UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO ANZOÁTEGUI ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



RUPTURA DE EMULSIONES PETROLERAS O/W Y W/O MEDIANTE LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL, USANDO UN TENSIÓMETRO DE GOTA GIRATORIA

> Realizado por: José Carlos Rodríguez García

Trabajo de grado presentado ante la Universidad de Oriente como requisito parcial para optar al Título de Ingeniero Químico

Puerto La Cruz, abril de 2011

UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO ANZOÁTEGUI ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



RUPTURA DE EMULSIONES PETROLERAS O/W Y W/O MEDIANTE LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL, USANDO UN TENSIÓMETRO DE GOTA GIRATORIA

Asesorado por:

Profa. Shirley Marfisi (Dra.) Asesor Académico

Puerto La Cruz, abril de 2011

UNIVERSIDAD DE ORIENTE NÚCLEO ANZOÁTEGUI ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



RUPTURA DE EMULSIONES PETROLERAS O/W Y W/O MEDIANTE LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL, USANDO UN TENSIÓMETRO DE GOTA GIRATORIA

> Ing. Químico Shirley Marfisi (Dra.) Asesor Académico

Ing. Químico Luis Moreno Jurado Principal Ing. Químico Lucas Alvarez (PhD) Jurado Principal

Puerto La Cruz, abril de 2011

RESOLUCIÓN

"DE ACUERDO AL ARTÍCULO 41 DEL REGLAMENTO DE TRABAJO DE GRADO DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE: "LOS TRABAJOS DE GRADO SON EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD Y SÓLO PODRÁN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO PARA SU AUTORIZACIÓN".

DEDICATORIA

Lo dedico con todo mi cariño a mis padres que siempre han sabido decir las palabras correctas en el momento que lo he necesitado, también lo dedico a mis abuelos, en especial a mi abuela Carmen Montero, QEPD.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradezco a Dios por permitirme gozar siempre de buena salud y cruzarme en el camino de muy buenas personas.

Agradezco a la Universidad de Oriente, por permitirme adquirir, dentro y fuera de sus aulas, los conocimientos necesarios para mi vida como profesional.

Agradezco a mis padres Carlos Rodríguez e Idalmis García, porque siempre han estado a mi lado dándome su apoyo incondicional, siempre con la palabra de aliento que te ayuda a seguir adelante luchando por tus metas y ese empujón de ánimo y confianza que unas cuantas veces me hizo falta, del cual les estaré eternamente agradecido; además luchando y trabajando para darme todo lo que he necesitado, muchas gracias, los quiero. A mis abuelos, que aunque están en otro país y muy pocas veces he podido verlos, sé que siempre cuento con su apoyo y cariño.

A la profesora Shirley Marfisi por darme la oportunidad de trabajar bajo su asesoría en este proyecto y por estar siempre dispuesta a compartir su gran experiencia y sus conocimientos conmigo. Profesora, para usted mi respeto y eterno agradecimiento.

Al profesor Luis Moreno por su apoyo en este proyecto, muchas gracias profe.

A la técnico Gladys Peña por su ayuda y colaboración con el desarrollo de este trabajo, gracias.

vi

A mis amigos Ricardo Morgado, Daniel Atay, Hendalys Brito, Yolimar Paris, Lourdarelys Astudillo, Carlos Álvarez, Milie Alafit, en fin a todas las personas que de una u otra forma participaron dentro de mi vida de universitario, a todos aquellos que comenzamos siendo compañeros de clases y terminamos como amigos.

A un grupo de personas muy especiales, mis amigos Víctor Marín, Albert González y dos chicas que para mí son mis dos hermanas Karla Marín y Rosio Chacón, de verdad gracias por su amistad, su afecto y su apoyo.

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la ruptura de emulsiones petroleras agua/aceite (O/W y W/O) mediante la evaluación de la tensión interfacial, como indicador de la eficiencia de productos desemulsionantes para desestabilizar la interfase agua/aceite. El procedimiento experimental consistió en dosificar el desemulsionante primero en la fase aceite y luego en la fase acuosa, colocando por separado ambas fases dentro de un capilar en el tensiómetro de gota giratoria, procediendo a medir la tensión interfacial en función del tiempo y comparando resultados con las pruebas de botella. Se emplearon cuatro productos desemulsionantes comerciales RM 5453, Nalco EC2415A, Champion A y Champion B. También, se evaluó el efecto de los alcoholes n-butanol y n-pentanol como cosurfactantes. Se obtuvo que el Champion A y el RM 5453 aportaron los mejores resultados en fase aceite, logrando disminuir la tensión interfacial por debajo de 0,5 dinas/cm; en fase acuosa, el mejor desempeño fue el Nalco EC2415A, con valores de tensión inferiores a 0,1 dinas/cm. Los alcoholes mejoraron considerablemente la velocidad de adsorción del Nalco EC2415A en fase aceite, reduciendo la tensión por debajo de 1 dina/cm en 300 segundos, evidenciándose en la prueba de botella una disminución hasta de un 30% del tiempo de coalescencia. Se encontró que la reducción de tensión interfacial no guarda una relación proporcional con el porcentaje de agua separada en una emulsión, porque si bien, el Champion A y el RM 5453 bajaron la tensión a valores semejantes (0,20 y 0,35 dinas/cm, respectivamente), la cantidad de agua separada fue de un 30% mayor para el Champion A. El tensiómetro de gota giratoria es de gran ayuda para hacer pruebas rápidas y descartar productos deshidratantes ineficientes, disminuyendo la cantidad de pruebas de botella; esto representa un ahorro de tiempo y de desemulsionantes en el proceso de deshidratación de crudos.

viii

TABLA DE CONTENIDO

RESOLUCIÓNi	V
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	/i
RESUMENvi	ii
TABLA DE CONTENIDOi	х
CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
CAPITULO II	5
BASES TEÓRICAS	5
2.1 Antecedentes	5
2.2 Anfífilo y surfactantes	8
2.2.1 Anfífilo	8
2.2.2 Surfactantes	9
2.2.3 Clasificación de los surfactantes	9
2.3 Emulsiones1	1
2.3.1 Tipos de emulsiones12	2
2.3.2 Formación de emulsiones de agua en petróleo12	2
2.3.3 Agentes emulsionantes1	3
2.3.4 Estabilidad de una emulsión14	4
2.3.5 Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión 1	5
2.3.6 Mecanismo de ruptura de una emulsión W/O1	8
2.4 Tensión superficial e interfacial2	3

2.4.1 Tensión superficial	23
2.4.2 Tensión interfacial	24
2.4.3 Métodos para medir tensión superficial o interfacial	24
2.5 Deshidratación de crudos	33
2.5.1 Métodos de tratamiento para la deshidratación	33
2.5.2 Acción del deshidratante	35
2.5.3 Cinética de adsorción de los surfactantes deshidratantes	36
2.5.4 Pruebas de botella	36
2.6 Desalación de crudos	38
CAPITULO III	42
METODOLOGÍA	42
3.1 Simulación del proceso de ruptura de emulsiones W/O y O/W	en un
capilar, adicionando el surfactante desemulsionante en alguna de la	ıs dos
fases y midiendo la tensión interfacial desde el tiempo cero ha	sta el
equilibrio o la ruptura de la gota	42
3.1.1 Preparación de la fase acuosa	43
3.1.2 Preparación de los desemulsionantes comerciales	43
3.1.3 Ruptura de la emulsión W/O	43
3.1.4 Ruptura de la emulsión O/W	46
3.1.5 Medición de la tensión interfacial	46
3.1.6 Muestra de cálculo de la tensión interfacial	51
3.1.7 Representación adimensional de los datos de tensión interfa	acial y
tiempo	52
3.2 Análisis del efecto de cosurfactantes (alcoholes) en la adsorció	ón del
surfactante desemulsionante sobre la interfase agua-petróleo	54
3.2.1 Preparación de los desemulsionantes comerciales agre	gando
alcoholes	55
3.2.2 Efecto de alcoholes en fase aceite	55
3.2.3 Efecto de alcoholes en fase acuosa	56

3.3 Comparación del método de ruptura por medición de tensión interfacial
dinámica respecto al método de prueba de botella para seleccionar el
mejor producto desemulsionante y su concentración
3.3.1 Preparación de la emulsión agua en crudo
3.3.2 Aplicación de la prueba de botella57
3.4 Tablas de datos experimentales60
3.5 Equipos, materiales y sustancias 80
CAPITULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS,
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 82
4.1 Simulación del proceso de ruptura de emulsiones O/W y W/O en un
capilar, adicionando el surfactante desemulsionante en alguna de las dos
fases y midiendo la tensión interfacial desde el tiempo cero hasta el
equilibrio o la ruptura de la gota82
4.1.1 Ruptura de emulsiones W/O82
4.1.2 Ruptura de emulsiones O/W
4.1.3 Representación de los datos en un modelo adimensional
4.2 Análisis del efecto de cosurfactantes (alcoholes) en la adsorción del
surfactante desemulsionante sobre la interfase agua-petróleo
4.2.1 Influencia de alcoholes dosificados en fase aceite
4.2.2 Influencia de alcoholes dosificados en fase acuosa
4.3 Comparación del método de ruptura por medición de tensión interfacial
dinámica respecto al método prueba de botella para seleccionar el mejor
producto desemulsionante y su concentración
4.3.1 Prueba de botella con adición de alcoholes
4.4 CONCLUSIONES 104
4.5 RECOMENDACIONES 105
BIBLIOGRAFÍA 106
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO: 109

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Mediante el uso de surfactantes en diferentes aplicaciones petroleras es posible resolver los problemas de tratamiento que se presentan, ya sea en la formación o ruptura de emulsiones. Los surfactantes emulsionantes o desemulsionantes actúan sobre la interfase agua-aceite para reducir la energía interfacial de Gibbs, expresada en términos de la tensión interfacial. Muy cerca y en la formulación óptima se tienen tensiones ultra bajas que sólo son posibles de medirlas con equipos de alta resolución como el tensiómetro de gota giratoria, que permite registrar valores hasta del orden de 10⁻⁵ dinas/cm o mN/m.

Durante la producción del petróleo, siempre se produce el petróleo asociado con agua en dos maneras, la primera es denominada agua libre y se separa fácilmente por acción de la gravedad en tanques de asentamiento. La segunda es agua dispersada en gotas en el petróleo, formando una emulsión agua/aceite (W/O).

Estas emulsiones se forman en el aparataje de producción del pozo en las instalaciones de superficie, debido a que se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión, estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos), por lo que es recomendable eliminar la turbulencia y remover el agua del aceite lo más pronto posible. A veces, es factible inyectar el surfactante en fondo de pozo para prevenir la formación de la emulsión. Las recomendaciones anteriores no siempre son posibles lograrlas, por lo que en muchos casos es necesario prepararse para el rompimiento de la emulsión, que inevitablemente se forma.

El agua emulsionada con el petróleo constituye en la industria uno de los grandes problemas a enfrentar, ya que representa un volumen extra que acarrea dificultades de transporte, así como mayor consumo de energía por el calentamiento adicional requerido, además de problemas de corrosión en tuberías, bombas, tanques y todo tipo de accesorios relacionados.

La deshidratación del petróleo es el proceso de acondicionamiento del petróleo para separar el agua asociada, usando para ello una combinación de métodos químicos (adición de desemulsionante), térmicos (calentamiento), mecánicos (agitación y lavado) o físicos (centrifugación y campo eléctrico).

La evolución de la tensión interfacial en los sistemas agua-aceite en función del tiempo, es una medida de la cinética de adsorción de los surfactantes desemulsionantes, por lo tanto, es un parámetro importante para cuantificar la estabilidad de una emulsión, y de alta relevancia en aplicaciones petroleras para la deshidratación y recuperación mejorada del petróleo, así como el transporte del petróleo.

En la práctica, una rápida adsorción del desemulsionante es deseada para alcanzar la formulación óptima y por ende, la desestabilización de la emulsión. Tal efecto ocasiona el drenaje de la película interfacial entre dos gotas de agua y posteriormente la coalescencia de las gotas como último mecanismo de ruptura de las emulsiones. Debido a que los agentes desemulsionantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, la selección del desemulsionante más adecuado es prácticamente un arte. Como respuesta a esta necesidad se planteó este estudio, donde se evaluó la ruptura de emulsiones de agua en petróleo (W/O) y de petróleo en agua (O/W) mediante la variación de la tensión interfacial dinámica; de esta manera se determinó el producto más eficiente para desestabilizar la interfase agua-aceite. Para medir la tensión interfacial se utilizó el tensiómetro de gota giratoria, comparándose posteriormente los resultados obtenidos con el método de prueba de botella, el cual es ampliamente utilizado en la industria para seleccionar el desemulsionante más conveniente. La desventaja de este último método es el largo tiempo de respuesta (alrededor de 24 horas) y el número relativamente grande de experimentos para la prueba.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la ruptura de emulsiones petroleras (O/W y W/O) mediante la medición de la tensión interfacial, usando un tensiómetro de gota giratoria.

1.2.2 Objetivos específicos

- Simular el proceso de ruptura de emulsiones O/W y W/O en un capilar, adicionando el surfactante desemulsionante en alguna de las dos fases y midiendo la tensión interfacial desde el tiempo cero hasta el equilibrio o la ruptura de la gota.
- 2. Analizar el efecto de cosurfactantes (alcoholes) en la adsorción del surfactante desemulsionante sobre la interfase agua-petróleo.

 Comparar el método de ruptura por medición de tensión interfacial dinámica respecto al método de prueba de botella para seleccionar el mejor producto desemulsionante y su concentración.

CAPITULO II BASES TEÓRICAS

2.1 Antecedentes

Guerra (2009) estudió la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo extrapesado, formadas por la inyección de vapor en pozos, trabajando a varias condiciones de presión y temperatura, concluyendo que la eficiencia de un desemulsionante se ve afectada negativamente por la inyección de vapor, además de que la estabilidad de este tipo de emulsiones disminuye sustancialmente con el incremento de la temperatura y la presión.

Marín (2009) trabajó en el desarrollo de una metodología experimental para recuperar el petróleo contaminado con impurezas, mediante un proceso de deshidratación con tratamiento mecánico y químico, seleccionando el surfactante más eficiente para romper la emulsión agua en petróleo mediano. Después que se aplicó el tratamiento propuesto se obtuvo una eficiencia entre 0,5 y 2% de agua y sedimentos, así como un aumento de la gravedad API en un rango de 2 a 4°, con el producto comercial Nalco EC2415A a una concentración de 500 ppm y un tiempo de residencia de 2 horas.

Kilpatrick (2007) utilizó un campo eléctrico crítico para medir la estabilidad de emulsiones de agua en petróleo y aceites modelos (heptanotolueno-asfaltenos) y confirmó la importancia de la solvatación de los asfaltenos y su estado de agregación en la estabilidad de las emulsiones. Esta estabilidad aumenta cuando la concentración de los asfaltenos solubles se acerca al punto de precipitación, así como también aumenta el espesor de la película interfacial; por encima de esa concentración los efectos son poco apreciables.

Bonyorni (2006) realizó un estudio sobre los efectos del tipo y concentración de alcoholes en la formulación de emulsiones con surfactante iónico. Para esto preparó barridos de formulación usando como surfactante dodecil sulfato de sodio, fase aceite de n-heptano y variando la salinidad de la fase acuosa y el alcohol como cosurfactante. Los resultados arrojaron, que los alcoholes utilizados no influyen de la misma manera sobre la estabilidad de la emulsión O/W, donde se obtuvo un mejor efecto desemulsionante con el n-pentanol, evidenciado en el tiempo de coalescencia de la fase acuosa dispersa; mientras que las concentraciones de estos alcoholes comprendidas en un rango de 3 a 5% v/v no originaron diferencias significativas en la separación de la emulsión.

