

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



**“SÍNTESIS DE RESINAS FENOL FORMALDEHIDO ETOXILADAS Y  
FENOL FORMALDEHIDO PARA USO COMO DESEMULSIONANTE Y  
DISPERSANTE DE ASFALTENOS”**

**Realizado por:**

**JULIO C. PALACIOS G.**

Trabajo de Grado presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito  
Parcial para optar al Título de

**INGENIERO QUÍMICO**

PUERTO LA CRUZ, NOVIEMBRE DE 2011

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



**“SÍNTESIS DE RESINAS FENOL FORMALDEHIDO ETOXILADAS Y  
FENOL FORMALDEHIDO PARA USO COMO DESEMULSIONANTE Y  
DISPERSANTE DE ASFALTENOS”**

**Asesores:**

---

**Ing. Químico Shirley Marfisi (Dra)**  
**Asesor académico**

---

**Ing. Químico Jesús J. Nieves Rivas**  
**Asesor industrial**

PUERTO LA CRUZ, NOVIEMBRE DE 2011

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



**“SÍNTESIS DE RESINAS FENOL FORMALDEHIDO ETOXILADAS Y  
FENOL FORMALDEHIDO PARA USO COMO DESEMULSIONANTE Y  
DISPERSANTE DE ASFALTENOS”**

---

**Ing. Químico Shirley Marfisi (Dra)**  
**Asesor académico**

---

**Ing. Quím. Ana Rita Colmenares**  
**Jurado Principal**

---

**Ing. Quím. Luis Moreno**  
**Jurado Principal**

PUERTO LA CRUZ, NOVIEMBRE DE 2011

## RESOLUCIÓN

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajos de Grado de la Universidad de Oriente:

**“Los trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien le participará al Consejo Universitario”**

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado a mi madre por su perseverancia, a mi padre porque a pesar de los años lo sigo admirando, a mis hermanos por el soporte son mis extremidades, a mis tías por su grandeza y a mis abuelas por toda su sabiduría, gracias por existir.

## **AGRADECIMIENTOS**

Para mi es de suma importancia agradecer a todos aquellos que estuvieron conmigo durante todos estos años, y a quienes me brindaron su apoyo en todo momento para poder concretar mi propósito ser Ingeniero Químico.

A la Universidad de Oriente, la casa más alta por darme la oportunidad de formarme como profesional.

A mi madre Hedda González y a mi padre Julio Palacios por confiar siempre en mí y estar conmigo en todo momento.

A mis hermanos Juan, Carlos, María y Manuel por acompañarme durante todo este tiempo, por las risas y buenos momentos.

A mis tías, en especial Miglen González e Iraida Palacios dos mujeres ejemplares, su fortaleza e ímpetu ante cualquier situación son de admirar.

A mis abuelas, dos grandes tesoros, Mama Isabel gracias por tus consejos y bendiciones siempre agradeceré lo que has hecho por mí.

A mis amigos y compañeros de la universidad: Roi Fernández, Francis Payares, Carlos Chacón, Geovanny Rocca, Melly Rodríguez, Karol Guzmán, Carla Mata, Jadys Calderón, Andrés Orozco, Andreina Palomo, Tania Martínez, María San Vicente, Pía Lavin, Alexandra Torres, Adriana Salazar, Jaigima Zapata, Carlos Peinado, Emil Marín, Jimmy Sierra, María Barreto, Amín Abouchacra, Sergio Pereda, Eileen Tovar, Franklin Scott, Mariely Luzón, Enrique López.

A la profesora Shirley Marfisi gracias por la paciencia, la confianza depositada y la dedicación para poder realizar este trabajo.

A la familia Lipesa y a mis mentores: José Guerra, Yuraima Hernández, Karlina Yáñez, Joseline Sifontes, Miriangel Marcano, José Collet, Marly Dicurú, Nury Barreras, Eugenio Macuma, al personal del distrito Anaco, Anabelis González, Eyra Alvares, Jesús Nieves.

Gracias.

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron resinas fenol formaldehído con y sin etoxilación para uso como dispersante de asfaltenos y desemulsionante. Con este propósito se utilizó el método estándar de síntesis de la empresa y otro propuesto en este estudio para la fabricación de las resinas, empleando un reactor piloto y variando las condiciones de reacción y catalizadores. Para otorgarle el carácter hidrofílico a las resinas desemulsionantes se realizó una policondensación mediante la adición de moléculas de óxido de etileno a la estructura de la resina. Una vez obtenidas las resinas, se caracterizaron fisicoquímicamente y se evaluaron en tres muestras de petróleo (pesado y mediano). Las resinas presentaron un carácter lipofílico, según los valores de dioxano/agua y RSN (número relativo de solubilidad), y con un contenido de sólido o materia activa entre 66 y 69 %m/m. Las resinas etoxiladas presentaron un RSN entre 2,65 y 8,7, manteniéndose el contenido de sólidos. Mediante pruebas de botella se determinó la eficiencia de las resinas, resultando la resina tipo resol (sintetizada con el procedimiento propuesto) la que presentó el mejor rendimiento como dispersante de asfaltenos (con 25 ppm logró un 100% de eficiencia) respecto a la resina DP4 sintetizada con el método estándar; mientras que la resina etoxilada DE1 (RSN = 4,25) fue la más eficiente como desemulsionante para deshidratar las muestras de petróleo pesado, con una eficiencia de 91% a 300 ppm y de 99,99% a 400 ppm, en un tiempo de residencia de 300 minutos.

## INDICE GENERAL

|   |      |
|---|------|
| RESOLUCIÓN .....  | IV   |
| DEDICATORIA .....                                       | V    |
| AGRADECIMIENTOS .....                                   | VI   |
| RESUMEN .....   | VIII |
| INDICE GENERAL .....                                    | IX   |
| INDICE DE FIGURAS .....                                 | XIII |
| INDICE DE TABLAS .....                                  | XVI  |
| CAPITULO I .....  | 21   |
| INTRODUCCIÓN .....                                      | 21   |
| 1.1 Planteamiento del problema .....                    | 21   |
| 1.2 Objetivos .....                                     | 23   |
| 1.2.1 Objetivo general .....                            | 23   |
| 1.2.2 Objetivos específicos .....                       | 23   |
| CAPITULO II .....                                       | 24   |
| MARCO TEÓRICO .....                                     | 24   |
| 2.1 Antecedentes .....                                  | 24   |
| 2.2 Anfífilo, tensioactivo y surfactante .....          | 26   |
| 2.3 Resinas fenólicas .....                             | 27   |
| 2.3.1 Síntesis y etoxilación de resinas fenólicas ..... | 28   |
| 2.4 El petróleo y su composición .....                  | 35   |
| 2.5 Surfactantes naturales en el petróleo .....         | 36   |
| 2.5.1 Composición química de los asfaltenos .....       | 37   |
| 2.5.2 Características de los asfaltenos .....           | 38   |
| 2.6 Estabilidad de los asfaltenos en crudo .....        | 40   |
| 2.7 Precipitación y floculación de los asfaltenos ..... | 40   |

|  |    |
|--|----|
| 2.7.1 Factores que originan la floculación y precipitación de los asfaltenos | 41 |
| .....  | 41 |
| 2.7.1.1 Factores termodinámicos.....   | 42 |
| 2.7.1.2 Factores operativos.....   | 42 |
| 2.7.1.3 Composición química.....   | 43 |
| 2.7.1.4 Factores eléctricos.....   | 43 |
| 2.7.1.5 Factores mecánicos.....  | 44 |
| 2.7.1.6 Otros factores.....  | 44 |
| 2.8 Modelos termodinámicos sobre la disposición de los asfaltenos en el      |    |
| petróleo.....  | 44 |
| 2.8.1 Modelo termodinámico molecular (liofílico).....                        | 45 |
| 2.8.2 Modelo termodinámico coloidal (liofóbico).....                         | 45 |
| 2.9 Problemas asociados a la precipitación de asfaltenos.....                | 46 |
| 2.10 Dispersantes de asfaltenos.....   | 46 |
| 2.11 Uso de resinas como inhibidores de la precipitación de asfaltenos.....  | 46 |
| 2.12 Emulsiones.....   | 47 |
| 2.12.1 Tipos de emulsiones.....  | 48 |
| 2.12.2 Emulsiones agua en petróleo.....                                      | 49 |
| 2.13 Estabilidad de las emulsiones.....                                      | 51 |
| 2.13.1 Factores que afectan la estabilidad de una emulsión.....              | 53 |
| 2.14 Deshidratación de petróleo.....   | 56 |
| 2.14.1 Mecanismos de ruptura de la emulsión agua en petróleo.....            | 59 |
| 2.14.2 Métodos para la deshidratación de petróleo.....                       | 60 |
| 2.14.2.1 Tratamiento químico.....  | 60 |
| 2.14.2.2 Tratamiento térmico.....  | 62 |
| 2.14.2.3 Tratamiento mecánico.....   | 63 |
| 2.14.2.4 Tratamiento electrostático.....                                     | 63 |
| 2.14.2.5 Prueba de botella.....  | 64 |
| CAPITULO III.....  | 66 |

|   |     |
|---|-----|
| DESARROLLO DEL TRABAJO .....  | 66  |
| 3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....   | 66  |
| 3.1.1 Realización de las pruebas piloto para la síntesis de las resinas.....  | 66  |
| 3.1.2 Caracterización fisicoquímica las resinas.....  | 77  |
| 3.1.3 Determinación de la eficiencia de las resinas como dispersante de asfaltenos.....                                       | 80  |
| 3.1.4 Análisis de la eficiencia de las resinas etoxiladas como desulsionante para romper emulsiones de agua en petróleo ..... | 83  |
| 3.2 EQUIPOS, MATERIALES Y SUSTANCIAS .....  | 85  |
| 3.3 DATOS EXPERIMENTALES.....   | 86  |
| 3.4 MUESTRA DE CÁLCULO .....  | 98  |
| 3.4.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas .....  | 98  |
| 3.4.2 Caracterización fisicoquímica del petróleo .....  | 98  |
| 3.4.3 Eficiencia de las resinas como dispersantes de asfaltenos.....  | 100 |
| 3.4.4 La Relación $V_c/V_\infty$ para las gráficas de estabilidad .....   | 100 |
| CAPÍTULO IV .....   | 102 |
| DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....   | 102 |
| 4.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....  | 102 |
| 4.1.1 Realización de las pruebas piloto para la síntesis de resinas .....   | 102 |
| 4.1.2 Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas.....   | 105 |
| 4.1.3 Determinación de la eficiencia de las resinas como dispersantes de asfaltenos.....                                      | 110 |
| 4.1.4 Análisis de la eficiencia de las resinas etoxiladas como desulsionante .....  | 115 |
| 4.2 CONCLUSIONES.....   | 123 |
| 4.3 RECOMENDACIONES .....   | 124 |
| BIBLIOGRAFÍA.....   | 125 |

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y  
ASCENSO:.....128**

## INDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1</b> Molécula de anfífilo (Salager, 2002) .....   | 27 |
| <b>Figura 2.2</b> Ion fenolato. ....   | 30 |
| <b>Figura 2.3</b> Metilolación. ....   | 30 |
| <b>Figura 2.4</b> Polimetilolación).....   | 30 |
| <b>Figura 2.5</b> Formación de puentes de etileno.....   | 31 |
| <b>Figura 2.6</b> Polímero formado (Lipesa 1995).....  | 31 |
| <b>Figura 2.7</b> Formaldehído en solución acuosa. ....  | 32 |
| <b>Figura 2.8</b> Adición del formaldehído en la posición orto.....  | 32 |
| <b>Figura 2.9</b> Formación de puentes de etileno.....   | 33 |
| <b>Figura 2.10</b> Monómero (Sperling, 2006).....  | 34 |
| <b>Figura 2.11</b> Etoxilación de un alquíl fenol (Salager y col, 2004).....   | 34 |
| <b>Figura 2.12</b> Estructura molecular promedio de los asfaltenos (Delgado, 2006).<br>.....   | 38 |
| <b>Figura 2.13</b> Mecanismo de nucleación de los asfaltenos en presencia de<br>partículas sólidas (Alayon, 2004).....   | 44 |
| <b>Figura 2.14</b> Emulsión agua-aceite. ....  | 48 |
| <b>Figura 2.15</b> Diferentes tipos de emulsión (Salager, 1999). ....  | 48 |
| <b>Figura 2.16</b> Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del<br>tiempo (Marfisi, Salager, 2004). ....  | 53 |
| <b>Figura 2.17</b> Esquema de una estación de deshidratación de petróleo (Marfisi,<br>Salager, 2004). ....   | 63 |
| <b>Figura 3.1</b> Montaje de laboratorio para la adición del alquíl-fenol. Reactor de 4<br>bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3), termocupla (4),<br>dosificador (5), agitador eléctrico (6), línea de alimentación de nitrógeno (7)..... | 68 |
| <b>Figura 3.2</b> Montaje de laboratorio empleado para la etapa de reflujo. Reactor<br>de 4 bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3),  |    |

termocupla (4), intercambiador de calor (5), líneas de agua de alimentación y descarga del intercambiador (6), agitador eléctrico (7). ..... 69

**Figura 3.3** Montaje de laboratorio que usado para la etapa de destilación. Reactor de 4 bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3), termocupla (4), línea de alimentación de nitrógeno (5), recolector de destilado (6), intercambiador de calor (7), líneas de agua de alimentación y descarga del intercambiador (8), agitador eléctrico (9). ..... 70

**Figura 3.4** Diagrama de proceso asociado al reactor piloto de etoxilación. .... 74

**Figura 3.5** Medición de la gravedad API..... 81

**Figura 4.1** Resinas DP1 (A), DP2 (B) y DP3 (C), obtenidas mediante el proceso estándar de síntesis de Lipesa S.A. .... 103

**Figura 4.2** Resinas obtenidas con el nuevo proceso: novolaca (A), resol (B) TBF (C). ..... 104

**Figura 4.3** Resinas fenólicas etoxiladas: DE1(A), DE2 (B) y DE3 (C). ..... 105

Para cumplir con los objetivos 3 y 4 se realizó primero la caracterización fisicoquímica de las muestras de petróleo en las cuales se evaluaría la eficiencia de las resinas. .... 110

**Figura 4.4** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP1 y novolaca empleadas como dispersante de asfaltenos en la muestra de petróleo AF. 112

**Figura 4.5** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP2 y DP3 empleadas como dispersantes de asfaltenos en la muestra de petróleo AF. .... 113

**Figura 4.6** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP4 y Resol empleadas como dispersantes de asfaltenos en la muestra de petróleo AF. .... 114

**Figura 4.7** Eficiencia en función de la concentración de la resina TBF empleada como dispersante de asfaltenos en la muestra de petróleo AF. .... 115

**Figura 4.8** Fracción de volumen de agua coalescido en funcion del tiempo empleando el desemulsionante DE1 en una muestra de petróleo BD..... 117

**Figura 4.9** Fracción de volumen de agua coalescido en funcion del tiempo empleando el desemulsionante DE1 en una muestra de petróleo CM. .... 118

**Figura 4.10** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE3 en una muestra de petróleo BD..... 119

**Figura 4.12** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el demulsificante LPW en una muestra de petróleo BD..... 121

**Figura 4.13** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el demulsificante LPW en una muestra de petróleo CM. .... 121

**Figura F.1** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE2 en una muestra de petróleo BD..... **¡Error!**

**Marcador no definido.**

**Figura F.2** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE2 en una muestra de petróleo CM. .... **¡Error!**

**Marcador no definido.**

**Figura F.3** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el aditivo tipo resol en una muestra de petróleo BD.**¡Error! Marcador no definido.**

**Figura F.4** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el aditivo tipo resol en una muestra de petróleo CM.**¡Error! Marcador no definido.**

**Figura F.5** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el aditivo tipo novolaca en una muestra de petróleo BD. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Figura F.6** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el aditivo tipo novolaca en una muestra de petróleo CM. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Figura F.7** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando la resina DP1 en una muestra de petróleo BD.**¡Error! Marcador no definido.**

**Figura F.8** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando la resina DP1 en una muestra de petróleo CM. **Error! Marcador no definido.**

**Figura F.9** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando la resina DP4 en una muestra de petróleo BD. **Error! Marcador no definido.**

**Figura F.10** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando la resina DP4 en una muestra de petróleo CM. **Error! Marcador no definido.**

## INDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 2.1</b> Clasificación del petróleo según su gravedad API (Marfisi, Salager, 2004) .....                                      | 49 |
| <b>Tabla 3.1</b> Válvulas asociadas al reactor piloto de etoxilación.....   | 75 |
| <b>Tabla 3.2</b> Valores de Dioxano/Agua de las resinas obtenidas.....  | 87 |
| <b>Tabla 3.3</b> Valores del número de solubilidad relativa (RSN) de los desemulsificantes. ....                                      | 87 |
| <b>Tabla 3.4</b> Contenido de sólidos de las resinas. ....  | 88 |
| <b>Tabla 3.5</b> Peso molecular promedio en masa, peso molecular promedio numérico y polidispersidad de las resinas. ....             | 89 |
| <b>Tabla 3.6</b> Gravedad API de los crudos empleados. ....   | 89 |
| <b>Tabla 3.7</b> Contenido de agua, emulsión y sedimentos en las muestras de crudo. ....  | 90 |
| <b>Tabla 3.8</b> Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP1. .... | 90 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 3.8</b> Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP1 (continuación).....                  | 91 |
| <b>Tabla 3.9</b> Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP3. ....                                | 91 |
| <b>Tabla 3.10</b> Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el Aditivo tipo resol.....                                  | 92 |
| <b>Tabla 3.11</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE1 en muestras de petróleo BD. .... | 93 |
| <b>Tabla 3.12</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE3 en muestras de petróleo BD. .... | 93 |
| <b>Tabla 3.13</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante LPW en muestras de petróleo BD. .... | 94 |
| <b>Tabla 3.14</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta del blanco en una muestra de petróleo BD.....                      | 95 |
| <b>Tabla 3.15</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE1 en muestras de petróleo CM. .... | 95 |
| <b>Tabla 3.16</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE3 en muestras de petróleo CM. .... | 96 |
| <b>Tabla 3.17</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante LPW en muestras de petróleo CM. .... | 97 |
| <b>Tabla 3.18</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta del blanco en una muestra de petróleo CM. ....                     | 97 |

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| <b>Tabla 4.1</b> Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas por el método A.....  | 105                                  |
| <b>Tabla 4.2</b> Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas por el método B.....  | 107                                  |
| <b>Tabla 4.3</b> Caracterización fisicoquímica de las resinas fenólicas etoxiladas (método C). .....  | 108                                  |
| <b>Tabla 4.4</b> Caracterización fisicoquímica de las muestras de petróleo. ....  | 111                                  |
| <b>Tabla 4.5</b> Eficiencia de los productos químicos desmenuzantes en la segregación de agua a los 300 minutos de tratamiento en las muestras de petróleo BD y CM. ....                      | 122                                  |
| <b>Tabla A.1</b> Volumen de asfaltos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltos utilizando el producto químico DP4. ....   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Tabla A.2</b> Volumen de asfaltos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltos utilizando el producto químico DP2. ....   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Tabla A.3</b> Volumen de asfaltos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltos utilizando el producto químico tipo novolaca.¡Error! Marcador no definido.                           |                                      |
| <b>Tabla A.4</b> Volumen de asfaltos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltos utilizando el producto químico tipo TBF...¡Error! Marcador no definido.                              |                                      |
| <b>Tabla B.2</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba thief y compuesta utilizando el producto químico tipo resol en muestras de petróleo BD. ....                   | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Tabla B.3</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba thief y compuesta utilizando el producto químico tipo novolaca en muestras de petróleo BD. ....                | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Tabla B.4</b> Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba thief y compuesta utilizando el producto químico DP1 en muestras de petróleo BD. ¡Error! Marcador no definido. |                                      |

**Tabla B.5** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba thief y compuesta utilizando el producto químico DP4 en muestras de petróleo BD. **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla B.6** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba thief y compuesta utilizando el desemulsionante DE2 en muestras de petróleo CM. **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla B.7** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el producto químico tipo resol en muestras de petróleo CM. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla B.8** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el producto químico tipo novolaca en muestras de petróleo CM. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla B.9** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el producto químico DP4 en muestras de petróleo CM. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla B.10** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el producto químico DP1 en muestras de petróleo CM. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla C.1** Datos para la determinación del contenido de sólidos de las resinas. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla C.2** Datos para la determinación de la gravedad API corregida.... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla C.3** Datos para la determinación del contenido de asfaltenos presentes en las muestras de petróleo. .... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla D.1** Corrección de la gravedad API..... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla D.2** Corrección de la gravedad API..... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla D.3** Corrección de la gravedad API..... **¡Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.1** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de deshidratante DE1..... **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla E.2 Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de deshidratante DE2.....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.3** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de deshidratante DE3.....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.4** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de deshidratante LPW.....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.5** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de la resina tipo resol. ....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.6** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de la resina tipo novolaca. ; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.7** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de la resina DP4.....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla E.8** Volumen relativo de fase acuosa separada  $V_c/V_\infty$  en función de tiempo y la concentración de la resina DP1.....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla G.1** Formulación de la resina tipo resol. ; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla G.2** Formulación de la resina tipo novolaca; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla G.3** Formulación de la resina DP2 .....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla G.4** Formulación de la resina DP3 .....; **Error! Marcador no definido.**

**Tabla G.5** Formulación de la resina TBF .....; **Error! Marcador no definido.**

# **CAPITULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Planteamiento del problema**

Es bien sabido que la economía mundial se basa en la dependencia energética, derivada, en buena parte de los combustibles fósiles como el petróleo. En general, el petróleo producido está acompañado por agua salada, cuyo contenido puede variar de una fracción de uno a noventa por ciento.

