientos máximos en la separación de agua del 95,60% y 58,30% respectivamente (para obtener la afinación de los barridos de formulación alrededor del mínimo de estabilidad véase la Sección D de los anexos).

Tabla V-7. Condiciones de tratamiento que proporcionaron máxima separación de fase acuosa

Condiciones	Muestra A	Muestra B	Muestra C
Agente diluyente (relación de dilución 50/50)	Solvente nafténico	Solvente nafténico	Solvente nafténico
Agente demulsificante	6580	HR	HR
Concentración (ppm)	4000	500	3000
% Agua separada	95,60	100,00	58,30
% Agua remanente	1,05	0,00	17,21

% Agua remanente reportado en base a sistema tratado considerando dilución

Según se discutió en la Sección V.1.2, la fracción asfáltica que compone cada una de las emulsiones problema debe presentar una naturaleza química distinta, probablemente consecuencia de los procesos de pirólisis y oxidación con distintos niveles de intensidad, a los que fueron sometidos los asfaltenos según su zona de obtención; esto implica que, de una muestra a otra, existe un cambio en la formulación fisicoquímica de la interfase, ya que las moléculas que se encuentran estabilizando la película asfáltica, estructuralmente deben ser distintas.

La hipótesis anterior se corrobora al evaluar, por ejemplo, cómo a diferencia de las muestras A y B, la desestabilización de la muestra C se ve altamente desfavorecida, incluso ante la multiplicidad de combinaciones de las distintas variables consideradas; fenomenológicamente, dicha situación implica que la química deshidratante acá probada no presentó el suficiente “poder” demulsificante para competir con las moléculas asfálticas (muy hidrofílicas), fuertemente adsorbidas en la interfase agua-aceite, permitiendo así debilitar la película y favorecer su consecuente drenado. Por su parte, si se analiza el caso anterior desde un punto de vista relacionado con la formulación fisicoquímica, tal como afirman Rondón y col. (2006), se tiene que, a pesar de haber modificado tanto el HLB del demulsificante (se probaron dos familias distintas), así como su concentración en el sistema, el HLB resultante de la mezcla de surfactantes en la interfase no permitió desplazar la emulsión a una condición de estabilidad mínima, es decir, a la condición de  $HLD = 0$ . Se destaca que, aunque el HLB se trata un parámetro empírico bastante impreciso, este se usa por su simplicidad en el entendimiento de lo que ocurre en la interfase cuando se produce la mezcla de surfactantes naturales y demulsificantes.

Además de los aspectos previamente discutidos, otro factor que estaría jugando un papel sumamente importante sobre la estabilidad de la muestra C, sería su contenido de sólidos particularmente alto que ronda el 0,7%, en comparación con las demás muestras problema cuyo contenido se encuentra alrededor del 0,2%. De esta forma, los resultados sugieren la existencia de una acción conjunta de asfaltenos y sólidos como agentes estabilizantes, produciendo un efecto sinérgico que potencia enormemente la persistencia del sistema. Por esta razón, el desempeño de la química deshidratante pudiera estarse viendo inhibido al no presentar propiedades humectantes importantes; la presencia de un humectante quizás generaría un cambio de mojabilidad en las partículas, lo cual permitiría removerlas de la interfase, promoviendo así el drenado de la película entre las gotas de la emulsión. La evidencia experimental corrobora el postulado de Hannisdal y col.

(2006), quienes afirman que las emulsiones de agua en crudo más estables son aquellas estabilizadas simultáneamente por asfaltenos y partículas sólidas.

Siguiendo el mismo orden de ideas, nótese, por ejemplo, cómo el tratamiento requerido para la ruptura de la muestra A es mucho más severo respecto al necesario para la ruptura de la muestra B. Específicamente, se requiere de 8 veces más la concentración de demulsificante y, sin embargo, aún existe un 4,4% de fase acuosa original que no es posible separar, a diferencia de la muestra B que con tan sólo 500 ppm se rompe completamente. Particularmente, en este caso factores, tales como el contenido de fase interna y la distribución de tamaño de gota, podrían estar jugando un papel importante, retrasando el mecanismo de ruptura de la emulsión A.

Si se considera que, para la emulsión en cuestión, la distribución de tamaño de gota presenta un diámetro promedio de  $1,432 \mu\text{m}$  (véase Figura V.1-6) y, además un contenido de fase interna aproximadamente 1,5 veces menor en comparación con la muestra B, es posible entender porqué su ruptura resulta mucho más complicada. Según describen Salager y col. (2010), una reducción en el tamaño de gota favorece las fuerzas repulsivas sobre las atractivas y, por tanto, disminuye la tasa de coalescencia, además de promover una disminución en la velocidad de sedimentación. A su vez, Al-Sabagh y col. (1997), afirman que para bajos contenidos de agua la presión externa de la fase aceite es mayor que la presión interna de las gotas, lo cual conduce a un incremento en la estabilidad mecánica de la película interfacial. En contraste, la muestra B presenta un contenido de fase interna muy superior, bajo la forma de una distribución de tamaño de partícula bimodal, cuya población de gotas predominante presenta una moda de  $35,823 \mu\text{m}$ , lo que permite apreciar cómo ambas características actúan sinérgicamente para favorecer la ruptura de la emulsión.

Como último aspecto importante se destaca que, en forma generalizada, el agua separada presentó cierta turbidez que se acentuó con la concentración de demulsificante en el sistema. Dicho fenómeno, que se muestra en la Figura V.3-5, se atribuye a una micelización del tensoactivo en la fase acuosa separada con posible solubilización de aceite. Se descarta la posible formación de una emulsión de crudo en agua (O/W) ya que en ningún momento el sistema dosificado se somete a cizallamiento fuerte mediante agitación mecánica, condición que, en todo caso sería requerida para lograr tal emulsificación.

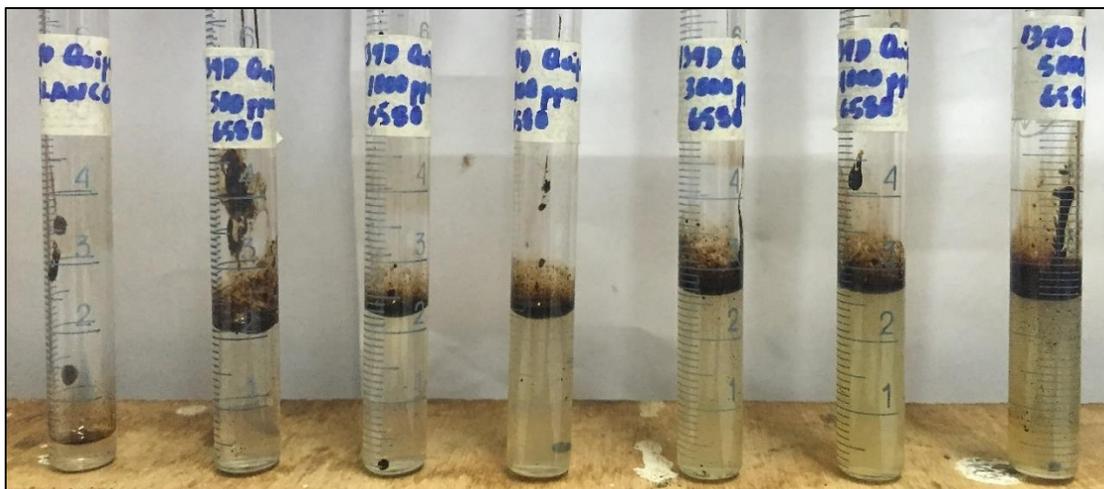


Figura V.3-5. Calidad de la fase acuosa separada como función de la concentración de demulsificante

#### V.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA NATURALEZA QUÍMICA Y LA CONCENTRACIÓN DE AGENTES DEMULSIFICANTES SOBRE LA ESTABILIDAD

Los demulsificantes usados para el desarrollo de la investigación, se tratan de productos comerciales, cuya composición química exacta es desconocida. Según las especificaciones del fabricante (véase Sección B de los anexos), únicamente se tiene una idea de la familia de surfactantes que constituye la formulación comercial. Sin embargo, por tratarse en general de mezclas de surfactantes poliméricos y resinas oxialquilatadas, debe existir una dispersión de pesos moleculares y, por lo tanto, distintos niveles de hidrofiliicidad, o lo que es equivalente, diferentes valores de HLB. Por las razones previamente expuestas y, tomando en cuenta que los sistemas problema se tratan de emulsiones de agua en crudo obtenidas en campo, resulta difícil explicar a ciencia cierta el motivo de los distintos fenómenos observados, siendo tan sólo posible realizar una dilucidación en base a los distintos resultados obtenidos.