Marfisi (2005) encontró una correlación entre la separación de la fase acuosa durante la deshidratación de una emulsión agua en petróleo y la bajada sustancial de la tensión aportada por el surfactante y/o el uso de cosurfactantes como los alcoholes. Tal como se cita en sus conclusiones: "En todas las pruebas de rompimiento de emulsiones agua en petróleo realizadas con un deshidratador electrostático se evidenció la formulación óptima (HLD = 0) por la alta separación de la fase acuosa (% agua > 70), la reducción apreciable de la tensión interfacial a valores por debajo de 5 mN/m respecto al valor sin surfactante (36 mN/m) y por la inestabilidad de la película interfacial. La presencia de moléculas de alcohol como el secbutanol facilitan la difusión y transferencia del deshidratante hacia la interfase, con una reducción apreciable en la tensión interfacial y en el tiempo de escala característico τ ". Ichikawa y colaboradores (2004) trabajaron en una rápida desemulsionación de emulsiones de aceite denso en agua, aplicando un campo eléctrico externo de bajo voltaje; la separación ocurrió en el espacio comprendido entre los dos electrodos, indicando que el contacto entre las gotas de aceite a través de las pequeñas capas de agua, es necesario para una rápida desemulsionación. También concluyeron que un surfactante iónico, retarda la separación y que la aplicación de un campo eléctrico bajo, causa el reordenamiento de las cargas en la superficie de las gotas de aceite, lo cual resulta en la reducción de la barrera energética para favorecer la coalescencia de las gotas.

Goldszal y Bourrel (2000) propusieron una aproximación para la selección del desemulsionante apropiado, basado en el rango de separación de sistemas surfactante-agua-aceite, en los cuales se encontró que el sistema Winsor tipo III, conocido como sistema óptimo, exhibía el rango de separación de fases más rápido. Estos autores demostraron que las reglas para obtener microemulsiones (Winsor tipo III) podían aplicarse a la selección de desemulsionantes, las cuales permitían tener en cuenta la salinidad, temperatura, tipo de aceite y proporcionaban una explicación para el efecto de la concentración del surfactante. Después de hacer las mediciones de tensión interfacial. mostraron que la cinética de adsorción del desemulsionante en la interfase agua-aceite estaba relacionada con la tasa de separación de fases.

Bhardwaj (1994) estudió el efecto del envejecimiento de la interfase aceite/agua y la acumulación en ésta de los surfactantes naturales presentes en el crudo. Usaron mediciones de tensión interfacial y micrografías para evaluar el acumulamiento del surfactante. Adoptaron una metodología que permitió calcular el exceso de surfactante natural acumulado en la interfase sin tener que aislarlos y sin conocer su concentración molar. La adsorción del desemulsionante en la interfase, fue determinada midiendo la tensión interfacial dinámica. Encontraron que la temperatura, la concentración y la naturaleza del medio (aceite o salmuera) fueron parámetros muy importantes que influían en la adsorción del desemulsionante en la interfase, mientras que la difusión del surfactante desemulsionante fue más lenta cuando éste estaba presente en la fase aceite que en la fase acuosa.

2.2 Anfífilo y surfactantes

2.2.1 Anfífilo

Una sustancia anfífila posee una doble afinidad, que se define desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar (figura 2.1). La molécula típica de un anfífilo tiene dos partes: un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P ó N que se encuentran en grupos alcohol, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc., y un grupo apolar o poco polar que es en general un grupo hidrocarbonado de tipo alquil o alquil benceno, y que puede contener eventualmente átomos de halógeno u oxígeno. La parte polar posee afinidad por los solventes polares, en particular el agua, y se denomina comúnmente la parte hidrófila o hidrofílica. Por el contrario, el grupo apolar se llama la parte hidrófoba o hidrofóbica, o bien lipofílica (Salager, 2002).



Figura 2.1 Doble afinidad en molécula de anfífilo (Norman, Trombetta, 2007).

2.2.2 Surfactantes

La palabra surfactante se utiliza para denotar una sustancia que posee una actividad superficial o interfacial. Es necesario hacer resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda es necesario que la molécula posea propiedades relativamente equilibradas, quiere decir, que no sea ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba. También se usa la palabra tensoactivo que se refiere a una actividad o a una acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir sobre la energía libre de Gibbs (Salager, 2002).

2.2.3 Clasificación de los surfactantes

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma de disociación en el agua (Salager, 2002):

a) Surfactantes aniónicos. Estos se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario (figura 2.2). A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.



Dodecil benceno sulfonato de sodio

Figura 2.2 Molécula de surfactante aniónico (Salager, 2002).

b) Surfactantes noiónicos. Están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% del total. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida (figura 2.3). Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena polieter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un acido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

Lauril mono etanol amida

Figura 2.3 Molécula de surfactante noiónico (Salager, 2002).

c) Surfactantes catiónicos. Se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario. La fabricación de estos surfactantes es más cara que la de los anteriores y es por esta razón que no se les utilizan en gran cantidad, salvo en caso de aplicación particular, como cuando se hace uso de sus propiedades bactericidas o de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa. Esta última propiedad hace que sean excelentes agentes antiestáticos, hidrofobantes, así como inhibidores de corrosión, y pueden ser utilizados tanto en productos industriales como para uso doméstico.

2.3 Emulsiones

Una emulsión, es un sistema polifásico que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales esta dispersada en la otra, una fase se encuentra en forma fragmentada llamada fase dispersa dentro de la otra llamada fase continua; y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante (Salager, 1999).

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un período de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

Las cantidades relativas de fase dispersa y fase continua (referidas también como fase interna y fase externa) influyen notablemente sobre las propiedades. Por debajo de 20% de fase interna se habla de una emulsión de bajo contenido de fase interna. En tales emulsiones se puede considerar que hay poca interacción de las gotas entre sí; por el contrario las emulsiones donde la fase interna ocupa entre el 60-70% las interacciones entre las gotas dominan los efectos. Más allá de 75%, las gotas están literalmente al contacto y la emulsión se torna viscosa (Salager, 1999).

2.3.1 Tipos de emulsiones

En la mayoría de los casos en los cuales se hace una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase aceite u orgánica. Se usan las abreviaturas O para el aceite y W para el agua, siguiendo la nomenclatura anglosajona (Salager, 1999). Las emulsiones se clasifican en:

- a) Aceite en agua (O/W). Esta emulsión contiene gotas de aceite dispersadas en agua, es la emulsión normal para todas las aplicaciones con excepción de la producción de petróleo, en la cual se denomina emulsión inversa.
- b) Agua en aceite (W/O). En esta emulsión la fase dispersa es el agua mientras que la continua es el aceite, esta es la emulsión normal en la industria petrolera y la inversa para todas las demás aplicaciones.
- c) Agua en aceite en agua (W/O/W). Cuando las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotitas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple del tipo W/O/W. Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse a propósito.
- d) Aceite en agua en aceite (O/W/O). Este tipo de emulsión no se encuentra con frecuencia y está constituida por una fase continua de aceite con gotas dispersas de agua en su interior, las cuales a su vez contienen pequeñísimas gotas de la fase aceitosa.

2.3.2 Formación de emulsiones de agua en petróleo

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo y agua de formación se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo y sólidos, como se muestra en la figura 2.4.

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión (Marfisi, Salager, 2004):

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Suficiente agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro líquido.
- Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

2.3.3 Agentes emulsionantes

Los agentes emulsionantes son numerosos y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- a) Compuestos naturales surfactantes tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- b) Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo:

sulfuro de hierro, óxidos), parafinas, asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.

c) Químicos de producción añadidos, tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.



Figura 2.4 Micrografía de una emulsión W/O estabilizada por partículas sólidas de parafina y asfáltenos (Miton-M Kft, 2005).

Los surfactantes naturales, se definen como macromoléculas con actividad interfacial que tienen un alto contenido de aromáticos y por lo tanto relativamente planas con al menos un grupo polar y colas lipofílicas, con actividad interfacial. Estos surfactantes pueden adsorberse a la interfase de la gota de agua y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión W/O formada, lo cual ocurre en menos de tres días. Es por eso, que la emulsión debe tratarse lo más pronto posible con diferentes agentes tales como: química deshidratante, calor, sedimentación por centrifugación o electrocoalescencia. (Marfisi, Salager, 2004).

2.3.4 Estabilidad de una emulsión

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- a) Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial es de 30 a 36 mN/m. La presencia de sales también aumenta la tensión interfacial.
- b) Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.
- c) Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Otro mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. Algunos de estos sólidos son el sulfuro de hierro y la arcilla (Marfisi, Salager, 2004).

2.3.5 Propiedades que intervienen en la estabilidad de una emulsión

La estabilidad y rompimiento de una emulsión depende de varios factores (Marfisi, Salager, 2004):

- a) Tensión interfacial. Una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado que los sistemas de tensión ultrabaja producen emulsiones inestables.
- b) Viscosidad de la fase externa. Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente

de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.

- c) Tamaño de la gota. Gotas muy pequeñas menores de 10 μm generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.
- d) Relación de volumen de fases. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gotas y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.
- e) Temperatura. Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos.
- f) pH. La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite.
- g) Envejecimiento de la interfase. A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 o 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.

- h) Salinidad de la salmuera. La salinidad de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla.
- Tipo de aceite. Los crudos de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.
- j) Diferencia de densidad. La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.
- k) Presencia de cationes. Los cationes divalentes como calcio y magnesio tienen tendencia a producir una compactación de las películas adsorbidas, probablemente por efecto de pantalla electrostática de un lado, y por otro, la precipitación de sales insolubles en la interfase.
- Propiedades reológicas interfaciales. Generalmente, cuando una interfase con moléculas de surfactantes adsorbidas se estira o dilata se generan gradientes de tensión. Los gradientes de tensión se oponen al estiramiento e intentan restaurar la uniformidad de la tensión interfacial. Como consecuencia, la interfase presenta una cierta elasticidad. Este es el efecto llamado Gibbs-Marangoni.

2.3.6 Mecanismo de ruptura de una emulsión W/O

La ruptura de emulsiones sigue generalmente un mecanismo que se divide en tres etapas. Acercamiento macroscópico de las gotas, drenaje de la película interfacial y por último la coalescencia. A continuación se describe cada uno de ellos (Marfisi, Salager, 2004):

a) Primera etapa: acercamiento macroscópico de las gotas. Cuando las gotas de fase dispersa son más o menos grandes se aproximan por sedimentación gravitacional, gobernadas por las leyes de Stokes (basada en la suposición de gotas esféricas rígidas) o de Hadamard (movimiento convectivo interno en las gotas y efecto de la viscosidad de la fase interna), pero si son menores de 5 µm está presente el movimiento Browniano.

$$V_{s} = \frac{2(\rho_{1} - \rho_{2})gr^{2}}{9\eta_{e}} = f_{s}r^{2}$$
(Ec 2.1)
$$V_{H} = V_{s}\frac{\left(1 + \frac{\eta_{e}}{\eta_{i}}\right)}{\left(1 + \frac{2}{3}\frac{\eta_{e}}{\eta_{i}}\right)}$$
(Ec 2.2)

V_s= velocidad de sedimentación de Stokes (cm/s).

V_H=velocidad de sedimentación de Hadamard (cm/s).

 ρ_1 = densidad del agua (g/cm³).

 ρ_2 = densidad del crudo (g/cm³).

g= aceleración de gravedad (cm/s²).

r= radio de las gotas de agua dispersas en el crudo (cm).

 η_e = viscosidad de la fase externa (cp).

 η_i = viscosidad de la fase interna (cp).

 f_s = factor de Stokes (1/cm*s).

Una velocidad de sedimentación del orden de 1 mm por día es suficientemente baja para que el movimiento de convección térmica y el movimiento Browniano la compensen. Esto indica que el problema de sedimentación puede volverse muy severo para crudos pesados o extrapesados, para los cuales la diferencia de densidad es poca y la viscosidad es alta (Marfisi, Salager, 2004).

b) Segunda etapa: drenaje de la película. Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman y se genera una película intergota, dando inicio así a la segunda etapa del proceso llamada "drenaje de la película", donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos. Una vez que dos gotas se deformación de acercan, se produce una su superficie (adelgazamiento del orden de 0,1 micras o menos) y se crea una película de fluido entre las mismas, con un espesor alrededor de 500 Á.

La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase de la película. Cuando dos gotas de fase interna de una emulsión se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye. El flujo de líquido de la película trae consigo moléculas de surfactante naturales adsorbidas debido al flujo convectivo creando un gradiente de concentración en la interfase. Este gradiente de concentración produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión) que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película (figura 2.5).

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la película. Las moléculas de desemulsionante son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película (figura 2.6).

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

Cuando ocurre el acercamiento de las gotas se pueden presentar varios tipos de interacciones entre ellas que retrasen o aceleren el drenaje de la película. Por ejemplo, cuando las gotas poseen en la interfase una carga eléctrica, su acercamiento esta inhibido por una repulsión de tipo eléctrico. El acercamiento también puede ser demorado por fenómenos electrocinéticos como el efecto electroviscoso denominado "potencial de flujo" (fuerza opuesta al drenaje de la película) y/o un aumento de la viscosidad interfacial (formación de una película interfacial rígida e inmovilización de la capa de aceite que solvata las colas lipofílicas). La mejor forma de eliminar estos efectos es anular las interacciones del surfactante natural, lo cual se logra mediante la formulación fisicoquímica (Marfisi, Salager, 2004).



Figura 2.5 (a) Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales (b) Efecto de la concentración superficial sobre la variación en la tensión interfacial en el interior de la película drenada (Marfisi, Salager, 2004).

c) Tercera etapa: coalescencia. La coalescencia se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y la película de fase continua entre las dos gotas. Esta etapa puede considerarse como instantánea respecto a las dos primeras etapas.

Los procesos de deshidratación utilizan efectos físicos destinados a aumentar la velocidad de la primera etapa, tales como el calentamiento, que

reduce la viscosidad de la fase externa y aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos; o un aumento de la cantidad de fase interna (reduce el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con otra).

También es posible usar fuerzas diferentes a la gravedad natural para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota: gravedad artificial por centrifugación, fuerzas capilares con filtros coalescedores o fuerzas electrostáticas (Marfisi, Salager, 2004).



Figura 2.6 (a) Ilustración de la adsorción del surfactante deshidratante en la superficie libre de la película (b) Efecto de la concentración superficial del surfactante natural y las moléculas de deshidratante sobre la variación de la tensión interfacial en el interior de la película drenada (Marfisi, Salager, 2004).

2.4 Tensión superficial e interfacial

Las fuerzas de atracción que existen entre las moléculas de un líquido son de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. Las moléculas en el seno del líquido están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable, pero tienden a equilibrarse.

Por el contrario, las moléculas de la zona superficial no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y por lo tanto estas moléculas están desequilibradas con un efecto neto hacia el seno del líquido. Esta fuerza neta es normal a la superficie y será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Es decir, para una superficie mínima se cumple una energía mínima y por lo tanto la superficie del líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de esta fuerza de contracción es lo que da origen a la tensión superficial, permitiendo además que la superficie sea estable (Antón, 2005).

2.4.1 Tensión superficial

Se define la tensión superficial como la fuerza de atracción hacia dentro ejercida sobre las moléculas de la superficie de un líquido, definiendo superficie como el espacio de contacto entre un gas y una fase condensada (líquido o sólido) (Antón, 2005).

Mecánicamente, la tensión superficial se define como la fuerza en dinas que actúa a lo largo de 1 cm de longitud de película de líquido; ó el trabajo en ergios necesario para generar un centímetro cuadrado de superficie; ó la energía libre superficial por centímetro cuadrado de área (Antón, 2005).

2.4.2 Tensión interfacial

La tensión interfacial está presente cuando se ponen en contacto dos fases condensadas (sólido o líquido), en este caso cuando entran en contacto dos líquidos inmiscibles el sistema considerado estará formado por las dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. Las moléculas de la interfase entre dos líquidos estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes a las que están sometidas las moléculas del seno de cada uno de los líquidos. Además, se tendrán también interacciones de tipo van der Waals con las moléculas del otro líquido en la interfase, lo que conducirá a que la tensión interfacial tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos (Antón, 2005).

2.4.3 Métodos para medir tensión superficial o interfacial

Existen numerosos métodos de medición de la tensión, los cuales se clasifican de acuerdo al principio que usan: basados en la medición de una fuerza, en la medición de una presión o en una propiedad geométrica (Salager, Antón, 2005).

a) Métodos basados sobre la medición de una fuerza. Se sabe que la tensión es una fuerza por unidad de longitud de línea de contacto trifásico, este método se aplica al caso en que hay tres fases en contacto, un fluido (gas o líquido), un líquido y un sólido. La tensión superficial o interfacial entre los dos fluidos se mide como una fuerza aplicada sobre una cierta longitud de la línea de contacto trifásico. Método de la placa Whilhelmy. Se utiliza una placa de geometría rectangular perfectamente conocida suspendida verticalmente a una balanza de precisión (figura 2.7): el lado inferior de la placa se pone en contacto (horizontalmente) con la superficie del liquido para que se moje (2). Luego se ejerce una fuerza vertical sobre la placa para levantarla. La placa se levanta poco a poco, y de cada lado se forma una interfase curva (3); se levanta la placa hasta que se produzca el arranque (4).