El agua salada fluye con el petróleo en forma de baches (de carácter considerable) o como pequeñas gotas dispersas en el mismo durante su extracción. En

el primer caso, se trata de una simple mezcla que puede separarse por sedimentación gravitacional en pocos minutos; en el segundo caso, se trata de una emulsión. Estas condiciones están presentes en las actividades de extracción, producción y refinación del petróleo, y es prácticamente imposible evitar la formación de emulsiones; lo que obliga a desarrollar técnicas para su desestabilización y rompimiento en forma efectiva.

Los métodos de tratamiento de estas emulsiones han evolucionado notablemente, desde el simple reposo en tanques convencionales hasta la aplicación de un campo eléctrico, siempre acompañado de la adición de surfactantes desemulsionantes que actúan en la termodinámica de la interfase agua-petróleo para promover la separación de la fase acuosa. Generalmente, se combinan factores mecánicos, térmicos, químicos y/o eléctricos.

Adicional al problema de romper las emulsiones está presente otro fenómeno de estabilización, ocasionado por la precipitación de asfaltenos; el cual se manifiesta en mayor o menor grado en las operaciones de producción, transporte y procesamiento de petróleo. En algunos casos, puede constituir un verdadero problema en el reservorio, ya que ocasiona daños a la formación y taponamiento *in situ* de pozos y equipos, accesorios de superficie, líneas de transporte, columnas de separación y desactivación de catalizadores. La presencia de asfaltenos en el petróleo promueve la estabilidad de las emulsiones por su ubicación en o cerca de la interfase agua-petróleo debido a su carácter tensoactivo.

La deposición de asfaltenos en fondo de pozos afecta principalmente a los pozos de petróleo liviano, y este problema se agrava por la velocidad con la que se depositan, ya que en cuestión de días pueden reducir la producción de un pozo hasta en un 50 por ciento o más. En Venezuela, se ha evidenciado la precipitación de asfaltenos tanto en la Cuenca de Maracaibo como en la Cuenca Oriental, atribuido a varios factores como cambios en presión, temperatura, factores químicos, entre otros. Estos cambios desestabilizan a los asfaltenos y resinas naturales del petróleo, y producen variaciones significativas de su solubilidad en el medio. Para evitar los problemas

anteriores es necesario el uso de dispersantes, los cuales son sustancias químicas que inhiben la floculación y posterior precipitación, manteniendo dispersos los coloides de asfaltenos.

Para la empresa Lipesa, S.A., proveedora de tratamiento químico para la industria petrolera, es de gran importancia lograr la producción de una resina de calidad que tenga una doble función: que se pueda usar como desemulsionante y como dispersante a la vez, de manera de tratar simultáneamente la emulsión y la precipitación de asfaltenos.

Por tal razón, el objetivo fundamental de la presente investigación, modalidad pasantía, estuvo orientada hacia la producción de surfactantes tipo resinas, mediante procesos ya probados y el uso de nuevos métodos, que cumplieran con esa doble función. La importancia del trabajo radicó en que los problemas generados por la presencia de estos sistemas coloidales generan anualmente grandes pérdidas a la industria petrolera, tanto en producción como en refinación.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo general**

Sintetizar resinas fenol formaldehído etoxiladas y fenol formaldehído para uso como desemulsionante y dispersante de asfaltenos.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Realizar pruebas piloto para la síntesis de las resinas.

Caracterizar fisicoquímicamente las resinas obtenidas.

Determinar la eficiencia de las resinas como dispersante de asfaltenos.

Analizar la eficiencia de las resinas etoxiladas como desemulsionante, comparando con otras resinas comerciales.

## **CAPITULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Antecedentes**

Salazar (1969) estudió la deshidratación de crudos del oriente de Venezuela, disertando sobre los diferentes métodos utilizados por la industria petrolera para deshidratar los petróleos crudos que, en su gran mayoría, tenían un contenido de agua notable. La importancia de la deshidratación es destacada puesto que los crudos no son comerciales hasta que no cumplen los requisitos exigidos por las refinerías y terminales de exportación en cuanto al contenido de agua, que por lo general no excede el 1% V/V. Los métodos para eliminar dichas emulsiones fueron discutidos en

detalle, explicando cómo actúan para lograr la ruptura de las emulsiones mediante la deshidratación de crudos.

López (2004) realizó un trabajo referente a la influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones, con el fin de evaluar el protocolo experimental sobre el desplazamiento de la formulación del sistema fuera del equilibrio. Para ello, trabajó en sistemas estables de alta tensión interfacial tipo W/O; simulando el proceso de deshidratación en sistemas limpios compuestos por kerosén, agua, sal y surfactantes no iónicos. Para todos los casos planteados logró desestabilizar la emulsión obteniendo sistemas trifásicos apreciablemente menos estables o de menores tensiones.

Cendejas (2008) trabajó en la síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsionantes y desalantes en crudos pesados. Este trabajo trató sobre los problemas que enfrentan las empresas productoras de petróleos para eliminar los altos contenidos de sal y de agua emulsionada en las corrientes de crudos cada vez más pesados. Para ello, diseñó una nueva generación de productos químicos con capacidad para eliminar en su totalidad el agua ocluida en los crudos pesados. Asimismo, desarrolló técnicas calorimétricas aplicadas a la caracterización de las emulsiones W/O y al estudio de la eficiencia de la deshidratación con estos nuevos productos químicos.

Medina (2008) hizo una evaluación de dispersantes de asfaltenos aplicados en la superficie de pozos productores en el área de Carito. Utilizó cuatro concentraciones de productos inyectados en diferentes puntos del sistema en línea, determinando la dosis más eficiente para cada pozo. Recomendó realizar estudios para encontrar otras alternativas que proporcionen mejoras en los pozos donde se hallaron carencias con los productos que se inyectaban en aquel momento.

Vite (2008) profundizó sobre los métodos para la deshidratación de hidrocarburos, concluyendo la necesidad de generar mecanismos que permitan romper las emulsiones, dependiendo de las características del aceite, y así disponer del hidrocarburo como recurso energético.

Palma (2009) realizó un estudio sobre el tratamiento químico para parafinas y asfaltenos, los cuales ocasionan serios problemas en pozos productores, líneas de conducción y equipos de superficie. Realizó ensayos en campo, evaluando distintas muestras y aplicando varios inhibidores y dispersantes para solventar el problema.

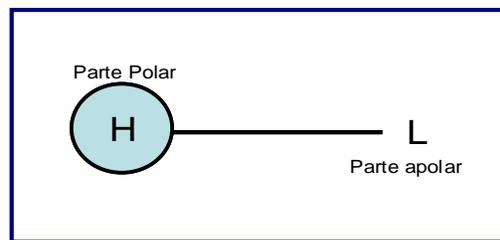
En el presente trabajo se sintetizó resinas fenol formaldehído para romper emulsiones W/O y desestabilizar los surfactantes naturales que trae consigo el petróleo (los asfaltenos), tal como hizo Cendejas (2008). La diferencia con este trabajo es que en este caso se desarrollaron resinas que al ser etoxiladas sean capaces de actuar como un agente desemulsionante efectivo, y de esa manera, con carácter tensioactivo actuar en la interfase de la emulsión y desestabilizarla, de manera análoga a la investigación descrita por López (2004); quien también empleó surfactantes no iónicos. El propósito de las resinas es el de deshidratar el petróleo para que cumpla las condiciones mínimas para ser transportado y procesado; y que aumente su valor agregado en el mercado, tal como planteó Salazar (1969) y Vite (2008) en sus respectivos trabajos. Así mismo, se quiso lograr que la misma resina sin darle el carácter de desemulsionante que le otorga la adición del óxido de etileno, fuese capaz de estabilizar los asfaltenos presentes en el petróleo para evitar los problemas que generan su deposición en los equipos aguas arriba de producción.

## **2.2 Anfífilo, tensioactivo y surfactante**

Del hecho de su doble afinidad, la molécula de anfífilo "no se siente bien" en el seno de un solvente, sea éste apolar o polar, puesto que existirá siempre una interacción que no será satisfecha. Es por esto, que la molécula de anfífilo (figura 2.1) muestran una fuerte tendencia a migrar hacia una superficie o interfase, de forma tal, que su grupo polar (H) se encuentre dentro del agua y su grupo apolar (L) orientado hacia un solvente orgánico o a una superficie sólida (Salager, 2002).

Superficie se denota al límite entre una fase condensada y una fase gaseosa, mientras que interfase al límite entre dos fases condensadas. Esta diferenciación es cómoda, pero no indispensable, y existen textos donde no se realiza.

El término "tensoactivo" se refiere a una sustancia que tiene actividad o acción sobre la tensión superficial o interfacial, es decir; sobre la energía libre de Gibbs. Este término es equivalente a surfactante sólo si se supone que la actividad superficial o interfacial se traduce necesariamente por un descenso de la tensión, lo cual es verdad en la mayor parte de los casos que tienen un interés práctico. Es necesario resaltar que todos los anfífilos no poseen tal actividad, para que esto suceda la molécula debe tener propiedades relativamente equilibradas, es decir ni demasiado hidrófila ni demasiado hidrófoba (Salager, 2002).



**Figura 2.1** Molécula de anfífilo (Salager, 2002)

### 2.3 Resinas fenólicas

Los polímeros sintéticos son en la actualidad bastante comunes en la vida moderna; sin embargo, la industria de los polímeros tardó 75 años, desde su origen, para llegar a las resinas fenólicas, gracias al esfuerzo de Baekeland. Las resinas a base de fenol y formaldehídos fueron obtenidas inicialmente en 1872 por von Baeyer, pero en ese momento este producto no poseía aplicación técnica alguna ni interés comercial para la época.

En 1907, Baekeland desarrolló un método económico para convertir estas resinas a formulaciones moldeables, las cuales fueron transformadas mediante la aplicación de calor y presión a piezas moldeadas duras y resistentes. Al mismo

tiempo, divulgó numerosas patentes y una cantidad considerable de aplicaciones para este nuevo material. La primera planta comercial de resinas fenólicas, Bakelite GmbH, inició en el 25 de mayo de 1910 por Rutgerswerke AG en Erkner cerca de Berlín. Esta fue la primera compañía en el mundo en producir una total gama de resinas sintéticas. El mismo año el 10 de octubre Baekeland fundó en Estados Unidos la General Bakelite Company (Knop, Pilato, 1985).

En los años siguientes numerosos y reconocidos científicos de todo el mundo, Europa, Japón Estados Unidos y Rusia aportaron importantes contribuciones técnicas para el entendimiento de la química de estas resinas. Durante sus inicios estos compuestos fenólicos emergieron en la industria eléctrica debido a sus numerosas ventajas y propiedades aislantes sirviendo de reemplazo a otros materiales mucho más costosos.

Este tipo de resinas también llamada fenoplasto es una resina termo fija. Se caracteriza por tener cadenas poliméricas entre cruzadas, formando una resina con una estructura tridimensional y que no cuenta con la característica de fundición.

Entre este grupo se encuentran el resol y el novolaca. Los primeros se obtienen a partir de catalizadores de carácter básico en la polimerización y una de sus características son las uniones cruzadas entre las cadenas, lo que a su vez genera redes tridimensionales termofijas. Por otro lado, el novolac se obtiene a partir de catalizadores ácidos y sus principales características son la solubilidad y su facilidad para fundir, ya que no tienen uniones cruzadas.

### **2.3.1 Síntesis y etoxilación de resinas fenólicas**

Para la fabricación de las resinas fenol formaldehído pueden considerarse tres etapas, una de condensación otra de crecimiento molecular o formación del polímero y una final de ramificación o curado, esta última es de sumo interés para la fabricación de plásticos pero no para la fabricación de tensoactivos. Actualmente se producen compuestos tensoactivos a base de resinas fenólicas y han tenido un gran

auge en la industria petroquímica, tanto por su bajo costo como por su eficiencia en el tratamiento de emulsiones y dispersión de asfaltenos en petróleo.

Estas resinas tienen el mismo principio de síntesis que las resinas sólidas mencionadas anteriormente, este tipo de reacciones son muy variadas y sus mecanismos obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Por lo tanto, la mayoría de estos mecanismos, son los mismos que se observan en las reacciones químicas de moléculas orgánicas sencillas.

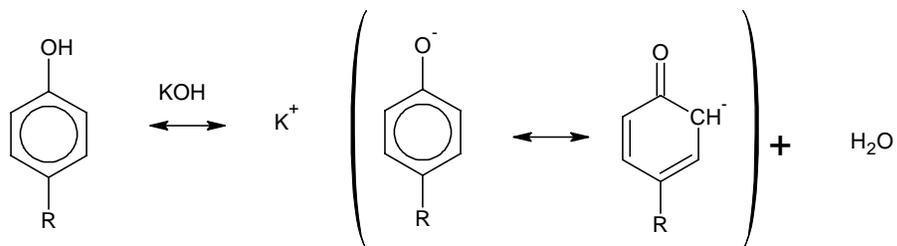
Los polímeros son macromoléculas que se forman a partir de la unión de moléculas pequeñas o monómeros. El proceso por el que se unen los monómeros se llama polimerización. La polimerización puede llevarse a cabo por adición o por condensación.

a) Polímeros de condensación. Se forman por un mecanismo de reacción en etapas, es decir, a diferencia de la polimerización por adición, la polimerización por condensación no depende de la reacción que la precede: el polímero se forma porque los monómeros que intervienen tienen más de un grupo funcional capaz de reaccionar con el grupo de otro monómero.

Los grupos ácido carboxílico, amino y alcohol son las funciones más utilizadas en estos fines. En este tipo de reacción, por cada nuevo enlace que se forma entre los monómeros, se libera una molécula pequeña.

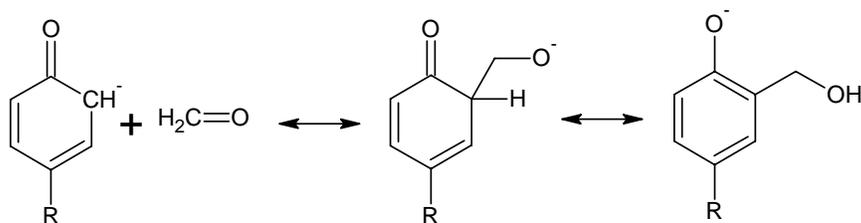
Este tipo de polimerización es la que corresponde a las síntesis de resinas alquil fenólicas, existen dos tipos de resinas como se mencionó anteriormente y esto se ve determinado dependiendo del catalizador utilizado. Para la síntesis de resoles se emplea un catalizador básico y el proceso que tiene lugar es el siguiente:

*En una primera etapa, se forma el anión fenolato con deslocalización de la carga negativa en las posiciones orto y para (figura 2.2). En este caso al tratarse de un alquil fenol solo se dispone de la posición orto ya que la posición para se ve comprometida por el alquil.*



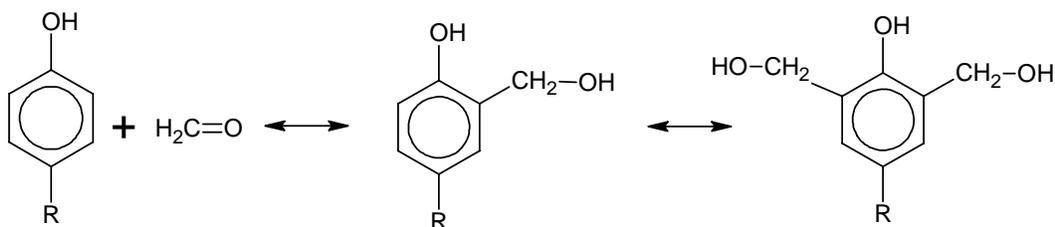
**Figura 2.2** Ion fenolato.

A continuación tiene lugar la metilolación como se muestra en la figura 2.3, que no es más que la adición del grupo metilo a la molécula aportado por el formaldehído.



**Figura 2.3** Metilolación.

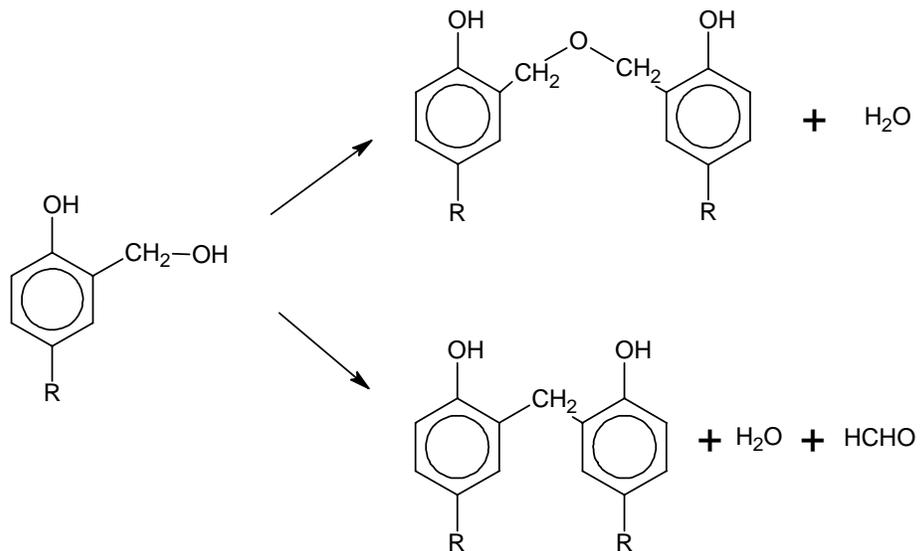
Polimetilolación (figura 2.4), estos productos serán los monómeros de la próxima reacción.



**Figura 2.4** Polimetilolación).

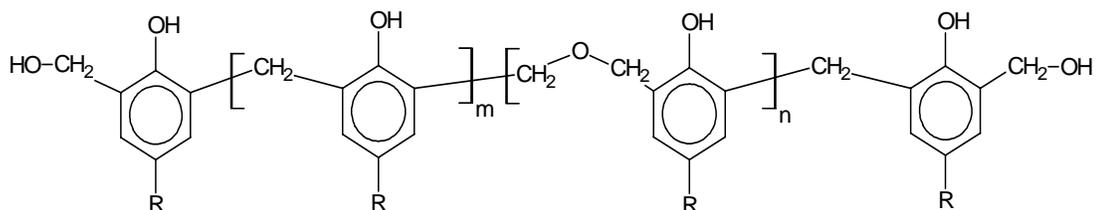
El peso molecular se incrementa por condensación de los grupos metilol formando puentes de metileno o puentes de éter. En este último caso puede

producirse una pérdida subsiguiente de formaldehído con formación de puentes metileno como se puede observar en la figura 2.5.



**Figura 2.5** Formación de puentes de etileno.

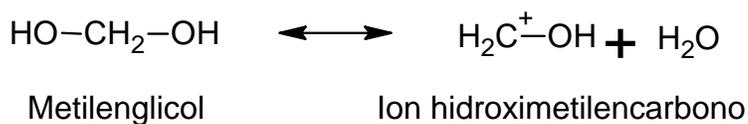
De continuar estas reacciones catalizadas se puede lograr condensar una gran cantidad de núcleos fenólicos para dar lugar a la formación a una cadena larga con un alto número de polimerización y de alto peso molecular, donde n y m representan la cantidad de veces que se repiten las unidades repetitivas obtenidas así como se muestra en la figura 2.6.



**Figura 2.6** Polímero formado (Lipasa 1995).

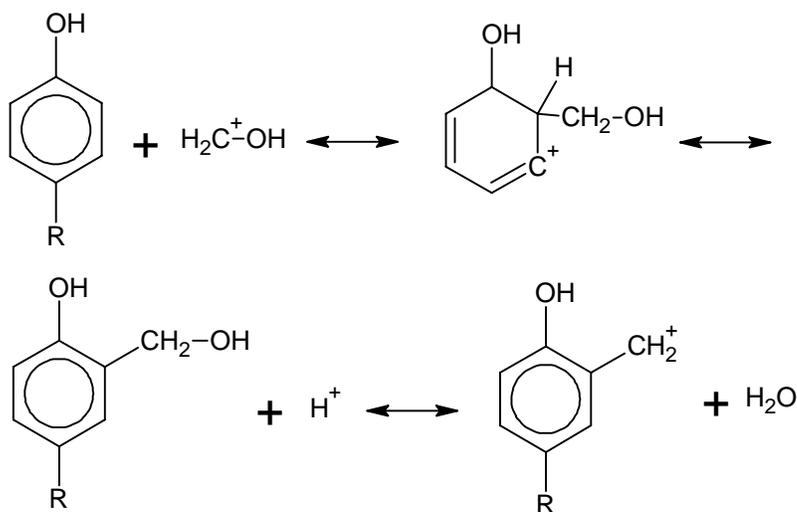
Al hablar de novolaca no referimos a reacciones de este tipo con catálisis acida, es muy común el uso del ácido oxálico como catalizador para la síntesis de novolacas. El proceso de síntesis es similar al de obtención de resoles como se muestra a continuación:

El formaldehído en solución acuosa y medio ácido se encuentra en forma de metilenglicol (figura 2.7).



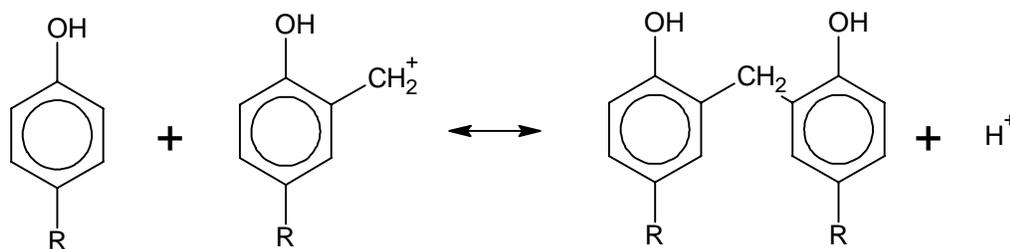
**Figura 2.7** Formaldehído en solución acuosa.