Según se muestra en la Figura V.3-2b, la evidencia experimental encontrada sugiere que, en el tratamiento de la muestra B, el producto 6580, presenta un mecanismo de demulsificación química equivalente al reportado por Peña y col. (2005) para poliuretanos entrecruzados. Debido a la naturaleza polimérica del producto comercial en cuestión, probablemente este actúa como un agente floculante sirviendo de puente entre gotas de agua cercanas, lo cual incrementa la probabilidad de colisión y, por lo tanto, la consecuente coalescencia de la fase dispersa. Por esta razón, la disminución en la viscosidad del sistema que se logra mediante la dilución de la muestra problema con el solvente nafténico, no muestra ningún efecto importante sobre el desempeño del demulsificante, al ser este equivalente con el desempeño del mismo producto en el tratamiento de la emulsión sin dilución. A su vez, para concentraciones altas existe una tendencia decreciente en el rendimiento de la separación de fase acuosa, lo cual pudiera atribuirse a un incremento en las fuerzas de repulsión estérica debido al aumento del polímero adsorbido en la interfase, que inhibe la coalescencia de los flóculos una vez formados.

Siguiendo este orden de ideas, al realizar una comparación entre el desempeño del producto 6580 y la química HR sobre el tratamiento de la muestra B, es posible notar que para este último demulsificante, la dilución con el solvente resulta un factor clave. Esto sugiere que dicha sustancia pudiera tratarse de una dispersión de moléculas más pequeñas, cuyas propiedades floculantes no son importantes, razón por la cual la disminución en la viscosidad resulta crítica en el acercamiento macroscópicos de las gotas de fase acuosa para formar flóculos, permitiendo que a continuación, ocurra la respectiva coalescencia. En lo que respecta a este último aspecto, el producto HR exhibe un mejor papel como agente desestabilizador de la película interfacial, ya que se requiere de una menor concentración para lograr la ruptura completa de la emulsión.

Como tendencia general para el tratamiento de todas las muestras, fue posible apreciar que el demulsificante 6580 proporcionó una formulación mucho más robusta en comparación con el producto HR, al obtenerse poca variación en el porcentaje de fase acuosa separada de la emulsión para un amplio rango de concentraciones (la forma de la curva es achatada). Dicho comportamiento habla de una segregación de las distintas fracciones que integran el deshidratante a medida que se incrementa su concentración. Tal fenómeno ocurre de forma tal que la variación en la fracción de moléculas que se adsorben en la interfase, así como su valor de HLB, se compensan haciendo que el HLB de la mezcla de surfactantes interfacial se mantenga aproximadamente constante,

traduciéndose esto en un valor de HLD también constante. Lo anterior permite que exista una mayor flexibilidad en lo que respecta a dosificación de la química deshidratante, ya que una pequeña variación alrededor del óptimo no se traduce en un cambio importante en el rendimiento del proceso de ruptura de la emulsión.

En contraste a lo anterior, la formulación se mostró mucho más sensible a la dosificación del demulsificante HR. Para este caso, no se evidencia un fenómeno de segregación del deshidratante, de modo que existe una concentración puntual que permite desplazar el sistema a una condición de HLD que tiende a cero. Por esta razón, se está en presencia de una formulación mucho menos robusta, en la que cualquier error en la dosificación de deshidratante produce un retardo en la ruptura de la emulsión.

Particularmente para el tratamiento de la muestra A, tal como se evidencia en la Figura V.3-1b, es posible notar que, a pesar de la robustez mostrada por el demulsificante 6580, los rendimientos obtenidos en la separación de fase acuosa sugieren que una vez que el deshidratante se encuentra en la interfase, su poder para competir con el asfalteno y promover la ruptura de la película interfacial no es suficiente. La variación en los rendimientos obtenidos tiene que ver con el efecto que produce el agente diluyente sobre la formulación que es discutido más adelante.

#### **V.5. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGENTES DILUYENTES SOBRE LA ESTABILIDAD**

La adición de un agente diluyente a la emulsión problema de agua en crudo genera un cambio severo en el ambiente fisicoquímico del sistema. Desde el punto de vista relacionado con la formulación, ocurre una modificación del EACN de la fase oleosa que implica una variación en la interacción de las regiones más lipofílicas de las sustancias tensoactivas con el aceite. A su vez, según el grado de aromaticidad del diluyente empleado, puede producirse una modificación en el estado de agregación de los asfaltenos, que pudiera promover una segregación de los surfactantes naturales fuera o hacia la interfase, afectando las propiedades mecánicas de la película interfacial. Entre otros efectos pudiera encontrarse también la floculación de partículas, debido al alto contenido de sólidos presente en las muestras bajo estudio. Según expresa Salager (1987), los efectos previamente descritos se encuentran relacionados con los mecanismos involucrados con la segunda etapa de ruptura de la emulsión, al alterar el drenaje de la película interfacial, ya sea favoreciendo o no la desestabilización del sistema emulsionado. Por otra parte, el uso de diluyentes varía la viscosidad de la emulsión, al igual que su densidad, lo cual produce un cambio en los parámetros físicos involucrados en la *Ley de Stokes*, relacionados con la primera etapa de ruptura.

En este orden de ideas, es posible notar cómo en forma generaliza el empleo del crudo Q deshidratado arrojó los rendimientos más bajos en lo que respecta a la separación de fase acuosa, obteniéndose valores incluso inferiores en comparación al tratamiento de las muestras sin dilución. Un análisis SARA realizado sobre el crudo mostró que este presenta un contenido de asfaltenos relativamente elevado con un valor alrededor del 17,69% y un contenido intermedio de aromáticos en los maltenos que gira en torno a un 31,95% (véase Tabla IV-3); de este modo, la nueva fracción de asfaltenos añadida en el sistema pudiera estarse segregando sobre la región interfacial, reforzando la película ya constituida y potenciando, por tanto, su rigidez mecánica (la nueva fracción aromática pareciera no compensar el efecto de segregación mencionado a través de una

dispersión de la fracción asfáltica). Se produce así un cambio en la fisicoquímica de la interfase que dificulta el trabajo de desestabilización por parte del demulsificante, lo cual se traduce en los bajos rendimientos en la separación de agua encontrados. Se destaca que los resultados obtenidos se corresponden con los reportados por Kokal y col. (1999), quienes obtuvieron un incremento en la estabilidad de emulsiones de agua en crudo, al realizar mezclas de crudo de base asfáltica con otros aceites.

Por otro lado, en lo que respecta al papel del solvente nafténico como agente diluyente, es posible apreciar cómo este mejora en forma significativa el rendimiento del proceso de ruptura de la emulsión. Aparentemente, el efecto más importante de la adición del diluyente recae sobre la exponencial disminución que experimenta la viscosidad del sistema (fundamentalmente la fase aceite). Dicho cambio en los parámetros físicos facilita el acercamiento macroscópico de las gotas, al incrementar la probabilidad de colisión de la fase dispersa, lo cual potencia notablemente la primera etapa del mecanismo de ruptura. Otro aspecto muy importante a considerar, se relaciona con la cinética de difusión del demulsificante hasta la interfase, que en este caso ocurre en forma mucho más rápida, situación que se manifestó en forma experimental con la ruptura inmediata de los sistemas únicamente con el tratamiento químico y mecánico aplicado. A su vez, no es posible dejar a un lado aspectos previamente descritos que se relacionan con el cambio en el EACN que experimenta la fase oleosa y el estado de agregación que probablemente esté sufriendo la fracción asfáltica adsorbida en la interfase, que pueden encontrarse actuando en forma sinérgica para desplazar la formulación del sistema a una condición de HLD cercano a cero.

Por último, cabe destacar que el desempeño de la química deshidratante se encuentra íntimamente ligado al nuevo ambiente fisicoquímico que se genera al adicionar un agente diluyente. Por ejemplo, a pesar de que la hidrofiliidad del demulsificante depende principalmente de su estructura molecular, este parámetro varía según la naturaleza de la fase oleosa, es decir, un demulsificante que en una fase aceite ligeramente apolar tendrá una tendencia muy grande a migrar hacia la interfase, en una fase aceite ligeramente polar, presentará una cinética de difusión hasta la interfase más lenta. Otro aspecto fundamental consiste en el cambio que experimenta el coeficiente de partición del demulsificante entre la fase acuosa y la nueva fase oleosa, que según afirma Krawczyk y col. (1991), se trata de un parámetro muy importante en el mecanismo de demulsificación. De este modo, según muestran los resultados, existe una clara interacción entre los distintos niveles de las variables manipuladas, lo que implica que éstas pueden actuar en forma sinérgica para potenciar o desfavorecer la estabilidad del sistema; visto desde otra perspectiva, la ruptura los sistemas se logra por una transición hasta una región de estabilidad mínima, mediante un cambio simultáneo tanto en el HLD como en el WOR.