Figura 2.7 Método de la Placa Whilhelmy (Salager, Antón, 2005).

En la posición justo antes del arranque se puede calcular el equilibrio de fuerzas entre las fuerzas de tensión que se aplican de parte y otra de la placa y la fuerza de levantamiento. Usualmente, la placa es de platino levemente rugoso, de tal forma que el ángulo de contacto sea lo más pequeño posible, y se pueda suponer igual a cero.

En teoría, la precisión de la medida esta sólo limitada por el conocimiento de la geometría de la placa y la precisión de la balanza. En la práctica, no se puede tener una precisión mejor que \pm 0,2 dina/cm. Este aparato es muy versátil, en particular para medir tensiones superficiales de soluciones acuosas en el rango 70 dina/cm (agua pura) – 30 dina/cm
(soluciones de detergentes); permite obtener fácilmente una reproductibilidad del orden de 2%. Este método se puede usar también para las interfases líquido-líquido (Salager, Antón, 2005).

 Método del anillo DuNouy. En este método, un anillo se coloca sobre la superficie del líquido y se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie. (figura 2.8). Se debe asegurar el mojado completo del anillo para obtener resultados reproducibles y de significado. Es un método sencillo, rápido, de alta precisión, no muy dependiente del ángulo de contacto. Es una variante del método de la placa que tiene ciertas ventajas en cuanto a precisión (Salager, Antón, 2005).



Figura 2.8 Método del anillo DuNouy (Antón, 2005).

- b) Métodos basados sobre la medición de una presión. Estos métodos se basan en la aplicación de la ecuación de la capilaridad de Laplace, la cual indica que existe una diferencia de presión entre ambas partes de una interfase curva.
- Método del ascenso capilar. Si se coloca dentro de un líquido un tubo capilar cuyo material es mojable por el líquido, se observa que el líquido asciende en el tubo, combinando la ecuación de Laplace:

$$P_{\mathcal{E}} - P_{\mathcal{D}} = \Delta P = \frac{2\gamma}{r} \tag{Ec 2.3}$$

y la ley de la hidrostática (Ec. de Pascal):

$$P_D = P_A - \rho g \Delta h \tag{Ec 2.4}$$

Se calcula la tensión interfacial

$$\gamma = \rho g \Delta h \left(\frac{r}{2}\right) \tag{Ec 2.5}$$

Donde:

ρ: densidad del líquido (g/cm³)

g: fuerza de gravedad (cm/seg²)

 Δh : ascenso capilar (cm)

Y : tensión interfacial (dinas/cm)

r: radio de la interfase curva (cm)

En la figura 2.9 se puede visualizar un diagrama del método por ascenso capilar.

En la práctica el ascenso capilar se torna medible para capilares extremadamente finos, por lo que no es un método de medición usual. Sin embargo el ascenso capilar es extremadamente importante en sistemas porosos, y es responsable de la subida del liquido en un papel filtro o en una tela cuya parte inferior está tocando el liquido (Salager, Antón, 2005).



Figura 2.9 Método del ascenso capilar (Salager, Antón, 2005).

 Método de presión de burbuja. Cuando se coloca un tubo dentro de un liquido y se inyecta un gas dentro del tubo, se forma una burbuja, la presión pasa por un máximo cuando el diámetro de la burbuja iguala al diámetro del tubo capilar, si el diámetro excede este valor la burbuja crece y se despega. Un cálculo semejante al realizado en el método por ascenso capilar llega a la expresión de la presión máxima:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} + \rho g \Delta h \tag{Ec 2.6}$$

En términos simples se puede decir que el gas tiene que vencer la presión capilar más la presión hidrostática. Es un buen método para medición en línea en una planta industrial, sin embargo, no es el más indicado para una medición de laboratorio. Los problemas encontrados con este método son la determinación del radio exacto de mojabilidad (debido al espesor no nulo de la pared del capilar), así como el radio de la burbuja (no necesariamente esférica), figura 2.10 (Salager, Antón, 2005).



Figura 2.10 Método de presión de burbuja (Salager, Antón, 2005).

- c) Métodos basados en la deformación de una gota. Estos métodos se basan en el hecho de que en ciertas situaciones la tensión superficial o interfacial tiende a reducir el área interfacial, mientras que otras fuerzas como la gravedad natural o artificial tienden a aumentarla, deformando la interfase.
- Método de la gota pendiente o colgante. Cuando se deja colgar una gota de un gotero, se produce una geometría de equilibrio entre la fuerza de gravedad que tiende a estirar la gota y la fuerza de tensión que tiende a encogerla; al medir los diámetros d1 y d2 (figura 2.11) se puede hallar la tensión interfacial mediante los nomogramas de Andreas, Hauser y otros. Este método es relativamente simple, ya que exige medir dos longitudes, lo cual se hace fácilmente con un telemicroscopio o sobre una macrofotografía. Sin embargo, se requiere una cierta destreza experimental para formar una gota estable (en general con una bureta micrométrica) y mantenerla libre de oscilación (Salager, Antón, 2005).



Figura 2.11 Método de la gota colgante (Salager, Antón, 2005).

 Método de la gota colocada. Cuando la tensión es particularmente baja, la deformación gravitacional es fuerte y por tanto no se puede usar el método anterior. Se coloca la gota contra una superficie sólida como se indica en la figura 2.12, (abajo o arriba según la diferencia de densidad de los fluidos).



Figura 2.12 Método de la gota colocada (Salager, Antón, 2005).

Si la gota es lo suficientemente aplastada (r >> h), entonces la curvatura en la extremidad superior o inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independientemente del diámetro de la gota. En tal caso, se puede deducir la tensión superficial o interfacial por una relación del tipo:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta \rho g h^2 \tag{Ec 2.7}$$

Donde Ap es la densidad relativa de un fluido respecto al otro.

Si la gota no está completamente aplastada se puede usar una fórmula más exacta como:

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho \ g \ h^2 \left[1 + 0.61 \frac{h}{r} \left(1 - \frac{4h^2}{r^2} \right) \right]$$
(Ec 2.8)

Este método requiere disponer de una superficie no mojada por el fluido de la gota (o burbuja), lo que no es difícil en la práctica si se dispone de vidrio, metal o teflón. Las condiciones de aplicación de la fórmula anterior (gota aplastada) se logran, bien sea cuando la tensión es baja y la gota pequeña o bien sea cuando la gota es relativamente grande, pero la tensión es alta. Por tanto, el método es apropiado para un rango bastante amplio de valores de tensión, y se aplica con la misma facilidad para tensión superficial como para tensión interfacial. El aparato requiere una celda termostatada (lo que permite trabajar a alta temperatura) y un dispositivo de telemedición de longitud montado sobre un banco óptico, figura 2.13 (Salager, Antón, 2005).



Figura 2.13 Sistema de telegoniómetro para la determinación de la tensión según los métodos de la gota colocada o pendiente (Salager, Antón, 2005).

Método de la gota giratoria. Consiste en colocar una gota de fluido menos denso dentro de un tubo lleno de líquido más denso, y se hace girar el tubo su eje de tal forma que la gravedad centrípeta excede considerablemente la gravedad natural, se tiene un sistema en el cual el vector gravedad tiende a reunir el fluido menos denso cerca del eje, lo que resulta en un alargamiento de la gota, mientras que la fuerza de tensión tiende a reducir el área interfacial de la gota, lo que resulta en un encogimiento. Si la gota es muy alargada (L>8r), entonces se puede considerar que su forma se aproxima a la de un cilindro con extremidades esféricas. En tal caso es fácil medir la curvatura tanto en el centro de la gota como en las extremidades. La tensión puede ser estimada por:

$$\gamma = \frac{1}{4} \Delta \rho \; \omega^2 r^3 \tag{Ec 2.9}$$

Donde r es el radio de la gota (lo cual se puede medir con bastante precisión) y ω es la velocidad angular del tubo.

Se requieren tubos especiales con espesor de pared extremadamente constante para evitar cualquier deformación durante la medición del diámetro de la gota, que es el valor experimental más crítico. En la práctica, se utiliza un telemicroscopio con un retículo que se desplaza delante de la imagen, lo que permite alcanzar una precisión del orden de algunos micrómetros sobre el radio. El aparato consiste en un sistema de rotación ajustable, con estroboscopio sincronizado, y un sistema de observación o medición de longitud con telemicroscopio.

Este método permite medir tensiones interfaciales ultrabajas, hasta 0,0001 dina/cm. El tensiómetro de gota giratoria es el aparato a escoger

cuando se desea medir tensiones debajo de 0,01 dina/cm, ya que es de uso simple, y no hay problema de ángulo de contacto. Sin embargo, es a veces delicado introducir una gota o una burbuja de tamaño apropiado, y por otra parte es imprescindible que la fase más densa sea transparente.

Teniendo tubos de diámetro suficiente se puede medir tensiones superficiales del orden de 40-50 dinas/cm, por lo que se puede considerar este aparato como el más versátil. Se usa frecuentemente para estudiar la variación de la tensión en función del tiempo, ya que obviamente la superficie se forma en el momento de introducir la gota de fase menos densa dentro del tubo (Salager, Antón, 2005).

2.5 Deshidratación de crudos

La deshidratación de crudos es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente este porcentaje es igual o inferior al 1% de agua. Una parte del agua producida por el pozo petrolero, llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, la cual se llama emulsión agua/aceite (W/O) (Marfisi, Salager, 2004).

2.5.1 Métodos de tratamiento para la deshidratación

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

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsionante sintético denominado en las áreas operacionales de la industria petrolera como "química deshidratante", el cual debe ser inyectado tan temprano como sea posible a nivel de superficie o en el fondo del pozo. Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión corriente abajo. El tratamiento por calentamiento consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos.

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional. Entre ellos se encuentran los tanques de sedimentación llamados comúnmente tanques de lavado. Para el tratamiento eléctrico se utilizan equipos denominados deshidratadores electrostáticos, y consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de la fase dispersa.

La selección y preparación del tipo de desemulsionante debe coincidir con el recipiente de tratamiento de la emulsión. Los tanques de lavado que tiene largo tiempo de retención (8-24 horas), requieren desemulsionante de acción lenta. Por otro lado, los tratadores-calentadores y las unidades electrostáticas con corto tiempo de retención (15-60 minutos) requieren desemulsionantes de acción muy rápida. Problemas como precipitación de parafinas en climas fríos, incremento de sólidos, adición de compuestos químicos para estimulación de pozos, pueden requerir el cambio del desemulsionante inyectado en línea (Marfisi, Salager, 2004).

2.5.2 Acción del deshidratante

El mecanismo físico-químico de acción de los agentes deshidratantes o desemulsionantes está asociado a la formulación óptima del sistema (SAD = 0, siendo SAD la diferencia de afinidad del surfactante). La formulación óptima se define básicamente como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y para la fase oleica.

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

Los surfactantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: uno es la inhibición de la formación de una película rígida, otro el debilitamiento de la película volviéndola compresible y el más importante, el cambio en la formulación del sistema para alcanzar la condición de SAD=0 o formulación óptima. (Marfisi, Salager, 2004).

2.5.3 Cinética de adsorción de los surfactantes deshidratantes

La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o una interfase líquido-líquido produce una reducción de la tensión superficial o interfacial, que favorece tanto la deformación y la ruptura de la interfase, como la formación de sistemas dispersos (emulsiones o espumas), o la movilización del petróleo residual en la recuperación mejorada de crudos, entre otros fenómenos de gran interés industrial.

Midiendo la evolución de la tensión interfacial en función del tiempo para sistemas SOW (surfactante-aceite-agua) se puede obtener importante información sobre la cinética de adsorción del surfactante deshidratante y su influencia en la estabilidad de la emulsión, el producto más eficaz para una formulación en SAD=0 parece ser aquel que se adsorbe más rápido en la interfase para bajar la tensión interfacial (Marfisi, Salager, 2004).

2.5.4 Pruebas de botella

Debido a que los agentes desemulsionantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsionante más adecuado y su concentración es un arte, ya que un exceso de dosificación de éste puede incrementar los costos de tratamiento, estabilizar aun más la emulsión directa W/O o producir emulsiones inversas O/W.

La selección de éstos está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como pruebas de botella, las cuales se han estandarizado como técnica de selección de estos productos en los laboratorios de la industria petrolera. La prueba de botella ayuda a determinar cual deshidratante puede

ser más efectivo para romper la emulsión de campo. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de deshidratante necesario para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O.

Para el éxito de la prueba se requiere seleccionar una muestra representativa de la corriente de producción de la emulsión, la cual debe reunir las siguientes características:

- Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
- Contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como inhibidores de corrosión y parafinas.
- Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.
- Simular las mismas condiciones de agitación y calentamiento tanto como sea posible.

Básicamente el procedimiento para la aplicación de la prueba de botella consiste en preparar una serie de botellas graduadas y añadir 100 ml de la emulsión agua en crudo fresca o preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una sin deshidratante (botella patrón), se homogeniza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada cierto tiempo determinado se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo como se muestra en la figura 2.14. Con esta data se construyen las gráficas de porcentaje de agua separada en función del tiempo, así como la gráfica de estabilidad. Tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante.

Los desemulsionantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por la prueba de botella. Los rangos de dosificación pueden variar de 10 a 1.000 ppm, aunque generalmente con un buen producto se utilizan 10 a 100 ppm; generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros (Marfisi, Salager, 2004).



Figura 2.14 Procedimiento de la prueba de botella (Marfisi, Salager, 2004).

2.6 Desalación de crudos

El proceso de desalación consiste en la remoción de las pequeñas cantidades de sales inorgánicas, que generalmente quedan disueltas en el agua remanente, mediante la adición de una corriente de agua fresca (con bajo contenido de sales) a la corriente de crudo deshidratado. Posteriormente, se efectúa la separación de las fases agua y crudo, hasta alcanzar las especificaciones requeridas de contenido de agua y sales de crudo. Las sales minerales están presentes en el crudo en diversas formas:

como cristales solubilizados en el agua emulsionada, productos de corrosión o incrustación insolubles en agua y compuestos organometálicos como las porfirinas (Marfisi, Salager, 2004).

Después de la deshidratación o del rompimiento de la emulsión, el petróleo crudo todavía contiene un pequeño porcentaje de agua remanente. Los tratamientos típicos anteriormente mencionados (adición de desemulsionante, calentamiento, sedimentación y tratamiento electrostático) pueden reducir el porcentaje de agua del crudo a rangos de 0,2-1% volumen.

La salinidad de la fase acuosa varía desde 100 ppm hasta la saturación, que es de 300.000 ppm (30% peso); sin embargo, lo usual es encontrar salmueras en el rango de 20.000-150.000 ppm (2 a 15% peso). El contenido de sal en el crudo normalmente es medido en libras de cloruro por cada 1.000 barriles de crudo limpio (libras por mil barriles, en PTB).

Cuando el crudo es procesado en las refinerías, la sal puede causar numerosos problemas operativos, tales como disminución de flujo, taponamiento, reducción de la transferencia de calor en los intercambiadores, taponamiento de los platos de las fraccionadoras. La salmuera es también muy corrosiva y representa una fuente de compuestos metálicos que pueden envenenar los costosos catalizadores. Por lo tanto, las refinerías usualmente desalan el crudo de entrada entre 15 y 20 PTB para el caso de refinerías sencillas, en aquellas de conversión profunda las especificaciones pueden ser más exigentes, alcanzando valores de 1 PTB (Marfisi, Salager, 2004).

El desalado en campo reduce la corrosión corriente aguas abajo (bombeo, ductos, tanques de almacenamiento). Adicionalmente la salmuera producida puede ser adecuadamente tratada para que no cause los daños mencionados en los equipos y sea inyectada al yacimiento, resolviendo un problema ambiental. En ausencia de cristales de sal sólidos, el contenido de sal en el crudo deshidratado está directamente relacionado con el porcentaje de agua y con la concentración de sal de la fase acuosa (en ppm de NaCI).

El desalado se realiza después del proceso de rompimiento de la emulsión en deshidratadores electrostáticos y consiste de los siguientes pasos:

- Adición de agua de dilución al crudo.
- Mezclado del agua de dilución con el crudo.
- Deshidratación (tratamiento de la emulsión) para separar el crudo y la salmuera diluida.