La adición se produce en la posición orto del fenol, que está en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos (figura 2.8) que bajo condiciones ácidas se presentan como iones carbono bencílicos.



**Figura 2.8** Adición del formaldehído en la posición orto.

Los productos anteriores reaccionan con el alquil fenol dando dihidroxifenilmetanos con formación de puentes de hidrogeno como se puede observar en la figura 2.9.



**Figura 2.9** Formación de puentes de etileno.

Este producto reacciona con el alquil fenol y polimeriza generando novolacas con alto peso molecular con un peso molecular menor de 5000 con una estructura similar a la mostrada en el caso de los resoles.

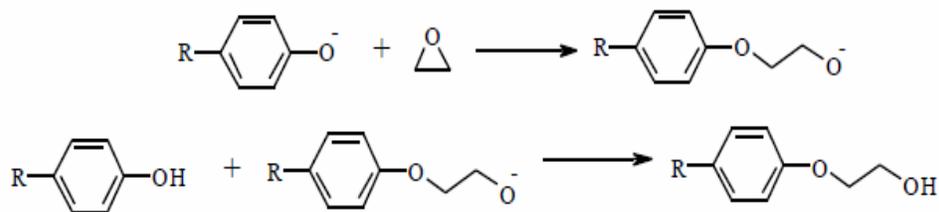
b) Polímeros de adición. Se forman por la unión sucesiva de monómeros, que tienen uno o más enlaces dobles y triples. En este sentido se podría decir que son la suma de moléculas del mismo tipo por apertura de un doble enlace o anillo sin eliminar ningún tipo de molécula. En la figura 2.10, R puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o algún grupo funcional como halógeno, ácido carboxílico, éster u otro. Los monómeros utilizan el enlace doble o triple para unirse entre sí. En la polimerización por adición el monómero es el único que entra siempre a la reacción, por ende no forma otros productos, y la reacción se caracteriza por ser continua, se lleva a cabo mediante enlaces del tipo vinilo.



**Figura 2.10** Monómero (Sperling, 2006).

En el proceso de polimerización de este tipo se distinguen tres etapas: iniciación, en la que comienzan la ruptura de olefinas por un agente iniciador; propagación, en la que la cadena comienza a alargarse por repetición del monómero y terminación, en la que se interrumpe el proceso de propagación y la cadena deja de crecer ya que se han agotado los monómeros.

Este tipo de reacciones corresponden a las reacciones de etoxilación donde se van añadiendo las unidades de óxido de etileno a la estructura en este caso un alquil fenol. La etoxilación del alquilfenol se realiza a 150-200°C con una presión de óxido de etileno de 1,5 a 5 atmósferas y en presencia de 0,5-1% de catalizador alcalino (KOH). El proceso es similar al caso de la etoxilación de los alcoholes. Sin embargo la reacción ocurre en dos etapas distintas. Ya que ión fenolato es más ácido que el etoxilato, se produce primero la condensación de un mol de óxido de etileno sobre todos los radicales fenol. Luego se produce la policondensación de óxido de etileno sobre el etoxilado formado como se muestra en la figura 2.11 (Salager y col, 2004).



**Figura 2.11** Etoxilación de un alquil fenol (Salager y col, 2004).

## 2.4 El petróleo y su composición

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de origen orgánico, el cual yace en las profundidades del subsuelo. La composición elemental de este es de 84 a 87% de carbono, de 11 a 14% de hidrogeno, con más o menos 0 a 2.5% de azufre y de 0 a 0.2% de nitrógeno y algunos metales. Este liquido de olor característico, cuyo color va desde el amarillo hasta el negro, puede ser tan fluido como el agua o tan espeso como la brea, aunque la mayoría son líquidos que contienen gases y sólidos disueltos (Leffer).

El termino petróleo crudo se refiere fundamentalmente a los hidrocarburos líquidos, a los gaseosos se les denomina gas natural y los sólidos reciben el nombre de asfalto (bitumen) o cera (parafina). Los crudos están constituidos fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos, es por ello que dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los mismos, presenta diferentes propiedades que determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes. El petróleo crudo se encuentra compuesto principalmente por cuatro grupos (Quijada, 2003):

a) Saturados (parafinas y naftenos): constituyen la clase más simple y menos reactiva de los compuestos orgánicos porque solo contienen carbono e hidrógeno y sus enlaces son simples. Las parafinas son hidrocarburos saturados con estructuras lineales (parafinas normales) o ramificadas (isoparafinas). Los naftenos son hidrocarburos cíclicos (cadena cerrada) derivados del ciclopentano y del ciclohexano. Sus propiedades son equivalentes a las de las parafinas y junto a ellas son los principales componentes de la mayoría de los crudos.

b) Aromáticos: conforman la familia del benceno, presentan dobles enlaces conjugados en su estructura hexagonal los cuales intercambian posiciones regularmente debido a que los mismos presentan resonancia. Son hidrocarburos insaturados que reaccionan a la adición de hidrógenos u otros elementos.

c) Resinas: se definen como la fracción de crudo constituida por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, insolubles en propano líquido y soluble en n-heptano.

d) Asfaltenos: son hidrocarburos de alto peso molecular y de cadena carbonada policíclica aromática, de estructura amorfa, predominantemente de tipo polar. Se caracterizan por ser insolubles en los alcanos y solubles en solventes aromáticos.

## **2.5 Surfactantes naturales en el petróleo**

El petróleo suele contener surfactantes naturales, es decir, moléculas anfífilas conocidas generalmente como asfaltenos y resinas.

Los asfaltenos son definidos típicamente como la fracción de petróleo insoluble en solventes alifáticos de bajo peso molecular, como n-pentano y n-heptano pero solubles en tolueno. Los asfáltenos son aquellos sólidos depositados de un petróleo debido a la adición de un exceso de n-pentano. También se consideran la fracción más pesada del petróleo, moléculas planas, poli-aromáticas y poli-cíclicas que contienen heteroátomos y metales, que existen en un estado de agregación en suspensión y están rodeados y estabilizados por resinas; no son puros, ni moléculas idénticas, se sabe que poseen una carga eléctrica, y se piensan que están poli dispersos (Alayon, 2004).

Se presume que los asfaltenos se encuentran en suspensión coloidal en el petróleo, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas de una fase continua como el aceite, se encuentran totalmente rodeadas de resinas en forma micelar. Tales asfáltenos se difunden en el petróleo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano. El estudio de la fracción pesada del crudo se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión.

Las resinas comprenden aquella fracción que se solubiliza cuando el petróleo o bitumen se disuelve en un n-alcano, pero se adsorbe en un material activo

superficialmente (como tierra de Fuller) el comportamiento de los asfaltenos depende mucho de la presencia de estas. Estas resinas son oscuras, semisólidas, muy adhesivas, de peso molecular elevado y su composición depende del precipitante empleado, y son las responsables de mantener separados los asfaltenos manteniendo la estabilidad del sistema (Delgado, 2006).

Estas resinas son un producto intermedio originado en la transformación del petróleo en asfaltenos, proceso que ocurre tanto por oxidación aérea como por tratamiento directo con oxígeno y azufre. Los asfaltenos requieren de resinas para “disolverse” en la porción destilable del crudo. Otra consideración es que estas resinas proveen una transición entre las fracciones polares (asfaltenos) y las no polares del petróleo, por lo tanto previenen la acumulación de agregados polares que no pueden dispersarse en el crudo (Alayon, 2004).

### **2.5.1 Composición química de los asfaltenos**

Los asfaltenos son compuestos polidispersos con varios grupos funcionales. El contenido de compuestos aromáticos en los asfaltenos está entre 40 y 60%, con una relación atómica H/C de 1 a 1,2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular y por esta razón, las moléculas de asfaltenos presentan forma aplanada (Alayon, 2004).

Anteriormente se consideraba que los asfaltenos eran macromoléculas de peso molecular de varias decenas de miles y que poseían una estructura formada por una matriz aromática muy condensada, rodeada por anillos nafténicos y cadenas alifáticas, con incorporación de grupos multifuncionales, tales como: alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos, ésteres, éteres y cetonas (Alayon, 2004).

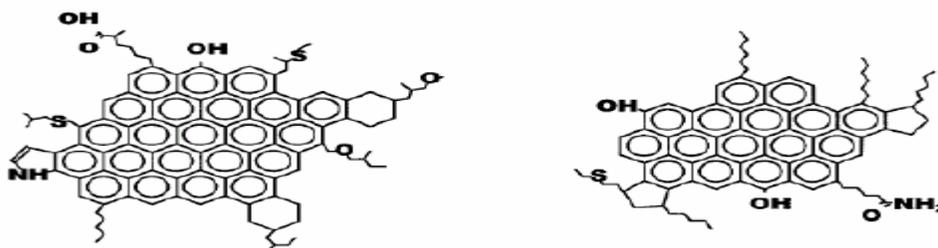
La espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos x se ha utilizado para determinar la presencia de heteroátomos, grupos funcionales y la relación carbono-hidrogeno de los asfaltenos (Alayon, 2004).

Los heteroátomos mayormente encontrados en asfaltenos de diferentes petróleos, son azufre (S), nitrógeno (N), y oxígeno (O) el nitrógeno se encuentra mas

como parte de los anillos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos teofénicos (típicamente de 65-85%), con el resto en grupos sulfídicos. El nitrógeno se relaciona con los pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico y los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico y éter (Alayon, 2004).

### 2.5.2 Características de los asfaltenos

La naturaleza molecular de los asfaltenos ha sido objeto de numerosos estudios, sin embargo, ha resultado difícil determinar la estructura y naturaleza química de estas fracciones. La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. No obstante estudios han permitido establecer ciertas generalidades básicas, tales como la presencia de heteroátomos, metales el vanadio y níquel y anillos aromáticos policondensados, responsables de su alta polaridad. La figura 2.12 muestra la estructura promedio de una molécula de asfalteno.



**Figura 2.12** Estructura molecular promedio de los asfaltenos (Delgado, 2006).

Es difícil determinar el peso molecular promedio de un asfalteno debido a la asociación entre las moléculas individuales. Las micelas de asfaltenos, se aglomeran en forma de partículas ramificadas debido al precipitante introducido. Esta estructura aglomerada de los asfaltenos tiene que ver con el enmarañamiento de las ramificaciones alifáticas y sobre todo a la superposición de una molécula sobre otra cuando se encuentran en la interface w/o, donde recientes estudios hacen una comparación de las estructuras formadas con formas poliméricas. Incluso en

soluciones diluidas, los asfaltenos tienden a asociarse por la facilidad a la migración entre el seno de la fase continua buscando formar micelas, debido a esto los resultados de las mediciones de los pesos moleculares de asfaltenos aglomerados son muy diferentes al peso molecular de un solo asfalteno. Sin embargo, estudios realizados empleando técnicas de depolarización fluorescente han demostrado que el peso molecular de una molécula de asfalteno se encuentra entre valores superiores a 1000 (Delgado, 2006).

Las mediciones del peso molecular de los asfaltenos han sugerido que las micelas de asfaltenos forman aglomerados y esta asociación está en función de la polaridad del disolvente, de la concentración de asfaltenos en el petróleo y de la temperatura para la cual las mediciones son hechas. También se ha establecido que el benceno (cuya constante dieléctrica es baja y su parámetro de solubilidad de disolvente es mínimo) no varía los pesos moleculares con el cambio de concentraciones asfálticas. El uso de disolventes altamente polares (parámetros de solubilidad altos), tales como la piridina, causan variaciones significativas en los pesos moleculares de los asfaltenos (Delgado, 2006).

Los asfaltenos se caracterizan por poseer algunas características propias de los coloides, tales como: fenómeno de asociación, de electroforesis y de floculación. Se ha determinado una distribución del tamaño de partículas de asfaltenos en su estado no floculado de entre 20 y 350 Å, mientras en el estado floculado pueden alcanzar hasta 4500 Å. Entre sus propiedades también se encuentra su carácter tensioactivo, el cual le otorga la capacidad de estabilizar una emulsión agua-crudo.

Se ha determinado que tanto para los asfaltenos como resinas, el efecto de favorecer la formación de una película rígida en la interfase, la cual inhibe la coalescencia de las gotas de agua. Así mismo, se ha determinado, para un contenido de resina fijo y un pH constante, la existencia de un valor mínimo de la concentración de asfaltenos a partir del cual la película pasa de ser móvil a rígida, y este grado de rigidez depende, además de la composición de los mismos y del propio crudo (Rivas, 1998).

Para un crudo en particular, la cantidad de material precipitado, generalmente, es mayor a medida que disminuye el número de carbono del agente precipitante; es decir que la cantidad de precipitado empleando n-pentano puede ser en teoría dos y hasta tres veces mayor que la cantidad precipitada cuando se usa n-heptano (Alayon, 2004).

## **2.6 Estabilidad de los asfaltenos en crudo**

La estabilidad de los asfaltenos en crudo se interpreta como su tendencia a mantenerse disueltos o dispersos en el crudo que los contiene, sin que lleguen a formar depósitos asfálticos. Dicha estabilidad depende en gran medida del balance de las moléculas polares y no polares. Cuando estas relaciones son alteradas por la adición de componentes no polares, las moléculas polares que son de menor solubilidad forman grandes agregados de tamaños no uniformes (floculación) es en ese momento cuando precipitan los asfaltenos (Andrade, Bolívar, 2004).

## **2.7 Precipitación y floculación de los asfaltenos**

La precipitación de asfaltenos es la acción mediante la cual los asfaltenos presentes en un crudo por acción de la presión, temperatura, composición y régimen de flujo, pasan a formas insolubles por la ruptura del sistema coloidal que los mantiene en la fracción aromática del crudo, propiciando la formación de cúmulos de asfaltenos (floculación) y su posterior precipitación.

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido que las fuerzas de repulsión electroestática son mayores que la fuerza de atracción de van der Waals. Sin embargo si a este sistema en estabilidad coloidal se le inyecta un solvente ionizador (como n-pentano o tolueno) o existe una perturbación fisicoquímica ocasionada en el campo petrolífero, se provoca que la concentración de las moléculas de resina

cambie, ya que la resina abandona la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfálticas suspendidas en el aceite y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas causando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto cuando dos partículas de asfaltenos con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas formando cúmulos de asfaltenos de dos partículas que se difundirán en el sistema con probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfálticos de tamaño variable que se encuentran en el aceite (Delgado, 2006).

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos de asfaltenos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción etc., ocasionan que las partículas y agregados asfálticos tiendan a precipitarse hacia el fondo pegándose a las paredes de las tuberías o equipos es ahí donde se originan los problemas (Delgado, 2006).

### **2.7.1 Factores que originan la floculación y precipitación de los asfaltenos**

Los cambios de solubilidad de los asfaltenos en el crudo promueven su precipitación, es decir, la formación de depósitos sólidos de las partículas de asfaltenos separadas del crudo, y se deben a alteraciones del balance termodinámico encargado de mantener a las moléculas de aquellos en solución. Es por ello que al verse comprometido los parámetros de presión, composición y temperatura (entre otros) del crudo por acciones de naturaleza química, mecánica o eléctrica durante el proceso de producción esto puede llegar a comprometer la solubilidad y ocasionar la floculación y posterior precipitación de los asfaltenos. De esta manera, este fenómeno puede originarse debido a los siguientes factores:

### **2.7.1.1 Factores termodinámicos**

La dispersabilidad molecular está particularmente influenciada por cambios graduales en las variables operacionales más importantes dentro del proceso de producción: la presión y la temperatura, los cuales son generalmente causados por la interacción del crudo con obstrucciones, tales como: válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías, y reductores, etc., que controlan la velocidad del flujo y, en consecuencia, la ocurrencia o no del fenómeno de precipitación (Alayon, 2004).

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalteno se desestabilizan o pasan de un estado de mayor a menor energía y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos (Alayon, 2004).

Bajo condiciones isotérmicas, la disminución de la presión del crudo se asocia con la disminución de la densidad del fluido y, correspondientemente con la disminución de la solubilidad. La separación promedio entre moléculas de la fase líquida y las micelas de resina-asfalteno es mayor en densidades bajas, resultando interacciones menos atractivas. Por tal motivo al disminuir la presión y por consiguiente la densidad, algunas micelas de resina-asfalteno se agregan formando grandes cúmulos que pueden llegar a precipitar (Alayon, 2004).

### **2.7.1.2 Factores operativos**

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías a través de las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo, y por consiguiente, la floculación de los asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Estos factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos son (Alayon, 2004):

Inyección de gas natural y mezcla con diluentes tales como condensados y livianos.

Inyección de CO<sub>2</sub> y el uso de gases ricos en procesos de levantamiento artificial.

Tratamientos de estimulación con ácidos, solventes, surfactantes y álcalis.

Mezcla de crudos de diferentes origen

### **2.7.1.3 Composición química**

Con relación a la composición del crudo es importante conocer la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, pues, tanto los saturados como los asfaltenos promueven la precipitación, y fracciones aromáticas como las resinas la evitan. Diversos estudios han determinado que la presencia de fracciones aromáticas, saturados, asfaltenos y resinas influyen en la estabilidad del crudo. Un alto o bajo contenido de asfaltenos en el crudo no precisamente se traduce en una alta o baja estabilidad de los mismos ya que un mismo porcentaje de asfaltenos se podría presentar en un crudo estable como inestable, lo que varía entre ellos son las fracciones de saturados y resinas, todo depende de la relación saturado/aromático y resina/asfaltenos (Leffer).

### **2.7.1.4 Factores eléctricos**

Distintas investigaciones han estudiado el fenómeno de precipitación de asfaltenos a nivel de medio poroso, y determinaron que la causa principal era la desestabilización de los asfaltenos por la presencia de un campo eléctrico que se generaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso. Asimismo, demostraron que los asfaltenos poseen una carga eléctrica intrínseca. Esta carga ha sido considerada, parcialmente, como responsable de la estabilidad de la micela asfalteno-resinas, según el modelo coloidal. De esta manera las micelas se mantienen estabilizadas, entre otras cosas, debido a la repulsión entre cargas del mismo signo ubicadas sobre los núcleos de las micelas.

La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso o la aplicación de un potencial externo suficientemente

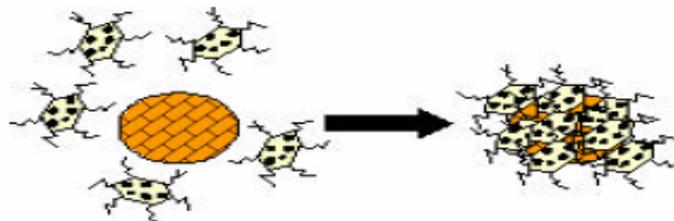
grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la floculación (Alayon, 2004).

#### **2.7.1.5 Factores mecánicos**

Entre estos factores se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción, fuerzas de impacto entre partículas, etc.

#### **2.7.1.6 Otros factores**

Hay evidencias de que cualquier sólido suspendido en el crudo (finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos y grava) a menudo favorecen los procesos de precipitación de los asfaltenos. Esas pequeñas partículas, suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o “sitios de nucleación” que promueven la adhesión de los coloides de asfaltenos, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que tienden a precipitar más rápidamente de la solución de crudo. Este efecto ocurre, sobre todo, a nivel de las perforaciones y más marcado a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan “sitios de nucleación” para estos compuestos, en la figura 2.13 se puede observar como actúa este mecanismo antes mencionado (Alayon, 2004).



**Figura 2.13** Mecanismo de nucleación de los asfaltenos en presencia de partículas sólidas (Alayon, 2004).

### **2.8 Modelos termodinámicos sobre la disposición de los asfaltenos en el petróleo**

El interés por el estudio del comportamiento y la forma como están presentes los asfaltenos en el petróleo, han dado lugar al desarrollo de modelos termodinámicos que tratan de explicar esta fenomenología y que a la vez funcionan como herramientas predictivas de la precipitación de asfaltenos. Entre los principales modelos termodinámicos expuestos en las diversas publicaciones se pueden mencionar: el molecular (liofílico) y el coloidal (liofóbico).

### **2.8.1 Modelo termodinámico molecular (liofílico)**

En este modelo se define la idea de solubilidad, ya que se considera que los asfaltenos en solución se comportan como un componente más de una mezcla que obedece las leyes del equilibrio termodinámico multifásico (Alayon, 2004).

Hirschberg (1990) y Burke (1984), han modelado el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico, líquido-líquido, de una mezcla de pseudo-componentes: los asfaltenos y el resto de las fracciones que constituyen el petróleo, que es llamado solvente. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el petróleo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales está constituida solamente por los asfaltenos, mientras que la otra está formada por ambos componentes, pero principalmente por el solvente

### **2.8.2 Modelo termodinámico coloidal (liofóbico)**

Los asfaltenos no están realmente solubilizados, sino que están dispersos en el crudo. Se asocian de tres o cuatro moléculas para formar una micela o coloide. Es un proceso estable que sustrae la parte polar del medio apolar (micela inversa).

En este modelo, las resinas son consideradas como agentes peptizantes, es decir, se adsorben rodeando a los agregados de asfaltenos, permitiendo un equilibrio molecular con el resto de los componentes del petróleo. En este modelo, los cambios en las condiciones de presión, temperatura, composición u otra variable relevante, hacen que las resinas que se encuentran adsorbidas a la superficie de los asfaltenos se

transfieran a las fases líquida, por lo que los asfaltenos al quedar desprotegidos pueden agregarse y eventualmente flocular (Alayon, 2004).

### **2.9 Problemas asociados a la precipitación de asfaltenos**

El fenómeno de precipitación de asfaltenos se manifiesta en mayor o menor grado en prácticamente todas las facetas asociadas a la producción, transporte y procesamiento de petróleo y, en algunos casos, puede constituirse en un verdadero problema, ya que puede ocasionar daños a la formación y taponamiento en sitio, de pozos y equipos, y accesorios de superficie, bloqueo de líneas de transporte, y taponamiento de columnas de separación y desactivación de catalizadores (Alayon, 2004).