## V.6. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA RELACIÓN DE DILUCIÓN SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA MUESTRA C

Una vez identificado el par *HR-solvente nafténico* como la combinación de variables que brindó el mejor desempeño en la ruptura de la emulsión C, se varió la relación de dilución y se construyó un barrido en concentración de demulsificante con el objeto de evaluar más a fondo el nivel de tales variables que maximiza el rendimiento en la separación de fase acuosa. Los resultados respectivos se muestran en la Figura V.6-1.

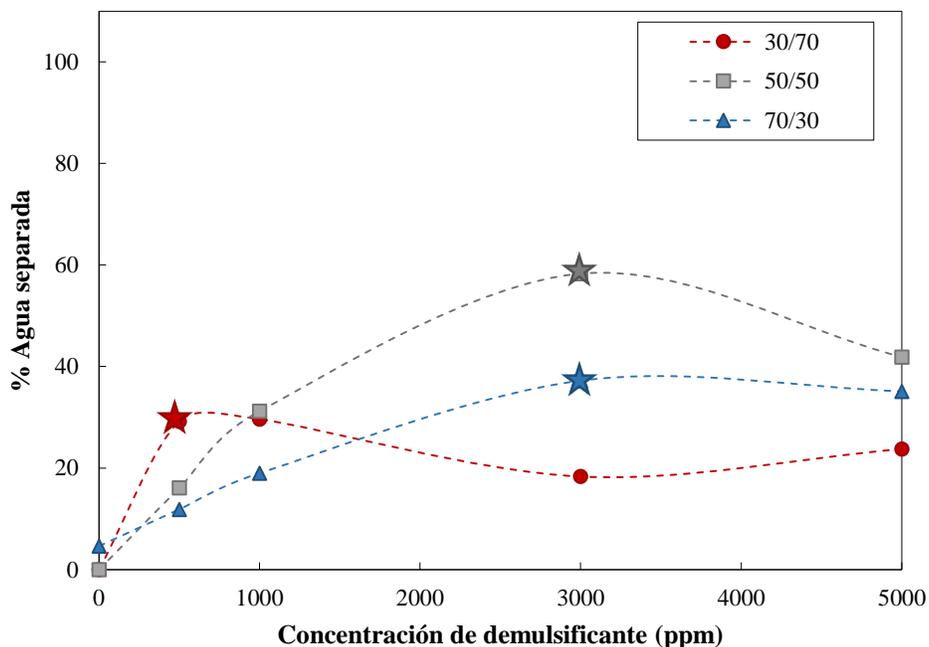


Figura V.6-1. Efecto de la relación de dilución sobre ruptura de la muestra C  
(Condiciones del barrido: diluyente: solvente nafténico; relación de dilución: muestra/diluyente; demulsificante: HR; 5500 rpm; 70°C; agua separada en 24 horas)

Según se evidencia en la Figura V.6-1, existe una dependencia notable entre el factor en que se diluye la muestra problema y el desempeño del demulsificante. Para el caso de la relación 30/70, se produce una disminución importante en la concentración del producto HR requerida para alcanzar un mínimo de estabilidad, sin embargo, el porcentaje de fase acuosa separada bajo tal condición alcanza un 29,21%, valor que es considerablemente bajo. Por su parte, la relación 70/30 permitió aumentar la cantidad de agua separada hasta un 37,19%, esto a expensas de un incremento en 6 veces la concentración de demulsificante requerida respecto al caso anterior. Finalmente, la relación 50/50 arrojó el máximo de separación de fase acuosa encontrado, alcanzándose un valor del 58,30% para 3000 ppm de demulsificante, dosificación que coincide con la requerida en la relación 70/30 para obtener la máxima separación de agua.

Entre otros posibles efectos previamente discutidos, la evidencia experimental sugiere que existe un compromiso entre el contenido de fase interna y la viscosidad una vez que se diluye la emulsión problema. Cuando se utiliza una relación 30/70, el contenido de agua en el sistema resultante disminuye aproximadamente 3,3 veces respecto a la emulsión original, lo cual ocasiona

un decremento considerable en la probabilidad de colisión de las gotas de agua dispersas, dificultando el fenómeno de coalescencia. A su vez, la dilución en una relación 70/30 no es suficiente para disminuir considerablemente la alta viscosidad de la emulsión original, de modo que tanto el acercamiento macroscópico de las gotas para formar flóculos, como el proceso de sedimentación se ven impedido. En base a los argumentos previamente expuestos, puede inferirse que usando una relación 50/50 se alcanza un equilibrio entre ambos efectos, que permite que el desempeño del tratamiento de ruptura aplicado se vea notablemente favorecido.

## V.7. CONSIDERACIONES FINALES ASOCIADAS A LOS MÉTODOS DE TRATAMIENTO

Alcanzado este punto ha sido posible notar que, en ciertos casos, existe más de una combinación de variables que ofrece un tratamiento exitoso para una muestra problema. Por ejemplo, se ha presentado la situación en que la dilución de la emulsión con un solvente permite disminuir en forma apreciable la concentración requerida de demulsificante para alcanzar una formulación óptima, mientras que el tratamiento de la muestra sin dilución requiere de concentraciones de demulsificante considerablemente superiores, para obtener la misma condición de estabilidad mínima.

De este modo, resulta importante destacar que la opción o técnica de tratamiento final a seleccionar dependerá netamente de consideraciones económicas y operacionales (la dosificación se realiza en función al volumen bruto a tratar, este aspecto debe tomarse en cuenta para decisiones futuras). Realizando un análisis muy somero, resulta fácil inferir que, en la práctica, el uso de un agente diluyente implicaría la compra de un corte de refinería, la instalación del aparataje requerido para el manejo de mayores flujos volumétricos, la homogeneización de la mezcla emulsión-solvente, tanques de sedimentación, recuperación del solvente, entre otros. Por su parte, como aspecto positivo, a largo plazo la presente alternativa se traduciría en un ahorro importante en la compra de química deshidratante, que normalmente se trata de un aditivo costoso y, en caso de que no se considere la recuperación del solvente, se tendría directamente un crudo mejorado de fácil transporte listo para la venta. Esta última decisión dependería principalmente de las tendencias que dicta el mercado en base a los precios del petróleo para el momento.

Por otro lado, un aspecto sumamente importante a considerar es que se está trabajando en la ruptura de emulsiones no convencionales, cuyos métodos de procesamiento no corresponden con las estrategias clásicas empleadas para la desestabilización de emulsiones que fueron obtenidas por métodos de recuperación primaria y secundaria. Basta con apreciar la planta de tratamiento desarrollada por Popp y Dinulescu (1997) para romper emulsiones en Suplacu de Barcau, campo rumano en donde se aplica la combustión *in situ* como método de recuperación mejorada. Por esta razón, ante la inminente presencia de las emulsiones problemas, los costos necesarios de tratamiento deberán ser asumidos, de modo que la tasa de recobro, una vez que se tenga el crudo deshidratado, permita situar al campo petrolero en un panorama económicamente favorable.

Nótese además cómo, a pesar de que muchos de los tratamientos acá propuestos logran desplazar el sistema a una condición de mínima estabilidad, no son suficiente para obtener una ruptura completa de la emulsión en un período de 24 horas. Esto implica que, en caso de considerarse las presentes alternativas en campo, resultaría necesario recurrir a un método extra de

tratamiento, que permita acelerar el proceso de ruptura de la emulsión (tal como un deshidratador electrostático), de modo que el tratamiento, desde el punto de vista del tiempo de residencia requerido para la deshidratación, sea factible.