En la figura 2.15 se muestra el proceso convencional para el desalado, éste consta de:

- Un equipo convencional de deshidratación (eliminador de agua libre, calentador o unidad electrostática)
- Una "T" para inyectar el agua de dilución
- Un mecanismo que mezcle adecuadamente el agua de dilución con el agua y las sales del crudo.
- Un segundo tratador (tipo electrostático o tratador-calentador) para separar nuevamente el crudo y la salmuera.

Si el proceso de desalación se realiza en una etapa, el requerimiento de agua de dilución es generalmente de 5 a 7% con respecto a la corriente de crudo. Sin embargo, si el agua de dilución es escasa, se puede usar un proceso en dos etapas lo cual reduce el requerimiento de agua de dilución a 1-2% con respecto a la corriente de crudo (Marfisi, Salager, 2004).

La cantidad de agua de dilución requerida en el proceso depende de las siguientes variables:

- Salinidad del agua emulsionada y del agua fresca.
- Cantidad de agua emulsionada.
- Eficiencia de mezclado.
- Nivel de deshidratación.
- Especificación del contenido de sal en el crudo requerida.



Figura 2.15 Diagrama del proceso de desalación (Marfisi, Salager, 2004).

CAPITULO III METODOLOGÍA

3.1 Simulación del proceso de ruptura de emulsiones W/O y O/W en un capilar, adicionando el surfactante desemulsionante en alguna de las dos fases y midiendo la tensión interfacial desde el tiempo cero hasta el equilibrio o la ruptura de la gota

Se simuló la ruptura de emulsiones O/W y W/O poniendo en contacto las fases acuosas y oleicas de las emulsiones dentro de un capilar de diámetro interno 4 mm. La fase acuosa estaba conformada por una solución de NaCl y la fase aceite por una gota de petróleo, conteniendo una de estas fases el deshidratante.

La fase acuosa siempre es de mayor abundancia dentro del capilar, ya que su transparencia permite observar la gota de crudo.

Se utilizaron jeringas con diámetro de agujas muy pequeño para introducir las sustancias dentro del capilar, el cual forma parte del tensiómetro de gota giratoria, equipo que permite medir la tensión interfacial y superficial.

Para el estudio del efecto del surfactante sobre la interfase aguapetróleo se utilizaron cuatro desemulsionantes o deshidratantes comerciales: RM 5453, Nalco EC2415A, Champion A y Champion B.

3.1.1 Preparación de la fase acuosa

El agua que sale de pozo asociada al crudo contiene sales disueltas, siendo el cloruro de sodio la sal de mayor proporción. Para simular ésta agua se preparó la fase acuosa disolviendo cloruro de sodio en agua destilada a la concentración de 5 g/dl.

3.1.2 Preparación de los desemulsionantes comerciales

Los deshidratantes comerciales necesitaron de una preparación previa que consistió en una dilución con solvente orgánico, de manera de facilitar la difusión de las moléculas de surfactante a través de la fase continua de la emulsión. Esta dilución se hizo al 10% v/v en el solvente tolueno, es decir, 1 ml de deshidratante en 9 ml de solvente tolueno para un volumen total de 10 ml.

3.1.3 Ruptura de la emulsión W/O

Esta emulsión es considerada como directa en la industria petrolera. Uno de los indicadores de la inestabilidad de una emulsión es la disminución de la tensión interfacial agua-crudo.

En esta etapa se cuantificó dicho parámetro para identificar cual de los deshidratantes en estudio hacía más inestable la emulsión. Para simular la emulsión W/O se dosificó el desemulsionante en fase aceite. Por ejemplo, el producto comercial RM 5453 fue agregado en cuatro tubos de ensayo de 10 ml que contenían la muestra de crudo (mediano, 28° API), a las concentraciones de 300, 500, 1.000 y 1.500 ppm (microlitros/litro). Se llenó completamente el capilar (figura 3.1) con la fase acuosa (agua+sal) y con

una jeringa de aguja pequeña se colocó una gota de crudo dentro de éste, poniendo en contacto ambas fases.

El capilar conteniendo ambas fases, fue introducido en el tensiómetro de gota giratoria, equipo mostrado en la figura 3.2. Éste se puso en funcionamiento y a través de una cámara integrada y conectada a la computadora, se tomaron fotografías de la gota cada 10 o 30 segundos, dependiendo de la efectividad del deshidratante hasta completar un tiempo final, que osciló entre 5 y 10 minutos.

Posteriormente, las fotografías (figura 3.3) fueron usadas para medir el diámetro de la gota y calcular posteriormente la tensión interfacial en cada intervalo de tiempo, usando el software del equipo; procedimiento que se explica más adelante. De la misma manera, fue realizado este proceso para los demás deshidratantes en todo el rango de concentraciones. Los datos de tensión interfacial reportados por el equipo se encuentran en la sección 3.4, en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3.



Figura 3.1 Capilar utilizado para simular la emulsión.



Figura 3.2 Tensiómetro de gota giratoria.



Figura 3.3 Foto de una gota de crudo dentro de la fase acuosa contenida en el capilar del tensiómetro de gota.

3.1.4 Ruptura de la emulsión O/W

Este tipo de emulsión es considerada inversa en la industria petrolera, es muy poco frecuente. Para simular la ruptura de la emulsión O/W se dosificó el deshidratante en la fase acuosa.

Utilizando cuatro tubos de ensayo de 10 ml que contenían esta fase, se dosificó el deshidratante RM 5453 a las concentraciones de 100, 300, 500 y 700 ppm (microlitros/litro); se llenó el capilar con la fase acuosa y con una jeringa de aguja pequeña se colocó una gota de crudo sin deshidratante, poniendo en contacto ambas fases.

El capilar, se introdujo en el tensiómetro de gota giratoria, mostrado en la figura 3.2, éste se puso en funcionamiento y se tomaron fotografías con una cámara integrada y conectada a la computadora, cada 10 o 30 segundos dependiendo de la efectividad del deshidratante hasta completar un tiempo final comprendido entre 5 y 10 minutos.

Posteriormente, las fotografías fueron usadas para medir la tensión interfacial usando el software del equipo, procedimiento que se explica más adelante. De igual manera fue repetido este proceso para los demás deshidratantes en todo el rango de concentraciones. Los resultados arrojados por el equipo se muestran en la sección 3.4, en las tablas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7.

3.1.5 Medición de la tensión interfacial

Para cuantificar la tensión interfacial fue necesario usar el software del equipo, proporcionado por el fabricante.

Es necesario hacer una acotación importante, al momento de medir la tensión interfacial se verificó que el largo de la gota fuera de 4 a 8 veces el diámetro de la misma, esto es una condición del equipo que aseguró una medición de tensión correcta.

En la figura 3.4 se muestra el esquema de la pantalla principal del programa, en la cual se introdujeron los datos necesarios para calcular la tensión interfacial, tales como la diferencia de densidad entre ambas fases en g/ml, las revoluciones por minuto a las que giraba el capilar (rpm), las cuales se leyeron de una pantalla en el equipo.

Una vez iniciado el programa, se seleccionó la ventana archivos para acceder a las fotografías guardadas, después de elegir la deseada, se presionó el botón "normal" permitiendo visualizar la imagen completa de la gota, figura 3.5.

0,60 LCAL [mm] 1,00 Dens. [grs/mL]	0,000 [dinas/cm]	
	0,60 LCAL [mm] 1,00 Dens. [grs/mL] 1000 R.P.M	0,60 LCAL [mm] 0,000 [dinas/cm] 1,00 Dens. [grs/mL] 0 1000 R.P.M Guardar

Figura 3.4 Imagen de la pantalla principal del software utilizado para medir la tensión interfacial.

Se verificó que tanto el zoom de la cámara como el tamaño del capilar estuvieran seleccionados correctamente en el software.

Luego de realizar estos pasos, se procedió a medir el diámetro de la gota, trazando una línea sobre la fotografía que marque toda la distancia que ocupa el diámetro, al hacer este último paso, se obtuvo una respuesta inmediata con el valor de la tensión interfacial expresada en dinas/cm.

En la figura 3.6 y 3.7 se muestran secuencias de fotos de la gota de crudo dentro del capilar; en éstas se evidenció tanto la disminución de tensión interfacial que ocasiona el estiramiento de la gota, figura 3.6; como la ausencia de adsorción del deshidratante en figura 3.7 (gota esférica a través del tiempo).



Figura 3.5 Imagen de la gota de crudo en la pantalla principal del software.



Figura 3.6 Secuencia de fotos de la gota de crudo dentro del capilar para el deshidratante RM 5453 dosificado en fase aceite a la concentración de 1.500 ppm



Figura 3.7 Secuencia de fotos de la gota de crudo dentro del capilar para el deshidratante Champion B dosificado en fase aceite a la concentración de 1.500 ppm.

3.1.6 Muestra de cálculo de la tensión interfacial

El tensiómetro de gota giratoria utiliza la ecuación de Vonnegut para calcular la tensión interfacial, dada por:

$$\gamma = \Delta \rho \omega^2 \frac{Rm^2}{4}$$
 (Ec 3.1)

Donde:

γ : tensión interfacial (dinas/cm)
Δρ: diferencia de densidades entre fases (g/ml o g/cm³)
ω: velocidad angular (rad/s)
Rm: Radio de la gota (mm)

El programa del equipo realiza las conversiones pertinentes de rpm a velocidad angular y de diámetro a radio (de mm a cm).

Los datos fueron tomados directamente de la computadora e introducidos a la ecuación, entonces se tiene:

$$\gamma = 0.1572 \frac{g}{cm^3} \left(334.9333 \frac{rad}{s} \right)^2 \frac{(0.0466 \, cm)^3}{4}$$

$$\gamma = 0.4453 \frac{dinas}{cm}$$

Los valores de tensión interfacial obtenidos con cada deshidratante se reportan en las tablas 3.1 hasta 3.5 de la sección 3.4.

3.1.7 Representación adimensional de los datos de tensión interfacial y tiempo

Para obtener una representación más práctica y fácil de analizar, se decidió ajustar los datos de tensión interfacial y tiempo a un modelo adimensional, el cual permite hacer comparaciones entre productos deshidratantes. Primero, se calculó un factor adimensional para la tensión interfacial (factor adimensional " θ "), dividiendo ésta en cada intervalo de tiempo entre la tensión inicial crudo-agua sin deshidratante, que es aproximadamente 36 dinas/cm, así:

$$\boldsymbol{\theta} = \frac{\gamma t}{\gamma o} \tag{Ec. 3.2}$$

Donde:

yt : tensión interfacial en cada intervalo de tiempo (dinas/cm)

Yo : tensión interfacial crudo-agua (36 dinas/cm) sin deshidratante,

Primero, se graficó el factor adimensional " θ " vs log (tiempo) para determinar un tiempo característico en cada concentración, donde el factor adimensional θ sea igual para todas. Se utilizó el Champion A en fase aceite, como se representa en la figura 3.8.



Figura 3.8 Representación del factor adimensional θ vs log (tiempo) para el deshidratante Champion A en fase aceite.

De la figura 3.8 se leyeron los tiempos característicos, para los cuales la tensión interfacial correspondía al 1% de la tensión inicial entre crudo y agua, con estos tiempos se adimensionó completamente el modelo, tanto para el tiempo como la tensión interfacial. La siguiente ecuación se utilizó para adimensionar la variable tiempo.

$$t^* = \frac{t}{\tau}$$
 (Ec. 3.3)

Donde:

Ţ

t: intervalo de tiempo (segundos).

: tiempo característico (segundos).

ť : factor tiempo adimensional.

Para que la comparación fuera lo más uniforme posible, se aplicó este procedimiento a todos los deshidratantes en el rango de concentración, cuyo descenso de tensión interfacial alcanzó el 1% de la tensión inicial. Los productos que no cumplían con esta condición se excluyeron del análisis, siendo éstos muy pocos, y demostrando que el modelo es representativo para la mayoría.

En el caso mostrado en la figura 3.8 se observó que para el Champion A, a la concentración de 300 ppm, el tiempo característico es de aproximadamente 220 segundos, para 500 ppm es 160 segundos, para 1.000 y 1.500 ppm están cercanos entre sí, 89 y 100 segundos respectivamente. Cada uno se utilizó para adimensionalizar la variable tiempo. La tabla 3.6 muestra los valores adimensionales para el deshidratante Champion A, en fase aceite a la concentración de 300 ppm. Los valores adimensionales para los deshidratantes y concentraciones restantes se encuentran en las tablas A.1 a A.12 del anexo A.

3.2 Análisis del efecto de cosurfactantes (alcoholes) en la adsorción del surfactante desemulsionante sobre la interfase agua-petróleo

Los alcoholes actúan como cosurfactantes, mejorando la difusión del surfactante a través de la fase externa hacia la interfase (Salager, 1993). Para comprobar esto se utilizaron los alcoholes de hidrofilicidad intermedia el n-butanol y el n-pentanol a dos concentraciones 1% y 2% v/v.

3.2.1 Preparación de los desemulsionantes comerciales agregando alcoholes

Ésta preparación previa fue similar a la explicada en el apartado 3.1.2, el deshidratante fue diluido al 10% v/v en el solvente tolueno, evidenciando una diferencia al incluir los alcoholes como cosurfactantes a las concentraciones de 1 y 2% v/v.

Primero, se agregó 1 ml de desemulsionante Nalco EC2415A, luego 0,1 ml de n-butanol y finalmente se añadió el solvente tolueno hasta llegar a 10 ml del tubo de ensayo. Este procedimiento se repitió para la concentración del 2% v/v y luego con n-pentanol al 1 y 2% v/v, y para los deshidratantes Champion A y Champion B.

3.2.2 Efecto de alcoholes en fase aceite

Para estudiar el efecto de alcoholes, primero se revisaron los resultados obtenidos en la primera etapa del proyecto, a fin de escoger dos desemulsionantes (de los cuatro en estudio) que no tuvieron efecto significativo sobre la interfase. Se escogió el Nalco EC2415A y el Champion B, a las concentraciones de 500 y 300 ppm respectivamente.

Se dosificó, el deshidratante Nalco EC2415A y el n-butanol, en un tubo de ensayo conteniendo (500 ppm). Luego, se llenó primero el capilar con la fase acuosa (agua+sal) y con la jeringa se colocó una gota de crudo, tomada del tubo de ensayo. El capilar fue introducido en el equipo y éste puesto en funcionamiento, nuevamente tomando fotos cada 10 segundos con la cámara integrada al equipo, para posteriormente medir la tensión interfacial (siguiendo la metodología explicada en el apartado 3.1.5).

Este procedimiento se repitió para el Nalco EC2415A con n-pentanol y para el Champion B, a la concentración de 300 ppm con ambos alcoholes. Los datos se reportan en la tabla 3.7 de la sección 3.4.

3.2.3 Efecto de alcoholes en fase acuosa

De igual manera que en el apartado anterior, se revisaron los resultados obtenidos en la primera etapa, para seleccionar dos deshidratantes, donde el efecto sobre la interfase no hubiera sido tan evidente. Se escogieron los productos Champion A y Champion B, ambos a la concentración de 100 ppm.

Se dosificó el desemulsionante Champion A más n-butanol en la fase acuosa, llenando con ésta el capilar y colocando una gota de crudo (sin deshidratante). Se puso el capilar en el equipo, para luego poner éste en funcionamiento, tomando fotos cada 10 segundos. Posteriormente, se midió la tensión interfacial, usando la metodología explicada en el apartado 3.1.5.

Este procedimiento se repitió para el Champion A con n-pentanol y el Champion B con ambos alcoholes. Los resultados se reportaron en la tabla 3.8 de la sección 3.4.

3.3 Comparación del método de ruptura por medición de tensión interfacial dinámica respecto al método de prueba de botella para seleccionar el mejor producto desemulsionante y su concentración

La prueba de botella es un método muy utilizado en la industria petrolera para seleccionar el mejor deshidratante y su concentración. Por lo que, los resultados de esta prueba fueron comparados con los que se obtuvieron de la medición de tensión interfacial dinámica, a través del tensiómetro de gota giratoria.

3.3.1 Preparación de la emulsión agua en crudo

Para realizar la prueba de botella primero se preparó la emulsión aguacrudo, utilizando un vaso de precipitado de 150 ml, en el cual se colocó 10 ml de la fase acuosa (agua+sal), y 90 ml de crudo, ambos medidos con un cilindro graduado de 100 ml. Agitando mediante un agitador de aspas durante 10 minutos, figura 3.9, para dispersar el agua en forma de gotas dentro del crudo; con este procedimiento se obtuvo una emulsión con una relación de 10/90 v/v agua-crudo, es decir, 10% v/v de agua.