### **2.10 Dispersantes de asfaltenos**

Debido a los enormes problemas asociados a la precipitación de asfaltenos en la industria petrolera se han desarrollado productos químicos que inhiben la floculación y precipitación de asfaltenos.

Un dispersante de asfalto es una solución de uno o más surfactantes disueltos en un solvente hidrocarbonado, de carácter aromático. Su función principal es mantener estabilizados a los coloides de asfaltenos, evitando la floculación y posterior precipitación. Y en el caso de que los asfaltenos ya estén precipitados promover su redisolución (Alayon, 2004).

### **2.11 Uso de resinas como inhibidores de la precipitación de asfaltenos**

El papel de las resinas en la solvatación de asfaltenos ha sido considerado por mucho tiempo. El mecanismo consiste en mejorar la solubilidad por la interacción con los grupos aromáticos y polares, y de esta manera inhibiendo la precipitación de los mismos.

Con respecto a la cantidad de resina necesaria para inhibir la floculación de asfaltenos, se han desarrollado varias investigaciones en las cuales se determina una

relación de resina-asfalteno optima, permitiendo de esta forma para cada crudo en particular cuantificar la cantidad de resina a utilizar para inhibir la floculación (Alayon, 2004).

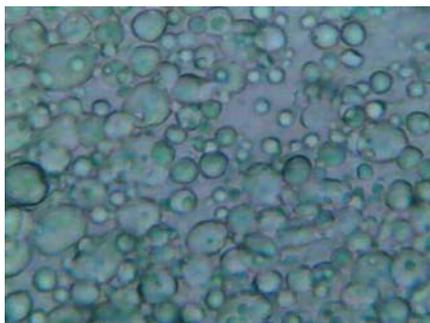
## **2.12 Emulsiones**

Una emulsión es la mezcla de dos líquidos inmiscibles como por ejemplo agua y aceite (figura 2.14), donde uno de los cuales está disperso como gotas en el otro. El líquido que se encuentra como gotas es conocido como fase interna o dispersa, y el líquido que lo rodea como fase externa o continua (Salager, 2002).

Las emulsiones son dispersiones de gotas de un líquido (la fase interna o discontinua) en un segundo líquido inmiscible (la fase externa continua) con el primero, que presentan una cierta estabilidad respecto a la coalescencia, estabilidad cuya magnitud o escala de tiempo depende esencialmente de las aplicaciones. La estabilidad, en el sentido de inhibición de la coalescencia de las gotas entre sí, está asegurada por la presencia de una pequeña cantidad (en general algunos % como mucho) de una tercera sustancia llamada emulsionante, que es en general un surfactante.

Cuando dos gotas de la fase dispersa están ubicadas a distancia suficientemente pequeña (por ejemplo una distancia más pequeña que su radio) entonces están sometidas a dos tipos de fuerzas. De un lado las fuerzas atractivas de Van der Waals que generan dipolos no permanentes, pero que producen atracciones electroestáticas (débiles), y por otra parte las fuerzas de repulsión que dependen de las propiedades interfaciales que el surfactante adsorbido les confiere y que resulta en una fuerza repulsiva.

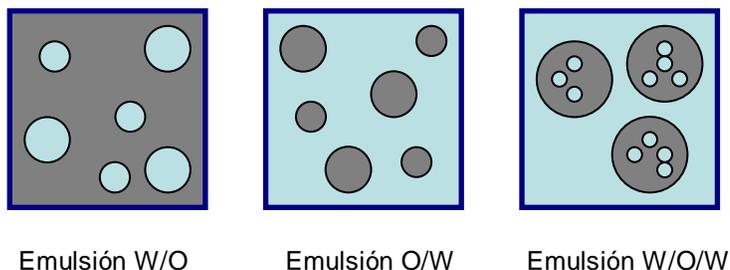
Por el momento lo importante es notar que las fuerzas atractivas dependen del volumen de las gotas vecinas, mientras que las fuerzas repulsivas dependen del surfactante adsorbido, y por tanto de las superficies expuestas de las gotas, y por tanto del área superficial de estas.



**Figura 2.14** Emulsión agua-aceite.

### 2.12.1 Tipos de emulsiones

Las emulsiones macroscópicas en la industria petrolera se clasifican en: a) Emulsión directa (de agua en aceite, W/O): es aquella donde el petróleo es la fase continua y el agua es la fase dispersa; b) Emulsión inversa (de aceite en agua, O/W): el agua es la fase continua y el petróleo es la fase dispersa; c) Emulsión múltiple: son casos más complejos, sistemas liquido-liquido dispersados en los cuales la fase interna es a la vez una emulsión. Este tipo de emulsiones solo contiene dos fases, pero una porción de la fase externa está dispersa en forma de pequeñísimas gotas dentro de la fase interna. Se usa la simbología W/O/W para emulsiones agua en aceite y O/W/O para la emulsión aceite en agua.



**Figura 2.15** Diferentes tipos de emulsión (Salager, 1999).

La formación de una emulsión estable en campos petroleros esta directamente ligada a los factores fisicoquímicos presentes durante la producción. Una emulsión

estable es aquella que no se romperá sin la aplicación de un tratamiento y que presenta altas tensiones interfaciales.

Para la formación de una emulsión estable son necesarias tres condiciones:

Que los líquidos sean inmiscibles.

Que exista suficiente agitación como para dispersar un líquido en forma de pequeñas gotas en otro.

La presencia de un agente emulsionante ó anfífilo.

### 2.12.2 Emulsiones agua en petróleo

El petróleo está casi exclusivamente formado de hidrocarburos, compuesto por dos elementos principales, el carbono e hidrogeno. Esta simplicidad es aparente porque, como el petróleo es una mezcla, y no una sustancia pura, el número de hidrocarburos presentes y sus respectivas proporciones varían dentro de un límite. El petróleo está formado en su mayoría por parafinas naftenos y aromáticos, que son los que caracterizan el petróleo junto con cantidades variables de derivados hidrocarbonatos de azufre, oxígeno y nitrógeno, cantidades variables de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos. También puede contener agua en suspensión o emulsión y sales.

A pesar que se ha progresado mucho en la identificación de las especies químicas presentes en el petróleo, por lo general es suficiente para el diseño y análisis de una operación la caracterización fisicoquímica del petróleo por medio de la gravedad API, gravedad específica, contenido de agua y sedimentos, viscosidad, curvas de destilación entre otras propiedades. La tabla 2.1 muestra la clasificación del petróleo crudo según su gravedad API (Marfisi, Salager, 2004).

**Tabla 2.1** Clasificación del petróleo según su gravedad API (Marfisi, Salager, 2004)

| Gravedad API (°API) | Tipo de crudo |
|---------------------|---------------|
|---------------------|---------------|

|         |             |
|---------|-------------|
| >40     | Condensado  |
| 30-30,9 | Liviano     |
| 22-29,9 | Mediano     |
| 10-21,9 | Pesado      |
| <9,9    | Extrapesado |

La fase oleosa y agua no se mezclan expresa la mutua insolubilidad de muchos hidrocarburos líquidos con el agua. Las solubilidades de los hidrocarburos es baja, pero varían dramáticamente, desde 0.0022 ppm para el tetradecano hasta 1760 ppm para el benceno en el agua. El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados como las parafinas y los alcanos, la solubilidad de esta decrece al incrementar el peso molecular de los hidrocarburos.

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 está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en aceite, la cual es una emulsión directa.

Las emulsiones petroleras se producen cuando una mezcla aceite-agua está sometida a una agitación, cuyo efecto fluomecánico es un campo de cizallamiento cerca de la interfase entre los fluidos. La estabilidad de una emulsión petrolera se debe principalmente a efectos producidos por la presencia de surfactantes naturales absorbidos en la interfase petróleo-agua.

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el aparataje durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc) se produce 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 petróleo. Las emulsiones formadas son macro-emulsiones W/O con diámetro de gota entre 0.1 a 100  $\mu\text{m}$ .

La formación de emulsiones agua en petróleo es un problema recurrente en los procesos de recuperación, tratamiento y transporte de petróleo, se ha establecido que los asfaltenos y las resinas con componentes del petróleo, que debido a su actividad interfacial y estructura se acumulan en la interfase agua-petróleo e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones (Delgado, 2006).

### **2.13 Estabilidad de las emulsiones**

El término estabilidad refiere a la persistencia de las gotas como entidades individuales, es decir, la resistencia de la emulsión a la coalescencia. Experimentalmente, se estima por el tiempo que tarda en notarse la separación de fases en el sistema.

En el proceso de formación de una emulsión, el surfactante se adsorbe en la superficie de las gotas de fase dispersa, esto es en la interfase agua-petróleo, modificando la interacción entre estas e impidiendo la coalescencia. Existen diferentes mecanismos de estabilización, por ejemplo, la repulsión eléctrica que ocurre cuando los grupos polares del surfactante presentan una carga neta, como en el caso de emulsiones O/W estabilizadas por surfactantes iónicos, y el grupo hidrofílico cargado se orienta hacia la fase acuosa produciendo fuerzas repulsivas de origen electrostático. (Marfisi, Salager, 2004).

En otros casos, las emulsiones pueden estabilizarse por mecanismos estéricos, en los cuales las cabezas o las colas de los surfactantes son lo suficientemente voluminosas como para impedir que las interfases se acerquen a una distancia donde predominen las fuerzas atractivas. Esta propiedad depende de varios factores; viscosidad del aceite, temperatura, contenido de agua, edad de la emulsión, agentes emulsionantes, residuos de carbón, cargas eléctricas, exposición al aire y tamaño de las gotas. (Marfisi, Salager, 2004).

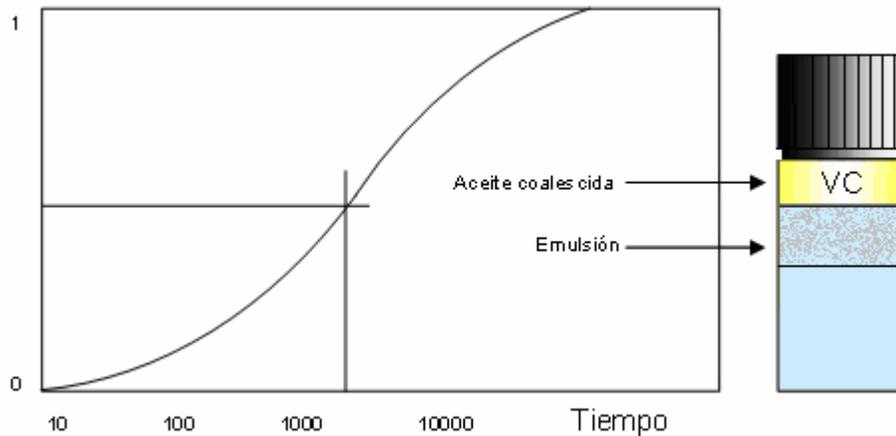
La única medida absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas de emulsión función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino la variación de la distribución del tamaño de gota con el tiempo.

Desde el punto de vista experimental tal medición implica bien sea que se tome una muestra o bien sea que se diluya el sistema completo con un gran exceso de la fase externa. El resultado del primer método depende considerablemente de la posición del muestreo y el segundo puede emplearse una sola vez, porque altera el estado del sistema. Por lo tanto, la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de la fase interna y dos fases separadas: la fase continua O (coalescida) y la dispersa W (clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultado satisfactoriamente cuando se le da una interpretación adecuada. La figura 2.16 indica la fracción de volumen coalescido,  $V_c$  (volumen coalescido)/  $V$  (volumen total de la fase, en función del tiempo. Esta curva posee una forma sigmoide. La cual es característica de un proceso con varias etapas (Marfisi, Salager, 2004).

Durante un cierto período inicial no se separa ningún tipo de volumen, este periodo de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas “no se tocan”. En realidad, las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retraso en el proceso de coalescencia. (Marfisi, Salager, 2004).

Cuando las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Å son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen de fase separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendiente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función

acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura. (Marfisi, Salager, 2004).



**Figura 2.16** Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo (Marfisi, Salager, 2004).

Varios estudios han demostrado que la estabilidad de las emulsiones en el petróleo que contienen moléculas de asfaltenos disueltas en fase oleica de solución molecular, es menor que la estabilidad de las emulsiones con asfaltenos dispersos en forma coloidal, esto se debe a que los agregados de asfaltenos generan una película rígida alrededor de las gotas de agua, lo cual dificulta el colapso de la emulsión (Delgado, 2006).

### 2.13.1 Factores que afectan la estabilidad de una emulsión

Entre los factores que afectan la estabilidad de una emulsión se encuentran los siguientes:

Agente emulsionante: como asfaltenos, residuos de carbón varios tipos de sales, ácidos orgánicos, arcillas y partículas muy finamente divididas.

Viscosidad: los crudos viscosos requieren más tiempo para que las gotas de agua calezcan y se asienten que en los crudos livianos.

Gravedad específica: una diferencia marcada entre la gravedad específica del crudo y agua causan rápido asentamiento y separación.

Porcentaje de agua: a medida que aumenta la cantidad de agua es necesaria más agitación para emulsionar el agua. Por tanto como la agitación en los pozos y sistemas de producción son relativamente constantes la estabilidad de la emulsión disminuye con el aumento del corte de agua.

Edad de las emulsiones: la estabilidad de las emulsiones se hace más fuerte con el tiempo. Por eso se recomienda tratar las emulsiones tan pronto como se producen si es posible.

Tensión interfacial: una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado recientemente que los sistemas de tensión ultra-baja producen emulsiones inestables. Estudios de tensión interfacial dinámica entre crudo y agua muestran que la tensión disminuye con el tiempo y que se requieren varias horas de contacto para obtener un valor estable. A partir de las mediciones de tensión interfacial (IFT) se puede concluir que es la fracción de la resina que tiene la más alta afinidad por la interfase. Las resinas pueden reducir el IFT a los valores cerca de 15 mN/m. Mientras que los asfaltenos la reducen en 25 mN/m como valor límite. El valor para el petróleo crudo es del orden de 30 mN/m, lo cual revela que hay otros componentes originarios que influyen en el IFT además de las resinas y asfaltenos (Marfisi, Salager, 2004).

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 (Marfisi, Salager, 2004).

Tamaño de la gota: gotas muy pequeñas menores de 10  $\mu\text{m}$  generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable (Marfisi, Salager, 2004).

Relación de volumen de fases: incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota 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 (Marfisi, Salager, 2004).

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 lo inverso habla de que el surfactante se iría a la fase oleica, esto tiene su significado en los efectos en surfactantes no-iónicos por su punto de turbidez (Marfisi, Salager, 2004).

pH: la adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la rigidez de la película que estabiliza la emulsión y aumentar la tensión. La estabilización de la tensión interfacial depende del pH de la fase acuosa, por lo cual la adsorción en la interfase presenta una histéresis que indica que las diferentes moléculas emulsionantes (surfactantes naturales que contienen grupos ácidos y bases) poseen cinéticas de equilibración muy diferentes (Marfisi, Salager, 2004).

Salinidad de la salmuera: la concentración 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 (Marfisi, Salager, 2004).

Tipo de aceite: los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables (Marfisi, Salager, 2004).

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.

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 (Marfisi, Salager, 2004).

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 (Marfisi, Salager, 2004).

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 (Marfisi, Salager, 2004).

## **2.14 Deshidratación de petróleo**

La deshidratación es proceso mediante el cual se separa el agua presente en el petróleo crudo hasta niveles inferiores al 1% V/V. Actualmente más del 90% del crudo producido en el mundo viene asociado con cantidades apreciables de agua dispersa en forma de gotas (1-20 micras ( $\mu\text{m}$ )) formando una emulsión, esto debido que a medida que se explotan los yacimientos de petróleo, la concentración de agua de formación asociada al crudo aumenta llegando a valores superiores al 50%. En

general, las emulsiones encontradas son de tipo agua-en-petróleo (W/O) y representan serios problemas tanto en el campo de producción como en la refinería. Aun cuando estas emulsiones son termodinámicamente inestables y la tendencia es que el agua se separe como una fase diferenciada, la presencia de compuestos naturales como asfáltenos, resinas y ceras entre otros, que se absorben en la interfase agua petróleo inhiben la coalescencia de las pequeñas gotas de agua, permaneciendo estas dispersas en el crudo por tiempo indefinido (Marfisi, Salager, 2004).

La necesidad de deshidratar un crudo se justifica en primer lugar porque el petróleo crudo es comprado y vendido en base a su gravedad API, bajo lo cual los petróleos de alta gravedad demandan mayores precios, consecuentemente el agua baja la gravedad del crudo con la inminente rebaja de su precio de venta, en segundo lugar, si el petróleo emulsificado es transportado, la capacidad de conducción es ocupada en mayor parte por el agua, y ocasionaría una sobrecarga y reducción de la capacidad de transporte, tanto a nivel de oleoducto como de tanquero. A la hora de alimentar una planta de deshidratación el contenido de agua debe ser lo mínimo posible debido al gran aumento de volumen que sufre el agua al evaporarse, causando graves problemas de operación.

El proceso de deshidratación se lleva a cabo en dos etapas: la desestabilización de la emulsión de agua en crudo y la separación de las fases en un equipo mecánico. La principal función del equipo de separación es proporcionar suficiente tiempo de residencia para que las fases puedan segregarse: aun cuando ocurra cierta de las gotas, la emulsión está prácticamente desestabilizada al entrar al separador.

Los desemulsionantes son compuestos de un solo tipo de surfactante o de una mezcla de los mismos en un sistema disolvente adecuado, formulados para tratar una emulsión específica sobre una base de óptimo rendimiento costo. Los desemulsionantes corrientes y reversos se emplean para el tratamiento de los fluidos producidos.

La primera etapa del rompimiento de la emulsión es la floculación, que es un proceso reversible y tiene como mayor influencia la viscosidad del crudo o fase

continua. Luego sigue la coagulación, un proceso irreversible que depende de la viscosidad del medio (petróleo) y de las propiedades mecánicas de la película que rodea las gotas. Por último la coalescencia de las gotas que dependerá básicamente de las propiedades mecánicas de la película que rodea a estas. Para los crudos muy pesados la viscosidad es muy alta y choque entre gotas dispersas ocurre con muy poca frecuencia e intensidad por que la floculación y la coagulación no pueden tomar lugar. Es por ello que las temperaturas de tratamientos son muy elevadas.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a la gran área interfacial creada a formar millones de gotas de una fase inmisible en otra. Sin embargo, la presencia de un tercer tipo de compuesto (agente emulsionante), el cual tiene la propiedad de adsorberse en la interfase formando una película que hace que las gotas no puedan coalescer.

El papel que juega los desemulsionantes comerciales es el de desplazar dicha película de la interfase y adsorberse ellos. La propiedad que se busca en la formulación de este tipo de aditivos es la de ser más activo que los surfactantes naturales pero no formar películas que impidan la coalescencia de las gotas. El agua asociada con la producción de petróleo se puede hallar presente de acuerdo a su grado de mezcla de diferentes maneras (Lipesa, 2006).

Agua libre: Esta agua se incorpora al petróleo a causa de la agitación a la que está sometido durante el proceso para sacarlo del subsuelo, la mezcla es muy inestable y se mantendrá mientras exista turbulencia. Dado que las fases no están en íntimo contacto, su separación requiere solamente un poco de reposo, siendo los tiempos de decantación o sedimentación relativamente cortos (Lipesa, 2006).

Agua emulsionada: A diferencia del agua libre, es la que permanece mezclada con el petróleo sin separarse cuando se deja en reposo (Lipesa, 2006).

### **2.14.1 Mecanismos de ruptura de la emulsión agua en petróleo**

Se han realizado diversos estudios acerca de los mecanismos de ruptura de una emulsión W/O, según el análisis de Jeffreys y Davies en 1971 este proceso se realiza en tres etapas.

a) 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 basada en el movimiento convectivo interno en las gotas y efecto de la viscosidad de la fase interna.

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.

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

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

c) 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; ó un aumento de la cantidad de fase interna (reduce el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con otra).

#### **2.14.2 Métodos para la deshidratación de petróleo**

Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los métodos típicos de deshidratación de petróleo: 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.

##### **2.14.2.1 Tratamiento químico**

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

Diferentes estudios (Salager, 1987) han demostrado que el mecanismo fisicoquímico de acción de los agentes deshidratantes está asociado a la formulación

óptima del sistema. Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (modelo de los surfactantes naturales en el crudo), se debe añadir un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio o bajo (modelo agente deshidratante) de manera que el parámetro característico de la mezcla produzca una emulsión inestable.

Varias teorías se han propuesto para explicar el efecto de los productos químicos sobre las emulsiones agua en petróleo. Una teoría sugiere que las emulsiones se pueden resolver por la inversión de la misma. Así, para romper una emulsión de agua en aceite (W/O), se debe agregar un producto químico que normalmente produce emulsión aceite en agua (O/W).

Los agentes desemulsionantes son sustancias surfactantes susceptibles de inmischirse en la interfase y desplazar parcial o totalmente los surfactantes naturales. Son en general moléculas anfífilas de peso molecular alto (polímeros).

Los agentes deshidratantes comerciales son una mezcla de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes y materiales poliméricos, están conformados por un 30 a 50% de materia activa (surfactantes) mas la adición de solventes adecuados, tales como nafta aromática y alcoholes. Entre los más utilizados están los copolimeros bloques de oxido de etileno y oxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehído, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteraminas y sus mezclas. Estos surfactantes tiene tres efectos fundamentales una vez absorbidos en la interfase agua-aceite: uno 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 HDL=0 (diferencia lipofílica hidrofílica). Los desemulsionantes para W/O son muy solubles en agua.