Finalmente, cabe destacar que las concentraciones de demulsificantes que acá se presentan, se encuentran posiblemente muy por encima de las dosificaciones requeridas si se realizara el tratamiento de la emulsión fresca. Esto último es una consecuencia del envejecimiento de los sistemas emulsionados, condición que potencia la estabilidad mecánica de la película interfacial y que, tal como afirman Kang y col. (2000), se traduce un mayor requerimiento de demulsificante para promover la desestabilización de la emulsión.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## VI. CONCLUSIONES

Como parte del estudio de caracterización se obtuvo que las muestras problema se tratan de emulsiones de agua en crudo (W/O) con contenidos de fase interna del 38,81, 59,24 y 66,53% para las muestras A, B y C respectivamente. Para el caso de la muestra A, la fase acuosa dispersa mostró una distribución de tamaño de gota unimodal con la moda concentrada en 1,451  $\mu\text{m}$ , mientras que las muestras B y C mostraron distribuciones bimodales, con la población de gotas de mayor volumen de frecuencia acumulada concentrada en modas de 35,823 y 2,964  $\mu\text{m}$  respectivamente. Bajo el estudio reológico aplicado en un rango de cizalla comprendido entre 1 y 100  $\text{s}^{-1}$  a 25°C, la muestra A exhibió un comportamiento viscoso reofluidizante, mientras que las muestras B y C mostraron comportamiento de tipo viscoelástico. Se encontró que existe una relación proporcional entre la zona energética de obtención de la emulsión y su contenido de agua, lo cual se asocia a un incremento progresivo en las propiedades tensoactivas de la fracción asfáltica del crudo con el acercamiento al frente de llama generado por la combustión.

En lo que respecta al estudio de ruptura de las emulsiones problema, se encontró que el desempeño de la química deshidratante está íntimamente ligado tanto a la fisicoquímica de la interfase, como a la condición fisicoquímica del medio, características que varían de una muestra problema a otra. En forma general, la formulación que proporciona el demulsificante PHASETREAT 6580<sup>®</sup> se mostró mucho más robusta (pero no siempre mejor), respecto a la obtenida con el demulsificante HR (hidrocarburo rompedor). Por su parte, la dilución con solvente nafténico permitió mejorar en forma significativa el rendimiento del proceso de ruptura de las emulsiones problema, consecuencia de la disminución exponencial que experimenta la viscosidad. En contraste, la dilución con crudo Q deshidratado arrojó los rendimientos más bajos, situación que pudiera ser causada por una segregación de la fracción asfáltica del crudo añadido que contribuye a reforzar la película interfacial. A su vez, se demostró que la relación en que se diluye la muestra C con el solvente nafténico presenta un efecto directo sobre la estabilidad del sistema, lo cual se atribuye a un compromiso entre el contenido de fase interna y la viscosidad según la relación de dilución usada. Finalmente, el protocolo de deshidratación diseñado, consistente en el uso de métodos químicos (dosificación de química deshidratante y dilución) en combinación con métodos termomecánicos (calentamiento y centrifugación), permitió la ruptura de las emulsiones de agua en crudo con un alto contenido de fase interna, obteniéndose separaciones del 95,60%, 100,00% y 58,30% para las muestras A, B y C respectivamente. Particularmente, el bajo rendimiento encontrado para la muestra C pudiera ser una consecuencia de su alto contenido de sólidos.

## VII. RECOMENDACIONES

Tomando como base el estudio desarrollado, las recomendaciones más importantes a considerar para el desarrollo de investigaciones futuras son:

- Estudiar mediante un análisis orgánico la fracción asfáltica de cada muestra problema con el objeto de corroborar la relación entre su grado de oxidación y la zona energética de obtención de la emulsión.
- Tratar la muestra C con una formulación que contenga el producto 26147 (humectante de sólidos) como aditivo en la química HR.
- Estudiar los sólidos de la muestra C para comprobar en qué grado estos actúan como agentes coadyuvantes de la estabilización de la emulsión.
- Estudiar el efecto de la temperatura como variable de formulación con el objeto de optimizar la carga térmica requerida para la ruptura de las emulsiones.
- Estudiar en qué medida la ruptura de las emulsiones al diluir con solvente nafténico es independiente de la temperatura.
- Evaluar el efecto que presenta la velocidad de centrifugación sobre el proceso de desestabilización de las emulsiones con el objeto de optimizar los requerimientos energéticos.
- Con las formulaciones óptimas encontradas, evaluar en qué medida es posible acelerar la ruptura de las emulsiones mediante el uso de un deshidratador electrostático.
- Emplear una agitación mecánica moderada que garantice y facilite la homogeneización de la emulsión y el agente diluyente utilizado.
- Estudiar la posibilidad de ruptura de las emulsiones por inversión de fases mediante un “lavado” con agua conteniendo química deshidratante.
- Estudiar la influencia de distintos vehículos sobre el desempeño de los demulsificantes empleados.
- Estudiar el efecto que presenta la dilución con un crudo de menor contenido asfáltico sobre el proceso de ruptura de las emulsiones.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilera, B., Delgado, J., & Cárdenas, A. (2010). Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Asphaltenes Obtained from Venezuelan Crude Oils. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 359-363.
- Al-Sabagh, A., & Zaki, N. (1997). Efficiency of polyalkylphenols-polyalkylenepolyamines-formaldehyde ethoxylates as de-emulsifiers for water-in-crude oil-emulsions. *Tenside Surfactants and Detergents*, 1, 554-1559.
- Al-Sabagh, A., Kandile, N., & Noor El-Din, M. (2011). Function of Demulsifiers in the Petroleum Industry. *Separation Science and Technology*, 1144-1163.
- Alvarado, D., & Banzér, C. (2002). *Recuperación Térmica de Petróleo*. Caracas.
- Aranberri, I., Binks, B., Clint, J., & Fletcher, P. (2006). Elaboración y Caracterización de Emulsiones Estabilizadas por Polímeros y Agentes Tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 211-231.
- ASTM. (1997). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. En *Manual of Petroleum Measurement Standards*.
- Averyard, R., Binks, B., & Clint, J. (2003). Emulsions Stabilised Solely by Colloidal Particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 503-546.
- Bancroft, W. (1913). The Theory of Emulsification - Part V. *Journal of Physical Chemistry*(17), 501-519.
- Barberii, E. (1998). *El Pozo Ilustrado* (Cuarta ed.). Caracas: Centro Internacional de Educación y Desarrollo, PDVSA.
- Bourrel, M., & Schechter, R. (1988). *Microemulsions and Related Systems*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Bourrel, M., Salager, J., Schechter, R., & Wade, W. (1980). A Correlation for Phase Behavior of Nonionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*(75), 451-461.
- Briceño, M. (2000). Rheology of Suspensions and Emulsions. En F. Nielluod, & G. Marti-Mestres, *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions* (págs. 557-607). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Delgado, J., Bullón, J., & Salager, J. (2015). Aplicaciones de las Micro y Nanotecnologías en la Exploración y Producción del Petróleo y Gas. En *Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones* (págs. 155-182). Mérida: Universidad de Los Andes.
- Delgado, J., Gutiérrez, C., Salazar, F., Guevara, M., Mercado, R., & Pereira, C. (2013). Aplicación de conceptos clásicos de la Física en la práctica ingenieril. La ley de Stokes como

herramienta conceptual en el análisis de procesos de deshidratación del petróleo. *Educación Química*, 57-62.

- Djuve, J., Yang, X., Fjellanger, I., Sjöblom, J., & Pelizzetti, E. (2001). Chemical Destabilization of Crude Oil Based Emulsions and Asphaltene Stabilized Emulsions. *Colloid Polymer Science*, 232-239.
- Eslava, G. (2000). *Análisis de la Fractalidad de Agregados Asfálticos vía Simulación por Computadora en Ambientes Paralelos*. México: Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional.
- Gary, J., & Handwek, G. (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics* (Quinta ed.). Boca Ratón: CRC Press.
- Griffin, W. (1949). Classification of Surface Active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*(17), 501-519.
- Hannisdal, A., Ese, M., Hemmingsen, P., & Sjöblom, J. (2006). Particle-Stabilized Emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloids and Surfaces*, 45-58.
- Herbeck, E., Heinz, R., & Hastings, J. (1976). Fundamentals of Tertiary Oil Recovery. *Petroleum Engineer Series*, 33.
- Huc, A.-Y. (2011). *Heavy Crude Oils: From Geology to Upgrading an Overview*. Paris: Editions Technip.
- Jeffreys, G., & Davies, A. (1971). *Coalescence of Liquid Droplets and Liquid Dispersion, Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*. New York: Pergamon Press.
- Kabalnov, A., & Wennerström, H. (1996). Macroemulsions Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited. *Langmuir*(12), 276-292.
- Kang, W., Liu, Y., Qi, B., Liao, G., Yang, Z., & Hong, J. (2000). Interactions between alkali surfactant/polymer and their effects on emulsion stability. *Colloids and Surfaces A*, 175(1/2), 243-247.
- Klitzing, R., & Müller, H.-J. (2002). Film Stability Control. *Colloid & Interface Science*, 42-49.
- Kokal, S. (2005). Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. *Society of Petroleum Engineers*.
- Kokal, S., & Al-Juraid, J. (1999). Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. *Society of Petroleum Engineers*.
- Krawczyk, M., Wasan, D., & Shetty, C. (1991). Chemical demulsification of petroleum emulsions using oil-soluble demulsifiers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(2), 367-375.