3.3.2 Aplicación de la prueba de botella

La emulsión preparada fue trasvasada a 5 tubos de ensayo y se dosificó el deshidratante RM 5453 a las concentraciones de 300, 500, 1.000 y 1.500 ppm, quedando un tubo como patrón para observar el comportamiento de la emulsión sin el efecto del desemulsionante.

Se realizaron mediciones de la cantidad de agua separada (coalescida) cada 5 minutos, hasta completar tres horas, figura 3.10. Seguidamente, se graficó la cantidad de agua separada en función del tiempo, lo cual da una clara referencia de la estabilidad de una emulsión. Los valores se reportaron en la tabla 3.9. Esta prueba fue hecha a temperatura ambiente (26 °C)

Se repitió este procedimiento para todos los deshidratantes en estudio, dosificándolos de la misma manera, a la emulsión preparada. La cantidad de

agua separada a través del tiempo se muestra en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 de la sección 3.4.

Las pruebas de botellas, generalmente, se realizan en baño de agua caliente, dependiendo de la gravedad API del crudo, ya que la temperatura ayuda a la ruptura de la emulsión, disminuyendo la viscosidad de la fase externa. En este estudio, de manera paralela, se verificó el efecto de la temperatura realizando las pruebas de botella en un baño de agua a 40°C, aproximadamente. Los resultados se encuentran en las tablas 3.13 a 3.16 de la sección 3.4.

También se realizaron pruebas de botella dosificando además de los deshidratantes, los alcoholes como cosurfactantes.

Primero se usó el Nalco EC2415A (500 ppm) con n-butanol al 1 y 2% v/v, midiendo la cantidad de agua separada de la emulsión cada 5 minutos hasta completar tres horas.

Este procedimiento se repitió para el Nalco EC2415A ahora con npentanol al 1 y 2% v/v a la misma concentración de 500 ppm. Los resultados de esta prueba se encuentran en la tabla 3.17 de la sección 3.4.



Figura 3.9 Preparación de la emulsión agua en crudo.



Figura 3.10 Prueba de botella para la ruptura de la emulsión.

3.4 Tablas de datos experimentales

Después de realizar las pruebas con cada surfactante, a las diversas concentraciones planteadas, tanto en fase aceite como en fase acuosa, se procedió a medir la tensión interfacial, usando el software del tensiómetro de gota giratoria, para luego compilar los datos en tablas que posteriormente sirvieron para realizar gráficas. A continuación se muestran las tablas de datos medidos experimentalmente.

Tabla 3.1 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteRM 5453 en fase aceite a varias concentraciones

Concentraciones					
(ppm)	300	500	1000	1500	
Tiempo (seg)	Tensión interfacial (dinas/cm)				
10	-	-	-	-	
20	-	-	-	-	
30	-	0,7177	-	-	
40	-	0,5440	-	-	
50	-	0,5440	-	-	
60	-	0,5309	0,5280	-	
70	-	0,5572	0,4843	-	
80	-	0,4687	0,4532	-	
90	-	0,4808	0,4843	-	
100	0,4401	0,5181	0,4634	0,4462	
110	0,4280	0,5440	0,4431	0,4887	
120	0,4315	0,4808	0,4634	0,4462	
130	0,3983	0,4453	0,4332	0,4462	
140	0,3693	0,4569	0,4738	0,4360	

150	0,3693	0,4930	0,4138	0,4360
160	0,3618	0,4808	0,4136	0,3967
170	0,3824	0,4227	0,4634	0,4259
180	0,3746	0,3902	0,4643	0,4462
190	0,3746	0,4569	0,4738	0,4160
200	0,3371	0,4339	0,4532	0,3872
210	0,3618	0,4339	0,4634	0,3688
220	0,3693	0,4227	0,4532	0,4259
230	0,3746	0,4227	0,4332	0,3779
240	0,3518	0,4227	0,4332	0,3779
250	0,3444	0,4116	0,3767	0,3779
260	0,3371	0,4008	0,3678	0,3967
270	0,3371	0,4116	0,3858	0,3967
280	0,3669	0,3797	0,3505	0,3779
290	0,3824	0,3495	0,4043	0,3598
300	0,3693	0,3209	0,4043	0,3688
Concentraciones (ppm)	300	500	1000	1500
-----------------------	--------------------------------	--------	----------	--------
Tiempo (seg)	Tensión interfacial (dinas/cm)			
10	-	-	-	-
20	-	-	-	-
30	-	-	-	-
40	-	-	- 1 1050	-
60	-	-	1,1039	0,9800
70	_	1.6657	0.7256	0.6821
80	-	1,5878	0,6311	0,4378
90	-	1,1384	0,3755	0,4496
100	2,5475	1,0166	0,2840	0,3220
110	2,1196	0,8356	0,2737	0,3315
120	1,6173	0,5105	0,2840	0,3618
130	1,2780	0,4862	0,2261	0,3613
140	1,1040	0,4179	0,2173	0,3126
150	0,9899	0,3280	0,2352	0,3220
160	0,9253	0,3373	0,2540	0,3034
170	0,6780	0,3373	0,2540	0,2660
180	0,5502	0,3373	0,2261	0,2666
190	0,4929	0,3373	0,2087	0,2769
200	0,3786	0,2925	0,1767	0,2769
210	0,4269	0,2841	0,2087	0,2769
220	0,3559	0,2443	0,1619	0,2286
230	0,3236	0,2443	0,2004	0,2286
240	0,2741	0,2224	0,2004	0,2286
250	0,2384	0,2443	0,1350	0,2362
260	0,2138	0,2295	0,1288	0,2362
270	0,1983	0,2598	0,1350	0,2684
280	0,1766	0,2295	0,1549	0,2440
290	0,1265	0,2153	0,1619	0,1998
300	0,1210	0,2153	0,1058	0,1736
310	0,1054	0,2224	0,1360	0,1998
320	0,1156	0,1887	0,1662	0,2067
330	0,1210	0,2085	0,1481	0,2067
340	0,1104	0,1952	0,1414	0,1930

Tabla 3.2 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteChampion A en fase aceite a varias concentraciones

350	0,1440	0,1952	0,1461	0,1673
360	0,1156	0,1824	0,1619	0,1563

Tabla 3.3 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteRM 5453 en fase acuosa a varias concentraciones

Concentraciones (ppm)	100	300	500	700	
Tiempo (seg)	Tensión interfacial (dinas/cm)				
10	0,8960	-	-	-	
20	0,4408	0,5319	-	-	
30	0,4544	0,4925	-	-	
40	0,3084	0,5628	-	-	
50	0,3414	0,5430	-	-	
60	0,2222	0,5022	1,2170	0,9830	
70	0,2308	0,4830	1,0700	0,9978	
80	0,2138	0,5218	1,0283	0,6930	
90	0,1976	0,5218	0,9482	0,5128	
100	0,1606	0,4643	0,7664	0,5620	
110	0,1616	0,4551	0,7331	0,6252	
120	0,1538	0,4736	0,6902	0,5224	
130	0,1171	0,4371	0,7114	0,5723	
140	0,1472	0,4461	0,6591	0,5224	
150	0,1472	0,4461	0,6290	0,4147	
160	0,1676	0,4371	0,7222	0,4755	
170	0,1976	0,4830	0,6902	0,4665	
180	0,1346	0,4197	0,6694	0,4315	
190	0,1346	0,4283	0,8847	0,3903	
200	0,1346	0,4371	0,7222	0,3903	
210	0,1408	0,4371	0,8724	0,3824	
220	0,1676	0,4643	0,7441	0,3903	
230	0,1746	0,4643	0,7552	0,3746	
240	0,1746	0,4925	0,8007	0,3444	
250	0,2056	0,4461	0,6389	0,3593	
260	0,1976	0,5119	0,6094	0,3159	
270	0,1746	0,4551	0,6694	0,3593	
280	0,2136	0,5022	0,6694	0,3518	

290	0,1898	0,5218	0,7114	0,3444
300	0,2309	0,4551	0,6591	0,3300

Tabla 3.4 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteNalco EC2415A en fase acuosa a varias concentraciones

Concentraciones (ppm)	100	300	500	700	
Tiempo (seg)	Tensión interfacial (dinas/cm)				
10	0,6884	-	0,8110	0,2790	
20	0,3503	-	0,7966	0,2576	
30	0,2217	0,9242	0,4097	0,1156	
40	0,1919	0,6709	0,2934	0,0826	
50	0,1648	0,5894	0,2133	0,0732	
60	0,1135	0,5030	0,1446	0,0760	
70	0,1038	0,4049	0,1493	0,0703	
80	0,1106	0,3381	0,1269	0,0859	
90	0,0991	0,3381	0,1186	0,0964	
100	0,0819	0,2790	0,0960	0,0928	
110	0,0704	0,2560	0,0960	0,0928	
120	0,0860	0,2073	0,0925	0,0659	
130	0,0946	0,2343	0,0795	0,0664	
140	0,0780	0,2138	0,0925	0,0828	
150	0,0608	0,2073	0,0925	0,0928	
160	0,0568	0,1708	0,0858	0,0626	
170	0,0399	0,1824	0,0891	0,0859	
180	0,0860	0,1543	0,0764	0,0664	
190	0,0634	0,1765	0,0891	0,0693	
200	0,0668	0,1708	0,0925	0,0794	
210	0,0946	0,1651	0,0891	0,0669	
220	0,1038	0,1388	0,0826	0,0782	
230	0,0668	0,1155	0,0734	0,0674	
240	0,0507	0,0838	0,0925	0,0618	
250	0,0537	0,0874	0,0826	0,0732	
260	0,0374	0,0704	0,0826	0,0673	
270	0,0634	0,0769	0,0705	0,0592	
280	0,0399	0,0838	0,0795	0,0613	

290	0,0351	0,0803	0,0734	0,0794
300	0,0424	0,0704	0,0705	0,0725

Tabla 3.5 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteChampion A en fase acuosa a varias concentraciones

Concentraciones (ppm)	100	300	500	700	
Tiempo (seg)	Tensión interfacial (dinas/cm)				
10	-	0,5259	0,2421	-	
20	-	0,2360	0,2126	-	
30	-	0,2340	0,2126	-	
40	-	0,2903	0,2360	-	
50	-	0,3072	0,2483	-	
60	-	0,2986	0,1856	0,9598	
70	-	0,2820	0,2015	0,7292	
80	-	0,2820	0,2070	0,8392	
90	-	0,3247	0,2126	0,6568	
100	-	0,3072	0,2126	0,7908	
110	-	0,3337	0,2611	0,7751	
120	-	0,3337	0,2015	0,7443	
130	-	0,3072	0,2241	0,7143	
140	-	0,3072	0,2126	0,7443	
150	-	0,2986	0,2483	0,7292	
160	-	0,3523	0,2241	0,7908	
170	2,0065	0,3247	0,2126	0,7443	
180	2,0394	0,2986	0,2241	0,7143	
190	1,9740	0,3159	0,2611	0,6997	
200	2,2798	0,3429	0,2483	0,6293	
210	2,1402	0,3072	0,2421	0,6709	
220	2,0727	0,2986	0,2300	0,7751	

230	2,0065	0,2986	0,2300	0,7143
240	2,0394	0,2986	0,2360	0,6997
250	2,0065	0,3618	0,2070	0,6293
260	2,0065	0,3618	0,2183	0,7143
270	2,0394	0,3813	0,2547	0,6293
280	2,0065	0,3715	0,2360	0,6709
290	2,1402	0,3332	0,2070	0,6709
300	2,1746	0,3715	0,2300	0,6691
310	2,2443	0,3618	0,2547	0,5513
320	2,1746	0,3523	0,2241	0,6450
330	2,2796	0,3523	0,2126	0,6025
340	2,2443	0,3914	0,1706	0,6709
350	2,2893	0,3618	0,2070	0,6992
360	2,3166	0,3813	0,1908	0,6568

en fase aceite a 300 ppm.

t (seg)	γ (dinas/cm)	Log (t')	θ
10	-	-	-
20	-	-	-
30	-	-	-
40	-	-	
50	-	-	-
60	-	-	-
70	-	-	-
80	-	-	-
90	-	-	-
100	2,5475	-0,2788	0,0708
110	2,1196	-0,2374	0,0589
120	1,6173	-0,1996	0,0449
130	1,2780	-0,1648	0,0355
140	1,1040	-0,1326	0,0307
150	0,9899	-0,1027	0,0275

160	0,9253	-0,0746	0,0257
170	0,6780	-0,0483	0,0188
180	0,5502	-0,0235	0,0153
190	0,4929	0,0000	0,0137
200	0,3786	0,0223	0,0105
210	0,4269	0,0435	0,0119
220	0,3559	0,0637	0,0099
230	0,3236	0,0830	0,0090
240	0,2741	0,1015	0,0076
250	0,2384	0,1192	0,0066
260	0,2138	0,1362	0,0059
270	0,1983	0,1526	0,0055
280	0,1766	0,1684	0,0049
290	0,1265	0,1836	0,0035
300	0,1210	0,1984	0,0034

Tabla 3.7 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteNalco EC2415A en fase aceite a la concentración de 500 ppm y

	Tensión interfacial (dinas/cm)					
		Concentra	aciones (v/v)			
Tiempo (seg)	1% Butanol	2% Butanol	1% Pentanol	2% Pentanol		
10	-	-	-	-		
20	-	-	-	-		
30	-	-	0,8308	-		
40	-	-	0,6614	-		
50	-	-	0,6367	-		
60	-	-	0,4532	-		
70	-	-	0,4431	2,0065		
80	-	2,3111	0,3950	1,8063		
90	-	1,8664	0,4138	1,7766		
100	1,2115	1,9043	0,3591	1,5045		
110	1,1027	1,9426	0,3858	1,4284		
120	1,0007	1,5482	0,3505	1,3133		
130	1,2340	1,6155	0,3016	1,1154		
140	1,1239	1,5153	0,3505	0,9595		
150	1,0007	1,6155	0,3336	0,9808		
160	0,9237	1,5153	0,3094	0,7813		
170	0,9426	1,4193	0,2940	0,6757		
180	0,8868	1,4508	0,3016	0,7630		
190	1,0206	1,3274	0,2717	0,7098		
200	0,7652	1,3274	0,2576	0,6859		
210	0,7469	1,3274	0,2646	0,7098		
220	0,8687	1,1833	0,2717	0,6267		
230	0,6856	1,1020	0,2507	0,5801		
240	0,7011	1,1286	0,2646	0,6591		
250	0,6106	1,1557	0,2507	0,5801		
260	0,5637	1,0499	0,2433	0,5801		
270	0,6117	1,0499	0,2372	0,5954		
280	0,4682	1,0245	0,2439	0,4805		
290	0,6856	1,0499	0,2243	0,5216		
300	0.5700	0,9995	0,2058	0.4672		

alcoholes como cosurfactante

Tabla 3.8 Tensión interfacial dinámica usando como desemulsionanteChampion A en fase acuosa a la concentración de 100 ppm y alcoholes