Los elementos empleados en la fabricación de una química deshidratante (bases desemulsionantes), por lo general a nivel industrial son clasificados como secantes, coalescedores o rompedores según su desempeño en prueba de botella. Los coalescedores tienen como característica fundamental una alta caída de agua o un

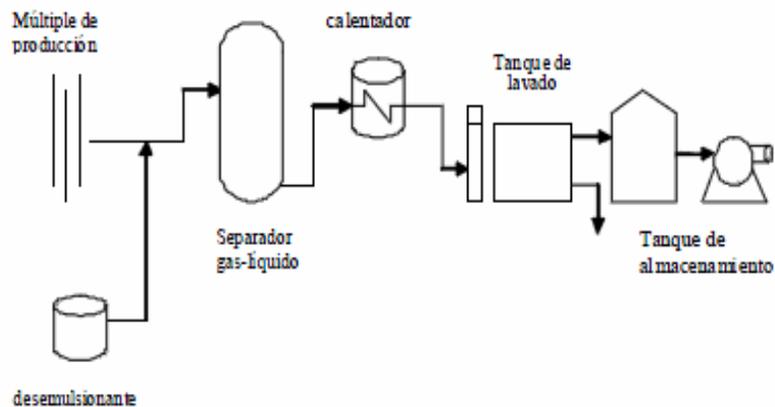
volumen de agua coalescido alto en función del tiempo (durante las primeras horas de la prueba de botella). Los denominados secantes son aquellas que dejan un contenido muy bajo de agua durante las pruebas Thief y Compuesta y rompedores a aquellas bases que son más eficientes eliminando la emulsión.

La química deshidratante debe ser dosificada en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella y/o pruebas de campo. La dosificación en forma de choque no es muy recomendable. Generalmente los crudos pesados requieren más dosificación que los crudos más livianos. El exceso de dosificación incrementa los costos de tratamiento, incrementa el contenido en la salmuera separada, puede estabilizar aun más la emulsión regular y puede producir emulsiones inversas. El punto de inyección de la química es a la salida del múltiple de producción, antes de los separadores.

#### **2.14.2.2 Tratamiento térmico**

Los procesos de deshidratación térmica consisten en el calentamiento del petróleo, o el aprovechamiento de la temperatura de producción, y su almacenamiento para lograr la separación de fases por efecto de la gravedad, mediante equipos de intercambio de calos, tales como calentadores de petróleo y hornos (figura 2.17).

El calentamiento hace que aumente el movimiento Browniano de las moléculas de agua (fase interna) que forman las gotas, lo que permite que el choque entre las gotas, y su coalescencia debido a que se debilita la película de emulsionante que las rodea. El calor también reduce la viscosidad de la fase aceite (continua). Ambos efectos de la aplicación de calor a emulsiones de agua en petróleo, entre otros, probablemente producen rompimiento de emulsiones.



**Figura 2.17** Esquema de una estación de deshidratación de petróleo (Marfisi, Salager, 2004).

### 2.14.2.3 Tratamiento mecánico

Este se caracteriza por usar equipos de separación dinámica que permite 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.

### 2.14.2.4 Tratamiento electrostático

Los procesos de deshidratación electrostática consisten en someter la emulsión a un campo eléctrico intenso, generado por la aplicación de un alto voltaje entre dos electrodos. La aplicación de un campo eléctrico sobre la emulsión induce a la formación de dipolos eléctricos en las gotas de agua, lo que origina una atracción entre ellas, incrementando su contacto y posterior coalescencia. Como efecto final se obtiene un aumento del tamaño de las gotas, lo que permite la sedimentación por gravedad.

#### **2.14.2.5 Prueba de botella**

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

Los desemulsionantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella y/o pruebas de campo. Los rangos de dosificación pueden variar de 10 a 1.000 ppm, aunque generalmente con un buen deshidratante se utilizan 10 a 100 ppm. Generalmente el petróleo pesado requiere mayor dosificación que los crudos ligeros. El exceso de dosificación de desemulsionantes incrementa los costos de tratamiento, puede estabilizar aun más la emulsión directa W/O ó producir emulsiones inversas O/W (sobretreatmento).

Las pruebas de botella ayudan a determinar cual química puede ser más efectiva para romper la emulsión de campo. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de química necesaria para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O. Para el éxito de esta prueba se requiere seleccionar una muestra representativa de la corriente de producción de la emulsión, la cual debe reunir las siguientes características (University of Texas, 1990):

- 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.

La prueba de botella consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas añadiéndoles 100 ml la muestra de petróleo ó de emulsión preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una botella sin deshidratante (botella patrón), se homogeniza la

mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada 30 minutos se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de la botella. Con estos se construye la gráfica de estabilidad de agua separada en función del tiempo, que permite conocer el tiempo necesario para separar  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$  ó el total del volumen de fase acuosa. Tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante.

Al culminar el tiempo de reposo se realizan las pruebas Thief (Thief Grind Out) y representan la parte más importante de la prueba de botella, que define si el producto o mezcla ha deshidratado o desestabilizado la emulsión. Esta parte de la prueba es la que simula el tratamiento final, la cual indica en qué condiciones finales quedó el petróleo con determinado producto. Y finalmente se realiza la prueba compuesta (Composite Grind Out), esta consiste en sacar toda el agua ya separada en la botella luego se agita y toma una muestra para realizarle un corte de agua con el objetivo de analizar la emulsión presente en el crudo ya tratado.

## **CAPITULO III**

### **DESARROLLO DEL TRABAJO**

El trabajo llevado a cabo es de tipo experimental, descriptivo y analítico. A continuación se describen los procedimientos realizados para la síntesis de las resinas, su posterior caracterización y evaluación como aditivos químicos para la deshidratación de petróleo y el control de la precipitación de asfaltenos.

#### **3.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

##### **3.1.1 Realización de las pruebas piloto para la síntesis de las resinas**

Para llevar a cabo esta etapa se implementaron dos procesos de síntesis: a) el método estándar de la empresa Lipesa S.A. y b) procedimiento modificado para aumentar el desempeño del producto final.

Durante la obtención de las resinas fue necesario realizarle varios análisis fisicoquímicos: contenido de sólidos, valor de dioxano/agua y RSN (para las resinas etoxiladas), con la finalidad de determinar las propiedades hidrofílicas y lipofílicas de estas sustancias. A continuación se describen los dos procesos utilizados en la síntesis de las resinas:

A. Proceso estándar de síntesis (Lipesa S.A.):

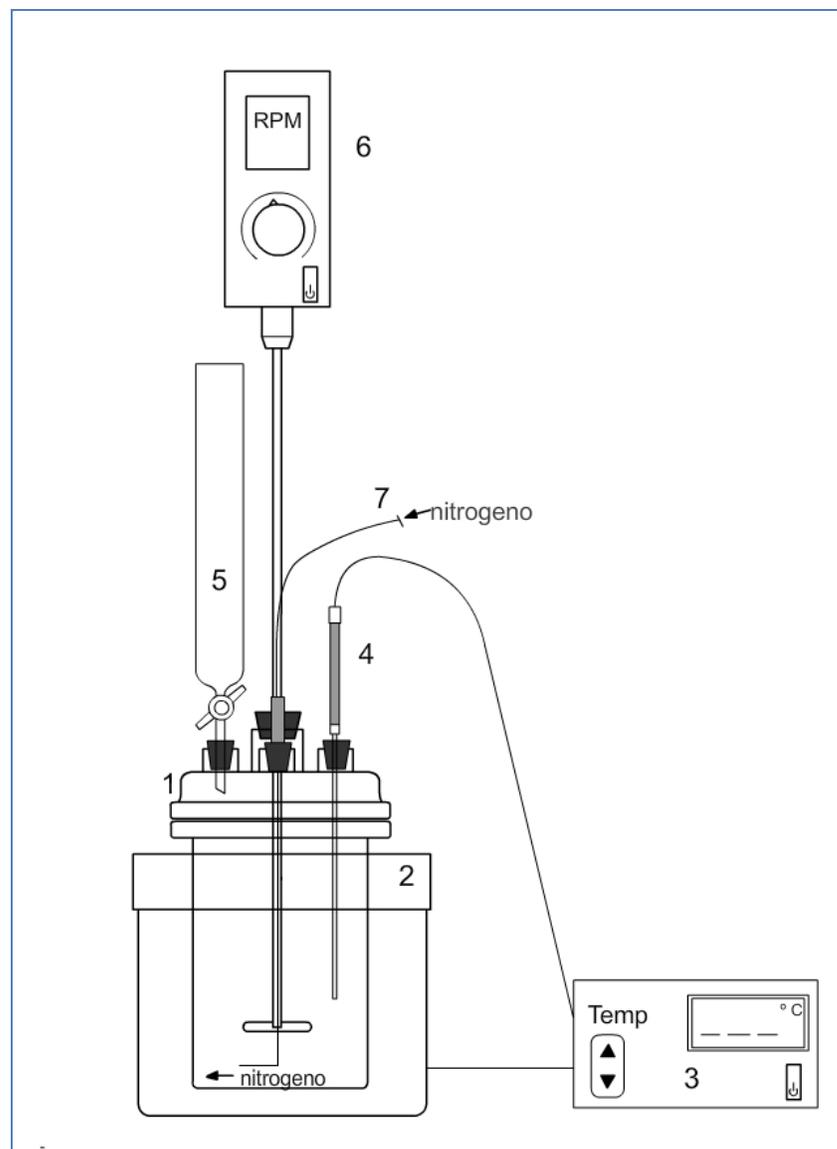
- a) Verificar que el recipiente esté completamente limpio.
- b) Cargar el solvente al reactor e iniciar la agitación aproximadamente en 190 – 210 rpm
- c) Cargar el formol cuidadosamente y luego añadir los catalizadores, dependiendo del producto que se desea obtener.
- d) Purgar con nitrógeno desde el fondo del reactor o recipiente durante 5 minutos.
- e) Iniciar el calentamiento aproximadamente 70 – 85 ° C.

f) Iniciar lentamente la dosificación del alquil-fenol al recipiente para controlar la exotermia asociada a este paso, mantener la temperatura anteriormente alcanzada evitando sobrepasar los 90°C. En la figura 3.1 se muestra el montaje utilizado en el laboratorio de la empresa.

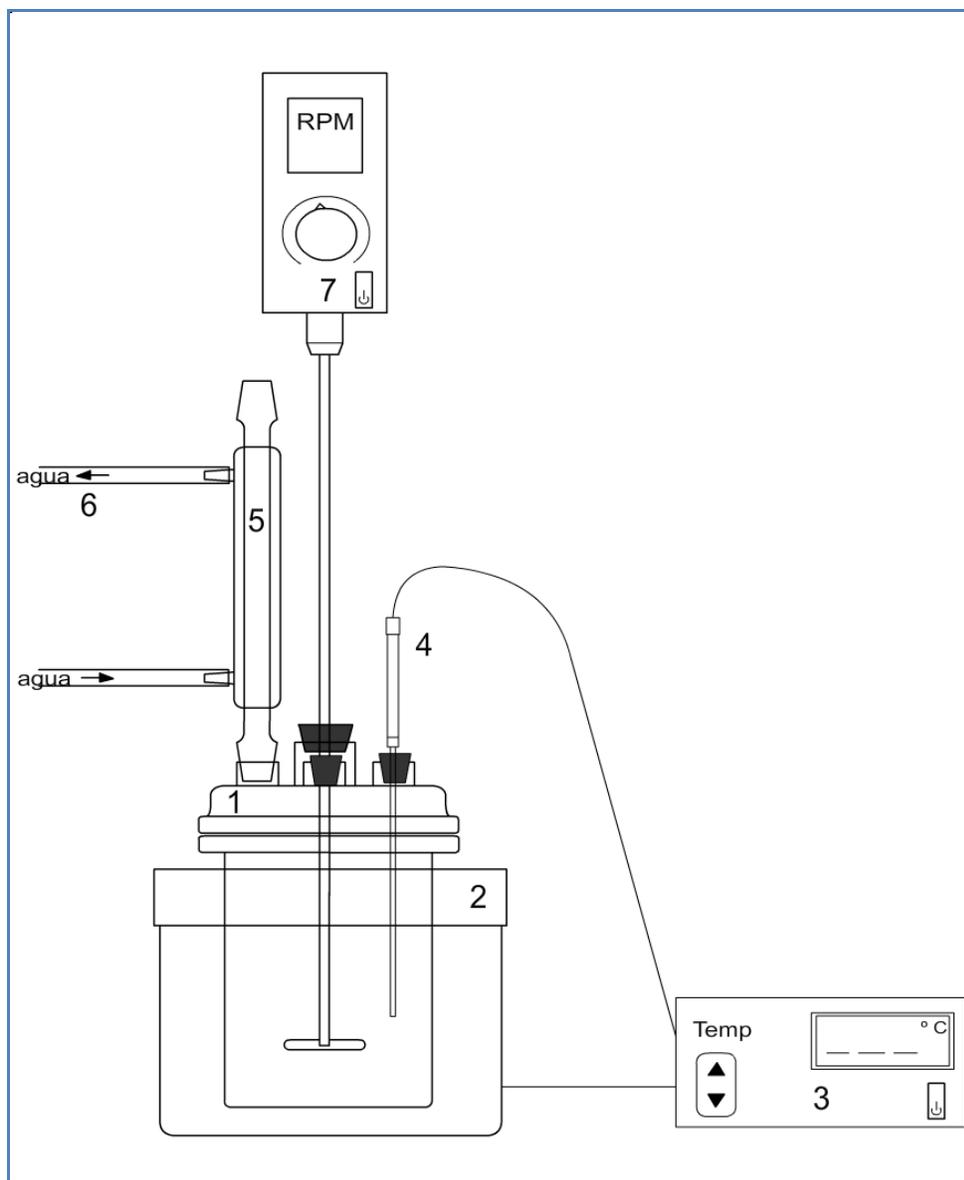
g) Al finalizar la adición del alquil-fenol, ajustar la temperatura hasta alcanzar el reflujo durante 120 minutos. Tomar una muestra para hacer el análisis fisicoquímico respectivo (dioxano/agua), de no encontrarse los rangos establecidos, continuar el proceso durante 20 minutos más y volver a tomar una muestra para el análisis. En esta etapa se empleó el montaje mostrado en la figura 3.2.

h) Una vez que se encuentren los parámetros fisicoquímicos de la etapa de reacción, iniciar el proceso de destilación (figura 3.3) usando una corriente de nitrógeno hasta alcanzar un valor de dioxano/agua entre 7 y 12 veces por debajo de los parámetros de reacción.

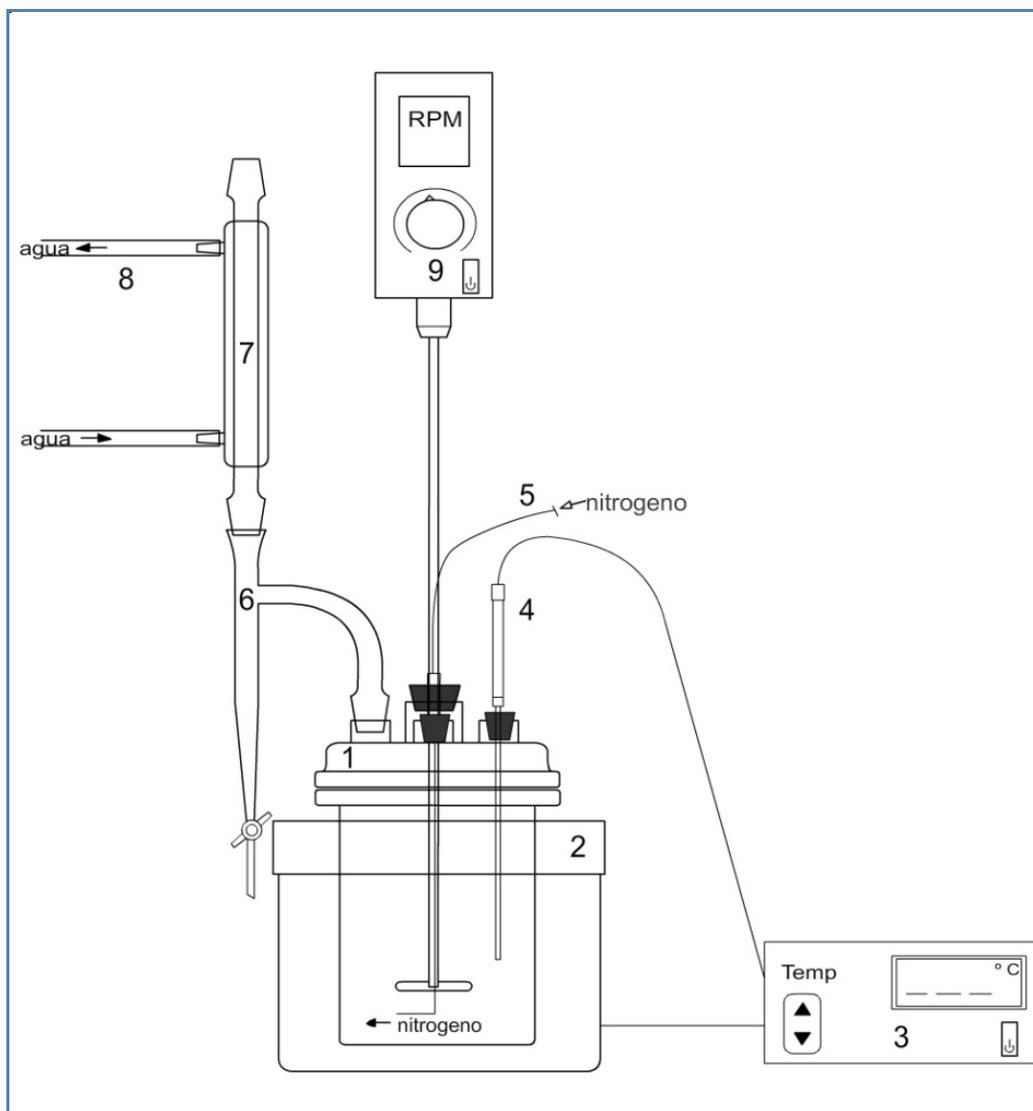
i) Retirar el calentamiento hasta lograr una temperatura de 80°C y tomar una muestra para medir el porcentaje de sólidos (el cual se debe ubicar entre 80-86 %m/m aproximadamente) y ajustar con solvente orgánico hasta lograr un 66-68 %m/m de sólidos como valor de diseño.



**Figura 3.1** Montaje de laboratorio para la adición del alquil-fenol. Reactor de 4 bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3), termocupla (4), dosificador (5), agitador eléctrico (6), línea de alimentación de nitrógeno (7).



**Figura 3.2** Montaje de laboratorio empleado para la etapa de reflujo. Reactor de 4 bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3), termocupla (4), intercambiador de calor (5), líneas de agua de alimentación y descarga del intercambiador (6), agitador eléctrico (7).



**Figura 3.3** Montaje de laboratorio que usado para la etapa de destilación. Reactor de 4 bocas(1), manta de calentamiento (2), controlador de temperatura (3), termocupla (4), línea de alimentación de nitrógeno (5), recolector de destilado (6), intercambiador de calor (7), líneas de agua de alimentación y descarga del intercambiador (8), agitador eléctrico (9).

B. Proceso modificado propuesto para la síntesis de resinas:

a) Verificar que el recipiente o reactor esté completamente limpio.

b) Cargar el alquil-fenol al recipiente.

c) Adicionar lentamente el catalizador según lo que se desee obtener, de manera de no sobrepasar los 90 °C.

d) Cargar el formol lentamente al recipiente e iniciar la agitación a 190-210 rpm para la obtención de resoles. En el caso de la obtención de novolacas la formulación contempla un porcentaje de agua que se debe añadir junto con el formol.

e) Fijar la temperatura aproximadamente entre (70-80) °C, y mantener la agitación en la mezcla durante 90 minutos.

f) Ajustar la temperatura hasta alcanzar el reflujo y mantenerla durante 90 minutos.

g) Iniciar el proceso de destilación usando una corriente de nitrógeno dentro del rango de temperatura establecido hasta lograr un valor de dioxano/agua que esté entre 2,0 y 2,5 para los resoles. La destilación de novolacas se lleva a cabo a la misma temperatura hasta lograr un valor de dioxano/agua que oscile entre 10 y 11,5.

h) Luego de la destilación y haber logrado las especificaciones fisicoquímicas, retirar el calentamiento hasta alcanzar 80 °C y luego proceder a tomar una muestra para medir el contenido de sólidos (debe ubicarse entre 77- 81% m/m aproximadamente), éste debe ser ajustado con solvente orgánico hasta lograr el valor diseño (66-68 %m/m).

Es importante mencionar que durante la síntesis de resinas se emplearon distintas combinaciones de catalizadores y materias primas.

C. Etoxilación de las resinas

En la figura 3.4 se muestra el diagrama de proceso asociado al reactor piloto de etoxilación indicando los equipos y accesorios. En la tabla 3.1 se indican las válvulas del sistema piloto de reacción. El procedimiento llevado a cabo para la etoxilación de las resinas fenólicas por adición de moléculas de óxido de etilenos fue el siguiente:

a) Verificar que el reactor esté limpio.

b) Asegurarse que todas las válvulas involucradas estén cerradas.

c) Para realizar la carga de las materias primas líquidas se procede así:

Encender la bomba de vacío B1 en tablero T2.

Abrir V-26 y chequear la presión de vacío en el manómetro M5, el cual debe descender completamente.

Cerrar V-26 y apagar B1 en tablero (T2).

Cargar la resina obtenida en A o B y posteriormente el catalizador por succión a R1 mediante la línea de alimentación, para ello es necesario abrir V-1.

Cerrar V-1 al finalizar la carga o despresurización de R1.

Iniciar agitación neumática, para ello es necesario abrir V-41 y ajustar la intensidad.

De ser necesario cargar más materia prima a R1 y sino existe presión de vacío en el interior del reactor, repetir los pasos anteriores con la misma secuencia.

d) Para suministrar calor a R1 se procede de la siguiente manera:

Encender el calentador en el tablero T1 y ajustar la temperatura en el rango de operación.