- Manning, F., & Thompson, R. (1995). *Oilfield Processing Volume Two: Crude Oil*. Tulsa: Pennwell Publishing Company.
- Marfisi, S., & Salager, J. (2004). *Deshidratación de Crudo: Principios y Tecnología*. Mérida: Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos (FIRP).
- McLean, J., & Kilpatrick, P. (1997a). Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloids and Interface Science*(189), 242-253.
- McLean, J., & Kilpatrick, P. (1997b). Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*(196), 23-24.
- Mullins, O. (2011). The Asphaltenes. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 393-418.
- Peña, A., Hirasaki, G., & Miller, C. (2005). Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1139-1149.
- Peter, K., & Matthew, S. (2001). Asphaltene Emulsions. En J. Sjöblom, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology* (págs. 707-730). Norway: Marcel Dekker, Inc.
- Popp, V., & Dinulescu, V. (1997). Dehydration and Desalting of Heavy and Viscous Crude Oil Produced by In-Situ Combustion. *Society of Petroleum Engineers*, 25-28.
- Ramirez, M. (1985). *Sistemas Fuera de Equilibrio Cerca de la Formulación Óptima*. Mérida: Informe Técnico FIRP N° 8502.
- Rondón, M., Bouriat, P., Lachaise, J., & Salager, J. (2006). Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, 1600-1604.
- Salager, J. (1987). Bases Fundamentales del Papel de la Química Deshidratante: Influencia de la Formulación Fisicoquímica sobre la Estabilidad de una Emulsión. *Revista Técn. INTEVEP*(7), 3-15.
- Salager, J. M., Mira, I., Peña, A., Tyrode, E., & Zambrano, N. (2003). Principles of Emulsion Formulation Engineering. En K. Mittal, & D. Shah, *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Salager, J., Briceño, M., & Bracho, C. (2001). *Heavy Hydrocarbon Emulsions. Making use of the State of the Art in Formulation Engineering*. New York: Marcel Dekker.
- Salager, J., Bullón, J., Pizzino, A., Rondón, M., & Tolosa, L. (2010). Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner. *Encyclopedia of surface and colloid science*, 1, 1-6.
- Salager, J., Forgiarini, A., & Bullón, J. (2014). Progress in Over a Century Designing Emulsion Properties. En *Surfactant Science and Technology* (págs. 459-587). Boca Ratón: Taylor & Francis Group, LLC.

- Salager, J., Marquez, N., Gracia, A., & Lachaise, J. (2000). Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion-Oil-Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. *Langmuir*(16), 5534-5539.
- Salager, J., Morgan, J., Schechter, R., Wade, W., & Vasquez, E. (1979). Optimum Formulation of Surfactant-Water-Oil Systems for Minimum Interfacial Tension and Phase Behavior. *Journal of Petroleum Science and Engineering*(19), 107-115.
- Schlumberger. (23 de Marzo de 2016). *Schlumberger Oilfield Glossary*. Obtenido de [http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/sara\\_analysis.aspx](http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/sara_analysis.aspx)
- Shah, D., & Schechter, R. (1977). *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*. New York: Academic Press.
- Shinoda, K., & Arai, H. (1964). The Correlation between Phase Inversion Temperature in Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. *Journal of Physical Chemistry*(68), 3485-3490.
- Silva, F. (1984). *Fenómenos de Histéresis en la Inversión de una Emulsión*. Mérida: Informe Técnico FIRP N° 8404.
- Smith, H., & Arnold, K. (1987). Crude Oil Emulsions. En H. Bradley, *Petroleum Engineering Handbook*. Texas: Society of Petroleum Engineers.
- Speight, J. (1971). Structural Analysis of Athabasca Asphaltenes by Proton Magnetic Resonance Spectroscopy. *Fuel*, 102-112.
- Speight, J. (2009). *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Houston: Gulf Publishing Company.
- Sztukowski, D., & Yarranton, H. (2005). Oilfields Solids and Water-in-Oil Emulsion Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 821-833.
- University of Texas. (1990). *Treating Oilfields Emulsions* (Cuarta ed.). Austin: Petroleum Extension Service.
- Wauquier, J.-P. (2004). *El Refino del Petróleo*. Madrid: Díaz de Santos.
- Winsor, P. (1954). *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*. London.
- Yan, N., & Masliyah, J. (1996). Demulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. *Colloids and Surfaces*, 15-25.
- Yan, Z., Elliot, J., & Masliyah, J. (1999). Roles of Various Bitumen Components in the Stability of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 329-337.

# ANEXOS

## A. HOJAS DE REPORTE ESTUDIO DEL TAMAÑO DE GOTA

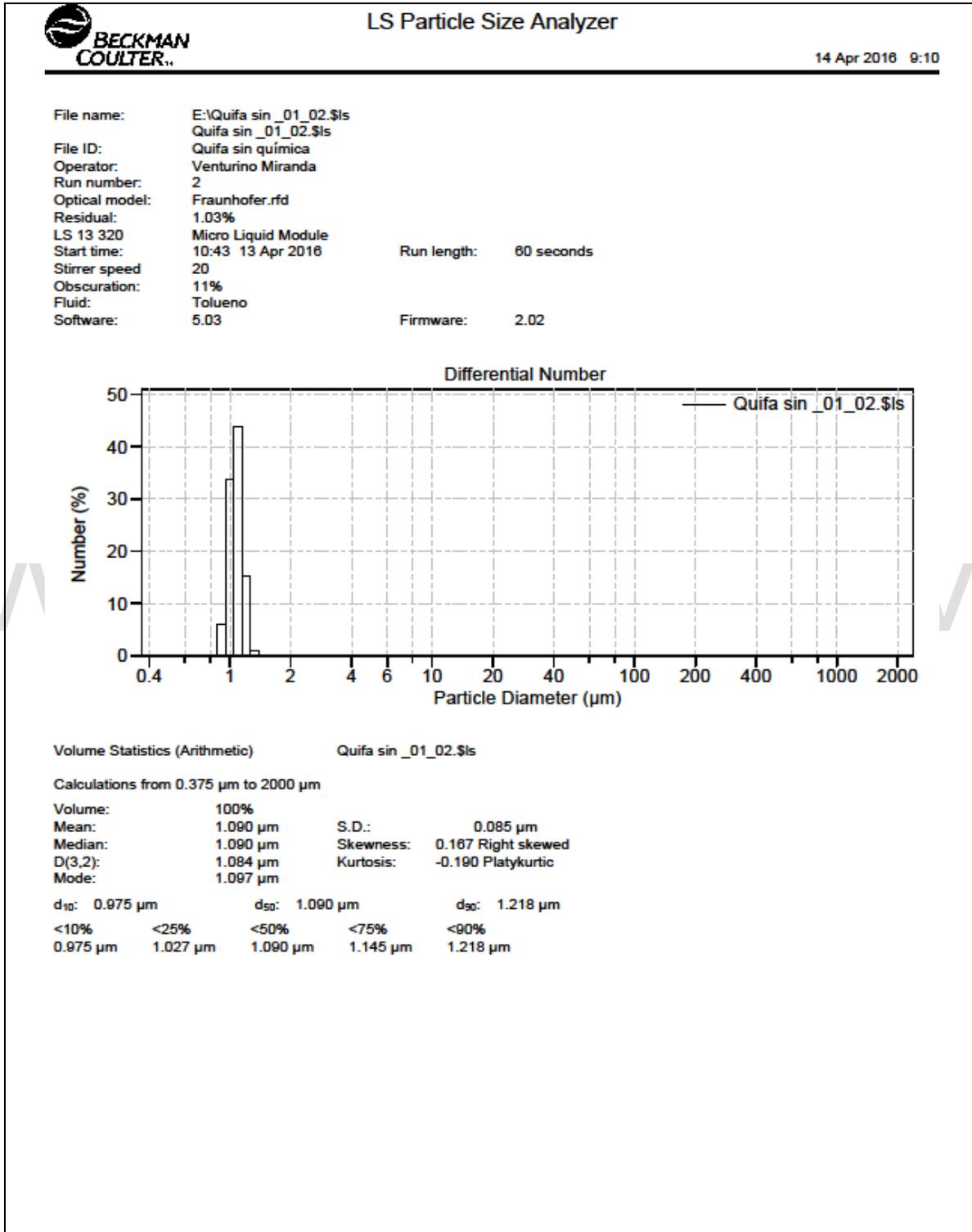
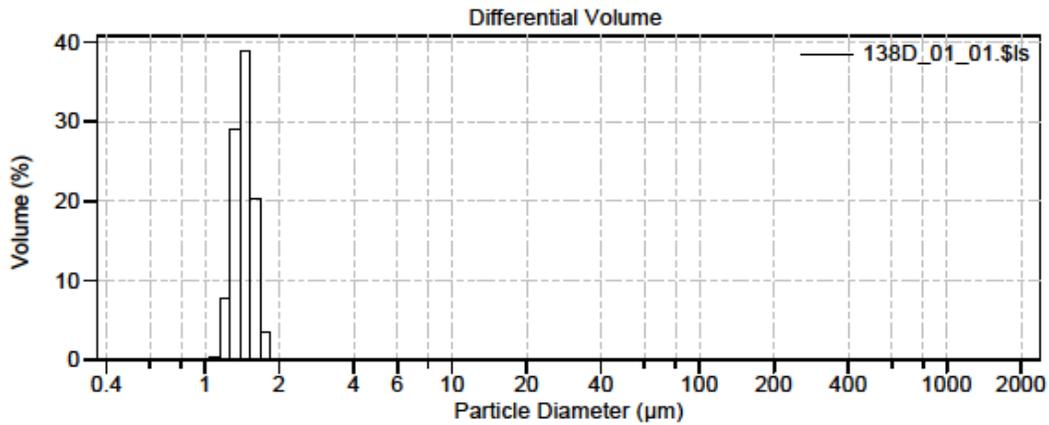