	Tensión interfacial (dinas/cm)							
	Concentraciones (v/v)							
Tiempo								
(seg)	1% Butanol	2% Butanol	1% Pentanol	2% Pentanol				
10	-	0,1333	0,0111	-				
20	-	0,0039	0,0068	-				
30	-	0,0068	0,0138	-				
40	0,3313	0,0031	0,0217	-				
50	0,2547	0,0095	0,0095	-				
60	0,2168	0,0028	0,0088	0,1439				
70	0,2360	0,0043	0,0030	0,0872				
80	0,1610	0,0028	0,0088	0,0954				
90	0,1518	0,0005	0,0042	0,1086				
100	0,1224	0,0012	0,0038	0,0402				
110	0,1185	0,0005	0,0030	0,0402				
120	0,1224	0,0095	0,0047	0,0276				
130	0,1430	0,0005	0,0034	0,0356				
140	0,0703	0,0017	0,0027	0,0451				
150	0,0812	0,0012	0,0034	0,0426				
160	0,0810	0,0025	0,0030	0,0241				
170	0,0937	0,0017	0,0021	0,0335				
180	0,0906	0,0022	0,0027	0,0166				
190	0,0812	0,0043	0,0088	0,0153				
200	0,0621	0,0047	0,0034	0,0194				
210	0,0697	0,0014	0,0034	0,0081				
220	0,0842	0,0017	0,0030	0,0241				
230	0,0897	0,0031	0,0081	0,0141				
240	0,0621	0,0025	0,0068	0,0153				
250	0,0970	0,0017	0,0057	0,0153				
260	0,0812	0,0011	0,0103	0,0141				
270	0,0873	0,0039	0,0081	0,0041				
280	0,0783	0,0022	0,0095	0,0053				
290	0,0647	0,0025	0,0068	0,0090				
300	0,0937	0,0012	0,0088	0,0053				

como cosurfactantes

	Concentraciones (ppm)					
Tiempo (min)	Agua Separada (ml)					
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	
20	0	0	0	0	0	
25	0	0	0	0	0,1	
30	0	0	0	0,1	0,1	
40	0	0	0 1	0,1	0,1	
45	0	0.1	0,1	0,1	0,1	
50	0	0,1	0,1	0,1	0,1	
55	0	0,1	0,1	0,1	0,1	
60	0	0,1	0,1	0,1	0,1	
65	0	0,1	0,1	0,1	0,1	
70	0	0,1	0,1	0,1	0,2	
75	0	0,2	0,1	0,1	0,2	
80	0	0,2	0,2	0,2	0,2	
85	0	0,2	0,2	0,2	0,2	
90	0	0,2	0,2	0,2	0,2	
95	0	0,2	0,2	0,2	0,2	
100	0	0,2	0,2	0,2	0,3	
105	0	0,2	0,2	0,2	0,3	
110	0	0,2	0,2	0,2	0,3	
115	0	0,3	0,3	0,3	0,3	
120	0	0,3	0,3	0,3	0,3	
125	0	0,3	0,3	0,3	0,3	
130	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
135	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
140	0	0,4	0,3	0,3	0,4	
145	0	0,4	0,3	0,4	0,4	
150	0	0,4	0,3	0,4	0,4	
155	0	0,4	0,3	0,4	0,5	
160	0	0,5	0,4	0,4	0,5	
165	0	0,5	0,4	0,5	0,6	
170	0	0,5	0,4	0,5	0,6	

Tabla 3.9 Prueba de botella usando como desemulsionante RM 5453 atemperatura ambiente

175	0	0,5	0,4	0,5	0,6
180	0	0,5	0,5	0,5	0,6

Tabla 3.10 Prueba de botella usando como desemulsionante NalcoEC2415A a temperatura ambiente

	Concentraciones (ppm)					
Tiempo		Ag	ua separada	(ml)		
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	
20	0	0	0	0	0	
25	0	0	0	0	0	
30	0	0	0	0	0	
35	0	0	0	0	0	
40	0	0	0	0	0	
45	0	0	0	0	0	
50	0	0,1	0,1	0,1	0,2	
55	0	0,2	0,1	0,1	0,2	
60	0	0,2	0,1	0,2	0,2	
65	0	0,3	0,1	0,2	0,2	
70	0	0,3	0,1	0,2	0,3	
75	0	0,3	0,1	0,2	0,3	
80	0	0,3	0,1	0,3	0,3	
85	0	0,3	0,1	0,3	0,3	
90	0	0,3	0,2	0,3	0,3	
95	0	0,3	0,2	0,3	0,4	
100	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
105	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
110	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
115	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
120	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
125	0	0,4	0,2	0,3	0,4	
130	0	0,4	0,3	0,4	0,4	
135	0	0,4	0,3	0,4	0,4	
140	0	0,4	0,4	0,4	0,4	
145	0	0,5	0,4	0,4	0,5	
150	0	0,5	0,4	0,4	0,5	

155	0	0,5	0,4	0,4	0,5
160	0	0,5	0,4	0,4	0,5
165	0	0,5	0,4	0,4	0,5
170	0	0,5	0,4	0,4	0,5
175	0	0,5	0,4	0,4	0,5
180	0	0,5	0,4	0,4	0,5

Tabla 3.11 Prueba de botella usando como desemulsionante ChampionA a temperatura ambiente

	Concentraciones (ppm)						
Tiempo (min)		Ag	ua separada	(ml)			
	0	300	500	1000	1500		
5	0	0	0	0	0		
10	0	0	0	0	0		
15	0	0	0	0	0		
20	0	0	0	0	0		
25	0	0,1	0,1	0,1	0,1		
30	0	0,2	0,3	0,3	0,3		
35	0	0,3	0,3	0,4	0,4		
40	0	0,4	0,4	0,5	0,5		
45	0	0,4	0,5	0,5	0,5		
50	0	0,4	0,5	0,6	0,6		
55	0	0,5	0,6	0,6	0,6		
60	0	0,5	0,6	0,6	0,6		
65	0	0,6	0,7	0,7	0,7		
70	0	0,6	0,7	0,7	0,7		
75	0	0,7	0,7	0,7	0,7		
80	0	0,7	0,7	0,7	0,7		
85	0	0,7	0,7	0,7	0,7		
90	0	0,7	0,7	0,7	0,7		
95	0	0,7	0,7	0,7	0,7		
100	0	0,7	0,7	0,7	0,8		
105	0	0,7	0,7	0,7	0,8		
110	0	0,7	0,7	0,7	0,8		
115	0	0,7	0,7	0,7	0,8		
120	0	0,7	0,8	0,7	0,8		
125	0	0,7	0,8	0,7	0,8		
130	0	0,7	0,8	0,7	0,8		

135	0	0,7	0,8	0,7	0,8
140	0	0,7	0,8	0,8	0,8
145	0	0,7	0,8	0,8	0,8
150	0	0,7	0,8	0,8	0,9
155	0	0,8	0,8	0,8	0,9
160	0	0,8	0,8	0,8	0,9
165	0	0,8	0,8	0,8	0,9
170	0	0,8	0,8	0,8	0,9
175	0	0,8	0,8	0,8	0,9
180	0	0,8	0,8	0,8	0,9

Tabla 3.12 Prueba de botella usando como desemulsionante Champion

	Concentraciones (ppm)					
Tiempo (min)		Ag	ua separada	(ml)		
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	
20	0	0	0	0	0	
25	0	0	0	0	0	
30	0	0	0	0	0	
35	0	0	0	0	0	
40	0	0	0	0	0	
45	0	0	0	0,1	0,3	
50	0	0	0	0,1	0,3	
55	0	0	0	0,2	0,3	
60	0	0,2	0,2	0,3	0,4	
65	0	0,2	0,2	0,3	0,4	
70	0	0,2	0,2	0,3	0,4	
75	0	0,2	0,2	0,3	0,4	
80	0	0,2	0,2	0,3	0,4	
85	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
90	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
95	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
100	0	0,3	0,3	0,3	0,4	
105	0	0,3	0,3	0,3	0,4	

B a temperatura ambiente

110	0	0,3	0,3	0,3	0,4
115	0	0,3	0,3	0,3	0,4
120	0	0,3	0,3	0,4	0,4
125	0	0,3	0,3	0,4	0,4
130	0	0,3	0,4	0,4	0,4
135	0	0,3	0,4	0,4	0,4
140	0	0,3	0,4	0,4	0,5
145	0	0,3	0,4	0,4	0,5
150	0	0,3	0,4	0,4	0,5
155	0	0,3	0,4	0,4	0,5
160	0	0,3	0,4	0,4	0,5
165	0	0,3	0,4	0,4	0,5
170	0	0,3	0,4	0,4	0,5
175	0	0,3	0,4	0,4	0,5
180	0	0,3	0,4	0,4	0,5

Tabla 3.13 Prueba de botella usando como desemulsionante RM 5453 en

un baño de agua a 40 °C

	Concentraciones (ppm)					
tiempo (min)		Ag	ua Separada	(ml)		
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	
20	0	0	0,1	0,1	0,1	
25	0	0,1	0,2	0,3	0,3	
30	0	0,3	0,3	0,3	0,3	
35	0	0,3	0,3	0,4	0,4	
40	0	0,3	0,3	0,4	0,4	
45	0	0,4	0,4	0,4	0,4	
50	0	0,4	0,4	0,5	0,5	
55	0	0,4	0,4	0,5	0,5	
60	0	0,4	0,5	0,5	0,5	
65	0	0,5	0,5	0,5	0,5	
70	0	0,5	0,5	0,5	0,5	
75	0	0,5	0,5	0,5	0,5	
80	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
85	0	0,5	0,5	0,6	0,6	

90	0	0,5	0,5	0,6	0,6
95	0	0,5	0,6	0,6	0,6
100	0	0,5	0,6	0,6	0,6
105	0	0,5	0,6	0,6	0,6
110	0	0,5	0,6	0,6	0,6
115	0	0,5	0,6	0,6	0,6
120	0	0,5	0,6	0,6	0,6
125	0	0,6	0,6	0,6	0,6
130	0	0,6	0,6	0,6	0,6
135	0	0,6	0,6	0,6	0,6
140	0	0,6	0,6	0,6	0,6
145	0	0,6	0,6	0,6	0,6
150	0	0,6	0,6	0,7	0,6
155	0	0,6	0,6	0,7	0,7
160	0	0,6	0,6	0,7	0,7
165	0	0,6	0,7	0,7	0,7
170	0	0,6	0,7	0,7	0,7
175	0	0,6	0,7	0,7	0,7
180	0	0,6	0,7	0,7	0,7

Tabla 3.14 Prueba de botella usando como desemulsionante Nalco 5001154 e se a la se a la se a la se

EC2415A en un baño de agua a 40 °C

	Concentraciones (ppm)					
Tiempo (min)		Ag	gua separada	(ml)		
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0,1	0,1	
15	0	0,1	0,1	0,2	0,1	
20	0	0,2	0,1	0,3	0,2	
25	0	0,3	0,2	0,4	0,3	
30	0	0,4	0,3	0,5	0,4	
35	0	0,4	0,4	0,6	0,4	
40	0	0,4	0,4	0,6	0,5	
45	0	0,5	0,5	0,6	0,5	
50	0	0,5	0,5	0,6	0,5	
55	0	0,5	0,5	0,6	0,6	

60	0	0,6	0,6	0,6	0,6
65	0	0,6	0,6	0,6	0,6
70	0	0,6	0,6	0,6	0,6
75	0	0,6	0,6	0,7	0,6
80	0	0,6	0,7	0,7	0,6
85	0	0,6	0,7	0,7	0,6
90	0	0,7	0,7	0,7	0,7
95	0	0,7	0,7	0,7	0,7
100	0	0,7	0,7	0,7	0,7
105	0	0,7	0,7	0,7	0,8
110	0	0,7	0,7	0,8	0,8
115	0	0,7	0,7	0,8	0,9
120	0	0,7	0,7	0,8	0,9
125	0	0,7	0,7	0,8	0,9
130	0	0,7	0,7	0,8	0,9
135	0	0,7	0,7	0,8	0,9
140	0	0,7	0,7	0,8	0,9
145	0	0,7	0,7	0,8	0,9
150	0	0,7	0,7	0,8	0,9
155	0,1	0,7	0,7	0,8	0,9
160	0,1	0,7	0,7	0,8	0,9
165	0,1	0,7	0,8	0,8	0,9
170	0,1	0,7	0,8	0,8	0,9
175	0,1	0,8	0,8	0,8	0,9
180	0,1	0,8	0,8	0,8	0,9

	Concentraciones (ppm)				
Tiempo (min)	Agua separada (ml)				
	0	300	500	1000	1500
5	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0,1	0,1
15	0	0,1	0,1	0,2	0,1
20	0	0,2	0,1	0,3	0,2
25	0	0,3	0,2	0,4	0,3
30	0	0,4	0,3	0,5	0,4
35	0	0,4	0,4	0,6	0,4
40	0	0,4	0,4	0,6	0,5
45	0	0,5	0,5	0,6	0,5
50	0	0,5	0,5	0,6	0,5
55	0	0,5	0,5	0,6	0,6
60	0	0,6	0,6	0,6	0,6
65	0	0,6	0,6	0,6	0,6
70	0	0,6	0,6	0,6	0,6
75	0	0,6	0,6	0,7	0,6
80	0	0,6	0,7	0,7	0,6
85	0	0,6	0,7	0,7	0,6
90	0	0,7	0,7	0,7	0,7
95	0	0,7	0,7	0,7	0,7
100	0	0,7	0,7	0,7	0,7
105	0	0,7	0,7	0,7	0,8
110	0	0,7	0,7	0,8	0,8
115	0	0,7	0,7	0,8	0,9
120	0	0,7	0,7	0,8	0,9
125	0	0,7	0,7	0,8	0,9
130	0	0,7	0,7	0,8	0,9
135	0	0,7	0,7	0,8	0,9
140	0	0,7	0,7	0,8	0,9
145	0	0,7	0,7	0,8	0,9
150	0	0,7	0,7	0,8	0,9
155	0,1	0,7	0,7	0,8	0,9
160	0,1	0,7	0,7	0,8	0,9
165	0,1	0,7	0,8	0,8	0,9

Tabla 3.15 Prueba de botella usando como desemulsionante Champion A en un baño de agua a 40 °C

170	0,1	0,7	0,8	0,8	0,9
175	0,1	0,8	0,8	0,8	0,9
180	0,1	0,8	0,8	0,8	0,9

Tabla 3.16 Prueba de botella	usando	como	desemulsionante	Champion

B en un baño de agua a 40 °C

	Concentraciones (ppm)					
Tiempo (min)	Agua separada (ml)					
	0	300	500	1000	1500	
5	0	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	0	
15	0	0	0	0	0	
20	0	0	0	0	0	
25	0	0	0,2	0,2	0,3	
30	0	0	0,2	0,2	0,3	
35	0	0	0,2	0,2	0,3	
40	0	0,2	0,3	0,3	0,4	
45	0	0,3	0,3	0,3	0,5	
50	0	0,3	0,3	0,3	0,5	
55	0	0,3	0,4	0,3	0,5	
60	0	0,3	0,4	0,3	0,5	
65	0	0,4	0,4	0,3	0,5	
70	0	0,4	0,4	0,4	0,6	
75	0	0,5	0,4	0,4	0,6	
80	0	0,5	0,4	0,4	0,6	
85	0	0,5	0,4	0,5	0,6	
90	0	0,5	0,4	0,5	0,6	
95	0	0,5	0,4	0,6	0,6	
100	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
105	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
110	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
115	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
120	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
125	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
130	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
135	0	0,5	0,5	0,6	0,6	
140	0	0,5	0,5	0,6	0,6	

145	0	0,5	0,5	0,6	0,6
150	0	0,5	0,5	0,6	0,6
155	0	0,5	0,5	0,6	0,6
160	0	0,5	0,5	0,6	0,6
165	0	0,5	0,5	0,6	0,6
170	0	0,5	0,6	0,7	0,6
175	0	0,5	0,6	0,7	0,6
180	0	0,5	0,6	0,7	0,6

Tabla 3.17 Prueba de botella usando como desemulsionante Nalco EC2415A a la concentración de 500 ppm y alcoholes como cosurfactantes

	Agua separada (ml)						
	Alcoholes (v/v)						
Tiempo (min)	1% Butanol	2% Butanol	1% Pentanol	2% Pentanol			
5							
10	0	0	0	0			
15	0	0	0	0			
20	0	0	0	0			
25	0	0	0	0			
30	0	0	0	0			
35	0	0	0	0			
40	0	0	0	0			
45	0	0	0	0			
50	0,1	0,1	0,1	0,1			
55	0,1	0,1	0,1	0,1			
60	0,2	0,1	0,2	0,1			
65	0,2	0,1	0,2	0,2			
70	0,2	0,2	0,2	0,2			
75	0,2	0,2	0,2	0,2			
80	0,2	0,2	0,2	0,2			
85	0,3	0,2	0,3	0,3			
90	0,3	0,2	0,3	0,3			
95	0,3	0,2	0,3	0,3			
100	0,4	0,3	0,4	0,3			
105	0,4	0,3	0,4	0,3			

79

110	0,4	0,3	0,4	0,3
115	0,4	0,4	0,4	0,3
120	0,4	0,4	0,4	0,3
125	0,4	0,4	0,4	0,4
130	0,4	0,4	0,4	0,4
135	0,4	0,4	0,5	0,4
140	0,4	0,4	0,5	0,4
145	0,4	0,4	0,5	0,4
150	0,4	0,4	0,5	0,5
155	0,4	0,4	0,5	0,5
160	0,4	0,4	0,5	0,5
165	0,4	0,4	0,5	0,5
170	0,5	0,4	0,5	0,5
175	0,5	0,4	0,5	0,5
180	0,5	0,5	0,5	0,5

3.5 Equipos, materiales y sustancias

Equipos

- Tensiómetro de gota giratoria, modelo TGG110-M3
- Balanza, marca Symmetry de Cole-Palmer, apreciación 0,0001 g
- Agitador Ultra-Turrax, modelo T18 Basic
- Viscosímetro Cannon Fenske
- Hidrómetro 19 31 °API

Materiales

- Bureta de 50 ml
- Cilindros graduados de 50 y 100 ml
- Gradillas
- Inyectadoras
- Matraz aforado de 100 ml
- Micropipetas

- Piceta
- Picnómetro de 25 ml
- Pinzas
- Pipetas de 5 y 10 ml
- Propipeta
- Termómetro -20 50 °C
- Tubos de ensayo graduados de 10 ml
- Soporte universal
- Vaso de precipitado 150 ml

Sustancias

- Agua destilada
- Butanol
- Champion A (surfactante desemulsionante)
- Champion B (surfactante desemulsionante)
- Cloruro de sodio (NaCl)
- Muestra de crudo mediano (28 °API)
- Nalco EC2415A (surfactante desemulsionante)
- Pentanol
- Resinas Múltiples 5453 (surfactante desemulsionante)
- Tolueno

CAPITULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Simulación del proceso de ruptura de emulsiones O/W y W/O en un capilar, adicionando el surfactante desemulsionante en alguna de las dos fases y midiendo la tensión interfacial desde el tiempo cero hasta el equilibrio o la ruptura de la gota

4.1.1 Ruptura de emulsiones W/O

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestra la evolución de la tensión interfacial en función del tiempo debido a la adsorción de los desemulsionantes comerciales RM 5453 y Champion A, respectivamente, sobre una interfase agua-crudo simulada en un capilar. La difusión de cada producto surfactante se realizó desde el aceite, donde se dosificó inicialmente, hacia la interfase formada con la fase acuosa. También se refleja en dichas figuras el efecto de la variación en la concentración de cada producto sobre la tensión.