En caso de exceder o de incrementarse la temperatura o la presión se emplea el agua de enfriamiento abriendo V W-45 para volver a los valores operacionales, cerrar la válvula al finalizar.

e) Deshidratar la carga del reactor:

Colocar un recipiente colector dentro de un contenedor con hielo, NaCl e IPA que permita la condensación del gas de salida de V-1.

Abrir V N-31 y ajustar la presión de salida de N<sub>2</sub> en M2 a 40 psi.

Abrir V N-32, V N-33, V N-34, V-35 y V-16.

Ajustar la entrada de N<sub>2</sub> a R1 mediante V-17 de forma tal que al abrir V-1 se mantenga una presión interna constante de 20-22 psi en R1, verificar el valor en el manómetro M4.

Deshidratar durante 40 minutos.

Cerrar todas las válvulas de V N-32 a V-1 asegurándose que la presión interna de R1 sea cercana a cero verificar en el manómetro M4.

f) Suministrar calor a R1 para el proceso de etoxilación.

Ajustar la temperatura en tablero (T1) hasta la nueva temperatura de operación.

g) Cargar la bombona de servicio BS con óxido de etileno.

Verificar que todas las válvulas estén cerradas y que BS esté vacía chequeando la presión en M3; de no estarlo, desalojar su contenido abriendo V-13 tomando las medidas de seguridad necesarias (encender la campana de extracción, usar máscara contra vapores orgánicos en todo momento) al finalizar cerrar V-13 y la presión en M3 debe ser cero.

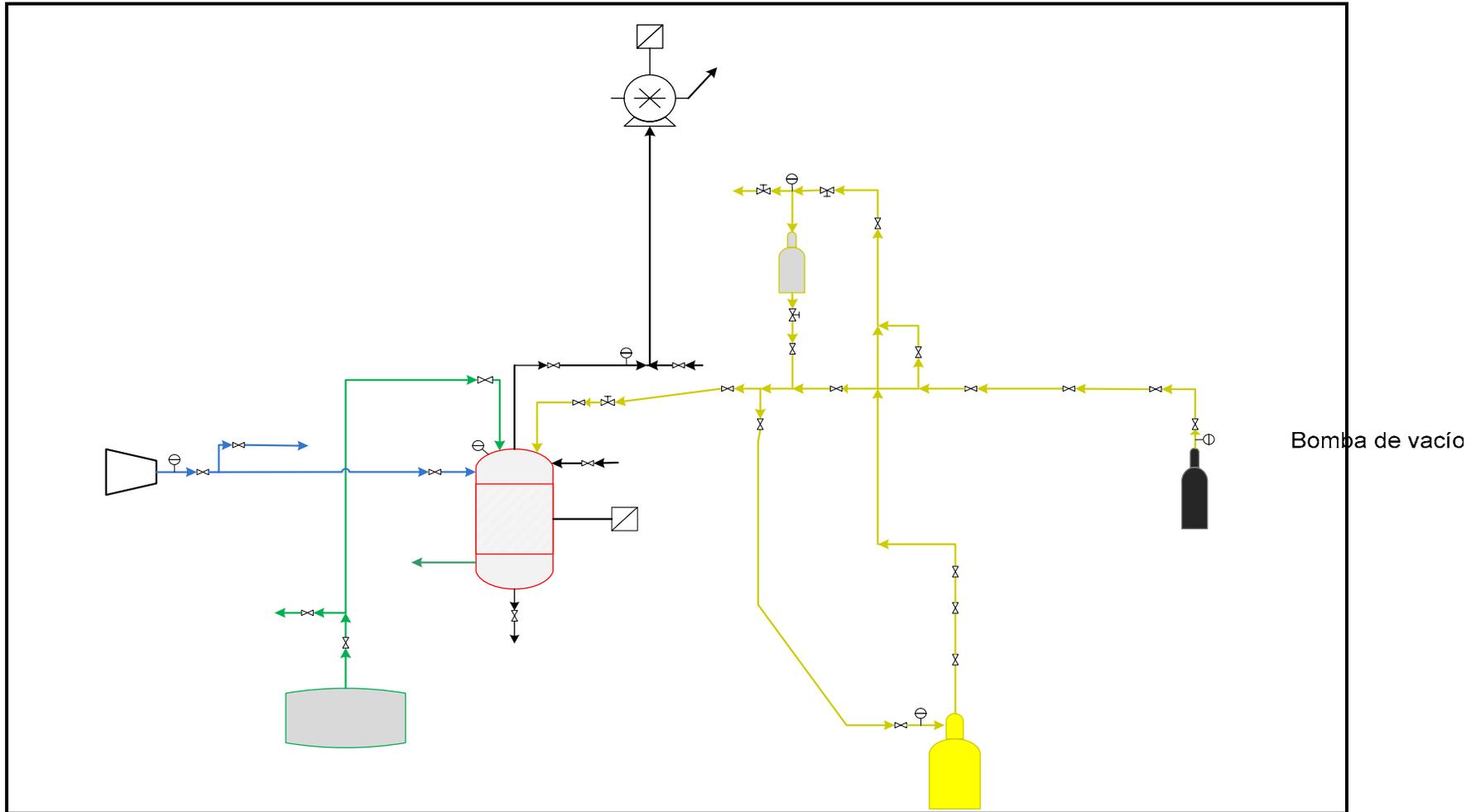
Comprobar la presión de la bombona de óxido en M1 esta debe estar entre (35 y 40) psi.

Para cargar el óxido de etileno a BS se deben abrir las válvulas en el siguiente orden: V OE-3, V OE-5, V OE-6, V- 11, finalmente controlar el paso del óxido de etileno a BS mediante V-12. No exceder la presión de 20 psi al llenar BS, al finalizar cerrar las válvulas utilizadas en el orden opuesto al de apertura.

Licuar el contenido de BS con nitrógeno, para ello se abren V N-31, V N-32, V N-33, V N-34, V-10, V-11 y V-12 permitiendo que la presión que muestra M3 alcance al menos 35 psi, una vez finalizado este proceso cerrar las válvulas empleadas.

h) Iniciar la reacción:

Comenzar la dosificación del contenido de BS a R1, para ello se debe asegurar que todas las válvulas estén cerradas, abrir V-14, V-15, V-16 y dosificar lentamente controlando el flujo con V-17 procurando no exceder 30 psi en R1 verificándolo con M4 (en caso de un incremento excesivo abrir V W45 el tiempo necesario y luego cerrarla).



**Figura 3.4** Diagrama de proceso asociado al reactor piloto de etoxilación.

**Tabla 3.1** Válvulas asociadas al reactor piloto de etoxilación.

| Cota       | Descripción *   |
|------------|---|
| V-1        | Válvula de alimentación al reactor "R1"                       |
| VOE-3      | Válvula de salida de OE de su bombona al sistema              |
| V-4        | Válvula de inyección de N a la línea                          |
| V OE-5     | Válvula de paso de OE   |
| V OE-6     | Válvula de paso de OE   |
| V-10       | Válvula de paso de OE/N hacia la línea de bombona de servicio |
| V-11       | Válvula de paso de OE/N hacia la línea de bombona de servicio |
| V-12       | Válvula de aguja de alimentación hacia la bombona de servicio |
| V-13       | Válvula de aguja purga de la bombona de servicio              |
| V-14       | Válvula de aguja de control salida de la bombona de servicio  |
| V-15       | Válvula de paso de OE/N proveniente de la bombona de servicio |
| V-16       | Válvula de paso de la línea de mezcla de OE/N                 |
| V-17       | Válvula de alimentación de OE/ON a "R1"                       |
| V Check-18 | Válvula Check de la línea de alimentación de N/OE a R1        |
| V-26       | Válvula de la línea de vacío                                  |
| V-27       | Válvula de la línea de succión                                |
| V-28       | Válvula de la línea de descarga de R1                         |
| V-31       | Válvula de salida de N de su bombona al sistema               |
| V-32       | Válvula de paso de la línea de N                              |
| V-33       | Válvula de paso de la línea de N                              |
| V-34       | Válvula de paso de la línea de N                              |
| V-35       | Válvula de paso de la línea de mezcla de OE/N                 |
| V-36       | Válvula de paso para la inyección de N a las bombonas de OE   |
| V-37       | Válvula de paso de N para presurizar la bombona de OE         |
| V-39       | Válvula de paso de aire a la salida del compresor             |

**Tabla 3.1** Válvulas asociadas al reactor piloto de etoxilación.(Continuación)

| Cota | Descripción *  |
|------|--|
| V-40 | Válvula de salida de aire al entorno                   |
| V-41 | Válvula de control de aire al agitador neumático de R1 |
| V-43 | Válvula de paso de agua al sistema                     |
| V-44 | Válvula de paso de agua al entorno                     |
| V-45 | Válvula de paso de agua como refrigerante a R1         |

\* Las válvulas son de bola, a excepción de otra especificación, OE= óxido de etileno, N=nitrógeno

Finalizada la dosificación, cerrar completamente V-17. Esperar que la reacción finalice tomando como referencia la lectura de presión del manómetro M4. La reacción se da por finalizada cuando la lectura en M4 está próxima a 10 psi, posteriormente se procede una nueva dosificación de óxido.

Para la nueva dosificación se abre V-17 y se cierra al finalizar respetando los parámetros establecidos en los pasos anteriores. Al terminar se deben cerrar todas las válvulas.

i) Tomar muestra para análisis fisicoquímico:

Para la toma de muestra se procede a desalojar el remanente que haya podido quedar en la línea que va desde V-35 pasando por V-16 hasta V-17, de manera análoga como se explicó en el paso “h” de este proceso.

Luego, se procede a tomar una muestra, para ello se debe abrir V-28 realizar la caracterización correspondiente (RSN).

De ser necesario, continuar reaccionando el producto con el contenido de BS repitiendo el paso “h” y luego tomar una nueva muestra para el análisis.

j) Dar inicio a la finalización del proceso de etoxilación:

Una vez obtenido el producto deseado se procede enfriar a una temperatura de 80 °C, para ello se emplea el agua de enfriamiento mediante la apertura de V W-45 el

tiempo necesario, una vez alcanzada esta temperatura mantenerla controlándola con el tablero (T1).

Tomar una muestra para verificar el contenido de sólidos y hacer el ajuste correspondiente utilizando solvente orgánico para lograr el valor de diseño (66-60% m/m), éste debe ser cargado por succión tal como se indica en el paso “c”.

Dejar que la mezcla se homogenice durante un período de 20 minutos.

Desalojar el producto de R1 para ello se debe retirar el calentamiento en R1 en el tablero T1. Aumentar la presión interna de R1 con nitrógeno permitiendo el flujo de este hacia al reactor tal como se hizo en el paso “e” hasta lograr 10 psi, desalojar completamente el producto a un contenedor apropiado. Finalmente se cierran todas válvulas y se apagan los equipos.

### **3.1.2 Caracterización fisicoquímica las resinas**

La caracterización fisicoquímica permitió cumplir con el perfil fisicoquímico de diseño. En este aspecto se realizaron distintos análisis, entre los que se encuentran la determinación de dioxano/agua y el RSN, como se mencionó anteriormente estos determinan las propiedades hidrofílicas de la resina, el análisis de RSN se realiza por lo general a resinas que han sido sometidas al proceso de etoxilación, sin embargo también se llevó a cabo en los aditivos tipo resol y novolaca y a sus análogos producidos en planta, ya que se evaluaron tanto como dispersante de asfaltenos y como desemulsionantes.

Durante la caracterización también se determinó el contenido de sólidos presentes en la resina y se fundamenta principalmente en la tasa de evaporación superior del o los solventes contenidos en la muestra, cuando esta se somete a altas temperaturas. Este ensayo es de suma importancia en términos de la relación economía/eficiencia, se busca una cantidad de materia activa (o componente activo, en este caso la resina sintetizada) óptima que beneficie tanto la producción como el desempeño del producto. La especificación de diseño fue entre 66 y 69 %m/m y para

lograr esto se ajustaron los sólidos añadiendo solventes orgánicos al producto, empleándose usualmente xileno o disolín (corte de nafta).

La cromatografía de permeación de geles es un método que se utiliza para separar, purificar y analizar las mezclas de sustancias poliméricas, se emplea principalmente para la determinación del peso molecular y la polidispersidad.

A. Determinación de Dioxano/Agua (manual de KMCO Lipesa):

- a) Tomar una muestra de resina y pesar 1 g en un erlenmeyer de 250 mL.
- b) Agregar 30 ml de dioxano al recipiente con la resina, posteriormente agitar suavemente hasta diluir completamente.
- c) Llenar la bureta de 10 o 50 mL con agua destilada.
- d) Titular la muestra de resina en dioxano con el agua destilada, agitando la muestra suavemente hasta lograr una turbidez permanente.
- e) Anotar el volumen de agua destilada desalojada de bureta que corresponde al valor de dioxano/agua de la muestra (los valores de dioxano/agua se reportan en la tabla 3.2).

B. Determinación del número de solubilidad relativa (RSN) (manual de KMCO Lipesa):

- a) Tomar una muestra de resina y pesar 1 g en un erlenmeyer de 250 mL.
- b) Agregar 30 mL de una solución dioxano/benceno al recipiente con la resina, posteriormente agitar suavemente hasta diluir completamente.
- c) Llenar la bureta de 10 o 50 mL con agua destilada.
- d) Titular la muestra de resina en la solución con el agua destilada, agitando la muestra suavemente hasta lograr una turbidez permanente.
- e) Anotar el volumen de agua destilada desalojada de bureta que corresponde al RSN de la muestra (los valores de RSN se reportan en la tabla 3.3).

C. Contenido de sólidos (norma COVENIN 680:1996)

- a) Pesar en la balanza digital una cápsula desechable de Aluminio y anotar el valor, luego tarar.
- b) Pesar 1 g de la muestra en el recipiente previamente pesado.
- c) Llevar la cápsula con la muestra a la estufa durante 30 minutos a una temperatura de 140 °F.
- d) Pesar nuevamente el recipiente y anotar el valor.
- e) Calcular el contenido de sólidos mediante la siguiente 3.1, el contenido de sólidos presente en las distintas resinas se reportan en la tabla 3.4.

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{P_{\text{final}} - P_{\text{capsula}}}{P_{\text{muestra}}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$P_{\text{final}}$ = peso final luego de los 30 minutos en la estufa,  $P_{\text{capsula}}$  = peso de la capsula de aluminio,  $P_{\text{muestra}}$ = peso de la muestra de resina

#### D. Cromatografía de permeación de geles

Para llevar a cabo el análisis se inyectan muestras de resina diluidas en THF al 0,1 M con un flujo de 1,00 mL/min, éstas pasan a través de una columna empacada de material poroso (gel de poro controlado) que permite que las moléculas de tamaño mayor que el poro del gel no tengan acceso a éste y pasan primero a través de la columna, las moléculas pequeñas penetran el gel dependiendo su tamaño. Este análisis se llevó a cabo bajo una presión de operación de 750 psi. Los valores de peso molecular y polidispersidad se muestran en la tabla 3.5 de la sección 3.3. El estudio cromatográfico se realizó en las resinas sin etoxilar y se compararon con sus análogas producidas en planta. El aditivo TBF es insoluble en tetrahidrofurano por tal motivo no se realizó este estudio en dicha sustancia.

### **3.1.3 Determinación de la eficiencia de las resinas como dispersante de asfaltenos**

Para la determinación de la eficiencia de las resinas se usaron muestras de petróleo que no presentaran variaciones significativas en sus propiedades entre una muestra y otra. Por ello se seleccionó un crudo en el que se inciden problemas relacionados con asfaltenos y por otro lado un crudo donde se pueda evaluar la eficiencia de las resinas en el campo de la deshidratación. Para cumplir con este objetivo fue necesario caracterizar las muestras mediante las siguientes técnicas:

A. Determinación de la cantidad de agua, emulsión y sedimentos (ASTM D 96):

a) Agregar 5 mL de solvente orgánico (xileno) y 5 mL de muestra (petróleo) a dos tubos de centrifuga de 12,5 mL y agitar vigorosamente hasta homogeneizar la mezcla.

b) Sumergir los tubos en un baño de agua a 120 °F por 10 minutos, agitar por 10 segundos y luego colocarlos en la centrifuga a una velocidad de 1.500 rpm por un tiempo de 10 minutos.

c) Leer el volumen combinado de agua, emulsión y sedimentos en cada tubo y anotarlo. d) Agregar una gota de *slug* en cada tubo y agitar vigorosamente, luego colocarlos

durante 10 minutos en la centrifuga a la velocidad fijada. Leer el volumen de agua y sedimentos (tabla 3.6).

B. Medición de la gravedad API del petróleo, método del hidrómetro (ASTM D 287):

a) Ajustar la temperatura de la muestra de petróleo en su envase.

b) Colocar un cilindro graduado de 100 mL limpio, seco y a temperatura ambiente, sobre un plano horizontal libre de corrientes de aire que varíen la temperatura de la muestra en más de 5 °F.

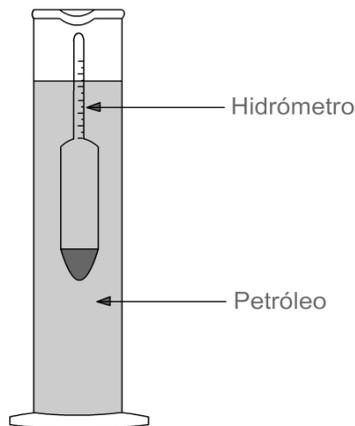
c) Añadir lentamente la muestra en el cilindro, removiendo cualquier burbuja de aire en la superficie.

d) Introducir un termómetro y agitar cuidadosamente la muestra, manteniendo la columna de mercurio sumergida en el líquido como se muestra en la figura 3.5. Una vez estabilizada la temperatura anotar la lectura.

e) Sumergir el hidrómetro en la muestra dejándolo descender suavemente, cuando éste permanezca en reposo presionarlo para que descienda dos divisiones de la escala y luego dejar que flote libremente sin que toque las paredes del cilindro y manteniendo el vástago seco para evitar lecturas erróneas.

f) Leer la gravedad API, anotando la lectura más próxima al punto en el cual el nivel de líquido intercepta la escala del hidrómetro como se muestra en la figura 3.8. Medir nuevamente la temperatura.

g) Corregir la medición de gravedad a la temperatura estándar de 60 °F, utilizando las tablas respectivas de factores de corrección. Los valores de la gravedad API de las muestras de crudo se indican en la tabla 3.6.



**Figura 3.5** Medición de la gravedad API.

### C. Determinación del contenido de asfaltenos

a) Agregar 1 g de muestra (petróleo) en un erlenmeyer de 250 mL y 50 mL de n-heptano.

- b) Agitar vigorosamente hasta lograr una mezcla homogénea.
- c) Sumergir recipiente en un baño de agua a 120 °F durante 1 hora.
- d) Decantar con un papel de filtro la mezcla en un recipiente y desechar la solución.
- e) Posteriormente disolver con 50 mL de xileno caliente el remanente (asfaltenos) que se encuentra en el papel de filtro en un vaso de precipitado, procurando obtener toda la muestra del papel en un vaso de precipitado de 250 mL previamente pesado.
- f) Tomar el vaso de precipitado con los asfaltenos disueltos en xileno y aplicar calor dentro de una campana de absorción hasta evaporar el solvente.
- g) Meter en la estufa el vaso de precipitado con los asfaltenos para eliminar toda la humedad durante 30 minutos a 140 °F.
- h) Pesar el vaso de precipitado con la muestra y mediante la ecuación 3.2 determinar la cantidad de asfaltenos presentes en la muestra inicial, el contenido de asfaltenos presente en las distintas muestras de petróleo se reportan en la tabla 3.6 y los datos empleados se encuentran en la tabla A.3 del anexo A.

$$\% \text{ de asfaltenos} = \frac{\text{Peso de asfaltenos} \times 100}{\text{Peso de la muestra}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Peso de asfaltenos= (peso del beaker con la muestra luego de pasar por la estufa) - (peso del beaker),  
 Peso de la muestra= peso de la muestra de crudo.

Luego de la caracterización del petróleo se procede a la evaluación de las resinas como dispersante de asfaltenos, con la finalidad de determinar su eficiencia como inhibidor de asfaltenos. El procedimiento fue el siguiente:

- a) Preparar una solución al 3 %v/v de cada uno de los dispersante a evaluar.

- b) Preparar una solución diluida de petróleo-xileno al 50%, en tubos de centrífuga de 100 mL, según el número de dosis a ensayar.
- c) Dosificar cada botella según los ppm deseados, para la determinación del blanco se empleará un tubo sin dispersante de asfaltos.
- d) Agitar por un lapso de 1 minuto.
- e) Llenar las probetas de 12,5 mL con 9,5 mL de n-heptano.
- f) Extraer de las probetas de 100 mL la cantidad de 500  $\mu$ L y verter en las probetas de 12,5 mL.
- g) Agitar por lapso de 1 minuto.
- h) Dejar reposar durante 1 h y anotar el volumen de precipitado observado en el fondo de la probeta, los valores se reportan en las tablas 3.8 a 3.11.

#### **3.1.4 Análisis de la eficiencia de las resinas etoxiladas como desemulsionante para romper emulsiones de agua en petróleo**

Para lograr este objetivo se utilizó la prueba de botella que permite seleccionar productos desemulsionantes mediante el siguiente proceso:

- a) Preparar una solución al 5 %v/v de cada uno de los desemulsionantes.
- b) Agregar 100 mL de crudo previamente agitado por un lapso de 15 minutos en tantas botellas graduadas como productos a evaluar, más una botella de blanco (botella de referencia sin desemulsionante), estas botellas se enumeran.
- c) Dosificar cada botella con los ppm deseados de desemulsionante.
- d) Tapar las botellas y agitarlas durante 15 minutos a través de un agitador mecánico.
- e) Sumergir las botellas en un baño de agua a 160 °F durante 5 horas y tomar las lecturas del volumen de agua coalescida o separada los primeros 30 minutos, luego cada hora hasta completar el tiempo pautado observando finalmente la calidad de la interfase.