Figura A-1. Hoja de reporte estudio del tamaño de gota crudo Q sin tratamiento químico

File name: E:\138D\_01\_01.\$ls  
 138D\_01\_01.\$ls  
 File ID: 138D  
 Operator: Venturino Miranda  
 Run number: 1  
 Optical model: Fraunhofer.rfd  
 Residual: 0.53%  
 LS 13 320 Micro Liquid Module  
 Start time: 8:15 14 Apr 2016 Run length: 60 seconds  
 Stirrer speed: 23  
 Obscuration: 9%  
 Fluid: Tolueno  
 Software: 5.03 Firmware: 2.02



Volume Statistics (Arithmetic) 138D\_01\_01.\$ls

Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

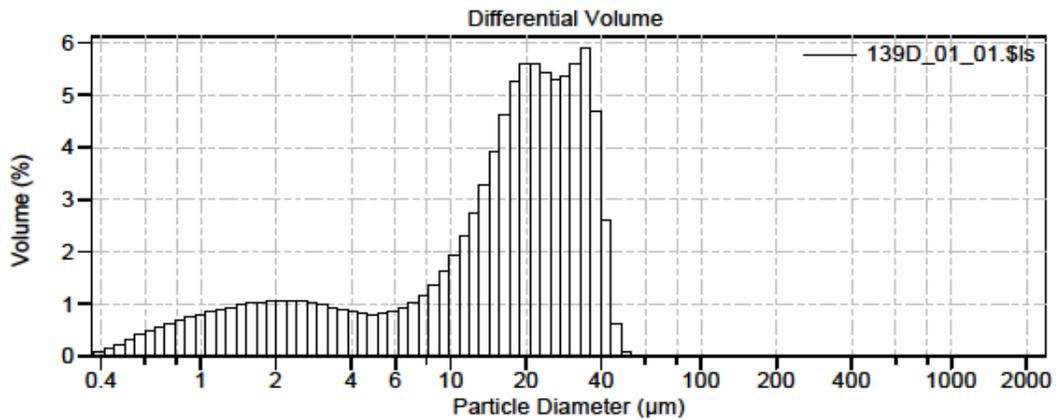
Volume:	100%	S.D.:	0.131 µm
Mean:	1.432 µm	Skewness:	0.247 Right skewed
Median:	1.429 µm	Kurtosis:	-0.135 Platykurtic
D(3,2):	1.420 µm		
Mode:	1.451 µm		

d <sub>10</sub> :	1.269 µm	d <sub>50</sub> :	1.429 µm	d <sub>90</sub> :	1.621 µm
<10%	1.269 µm	<25%	1.332 µm	<50%	1.429 µm
		<75%	1.516 µm	<90%	1.621 µm

Figura A-2. Hoja de reporte estudio del tamaño de partícula muestra A

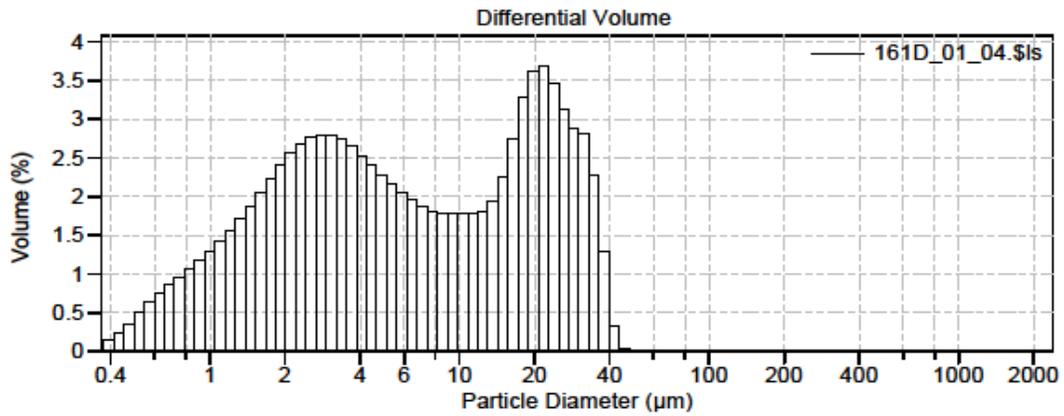
File name: E:\139D\_01\_01.\$ls  
 139D\_01\_01.\$ls  
 File ID: 139D  
 Operator: Venturino Miranda  
 Run number: 1  
 Optical model: Fraunhofer.rfd  
 Residual: 0.75%  
 LS 13 320 Micro Liquid Module  
 Start time: 10:16 13 Apr 2016 Run length: 60 seconds  
 Stirrer speed: 20  
 Obscuration: 10%  
 Fluid: Tolueno  
 Software: 5.03 Firmware: 2.02



**Volume Statistics (Arithmetic)**      139D\_01\_01.\$ls  
 Calculations from 0.375 µm to 2000 µm  
 Volume: 100%  
 Mean: 18.11 µm      S.D.: 12.05 µm  
 Median: 17.84 µm      Skewness: 0.202 Right skewed  
 D(3,2): 5.093 µm      Kurtosis: -0.972 Platykurtic  
 Mode: 34.58 µm  
  
 d<sub>10</sub>: 1.896 µm      d<sub>50</sub>: 17.84 µm      d<sub>90</sub>: 35.16 µm  
 <10%      <25%      <50%      <75%      <90%  
 1.896 µm      7.427 µm      17.84 µm      27.34 µm      35.16 µm

Figura A-3. Hoja de reporte estudio del tamaño de partícula muestra B

File name: E:\161D\_01\_04.\$ls  
 161D\_01\_04.\$ls  
 File ID: 161D  
 Operator: Venturino Miranda  
 Run number: 4  
 Optical model: Fraunhofer.rfd  
 Residual: 0.82%  
 LS 13 320: Micro Liquid Module  
 Start time: 11:20 13 Apr 2016 Run length: 60 seconds  
 Stirrer speed: 23  
 Obscuration: 10%  
 Fluid: Tolueno  
 Software: 5.03 Firmware: 2.02



Volume Statistics (Arithmetic) 161D\_01\_04.\$ls  
 Calculations from 0.375 µm to 2000 µm  
 Volume: 100%  
 Mean: 10.83 µm S.D.: 10.37 µm  
 Median: 5.712 µm Skewness: 1.003 Right skewed  
 D(3,2): 3.041 µm Kurtosis: -0.134 Platykurtic  
 Mode: 21.69 µm  
 d<sub>10</sub>: 1.192 µm d<sub>50</sub>: 5.712 µm d<sub>90</sub>: 27.10 µm  
 <10% 1.192 µm <25% 2.303 µm <50% 5.712 µm <75% 18.10 µm <90% 27.10 µm

Figura A-4. Hoja de reporte estudio del tamaño de partícula muestra C

## B. HOJAS TÉCNICAS DEMULSIFICANTES COMERCIALES

# Demulsificante TRATAMIENTO DE CRUDO



TROS PT 2650®



**Descripción:**  
El producto TROS PT 2650 es una formulación basada en compuestos tensoactivos No-iónicos y Catiónicos. Se utiliza para el tratamiento de emulsiones del tipo agua/aceite.