Considerando que la tensión interfacial sin desemulsionante es aproximadamente 36 dinas/cm, ambos productos lograron una disminución apreciable de la misma, llegando a valores hasta de 0,10 dinas/cm para el Champion A y 0,35 dinas/cm para el RM 5453; suficientes para desestabilizar la interfase agua-aceite. Este efecto es deseado en el proceso de ruptura de una emulsión W/O, donde la interfase se forma por el contacto entre las gotas de agua (fase dispersa) con el aceite (fase continua). Lo anterior es



también aplicable al caso contrario, es decir, a una emulsión O/W (gotas de aceite dispersas en agua).

Figura 4.1 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo con el desemulsionante RM 5453 dosificado en fase aceite.



Figura 4.2 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo con el desemulsionante Champion A dosificado en fase aceite.

La estabilidad inicial de la interfase para la emulsión sin desemulsionante, reflejada por el valor alto de tensión (36 dinas/cm) se atribuye a los surfactantes naturales presentes en el petróleo crudo (asfaltenos, resinas, ácidos carboxílicos, entre otros), lo cual ha sido confirmado en varias publicaciones científicas. En el proceso de ruptura de una emulsión el rol del desemulsionante es aportar actividad interfacial para lograr la reducción de la tensión a valores bajos, como consecuencia ocurre el debilitamiento de la película interfacial, el drenaje del aceite entre dos gotas y la posterior fusión o coalescencia de éstas. Es por ello, el interés en este trabajo de estudiar la selección de desemulsionantes a partir de su efecto sobre la interfase, midiendo la tensión interfacial. La posterior separación de las gotas de agua coalescidas depende de factores físicos, tales como temperatura, centrifugación, campo eléctrico o magnético, que aceleran su sedimentación.

El tiempo de adsorción del desemulsionante sobre la interfase, con ambos productos, fue muy corto, como se observa en figuras 4.1 y 4.2. A los 300 segundos la tensión se mantuvo prácticamente constante para el Champion A; indicando la saturación de la interfase, las moléculas de desemulsionante restantes se ubicaron en la fase aceite.

En cuanto a la influencia de la concentración del desemulsionante en el rango estudiado (300 a 1.500 ppm), se obtuvo que a la concentración de 300 ppm con el producto RM 5453 (figura 4.1) se registró el valor más bajo de tensión, que en promedio a lo largo de la prueba fue de 0,35 dinas/cm. En comparación con el resto de concentraciones, la diferencia fue de 0,1 dinas/cm. Esta diferencia tan pequeña complica la selección de la concentración más adecuada mediante el método de la tensión interfacial; no

obstante el criterio siempre será seleccionar la menor concentración que produzca el efecto deseado.

En la figura 4.2 se muestran diferencias más marcadas entre una concentración y otra sobre la tensión interfacial debido a la adsorción del desemulsionante Champion A, siendo más efectivo a la concentración de 1.000 ppm. No obstante, al cabo de 300 segundos con todas las concentraciones se logró una reducción de tensión entre 0,1 y 0,2 dinas/cm; suficiente para lograr el objetivo.

En las figuras B.1 y B.2 del anexo B se reportan una secuencia de fotos de la gota de crudo inmersa en la fase acuosa (dentro del capilar), en las cuales se muestra claramente la deformación de la interfase por la adsorción del desemulsionante a una concentración de 1.500 ppm; lo cual se aprecia por el cambio en la forma geométrica de la gota desde esférica a cilíndrica. Este cambio de geometría es indicativo de la acción tensoactiva de los productos desemulsionantes, siendo más notable el efecto con el producto Champion A a partir de 120 segundos, donde la gota se alarga ocupando el largo del capilar; a diferencia de lo ocurrido con el producto RM 5453 para el mismo tiempo.

Los desemulsionantes Nalco EC2415A y Champion B no tuvieron resultados satisfactorios, siendo imposible medir la evolución de la tensión interfacial en el tiempo con el tensiómetro de gota; para ello se requiere otro equipo como el tensiómetro de gota colgante (no disponible en el laboratorio de esta universidad). En las figuras B.3 y B.4, anexo B se muestran las secuencias de fotos que evidencian la muy baja actividad de estos surfactantes sobre la interfase agua-crudo; prácticamente no hubo estiramiento de la gota para realizar una medición correcta. En función de

esto, ambos desemulsionantes pueden ser descartados para la deshidratación de este crudo en particular.

4.1.2 Ruptura de emulsiones O/W

Este tipo de emulsión es poco común en la industria petrolera durante las operaciones de producción y acondicionamiento del petróleo; normalmente es conocida como emulsión inversa. Más frecuente es encontrarla en las plantas de tratamiento de los efluentes de refinerías, donde el contenido de hidrocarburos en agua puede llegar a 1.000 ppm y parte de éste formar una dispersión estable. La orimulsión[™] es otro ejemplo de este tipo de emulsión, pero con alto contenido de fase dispersa (70 % de crudo dispersado en un 30 % de agua).

No obstante, la razón de simular la ruptura de emulsiones O/W, adicionando el desemulsionante ahora en la fase acuosa, fue su posible aplicación al proceso de desalación de crudos que se realiza en refinerías y plantas de mejoramiento de crudo pesado, que permite remover las sales del crudo deshidratado. En este proceso se forma una emulsión O/W *ad hoc,* mezclando el crudo con agua salobre de manera de controlar la estabilidad de la misma, luego se adiciona el desemulsionante y posteriormente el agua se separa en tratadores electrostáticos. Entonces, sabiendo cómo se comporta un desemulsionante en la fase acuosa de la emulsión podría más bien agregarse éste directamente en el agua de dilución para facilitar la posterior deshidratación, sin necesidad de controlar el mezclado que es vital para producir una emulsión poco estable en este proceso. Investigaciones sobre la localización del surfactante en la fase contraria (para sistemas modelos) han sido publicadas al respecto (Salager y col., 2002). Las figuras 4.3 y 4.4 muestran el descenso de la tensión interfacial en función del tiempo con los productos comerciales RM 5453 y Nalco EC2415A, dosificados en fase acuosa y variando la concentración en el rango de 100 a 700 ppm, respectivamente.

Con el producto RM 5453, figura 4.3, el descenso de tensión fue considerable llegando a valores hasta de 0,2 dinas/cm, con notables diferencias entre una concentración y otra. A 300 ppm la interfase se saturó aproximadamente a los 30 segundos, la tensión se mantuvo prácticamente invariable alrededor de 0,50 dinas/cm. La concentración más efectiva fue de 100 ppm, a la cual el equilibrio se alcanzó a los 100 segundos, con un valor de tensión ligeramente inferior a 0,2 dinas/cm. De ser usado este producto en el proceso de desalación, una buena elección es a la concentración de 100 ppm. Los valores de tensión alcanzados a las concentraciones de 500 y 700 ppm fueron, en promedio, de 0,60 y 0,40 dinas/cm respectivamente; los cuales también son aceptables, pero representan un mayor consumo de producto.



Figura 4.3 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo con el desemulsionante RM5453 dosificado en fase acuosa.



Figura 4.4 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo con el desemulsionante Nalco EC2415A dosificado en fase acuosa.

En la figura 4.4 se observa que el descenso de tensión es más pronunciado con el desemulsionante Nalco EC2415A a los 50 segundos, respecto al desemulsionante RM 5453. Después de 100 segundos, a las concentraciones de 100, 500 y 700 ppm, el efecto sobre la interfase fue el mismo, la tensión se mantuvo constante en 0,1 dinas/cm. La diferencia ocurrió en los segundos iniciales donde a la concentración de 700 ppm la acción fue ligeramente más rápida que a 100 ppm. Aun considerando esto, sería recomendable usar este desemulsionante a la concentración de 100 ppm por el ahorro significativo de producto que esto representa. La concentración de 300 ppm alcanza a reducir la tensión hasta 0,1 dinas/cm después de 250 segundos.

En las figuras B.5 y B.6 se presenta la secuencia de fotos de la gota de crudo dentro del capilar, con los desemulsionantes adicionados en el agua (para una concentración de 700 ppm); las cuales evidencian la rápida acción tensoactiva de estos productos.

Al comparar de manera general la eficiencia de los desemulsionantes RM5453 y Nalco EC2415A, sin incluir el precio, el Nalco EC2415A sería apropiado a la concentración de 100 ppm, por el mínimo valor de tensión alcanzado y la rapidez de acción.

La figura 4.5 muestra que el desemulsionante Champion A satura rápidamente la interfase en el rango de concentración de 100 a 700 ppm, pero con diferencias en el valor de tensión entre una concentración y otra. El menor valor de tensión se alcanzó a la concentración de 500 ppm (0,20 dinas/cm), mientras que el mayor fue a 100 ppm (2 dinas/cm). Con 300 ppm el efecto fue similar que con 500 ppm, siendo la tensión promedio ligeramente mayor (0,3 dinas/cm). En la figura B.7 del anexo B se reportan

las fotos que muestran la variación en la geometría de la gota por efecto de este producto.





Con el deshidratante Champion B no fue posible realizar mediciones de tensión en el equipo debido a su pobre desempeño en lograr el alargamiento de la gota de crudo, como se muestra en la secuencia de fotos de la figura B.8 del anexo B. De igual manera que en fase aceite, este desemulsionante se descartó en la selección de desemulsionantes.

Debido a la variedad de surfactantes, las infinitas combinaciones que pueden obtenerse de éstos y las numerosas casas comerciales que los formulan, el tensiómetro de gota giratoria resulta de gran ayuda a la hora de hacer una prueba rápida para descartar productos ineficientes. Hasta el momento, el único método empleado universalmente en campo, tanto por la petrolera como por las casas proveedoras de estos productos, es la prueba de botella, que requiere entre 8 y 24 horas para la selección del producto y la concentración más adecuada.

4.1.3 Representación de los datos en un modelo adimensional

En las figuras 4.6 a 4.9 se muestra la representación del factor adimensional θ (que engloba la relación de tensión) *versus* el logaritmo de t' (relación de tiempo respecto al tiempo de vida media) para los desemulsionantes dosificados inicialmente en la fase aceite o en la fase acuosa. Tal representación es deseada para generalizar el efecto de las diferentes variables que se modificaron en el sistema de medición: (a) tipo; (b) localización inicial y (c) concentración de desemulsionante comercial.

En el punto de coordenadas (0,01; 0,00) el efecto es el mismo, independientemente de la variable modificada. Por debajo y por arriba de este punto se presentan diferencias atribuidas a la rapidez de acción de cada producto en la interfase agua-crudo para adsorberse en ella y reducir la tensión. Esta representación adimensional puede ser ajustada a una ecuación tipo: θ = a - α Log (t'), por analogía a la reportada para espumas (Iglesias y col., 1995); donde α representa el coeficiente de decaimiento que toma en cuenta los efectos particulares de cada desemulsionante, atribuidos a su formulación comercial.



Figura 4.6 Representación adimensional del efecto de la adsorción del desemulsionante Champion A desde la fase aceite hacia la interfase en función del factor adimensional θ vs Log (ť).



Figura 4.7 Representación adimensional del efecto de la adsorción del desemulsionante RM 5453 desde la fase aceite hacia la interfase en función del factor adimensional θ vs Log (t').



Figura 4.8 Representación adimensional del efecto de la adsorción del desemulsionante Nalco EC2415A desde la fase acuosa hacia la interfase

en función del factor adimensional θ vs Log (t').



Figura 4.9 Representación adimensional del efecto de la adsorción del desemulsionante RM 5453 desde la fase acuosa hacia la interfase en función del factor adimensional θ vs Log (t').

4.2 Análisis del efecto de cosurfactantes (alcoholes) en la adsorción del surfactante desemulsionante sobre la interfase agua-petróleo

4.2.1 Influencia de alcoholes dosificados en fase aceite

La figura 4.10 muestra clara evidencia de la acción de los alcoholes de hidroficilidad intermedia, como el n-butanol y n-pentanol, para potenciar el rol de un desemulsionante ineficiente o de acción lenta en la reducción de la tensión interfacial. Tal es el caso del desemulsionante Nalco EC2415A, dosificado en fase aceite, el cual sin alcohol no logró desestabilizar la interfase lo suficiente para estirar la gota de crudo y medir la tensión con el tensiómetro de gota giratoria; no obstante, este efecto positivo no fue posible para el desemulsionante Champion B a la concentración estudiada. En las figuras B.9 y B.10 se muestran fotos que explican por sí solas el efecto del n-pentanol.

En general, a pequeñas concentraciones de los alcoholes butanol y pentanol (1 y 2 %v/v) fue posible la reducción de la tensión entre 2,5 y 0,3 dinas/cm respecto al sistema sin alcohol (alrededor de 30 dinas/cm); siendo más eficiente el n-pentanol a la concentración de 1 %v/v dosificado junto con el desemulsionante Nalco EC2415A.

Tales resultados indican la necesidad de incluir este tipo de alcoholes en la formulación de los desemulsionantes, y no emplear el etanol, de uso común en las casas comerciales. El punto de discusión estriba en el impacto sobre el costo final del producto y la sinergia con los surfactantes que conforman la fórmula del desemulsionante.

4.2.2 Influencia de alcoholes dosificados en fase acuosa

A diferencia que en el caso anterior, la adición de los alcoholes butanol y pentanol adicionados junto con el desemulsionante que resultó ineficiente (Champion B) en la fase acuosa no aportó mejoras, como se muestra en la secuencia de fotos del anexo B.11. No obstante, si tuvo un efecto positivo en otros como el Champion A, figura 4.11, logrando tensiones ultrabajas cercanas a cero (en el orden de 1×10^{-3} dinas/cm) a muy baja concentración de desemulsionante (100 ppm) respecto al sistema sin alcohol (2 dinas/cm, figura 4.5). El efecto sobre la geometría de la gota se muestra en figura B.12.



Figura 4.10 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo para el desemulsionante Nalco EC2415A en fase aceite a la concentración de 500 ppm, con alcoholes como cosurfactantes.



Figura 4.11 Evolución de la tensión interfacial en función del tiempo para el desemulsionante Champion A en fase acuosa a 100 ppm, con alcoholes como cosurfactantes.