Con las lecturas de cantidad de agua separada se construyeron las gráficas de estabilidad mencionadas en el capítulo 2 sección 2.13 y 2.14.2.5.

Aplicación de la prueba tipo Thief:

a) Preparar tantas probetas 12,5 ml como botellas y adicione xileno hasta llenar 5mL en cada una y enumerarlas.

b) Extraer con una jeringa de vidrio una muestra de crudo de cada una de las botellas ubicándose 15% por encima del mayor volumen de agua coalescida para evitar extraer el agua próxima a la interfase y verterlo en los tubos de 12,5 mL hasta completar 10 mL empleando la enumeración fijada.

Aplicación de la prueba tipo Compuesta:

a) Extraer toda el agua coalescida en el fondo de la botella con una jeringa de vidrio.

b) Agitar las botellas suavemente para evitar reemulsionar su contenido.

c) Preparar tantas probetas de 12,5 mL como botellas, adicionar xileno hasta llenar 5mL en cada una de ellas y enumerarlas.

d) Completar los 10 mL de las probetas ya preparadas con el crudo de las botellas, empleando la enumeración fijada.

f) Agitar vigorosamente las probetas para homogeneizar la mezcla y colocar en la centrífuga durante 10 minutos a 1.000 rpm.

g) Sacar las probetas de la centrífuga y leer el volumen de agua y de emulsión.

h) Adicionar a cada probeta una gota de slug y agitar hasta observar que la emulsión desaparece.

i) Centrifugar nuevamente las probetas por 10 minutos y tomar las lecturas del porcentaje de agua total. Los datos de estas pruebas se reportan en las tablas 3.12 a 3.19. La prueba de botellas se realizó tanto en los desemulsionantes obtenidos como en el producto de Lipesa LPW (resina comercial).

### 3.2 EQUIPOS, MATERIALES Y SUSTANCIAS

#### Equipos

Balanza analítica apreciación 0,0001g capacidad 130 g

Balanza analítica apreciación 0,1g capacidad 2.000 g

Baño térmico de temperatura variable modelo Gemmy Industrial Corp YCW-01

Bomba de vacío Welch 1400.

Campana de extracción marca Hamilton

Controlador térmico Glas-col

Centrífuga modelo Dynac 87RT32

Estufa Fisher Isotem modelo Oven 116G

Plancha con agitación magnética Barnstead/Thermolyne Cimarec

Reactor piloto de 2 litros, marca Pfaudler

Reactor de vidrio de 4 bocas de 1 litro, marca Pyrex

Termocupla marca Glass-col

Homogeneizador marca IKA Eurostar

#### Materiales

Vaso de precipitado de 250, 500 y 1.000 mL, marca Kimex

Botellas de graduadas de 100 mL

Condensador liso tipo Liebig con uniones esmeriladas superior e inferior 24/40

Erlenmeyer de 250 ml, marca Kimex

Gotero

Jeringa de vidrio de 10 mL

Manta de calentamiento Glas-col

Pipetas Pasteur desechables

Pinzas de 3 dedos

Pinzas doble para bureta

Pipetas de 1ml y 2 ml, marca Kimex

Propipetas plásticas de 3 válvulas de émbolo  
Papel de filtro  
Servilletas  
Tapones de goma 4,5,6”  
Tubos centrifuga 8” según ASTM, D96, D1796 y D4007  
Tubos de ensayo para centrifuga calibrados de 10 mL, marca Kimex

Sustancias  
Agua destilada.  
Agentes desemulsionante.  
Alquil-fenol.  
Benceno.  
Catalizadores ácidos (sólidos y líquidos)  
Catalizadores básicos sólidos.  
Dioxano.  
Disolin.  
Dispersantes de asfaltenos.  
n-heptano  
Paraformaldehído/formalina.  
Petróleo crudo.  
Xileno.

### **3.3 DATOS EXPERIMENTALES**

A continuación se presentan los datos experimentales obtenidos en los ensayos para la caracterización de las resinas.

**Tabla 3.2** Valores de Dioxano/Agua de las resinas obtenidas.

| Producto químico      | Valor de Dioxano/Agua |           |           |
|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|
|                       | Muestra 1             | Muestra 2 | Muestra 3 |
| DP1                   | 1,7                   | 1,6       | 1,6       |
| DP2                   | 1,65                  | 1,5       | 1,5       |
| DP3                   | 1,7                   | 1,5       | 1,7       |
| DP4                   | 1,7                   | 1,5       | 1,3       |
| Aditivo tipo Resol    | 2,4                   | 2,05      | 2,05      |
| Aditivo tipo Novolaca | 11,4                  | 12,3      | 11,6      |
| Aditivo TBF           | 7,6                   | -         | -         |

**Tabla 3.3** Valores del número de solubilidad relativa (RSN) de los desemulsificantes.

| Producto químico      | Valor de RSN |
|-----------------------|--------------|
| DE1                   | 4,25         |
| DE2                   | 2,65         |
| DE3                   | 8,7          |
| Aditivo tipo Resol    | 2,3          |
| Aditivo tipo Novolaca | 10,5         |
| DP1                   | 1,4          |

**Tabla 3.3** Valores del número de solubilidad relativa (RSN) de los desemulsificantes (Continuación)

|     |         |
|-----|---------|
| DP4 | 1,2     |
| LPW | 13 a 14 |

**Tabla 3.4** Contenido de sólidos de las resinas.

| Producto químico      | % de sólidos inicial (g <sub>sto</sub> /g <sub>sol</sub> ) | % de sólidos final (g <sub>sto</sub> /g <sub>sol</sub> ) |
|-----------------------|--|--|
| DP1                   | 80-87  | 66- 69   |
| DP2                   | 79-85  |  |
| DP3                   | 79-85  |  |
| DP4                   | 80-87  |  |
| Aditivo tipo Resol    | 76-84  |  |
| Aditivo tipo Novolaca | 78-89  |  |
| DE1                   | 83-90  |  |
| DE2                   | 83-90  |  |
| DE3                   | 83-90  |  |

**Tabla 3.5** Peso molecular promedio en masa, peso molecular promedio numérico y polidispersidad de las resinas.

| Producto químico      | Peso molecular promedio | Peso molecular promedio numérico | Polidispersidad |
|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------|
| DP1                   | 5.179,29                | 2.703,70                         | 1,92            |
| DP4                   | 2.593,07                | 1.714,97                         | 1,51            |
| Aditivo tipo Resol    | 4.577,08                | 2.934,85                         | 1,56            |
| Aditivo tipo Novolaca | 3.348,12                | 2.073,60                         | 1,61            |

**Tabla 3.6** Gravedad API de los crudos empleados.

| Tipo de muestra de crudo | Gravedad API (°API) | Contenido de asfaltenos (%masa/masa) |
|--------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| AF                       | 26,0                | <b>8,18</b>                          |
|                          | 26,2                |                                      |
|                          | 26,3                |                                      |
| BD                       | 12,6                | <b>3,48</b>                          |
|                          | 12,4                |                                      |
|                          | 12,6                |                                      |

**Tabla 3.6** Gravedad API de los crudos empleados(Continuación)

|    |      |             |
|----|------|-------------|
| CM | 15,5 | <b>2,31</b> |
|    | 15,9 |             |
|    | 15,6 |             |

**Tabla 3.7** Contenido de agua, emulsión y sedimentos en las muestras de crudo.

| Tipo de muestra de crudo | Cantidad de agua (mL) | Cantidad de emulsión (mL) | Cantidad de agua total (mL) | Cantidad de sedimento (mL) |
|--------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| AF                       | 0,1                   | <0,1                      | 0,1                         | < 0,1                      |
| BD                       | 0,5                   | 0,4                       | 1 a 1,1                     | < 0,1                      |
| CM                       | 0,5                   | 0,3 a 0.4                 | 0,9 a 1                     | < 0,1                      |

**Tabla 3.8** Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP1.

| ppm | Volumen (mL) | Volumen blanco (mL) | % de eficiencia |
|-----|--------------|---------------------|-----------------|
| 10  | 0,7          | 0,8                 | 12,5            |
| 50  | 0,4          | 0,8                 | 50              |
| 75  | 0,3          | 0,8                 | 62.5            |
| 100 | 0            | 0,9                 | 100             |
| 200 | 0            | 0,8                 | 100             |

**Tabla 3.8** Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP1 (continuación).

| ppm | Volumen (mL) | Volumen blanco (mL) | % de eficiencia |
|-----|--------------|---------------------|-----------------|
| 300 | 0            | 0,8                 | 100             |
| 400 | 0            | 0,8                 | 100             |
| 500 | 0            | 0,8                 | 100             |
| 600 | 0            | 0,8                 | 100             |

**Tabla 3.9** Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el producto químico DP3.

| ppm | Volumen(mL) | Volumen blanco (mL) | % de eficiencia |
|-----|-------------|---------------------|-----------------|
| 10  | 0,4         | 0,8                 | 50              |
| 50  | 0           | 0,8                 | 100             |
| 75  | 0           | 0,8                 | 100             |
| 100 | 0           | 0,9                 | 100             |
| 200 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 300 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 400 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 500 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 600 | 0           | 0,8                 | 100             |

**Tabla 3.10** Volumen de asfaltenos coalescido en los ensayos de dispersión de asfaltenos utilizando el Aditivo tipo resol.

| ppm | Volumen(mL) | Volumen blanco (mL) | % de eficiencia |
|-----|-------------|---------------------|-----------------|
| 10  | 0,1         | 0,8                 | 85              |
| 50  | 0           | 0,8                 | 100             |
| 75  | 0           | 0,8                 | 100             |
| 100 | 0           | 0,9                 | 100             |
| 200 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 300 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 400 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 500 | 0           | 0,8                 | 100             |
| 600 | 0           | 0,8                 | 100             |

El desempeño del resto de las resinas evaluadas como dispersante de asfaltenos (DP2, DP4, Aditivo tipo novolaca, DE3) se reportan en las tablas A.1 a A.4 del anexo A.

**Tabla 3.11** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE1 en muestras de petróleo BD.

| DE1<br>m | Separación de Agua (mL) |    |   |   |   |   |   | Thief (mL) |     |      |     | Compuesta (mL) |     |      |     |
|----------|-------------------------|----|---|---|---|---|---|------------|-----|------|-----|----------------|-----|------|-----|
|          | 30'                     | 1h | 2 | 3 | 5 | I | A | Emu        | H2  | Tota | Slu | Emu            | H2O | Tota | Slu |
| 100      | TR                      | TR | 5 | 8 | 1 | R | C | 0,8        | 1,2 | 2,0  | 2,2 | 0,8            | 3,6 | 4,4  | 4,4 |
| 200      | TR                      | 2  | 7 | 1 | 1 | R | C | 0,8        | 0,8 | 1,6  | 1,6 | 0,8            | 2,4 | 3,2  | 3,2 |
| 300      | TR                      | 10 | 1 | 1 | 1 | B | C | 0,0        | 0,4 | 0,4  | 0,6 | 0,0            | 0,8 | 0,8  | 0,8 |
| 400      | 15                      | 17 | 1 | 2 | 2 | R | C | 0,0        | 0,8 | 0,8  | 0,8 | 0              | 1,2 | 1,2  | 1,2 |
| 500      | 19                      | 20 | 2 | 2 | 2 | R | C | 0,0        | 0,4 | 0,4  | 0,4 | 0,0            | 1,0 | 1,0  | 1,0 |

A: agua, C: Clara, R: paredes manchadas de crudo / aceite en agua, I: interfase, B: buena, R: regular, M; mala.

**Tabla 3.12** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE3 en muestras de petróleo BD.

| DE3<br>ppm | Separación de Agua (mL) |   |   |   |   |   |   | Thief (mL) |     |      |      | Compuesta (mL) |     |      |     |
|------------|-------------------------|---|---|---|---|---|---|------------|-----|------|------|----------------|-----|------|-----|
|            | 30'                     | 1 | 2 | 3 | 5 | I | A | Emul       | H2O | Tota | Slug | Emul           | H2O | Tota | Slu |
| 100        | T                       | 2 | 5 | 7 | 1 | M | R | 0,8        | 2,0 | 2,8  | 2,8  | 2,0            | 5,2 | 7,2  | 7,2 |
| 200        | 2                       | 5 | 8 | 1 | 1 | M | R | 0,8        | 1,8 | 2,6  | 2,4  | 1,8            | 4,8 | 6,6  | 6,4 |

|     |   |   |   |   |   |   |   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
|     |   |   |   |   |   |   |   |     |     |     |     |     |     |     |     |  |
| 300 | 5 | 9 | 1 | 1 | 1 | M | C | 2,8 | 0,0 | 2,8 | 2,8 | 3,6 | 1,2 | 4,8 | 4,0 |  |

**Tabla 3.12** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE3 en muestras de petróleo BD (Continuación)

|     |    |    |    |    |    |   |   |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----|----|----|----|----|----|---|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 400 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | M | C | 0,4 | 1,6 | 2,0 | 2,0 | 1,2 | 1,2 | 2,4 | 2,4 |
| 500 | 15 | 17 | 18 | 19 | 19 | M | C | TR  | 0,8 | 0,8 | 1,2 | 0,4 | 1,2 | 1,6 | 1,6 |

**Tabla 3.13** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante LPW en muestras de petróleo BD.

| LP<br>W | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   | Thief (mL) |       |     |       | Compuesta (mL) |           |     |           |          |
|---------|-------------------------|----|----|----|----|---|------------|-------|-----|-------|----------------|-----------|-----|-----------|----------|
|         | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A          | Emul. | H2O | Total | Slug           | Em<br>ul. | H2O | Tota<br>l | Slu<br>g |
| 100     | 2                       | 5  | 7  | 9  | 13 | R | C          | 2,4   | 0,4 | 2,8   | 3,0            | 3,0       | 2,4 | 5,4       | 5,2      |
| 200     | 5                       | 10 | 13 | 13 | 14 | R | C          | 2,4   | 0,4 | 2,8   | 2,8            | 3,4       | 1,6 | 5,0       | 4,8      |
| 300     | 10                      | 11 | 12 | 13 | 14 | R | C          | 2,0   | 0,0 | 2,0   | 1,6            | 2,2       | 0,0 | 2,2       | 3,2      |
| 400     | 12                      | 15 | 17 | 18 | 18 | R | R          | 1,4   | 0,8 | 2,2   | 2,2            | 1,6       | 0,8 | 2,4       | 2,4      |
| 500     | 13                      | 17 | 18 | 19 | 19 | R | C          | 1,0   | 0,4 | 1,4   | 1,6            | 0,8       | 0,8 | 1,6       | 1,6      |

**Tabla 3.14** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta del blanco en una muestra de petróleo BD.

| ppm | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   |     | Thief (mL) |     |       |       | Compuesta (mL) |     |       |      |
|-----|-------------------------|----|----|----|----|---|-----|------------|-----|-------|-------|----------------|-----|-------|------|
|     | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A   | Emul.      | H2O | Total | Slug. | Emul.          | H2O | Total | Slug |
| 0   | 7                       | 10 | 12 | 12 | R  | C | 4,0 | 4,8        | 8,8 | 10,0  | 2,4   | 7,2            | 9,6 | 9,6   |      |

**Tabla 3.15** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE1 en muestras de petróleo CM.

| E1<br>ppm | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   |   | Thief (mL) |     |       |           | Compuesta (mL) |     |       |          |
|-----------|-------------------------|----|----|----|----|---|---|------------|-----|-------|-----------|----------------|-----|-------|----------|
|           | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A | Emul.      | H2O | Total | Slu<br>g. | Emul.          | H2O | Total | Slu<br>g |
| 00        | TR                      | 7  | 13 | 13 | 15 | R | C | 0,2        | 1,4 | 1,6   | 1,6       | 0,2            | 3,0 | 3,2   | 3,4      |
| 00        | 2                       | 7  | 16 | 16 | 17 | R | C | TR         | 0,8 | 0,8   | 1,0       | TR             | 1,8 | 1,8   | 1,8      |
| 00        | 17                      | 17 | 18 | 19 | 19 | M | C | 0,0        | 0,4 | 0,4   | 0,4       | 0,0            | 0,8 | 0,8   | 0,8      |
| 00        | 15                      | 17 | 18 | 19 | 19 | R | C | 0          | 0,2 | 0,2   | 0,2       | 0              | 0,6 | 0,6   | 0,6      |
| 00        | 15                      | 17 | 19 | 19 | 19 | R | C | 0,0        | 0,4 | 0,4   | 0,4       | 0,0            | 0,8 | 0,8   | 0,8      |

**Tabla 3.16** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante DE3 en muestras de petróleo CM.

| E2<br>ppm | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   |   | Thief (mL) |     |       |       | Compuesta (mL) |     |       |      |
|-----------|-------------------------|----|----|----|----|---|---|------------|-----|-------|-------|----------------|-----|-------|------|
|           | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A | Emul.      | H2O | Total | Slug. | Emul.          | H2O | Total | Slug |
| 00        | TR                      | 5  | 10 | 14 | 15 | M | C | 2,2        | 1,8 | 4     | 4,2   | 2,4            | 2,2 | 4,6   | 5,0  |
| 00        | TR                      | 5  | 12 | 15 | 17 | M | C | 2,0        | 2,4 | 4,4   | 4,4   | 1,2            | 2,2 | 3,4   | 3,8  |
| 00        | 3                       | 9  | 11 | 13 | 17 | M | C | TR         | 0,0 | 0,0   | 0,0   | 2,0            | 2,4 | 4,4   | 4,4  |
| 00        | 10                      | 17 | 17 | 18 | 18 | M | C | 0,0        | 0,8 | 0,8   | 0,8   | 0,0            | 1,0 | 1,0   | 1,2  |
| 00        | 12                      | 17 | 17 | 18 | 18 | M | c | 0,0        | 0,8 | 0,8   | 0,8   | TR             | 0,8 | 0,8   | 1,0  |

**Tabla 3.17** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta utilizando el desemulsionante LPW en muestras de petróleo CM.

| LP<br>W<br>PP<br>m | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   |   | Thief (mL) |     |       |      | Compuesta (mL) |     |       |      |
|--------------------|-------------------------|----|----|----|----|---|---|------------|-----|-------|------|----------------|-----|-------|------|
|                    | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A | Emul.      | H2O | Total | Slug | Emul.          | H2O | Total | Slug |
| 00                 | TR                      | 2  | 5  | 7  | 10 | R | C | 1,2        | 1,2 | 2,4   | 2,4  | 2,4            | 0,4 | 2,8   | 2,6  |
| 00                 | 2                       | 5  | 10 | 12 | 14 | R | C | 0,8        | 0,8 | 1,6   | 1,8  | 1,0            | 1,0 | 2,0   | 2,0  |
| 00                 | 6                       | 12 | 13 | 14 | 14 | R | C | 0,8        | 0,4 | 1,2   | 1,4  | 0,8            | 0,8 | 1,6   | 1,6  |
| 00                 | 6                       | 10 | 15 | 16 | 18 | R | C | 0,8        | 0,4 | 1,2   | 1,0  | 1,2            | 0,4 | 1,6   | 1,6  |
| 00                 | 7                       | 12 | 17 | 17 | 18 | R | C | 0,4        | 0,4 | 0,8   | 0,8  | 1,0            | 0,4 | 1,4   | 1,4  |

**Tabla 3.18** Volumen de agua separada durante la prueba de botella, prueba Thief y Compuesta del blanco en una muestra de petróleo CM.

| PP<br>m | Separación de Agua (mL) |    |    |    |    |   |   | Thief (mL) |     |       |      | Compuesta (mL) |     |       |      |
|---------|-------------------------|----|----|----|----|---|---|------------|-----|-------|------|----------------|-----|-------|------|
|         | 30'                     | 1h | 2h | 3h | 5h | I | A | Emul.      | H2O | Total | Slug | Emul.          | H2O | Total | Slug |
| 0       | 0                       | 4  | 9  | 10 | 11 | R | C | 3,2        | 3,8 | 7,0   | 6,4  | 2,0            | 6,4 | 8,4   | 8,4  |

El desempeño durante las pruebas de botella del resto de las resinas desemulsionantes evaluadas (DP1, DP4, Aditivo tipo resol y novolaca y DE3) se reportan en las tablas B.1 a B.10 del anexo B.

### 3.4 MUESTRA DE CÁLCULO

#### 3.4.1 Caracterización fisicoquímica de las resinas

##### A. Contenido de sólidos

El contenido de sólidos presentes en una muestra resina se determinó por el método de la estufa, introduciendo los valores correspondientes al aditivo tipo resol de la tabla C.1 del anexo C en la ecuación 3.1 se determinó el contenido de sólidos presentes en una muestra de esta resina.

Peso de la capsula= 1,3081 g

Peso de la muestra= 1,0048 g

Peso final= 1,9971 g

$$\% \text{ de sólidos} = \frac{1,9971g - 1,3081g}{1,0041g} \times 100 = 68,57\%$$

#### 3.4.2 Caracterización fisicoquímica del petróleo

##### A. Gravedad API normalizada a 60°F

Los valores de gravedad API obtenidos experimentalmente debieron ser normalizados a 60°F, para llevar a cabo dicha corrección de la gravedad se emplearon la los datos de la tabla C.2 del anexo C y las tablas D.1 a D.3 del anexo D, la corrección se realizó de la siguiente forma (muestra de petróleo AF):

| Muestra de crudo | Gravedad API observada a 86°F (°API) | Gravedad API corregida a 86°F (°API) |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| AF               | 89                                   | 26,1                                 |
|                  | 89,6                                 | X                                    |
|                  | 90                                   | 26                                   |

Gravedad API corregida 26,04 °API y se reportan en la tabla 3.6.

#### B. Contenido de asfaltenos

El contenido de asfaltenos presentes en una muestra de petróleo se determinó por el método de precipitación en n-heptano y se calculó mediante la ecuación 3.2. Los datos utilizados para el cálculo se encuentran en la tabla C.3 del anexo C.