**Uso:**  
El producto TROS PT 2650 es recomendado para tratar emulsiones del tipo agua/crudo. Para el proceso de deshidratación en campo se aplican dosis comprendidas entre 50 – 150 ppm, calculado en base al volumen bruto. No obstante, este rango puede variar; por lo que, la dosis óptima debe ser determinada en campo. El demulsificante debe ser inyectado en el punto más conveniente, tomado en cuenta el tiempo de residencia y debe garantizarse una buena mezcla.

**Propiedades típicas\*:**  
**Composición/Denominación Química:** Polímero de bloque, reticulado PO-EO y resina oxialquilatada en una mezcla de solventes aromáticos.  
**NombreINCI:** N/A  
**Fórmula Molecular:** N/A

**Datos Físicos Químicos**

Apariencia (25 °C)	Líquido de amarillo a ámbar oscuro
Densidad (25 °C)	0,89 – 095 g/mL
Punto de Inflamación	42 – 65 °C

\*Estos no constituyen una especificación.

**Manipulación:**  
Deben tomarse precauciones normales como con todos los químicos: guantes, lentes y zapatos de seguridad. El producto TROS PT 2650 no ofrece riesgos específicos, pero puede ser irritante de la piel y los ojos. En caso de contacto con la piel o los ojos, lave con abundante agua y jabón. Si persiste la irritación, consulte al médico.

CLARIANT VENEZUELA S.A  
OIL & MINING AND SERVICES / BU

Av. Anthon Phillips  
Edif. Clariant  
Zona Ind. San Vicente I.

Maracay, Aragua  
Phone +58 243 550 3111

COPYRIGHT ©  
CLARIANT INTERNATIONAL LTD 2012

This information corresponds to the present state of our knowledge and is intended as a general description of our products and their possible applications. Clariant makes no warranties, express or implied, as to the information's accuracy, adequacy, sufficiency or freedom from defect and assumes no liability in connection with any use of this information. Any user of this product is responsible for determining the suitability of Clariant's products for its particular application.\* Nothing included in this information vales any of Clariant's General Terms and Conditions of Sale, which control unless it agrees otherwise in writing. Any existing intellectual/industrial property rights must be observed. Due to possible changes in our products and applicable national and international regulations and laws, the status of our products could change. Material Safety Data Sheets providing safety precautions, that should be observed when handling or using Clariant products, are available upon request and are provided in compliance with applicable law. You should obtain and review the applicable Material Safety Data Sheet information before handling any of these products. For additional information, please contact Clariant.

\* For sales to customers located within the United States and Canada the following apply in addition: NO EXPRESS OR IMPLIED WARRANTY IS MADE OF THE MERCHANTABILITY, SUITABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR OTHERWISE OF ANY PRODUCT OR SERVICE.

© Trademark registered in many countries and owned by Clariant

© 2012 Clariant International Ltd, Röhlsaustrasse 61, 4132 Muttenz, Switzerland



Clariant International Ltd

Figura B-1. Hoja técnica demulsificante TROS PT 2650®

# Rompedor de Emulsión TRATAMIENTO DE CRUDO

CLARIANT 

PT 26147 ®



#### Descripción:

El PT 26147 es una mezcla compleja de compuestos solubles en aceite diseñados específicamente para romper emulsiones fuertes, o emulsiones estabilizadas por la presencia de sólidos. El producto es una formulación sinérgica, basada en compuestos tensoactivos no iónicos. La formulación es el resultado de evaluaciones extensivas y esas pruebas indican que tiene aplicación para romper rápidamente emulsiones y separar el agua.

#### Uso:

El producto PT 26147 es recomendado para ser usado como rompedor para tratar emulsiones del tipo agua/crudo; y debe ser inyectado en el punto más conveniente, dependiendo del tiempo de residencia requerido para la deshidratación y debe garantizarse una buena mezcla. Este producto puede ser aplicado de forma continua a dosis comprendidas entre 100 – 1000 ppm; mientras que si es aplicado por batch, se pueden aplicar dosis de hasta 2500 ppm, de acuerdo a la criticidad del sistema.

#### Propiedades típicas\*:

**Composición/Denominación Química:** Resina Oxialquilatada y Oleil Amina Etoxilada en mezcla de solventes aromáticos de alto punto de ebullición.

**Nombre INCI:** N/A

**Fórmula Molecular:** N/A

#### Datos Físicos Químicos

Apariencia (25 °C)	Líquido amarillo a ámbar oscuro
Densidad (25 °C)	0,85 – 0,98 g/mL
Punto de Inflamación:	42 – 65 °C

\* Estos no constituyen una especificación.

CLARIANT VENEZUELA S.A  
OIL & MINING AND SERVICES / BU

Av. Anthon Phillips  
Edif. Clariant  
Zona Ind. San Vicente I.

Maracay, Aragua  
Phone +58 243 550 3111

COPYRIGHT ©  
CLARIANT INTERNATIONAL LTD 2012

Figura B-2. Hoja técnica demulsificante PT 26147®

# Demulsificante TRATAMIENTO DE CRUDO

CLARIANT 

PHASEREAT 6580 



#### Descripción:

El producto PHASEREAT 6580 es una formulación basada en compuestos tensoactivos No-iónicos y Catiónicos. Se utiliza para el tratamiento de emulsiones fuertes del tipo agua/crudo y alto contenido de sedimentos.

#### Uso:

El producto PHASEREAT 6580 es recomendado como demulsificante genérico para el tratamiento de emulsiones del tipo agua/crudo, principalmente, para tratamiento continuo, es recomendado para inyección continua a dosis comprendidas entre 10 - 100 ppm en base a la producción bruta. No obstante, este rango puede variar, por lo que, la dosis óptima debe ser determinada en campo.

#### Propiedades típicas\*:

Composición/Denominación Química: Polímero de bloque, reticulado PO-EO y resina oxialquilatada en una mezcla de solventes aromáticos.

Nombre/INCI:N/A

Fórmula Molecular :N/A

Datos Físicos Químicos

Apariencia (25 °C)	Líquido amarillo a ámbar oscuro
Densidad (20 °C)	0,90 – 0,98 g/mL
Punto de Inflamación	42 – 65 °C

\*Estos no constituyen una especificación.

#### Manipulación:

Deben tomarse precauciones normales como con todos los químicos: guantes, lentes y botas de seguridad. El producto PHASEREAT 6580 no ofrece riesgos específicos, pero puede ser irritante de la piel y los ojos. En caso de contacto con la piel o los ojos, lave con abundante agua y jabón. Si persiste la irritación, consulte al médico.

This information corresponds to the present state of our knowledge and is intended as a general description of our products and their possible applications. Clariant makes no warranties, express or implied, as to the information's accuracy, adequacy, sufficiency or freedom from defect and assumes no liability in connection with any use of this information. Any user of this product is responsible for determining the suitability of Clariant's products for its particular application.\* Nothing included in this information releases any of Clariant's General Terms and Conditions of Sale, which control unless it agrees otherwise in writing. Any existing Intellectual/Industrial property rights must be observed. Due to possible changes in our products and applicable national and international regulations and laws, the status of our products could change. Material Safety Data Sheets providing safety precautions, that should be observed when handling or storing Clariant products, are available upon request and are provided in compliance with applicable law. You should obtain and review the applicable Material Safety Data Sheet information before handling any of these products. For additional information, please contact Clariant.

\* For sales to customers located within the United States and Canada the following applies in addition: NO EXPRESS OR IMPLIED WARRANTY IS MADE OF THE MERCHANTABILITY, SUITABILITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE OR OTHERWISE OF ANY PRODUCT OR SERVICE.

© Trademark registered in many countries and owned by Clariant

© 2012 Clariant International Ltd, Rothausstrasse 61, 4132 Muttenz, Switzerland

CLARIANT VENEZUELA S.A  
OIL & MINING AND SERVICES / BU

Av. Anthon Phillips  
Edif. Clariant  
Zona Ind. San Vicente I.