4.3 Comparación del método de ruptura por medición de tensión interfacial dinámica respecto al método prueba de botella para seleccionar el mejor producto desemulsionante y su concentración

El método de prueba de botella es ampliamente utilizado en la industria petrolera para seleccionar el mejor producto desemulsionante y la concentración más conveniente. La eficiencia se obtiene en función del volumen de agua separada, la calidad de la interfase y del agua en el menor tiempo posible. El principal problema de la prueba es el largo tiempo de respuesta. El tensiómetro de gota giratoria es un equipo que no se usa en la industria, pero sin duda aporta datos valiosos sobre la acción de un desemulsionante en la interfase agua-crudo, como pudo constatarse en la sección anterior 4.1.

Analizado el efecto de varios desemulsionantes comerciales sobre la disminución de la tensión interfacial para la desestabilización de la interfase agua-crudo, se realizaron pruebas de botella para comparar la respuesta de tensión (en 5 minutos) con el volumen de agua separada (en 180 minutos). El contenido total de agua en la emulsión formada fue de 10 % v/v, es decir, 1 ml para 10 ml de emulsión.

La figura 4.12 muestra el volumen de agua separada en función del tiempo para el desemulsionante RM 5453 a diferentes concentraciones y a temperatura ambiente (27 °C). En los primeros 5 minutos no hay agua separada, sino que el proceso de sedimentación de las gotas coalescidas inicia cerca de los 30 minutos hasta los 180 minutos, con un máximo de separación de 60 % para la concentración de 1.500 ppm; a 300 ppm la separación fue de 50% a los 180 minutos. Comparando estos resultados con el método de tensión interfacial, las concentraciones de 300 y 1.500 ppm fueron las de mayor rapidez y descenso de la tensión interfacial a la temperatura ambiente (27 °C).



Figura 4.12 Volumen de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante RM 5453 a la temperatura de 27 °C.
En la sección 4.1.1, usando el criterio de la tensión interfacial, se seleccionó el RM 5453 a 300 ppm como el desemulsionante y la concentración ideal para deshidratar el crudo, pero la prueba de botella a temperatura ambiente (27 °C) indica que sólo se logra separar un 50% v/v de agua en el tiempo de residencia fijado (180 minutos), lo cual no es satisfactorio. Para comparar ahora con la temperatura empleada en los equipos tratadores de campo se realizó la prueba de botella a 40 °C, figura 4.13; los resultados son favorables desde el punto de vista de reducción en el tiempo de residencia (superior al 50 %) para lograr la misma cantidad de agua separada en 60 minutos. Después de 180 minutos aumentó a 50 % v/v de agua separada. Esto se atribuye a la influencia de la temperatura en disminuir las propiedades viscosidad y densidad del crudo, y como consecuencia aumenta la velocidad de sedimentación de las gotas de agua coalescidas; especialmente en el intervalo de 5 a 80 minutos.



Figura 4.13 Cantidad de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante RM 5453 a la temperatura de 40 °C.

En las figuras 4.14 y 4.15 muestra el volumen de agua separada en el tiempo para el desemulsionante Champion A, a diferentes concentraciones y temperaturas. Con este producto se obtuvo una mayor cantidad de agua separada a la temperatura ambiente, y aún más al aumentar la temperatura a 40 °C, respecto al desemulsionante RM 5453. La máxima separación de agua alcanzada fue del 90% para la concentración de 1.500 ppm; y con las tres concentraciones restantes (300, 500 y 1.000 ppm) fue de 80% v/v a la temperatura ambiente (27 °C).

El desemulsionante RM 5453 produjo un descenso en la tensión hasta un valor promedio de 0,35 dinas/cm a la concentración de 300 ppm, mientras que el producto Champion A aportó un descenso de 0,15 dinas/cm con 1.000 ppm, ambos valores de tensión son suficientes para desestabilizar la emulsión; sin embargo, la separación del agua emulsionada en la prueba de botella fue de 50 y 80% v/v, respectivamente (en 180 minutos). Lo anterior indica que no hay una proporcionalidad entre uno y otro método para dar la misma respuesta sobre la selección de la concentración más adecuada requerida como especificación de calidad en el crudo deshidratado (menor de 0,5 % v/v de agua emulsionada). Lo que sí queda claro es que ambos métodos permiten seleccionar el mejor producto, y con el método de tensión esto se logra en un tiempo muy corto (5 minutos).

Es de esperarse que no haya una relación proporcional entre el descenso de tensión interfacial y volumen de agua separada, porque ambos parámetros corresponden a etapas distintas del mecanismo de ruptura de una emulsión. Valores bajos de tensión son requeridos para desestabilizar la interfase y para que ocurra el drenaje de la película, lo cual es aportado por la termodinámica interfacial del surfactante; mientras que el volumen de agua

separada es consecuencia de la sedimentación de las gotas coalescidas que depende de factores físicos.







Figura 4.15 Cantidad de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Champion A a la temperatura de 40 °C.

En la figura 4.15 se observa que, al igual que con el desemulsionante RM 5453, un aumento de temperatura produjo cambios positivos, constatados por el aumento del volumen de agua separada en todo el intervalo de tiempo, especialmente entre 25 y 80 minutos, con un porcentaje de casi 90 % v/v de agua a los 180 minutos.

En la figura 4.16 a 4.19 se presenta el resultado de la prueba de botella con los desemulsionantes Nalco EC2415A y Champion B a diferentes concentraciones y temperaturas. Si bien no se lograron mediciones de tensión interfacial con el método de la gota giratoria con estos productos, en las pruebas de botella se obtuvieron resultados favorables, con un desempeño promedio: la mayor separación a la temperatura de 27 °C fue de aproximadamente 50 % v/v de agua, mientras que a 40 °C se incrementó a 60 % v/v, para concentraciones altas entre 1.000 y 1.500 ppm.



Figura 4.16 Volumen de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Nalco EC2415A a la temperatura de 27 °C.



Figura 4.17 Cantidad de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Nalco EC2415A a la temperatura de 40°C.



Figura 4.18 Volumen de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Champion B a la temperatura de 27 °C.



Figura 4.19 Cantidad de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Champion B a la temperatura de 40 °C.

4.3.1 Prueba de botella con adición de alcoholes

Con la finalidad de mejorar el desempeño de los desemulsionantes que resultaron con una eficiencia promedio en la prueba de botella, se realizaron ensayos adicionando alcoholes (butanol y pentanol) y empleando una concentración de desemulsionante lejana a la que aportó la mayor separación de agua.

En este caso se usó el producto Nalco EC2415A a una concentración de 500 ppm, como se muestra en la figura 4.20. La cantidad de agua separada en presencia de alcoholes fue mayor respecto al sistema sin alcohol, específicamente con 1 y 2 %v/v de pentanol el volumen de agua separada duplicó, en un intervalo de tiempo de 60 a 130 minutos, al sistema sin alcohol evidenciando una mayor rapidez de separación, también se alcanzó una eficiencia semejante a la obtenida con la concentración de 1.500 ppm, referida en la figura 4.16. Para las empresas del ramo, esto se traduce

en un ahorro significativo de producto a la hora de realizar la dosificación en campo.



Figura 4.20 Volumen de agua separada en función del tiempo con el desemulsionante Nalco EC2415A a la concentración de 500 ppm, usando alcoholes como cosurfactantes (a 27 ° C).

4.4 CONCLUSIONES

- La desestabilización de la interfase agua-crudo por la acción de productos desemulsionantes pudo evidenciarse con el tensiómetro de gota giratoria mediante la deformación de la gota y el descenso de la tensión interfacial en un lapso de tiempo muy corto, aspectos fundamentales para que ocurra la segunda etapa del mecanismo de ruptura de una emulsión.
- La localización inicial del desemulsionante influyó sobre la rapidez de adsorción del desemulsionante para saturar la interfase, alcanzándose valores bajos de tensión en menor tiempo cuando la difusión era desde la fase acuosa hacia la interfase formada con el crudo.

- El método de medición de la tensión interfacial utilizado permitió obtener resultados concluyentes sobre la efectividad de los desemulsionantes comerciales; lo cual es valioso en la selección de productos con un ahorro sustancial de tiempo, de materias primas, de cantidad de muestras y, sobre todo, de horas-hombre.
- 4. La adición de alcoholes de hidrofilicidad (butanol y pentanol) intermedia mejoró la acción tensoactiva de los desemulsionantes, con una disminución apreciable en la tensión, tiempo de coalescencia y volumen de agua separada; siendo el n-pentanol más eficiente en mejorar el desempeño de los desemulsionantes.
- 5. Comparando con la prueba de botella, el método por medición de tensión interfacial resultó más rápido para la selección de desemulsionantes y para descartar aquellos menos eficientes; especialmente, para comparar entre productos a la misma concentración.

4.5 RECOMENDACIONES

- Usar el tensiómetro de gota giratoria para hacer una selección preliminar de los desemulsionantes, antes de la aplicación de la prueba de botella, con la finalidad de descartar aquellos productos ineficientes.
- Formular los productos desemulsionantes con alcoholes de hidrofilicidad intermedia (butanol o pentanol) para aumentar la acción tensoactiva de los mismos.
- Realizar pruebas pilotos para dosificar el desemulsionante en el agua de lavado antes de formar la emulsión en el proceso de desalación de crudos.

BIBLIOGRAFÍA

Antón, R. (2005). *Tensión Interfacial Cuaderno FIRP S203-A*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Arias, F. (2006). *El Proyecto de Investigación Introducción a la metodología científica* (5^ª ed.) Caracas, Venezuela: Episteme.

Bhardwaj, A. y Hartland, S. (1994). Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in-Crude Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (33), 1271-1279.

Bonyorni, B. (2006). Efecto del Tipo y Concentración de los Alcoholes en la Formulación de Emulsiones con Surfactante Iónico. Trabajo de Grado. Universidad de Oriente. Anzoátegui.

Goldszal, A. y Bourrel, M. (2000). Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (8), 2746-2751.

Guerra, S. (2009). Evaluación de la Estabilidad de las Emulsiones de Agua en Crudo Extrapesado formadas durante el Proceso de Inyección de Vapor. Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, Anzoátegui.

Ichikawa, T., Itoh, K., Yamamoto, S., y Sumita, M. (2004). Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field I. Experimental evidence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects.* (242), 21-26.

Iglesias E, Anderez J, Forgiarini A, Salager J. (1995). A new method to estimate the stability of short-life foams. In, *Colloids Surface*, 167–174.

Kilpatrick, Peter. (2007). The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1555), 1-49.

Marfisi, S. 2005. Estabilidad de Emulsiones relacionada con la Deshidratación de crudos, Tesis Doctoral, Universidad de Los Andes, Mérida.

Marfisi, S. y Salager J. (2004). *Deshidratación de crudo Principios y Tecnología Cuaderno FIRP S853-PP*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Marín, C. (2009). Desarrollo de una Metodología Experimental para la Recuperación de Petróleo Contaminado con Impurezas. Trabajo de Grado, Universidad de Oriente, Anzoátegui.

Miton-M Kft. (2005). [Página web en línea]. Disponible en: <u>www.miton-</u> <u>m.hu</u>

Norman, Chuck y Trombetta, Juan. (2007) El uso de surfactantes en proyectos de recuperación terciaria. Recuperado el 24 de Noviembre de 2010, de

http://www.oilproduction.net/files/Nota20Tecnica%20Agosto%202007%20(2). pdf

Perry, R. y Green, D. (2001). *Manual del Ingeniero Químico* (7^a ed.). Madrid, España: McGraw-Hill.

Salager, J. (1991). Uso de los surfactantes en la industria petrolera Cuaderno FIRP S350-A. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Salager, J. (1993). *Surfactantes en fase acuosa Cuaderno FIRP S201-A*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Salager, J. (1999). Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición Cuaderno FIRP S747-B. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Salager, J. (2002). *Surfactantes Tipos y Usos Cuaderno FIRP S300-A*, Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Salager, J. (2005). *Principio del tensiómetro de gota giratoria. Cuaderno FIRP S705-A*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.

Salager J.L., Moreno N., Antón R., Alvarez G., Marfisi S. (2002). Apparent Equilibration Time Required for a Surfactant-Oil-Water System to Emulsify into the Morphology Imposed by the Formulation, *Langmuir* 18:607-611. ISSN 0743-7463

TÍTULO	RUPTURA DE EMULSIONES PETROLERAS O/W Y W/O MEDIANTE LA MEDICIÓN DE LA TENSIÓN INTERFACIAL, USANDO UN TENSIÓMETRO DE GOTA GIRATORIA	
SUBTÍTULO		

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CULAC / E MAIL
Podríguoz G. Josá C	CVLAC: 24.492.822
Rounguez G., Jose C.	E MAIL: josecarlos_r14@hotmail.com
	CVLAC:
	E MAIL:
	CVLAC:
	E MAIL:
	CVLAC:
	E MAIL:

PALÁBRAS O FRASES CLAVES:

Emulsiones

Petroleras

<u>Rupturas</u>

Tensión interfacial

<u>Tensiómetro</u>

Gota Giratoria

ÀREA	SUBÀREA
Ingeniería y Ciencias Anlicadas	Ingeniería Química
ingeniera y creneras riprodudas	

RESUMEN (ABSTRACT):

En este trabajo se evaluó la ruptura de emulsiones petroleras agua/aceite (O/W y W/O) mediante la evolución de la tensión interfacial, como indicador de la eficiencia de productos desemulsionantes para desestabilizar la interfase agua/aceite. Inicialmente se dosificó el desemulsionante, primero en la fase aceite (concentraciones de 300, 500, 1.000, 1.500 ppm) y luego en la fase acuosa (concentraciones de 100, 300, 500, 700 ppm), colocando por separado ambas fases dentro de un capilar en el tensiómetro de gota giratoria, midiendo la tensión interfacial en función del tiempo y comparando resultados con las pruebas de botella. Se emplearon cuatro productos desemulsionantes comerciales RM 5453, Nalco EC2415A, Champion A y Champion B. También, se evaluó el efecto de los alcoholes n-butanol y n-pentanol como cosurfactantes. Se obtuvo que el Champion A y el RM 5453 aportaron los mejores resultados en fase aceite, logrando disminuir la tensión interfacial por debajo de 0,5 dinas/cm; en fase acuosa, el mejor desempeño fue el Nalco EC2415A, con valores de tensión inferiores a 0,1 dinas/cm. Los alcoholes mejoraron considerablemente la velocidad de adsorción del Nalco EC2415A en fase aceite, reduciendo la tensión por debajo de 1 dina/cm en 300 segundos, evidenciándose en la prueba de botella una disminución hasta de un 30% del tiempo de coalescencia. Se encontró que la reducción de tensión interfacial no guarda una relación proporcional con el porcentaje de agua separada en una emulsión, porque si bien, el Champion A y el RM 5453 bajaron la tensión a valores semejantes (0,20 y 0,35 dinas/cm, respectivamente), la cantidad de agua separada fue de un 30% mayor para el Champion A. El tensiómetro de gota giratoria es de gran ayuda para hacer pruebas rápidas y descartar productos deshidratantes ineficientes, disminuyendo la cantidad de pruebas de botella; esto representa un ahorro de tiempo y de desemulsionantes en el proceso de deshidratación de crudos.

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
	ROL	CA	AS(X)	TU	JU
Marfisi Shirley	CVLAC:				
Warnsi, Shiney	E_MAIL				
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU(X)
Moreno Luis	CVLAC:				
Woreno, Eurs	E_MAIL				
	E_MAIL				
Álvarez, Lucas	ROL	CA	AS	TU	JU(X)
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				
	ROL	CA	AS	TU	JU
	CVLAC:				
	E_MAIL				
	E_MAIL				

CONTRIBUIDORES:

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2011	04	29
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA

ARCHIVO (S):

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
Tesis.Ruptura.Emulsiones.Gota.Giratoria.doc	Aplication/ msword

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z. a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z. 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9.

ALCANCE

ESPACIAL: _____ (OPCIONAL)

TEMPORAL: ______ (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Ingeniero Químico

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO: Pregrado

ÁREA DE ESTUDIO: Departamento de Ingeniería Química

INSTITUCIÓN:

Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui

DERECHOS

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajo de Grado:

"Los Trabajos de Grado son exclusiva propiedad de la Universidad y solo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien lo participará al Consejo Universitario para su autorización"

Rodríguez G., José C. **AUTOR**

TUTOR	JURADO	JURADO
(PhD)		
Ing. Shirley Marfisi (Dra)	Ing. Luis Moreno (MSc)	Ing. Lucas Álvarez

Ing. Yraima Salas POR LA SUBCOMISION DE TESIS **JURADO**