Maracay, Aragua  
Phone +58 243 550 3111

COPYRIGHT ©  
CLARIANT INTERNATIONAL LTD 2012



Clariant International Ltd

Figura B-3. Hoja técnica demulsificante PHASEREAT 6580<sup>®</sup>

### C. ESTUDIO DE ANÁLISIS INFRARROJO SOBRE DEMULSIFICANTES COMERCIALES

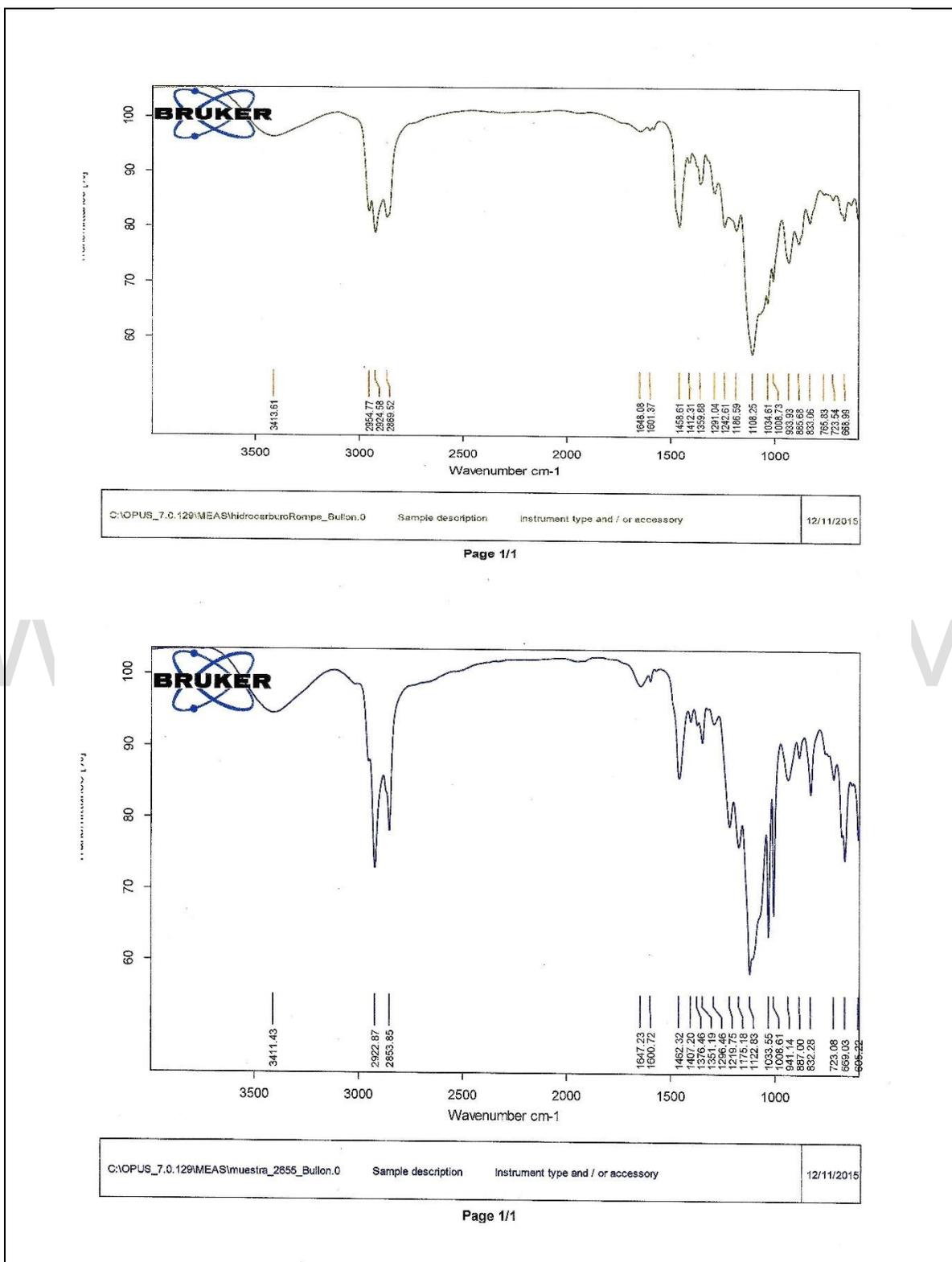
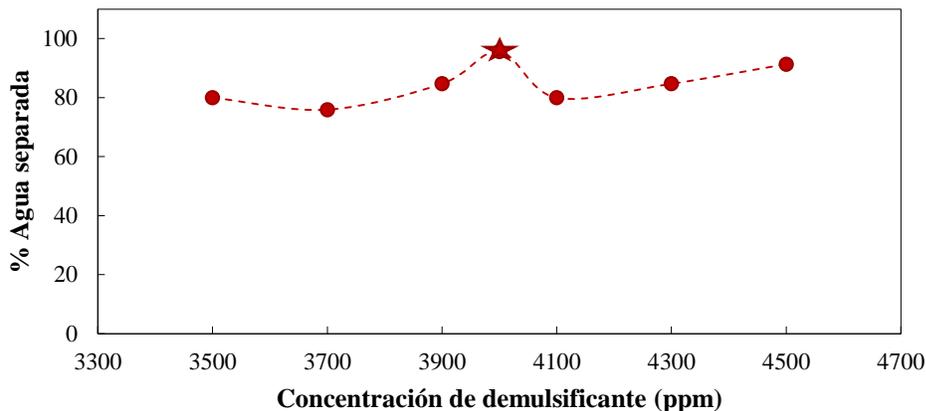
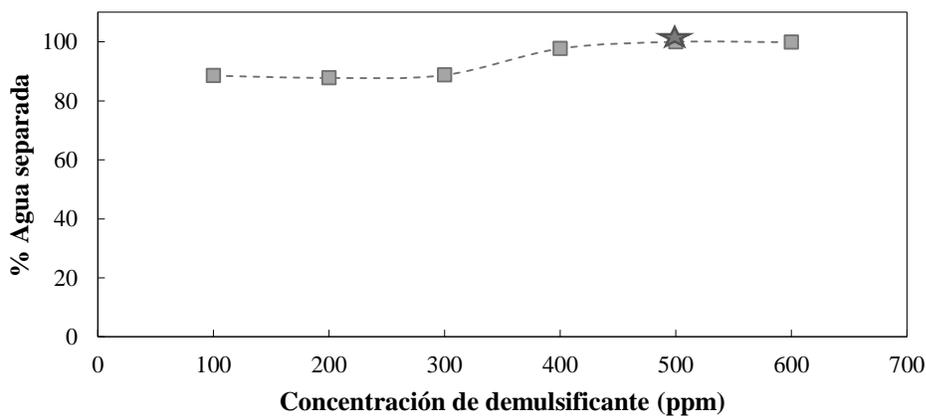


Figura C-1. Comparación entre espectros en el infrarrojo para demulsificante HR (espectro superior) y demulsificante 2650 (espectro inferior)

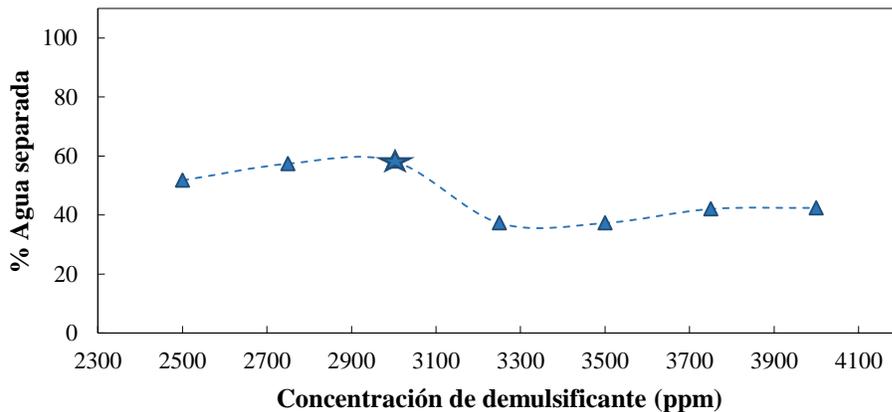
#### D. AFINACIÓN DE BARRIDOS DE FORMULACIÓN PARA MUESTRAS PROBLEMA



a) Muestra A: barrido en concentración de demulsificante 6580



b) Muestra B: barrido en concentración de demulsificante HR



c) Muestra C: barrido en concentración de demulsificante HR

Figura D-1. Afinación de barrido de formulación para muestras problema  
(Condiciones del barrido: agente diluyente: solvente nafténico (50/50); 5500 rpm; 70°C; agua separada en 24 horas)  
La estrella identifica los puntos de máxima separación para cada caso