Empleando los datos correspondientes a la muestra de crudo AF e introduciéndolos en la ecuación 3.2 se calculo la cantidad de asfaltenos presentes como se muestra a continuación:

Peso del beaker= 54,0253 g

Peso de la muestra= 1.0021 g

Peso del beaker con la muestra luego de pasar por la estufa= 54,1073 g

Peso de asfaltenos= (54,1073 g) – (54,0253 g)= 0,0820 g

Al introducir estos datos en la ecuación 2 obtendremos el contenido de asfaltenos presentes en la muestra de crudo AF.

$$\% \text{ de asfaltenos} = \frac{0,082 \text{ g} \times 100}{1,0021 \text{ g}} = 8,1920 \%$$

El contenido de asfaltenos presentes en las muestras de petróleo se presentan en la tabla 3.6.

### 3.4.3 Eficiencia de las resinas como dispersantes de asfaltenos

La eficiencia de las resinas se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{\text{Vol asf tratado} \times 100}{\text{Vol asf Blanco}} - 100 \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Vol asf tratado= cantidad de asfalteno presente en el crudo que precipitó en la muestra tratada (mL).

Vol asf blanco= cantidad de asfalteno presente en el crudo que precipitó en el blanco (mL).

Sustituyendo los volúmenes que se muestran en la tabla 3.8 en la ecuación 3.3 se calculó la eficiencia del producto químico utilizado a una concentración de 10 ppm.

$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{0,7 \times 100}{0,8} - 100$$

$$\% \text{ de eficiencia} = 12,5 \%$$

### 3.4.4 La Relación $V_c/V_\infty$ para las gráficas de estabilidad

El cálculo se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$V_c/V_\infty = \frac{\text{Vol.Coalescido}}{\text{Vol.Total de agua}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde Vol. Coalescido es el volumen de agua separada que se obtuvo durante las pruebas de botella, Vol. Total de agua es el volumen total de agua presente en la muestra de petróleo.

Para el caso de la muestra de petróleo BD y empleando el surfactante DE1 a una concentración de 100 ppm (tabla 3.12) la relación  $V_c/V_\infty$  a los 300 minutos de haber iniciado la prueba fue la siguiente:

$$\frac{V_c}{V_\infty} = \frac{15 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} = 0,714$$

Los valores  $V_c/V_\infty$  para los demás sistemas evaluados se reportaron en las tablas 3.10 a 3.18 y las tablas D.1 a D.10 del anexo D.

# **CAPÍTULO IV**

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **4.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Según los objetivos establecidos y los datos obtenidos en los diferentes experimentos detallados en el capítulo 3, se presentan y analizan a continuación los resultados.

#### **4.1.1 Realización de las pruebas piloto para la síntesis de resinas**

Durante la obtención de resinas alquil-fenol mediante el método A (método estándar de síntesis usado por Lipesa S.A.) fue necesario controlar la dosificación del alquil-fenol, ya que la adición de éste a la mezcla implica una reacción exotérmica que no es precisamente inmediata, y la velocidad de reacción varía dependiendo de los catalizadores empleados. Por esta razón, este paso se llevó a cabo lentamente para controlar el calor liberado y evitar así problemas posteriores de aumento de presión y volatilización de las materias primas.

Al finalizar la adición del alquil-fenol se procedió a la etapa de reflujo, donde se produjo un cambio en la coloración de la sustancia como consecuencia de la reacción química entre los reactantes. Al culminar esta etapa se llevó a cabo la destilación del producto, durante la cual se realizaron los primeros muestreos para conocer la calidad del producto. En promedio, se destiló un 20 %m/m de la carga total introducida al reactor para lograr un valor de dioxano/agua dentro del rango de especificación. A través de este proceso se obtuvieron las resinas fenólicas denominadas DP1, DP2 y DP3, que se muestran en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Resinas DP1 (A), DP2 (B) y DP3 (C), obtenidas mediante el proceso estándar de síntesis de Lipesa S.A.

Mediante el método de síntesis modificado (propuesto en este trabajo) se obtuvieron resinas de tipo novolaca, resol y TBF, figura 4.2. Este método permitió períodos de reacción más cortos y poca liberación de calor en aquellas reacciones donde se emplearon catalizadores ácidos; a diferencia de las catalizadas mediante bases fuertes donde se producen reacciones exotérmicas. Las resinas novolacas presentaron baja viscosidad respecto a las otras obtenidas con este método, esto pudo ser originado por alguno de los siguientes factores: a) corto período de reacción, b) poca cantidad de catalizador ó c) la necesidad de un catalizador más fuerte. Se descarta la temperatura de operación, ya que se trabajó dentro de los límites que imponen las sustancias involucradas.

De manera análoga, como en el proceso estándar de Lipesa S.A., se observó el cambio en la coloración de las sustancias durante la reacción, obteniéndose un color característico para cada aditivo como muestras las fotos de la figura 4.2. Estos cambios se deben primeramente al agua generada durante la polimerización, la cual se emulsiona a causa de la agitación presente en el proceso. Esta emulsión se eliminó

durante la destilación, mediante el retiro total del agua y parte del solvente en forma de un azeótropo.



**Figura 4.2** Resinas obtenidas con el nuevo proceso: novolaca (A), resol (B) TBF (C).

Para otorgarles hidrofiliidad (afinidad por el agua) a las resinas fenólicas, obtenidas por el método A, se procedió a su etoxilación, que consiste en reacciones de policondensación donde se insertan moléculas de óxido de etileno. Este procedimiento fue realizado con amplias medidas de seguridad debido al carácter explosivo del óxido y a su naturaleza inestable.

Mediante el proceso de etoxilación se aumentó la solubilidad relativa de las resinas fenólicas, aportándoles la doble afinidad (polar-no polar) requerida para cumplir el rol de surfactante desemulsionante. Estas resinas contienen de 16,7 a 42,6 %m/m de óxido de etileno en su composición, y se muestran figura 4.3.



**Figura 4.3** Resinas fenólicas etoxiladas: DE1(A), DE2 (B) y DE3 (C).

#### 4.1. 2 Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas

En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los resultados de los diferentes análisis realizados a las resinas para su caracterización.

**Tabla 4.1** Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas por el método A.

| Producto químico          | Característica                   | Valor    |
|---------------------------|----------------------------------|----------|
| DP1<br>(resina comercial) | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 1,67     |
|                           | Valor de RSN                     | 1,40     |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m)      | 67,23    |
|                           | Peso molecular promedio en masa  | 5.179,29 |
|                           | Peso molecular numérico promedio | 2.703,70 |
|                           | Índice de polidispersidad        | 1,92     |

**Tabla 4.1** Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas por el método A (Continuación)

|                           |                                  |          |
|---------------------------|----------------------------------|----------|
| DP2                       | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 1,55     |
|                           | Valor de RSN                     | 1,25     |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m)      | 66,78    |
| DP3                       | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 1,63     |
|                           | Valor de RSN                     | 1,50     |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m)      | 67,52    |
| DP4<br>(resina comercial) | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 1,50     |
|                           | Valor de RSN                     | 1,20     |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m)      | 66,47    |
|                           | Peso molecular promedio en masa  | 2.593,07 |
|                           | Peso molecular numérico promedio | 1.714,97 |
|                           | Índice de polidispersidad        | 1,51     |

**Tabla 4.2** Caracterización fisicoquímica de las resinas obtenidas por el método B.

| Producto químico | Característica                   | Valor    |
|------------------|----------------------------------|----------|
| Resol            | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 2,17     |
|                  | Valor de RSN                     | 2,30     |
|                  | Contenido de sólidos (%m/m)      | 68,57    |
|                  | Peso molecular promedio en masa  | 4.577,08 |
|                  | Peso molecular numérico promedio | 2.934,85 |
|                  | Índice de polidispersidad        | 1,56     |
| Novolaca         | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 11,77    |
|                  | Valor de RSN                     | 10,5     |
|                  | Contenido de sólidos (%m/m)      | 68,69    |
|                  | Peso molecular promedio en masa  | 3.348,12 |
|                  | Peso molecular numérico promedio | 2.073,60 |
|                  | Índice de polidispersidad        | 1,61     |
| TBF              | Valor promedio de Dioxano/Agua   | 7,60     |
|                  | Valor de RSN                     | 6,80     |
|                  | Contenido de sólidos (%m/m)      | 66,84    |

**Tabla 4.3** Caracterización fisicoquímica de las resinas fenólicas etoxiladas (método C).

| Producto químico          | Característica              | Valor |
|---------------------------|-----------------------------|-------|
| DE1                       | Valor de RSN                | 4,25  |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m) | 66,90 |
| DE2                       | Valor de RSN                | 2,65  |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m) | 68,08 |
| DE3                       | Valor de RSN                | 8,01  |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m) | 67,25 |
| LPW<br>(resina comercial) | Valor de RSN                | 13,50 |
|                           | Contenido de sólidos (%m/m) | 66,00 |

La caracterización fisicoquímica de las resinas (tablas 4.1 y 4.2) obtenidas por el método A (DP1, DP2 y DP3) y la de tipo resol (método B) indica que son sustancias lipofílicas debido a que el valor de dioxano/agua oscila entre 1,5 y 2,17; lo cual se confirma por los valores bajos de RSN (número de solubilidad relativa) entre 1,4 y 2,3. La resina DP4 es de tipo comercial y se utilizó como comparación.

Las resinas obtenidas con el proceso propuesto (método B, tabla 4.2) poseen una lipofilicidad menor a las obtenidas con el procedimiento estándar de Lipesa (método A, tabla 4.1). En general, valores de dioxano/agua por debajo de 15 indican que la resina es más soluble en solventes orgánicos. Las resinas novolaca y DP1 son compuestos análogos sintetizados mediante catálisis ácida. La DP1 presentó un peso molecular promedio de 5.179,29 que se adapta muy bien a lo esperado, tomando en

cuenta el medio catalítico empleado. El peso molecular numérico promedio fue de 2.703,70 que comparado con el valor de la novolaca la diferencia se atribuye al proceso de síntesis empleado.

Entre los valores de los pesos moleculares de cada resina existen diferencias, esto debido a que el peso molecular numérico es el total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra dividido por el número total de moléculas poliméricas; ambas propiedades se traducen en una polidispersidad de 1,92 para la DP1 y de 1,61 para la novolaca. El alto peso molecular en masa se traduce en la presencia, dentro de la composición de las resinas, de macromoléculas de gran tamaño.

La cromatografía realizada a las resinas tipo resoles, obtenidas con catalizadores básicos, reveló la presencia de macromoléculas de gran tamaño, con un peso molecular promedio de 4.577,08 y una polidispersidad de 1,56 y de 1,51 para la resina DP4 con un peso molecular promedio igual a 2.593,07, notablemente por debajo de su análoga; sin embargo, la menor polidispersidad lo que quiere decir es que posee una composición más uniforme en cuanto al tamaño de las macromoléculas presentes.

La cantidad de sólidos en las resinas se ajustó a las especificaciones de diseño (66-69 %m/m), obteniéndose sustancias con un buen contenido de materia activa y relativamente fluidas.

En la tabla 4.3 se indican los valores de las propiedades para las resinas fenólicas etoxiladas. El aporte de moléculas de óxido etileno aumentó la solubilidad de las resinas en solventes polares, como muestran los valores de RSN.

### **4.1.3 Determinación de la eficiencia de las resinas como dispersantes de asfaltenos**

Para cumplir con los objetivos 3 y 4 se realizó primero la caracterización fisicoquímica de las muestras de petróleo en las cuales se evaluaría la eficiencia de las resinas.

#### **A. Caracterización fisicoquímica del petróleo**

En la tabla 4.4 se presentan los resultados del análisis fisicoquímico realizado a las muestras de petróleo, denominadas AF, BD y C. La muestra AF es un petróleo de tipo mediano según la clasificación API, posee un bajo contenido de agua (2 %v/v) y de sedimentos (< 1 %m/m) y una cantidad apreciable de asfaltenos (8,18 %m/m).

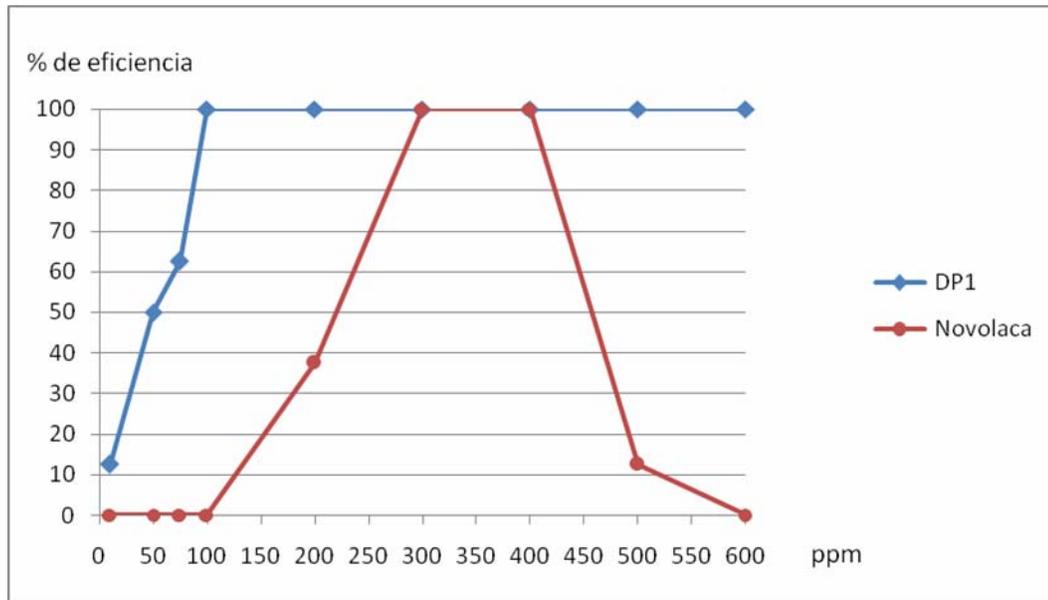
Las muestras BD y CM corresponden a un petróleo pesado, con un bajo contenido de sedimentos (< 1%v/v) y de asfaltenos (< 4 %m/m), pero con una cantidad de emulsión agua en aceite (W/O) apreciable; lo que no es de extrañar debido al contenido total de agua emulsionada (18 a 22 %v/v). La estabilidad de esta emulsión se atribuye a los asfaltenos floculados que se adsorben en la interfase agua/aceite.

#### **B. Evaluación de las resinas como dispersante de asfaltenos**

Las resinas obtenidas mediante los métodos A y B fueron evaluadas como dispersantes de asfaltenos en tres muestras de petróleo, provenientes de los campos El Furrial y BARE (El Tigre). El desempeño de estos productos se muestra en las figuras 4.4 a 4.7, en función de eficiencia (%) *versus* concentración (ppm) del aditivo dispersante.

**Tabla 4.4** Caracterización fisicoquímica de las muestras de petróleo.

| Muestra de petróleo | Propiedad                      | Valor |
|---------------------|--------------------------------|-------|
| AF                  | Gravedad API a 60 °F (°API)    | 26,33 |
|                     | Contenido de agua total (%v/v) | 2,00  |
|                     | Contenido de emulsión (%v/v)   | >1,00 |
|                     | Contenido sedimentos (%m/m)    | >1,00 |
|                     | Contenido de asfaltenos (%m/m) | 8,18  |
| BD                  | Gravedad API a 60 °F (° API)   | 12,53 |
|                     | Contenido de agua total (%v/v) | 18,00 |
|                     | Contenido de emulsión (%v/v)   | 7,00  |
|                     | Contenido sedimentos (%m/m)    | >1,00 |
|                     | Contenido de asfaltenos (%m/m) | 3,48  |
| CM                  | Gravedad API a 60 °F (°API)    | 15,50 |
|                     | Contenido de agua total (%v/v) | 22,00 |
|                     | Contenido de emulsión (%v/v)   | 8,00  |
|                     | Contenido sedimentos (%m/m)    | >1,00 |
|                     | Contenido de asfaltenos (%m/m) | 2,31  |

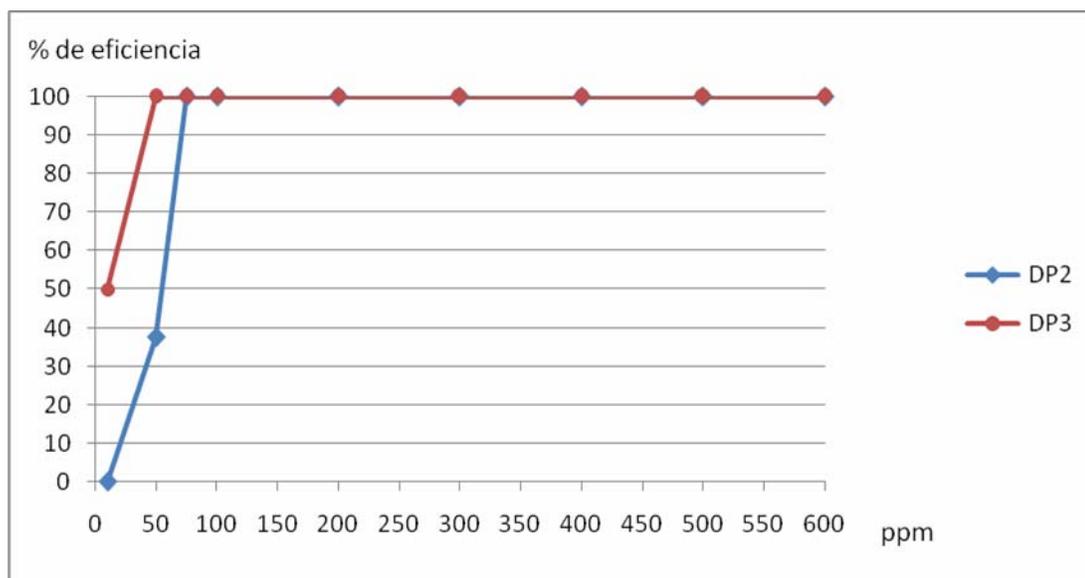


**Figura 4.4** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP1 y novolaca empleadas como dispersante de asfaltenos en la muestra de petróleo AF.

En la figura 4.4 se observa como se desempeñaron las resinas DP1 y novolaca como agentes dispersantes de asfaltenos. Ambas resinas se sintetizaron empleando los mismos catalizadores ácidos y reactantes, la diferencia radicó en el proceso de síntesis.

En general, con la resina DP1 se obtuvo una mejor eficiencia durante todo el tratamiento químico; logrando la dispersión total de los asfaltenos presentes en la muestra de crudo a partir de una concentración de 100 ppm (100 % de eficiencia). Mientras que con la resina novolaca fue necesario concentraciones entre 300 y 400 ppm para lograr un 100 % de eficiencia; y a partir de 400 ppm el efecto es negativo, promoviendo la precipitación de asfaltenos. Lo anterior se explica por la solubilidad relativa de la resina novolaca en aceite ( $RSN = 10,5$  y relación dioxano/agua =  $11,77$ ); en cambio la resina DP1 es completamente soluble en aceite ( $RSN = 1,67$  y relación dioxano/agua =  $1,40$ ) y puede difundirse en el petróleo en todo el rango de

concentración ensayado (0 a 600 ppm) y actuar eficientemente para dispersar las moléculas de asfaltenos en el petróleo.



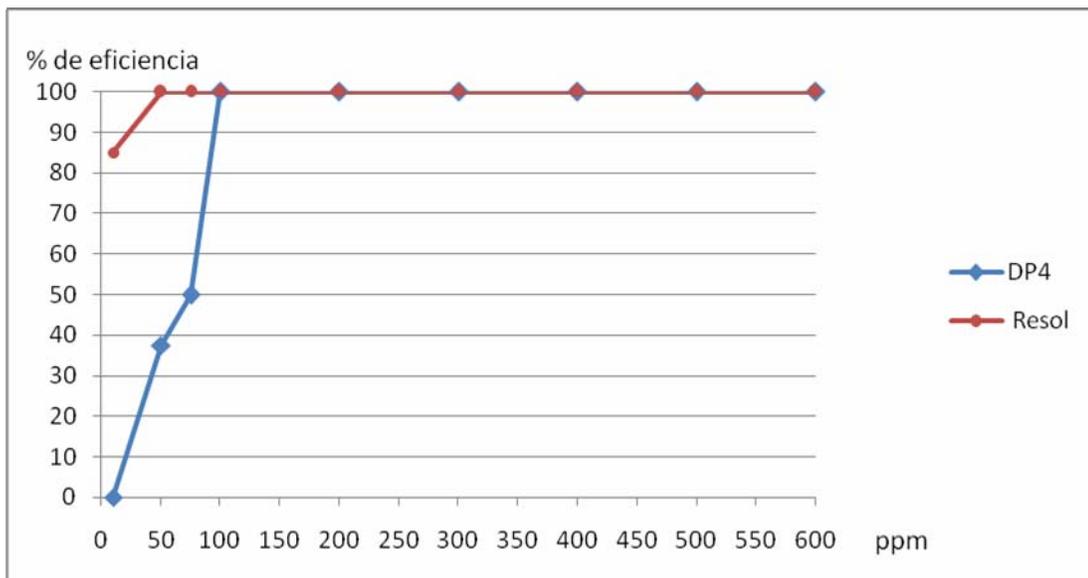
**Figura 4.5** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP2 y DP3 empleadas como dispersantes de asfaltenos en la muestra de petróleo AF.

El desempeño de las resinas DP2 y DP3 se muestra en la figura 4.5. Estos productos fueron obtenidos con el proceso de síntesis estándar de la empresa, pero con ligeras variaciones en su formulación en busca de mejorar su eficacia como dispersante. Ambas resinas presentan un desempeño óptimo a 75 ppm con una eficiencia de 100%, lo cual indica que las modificaciones realizadas en el proceso de síntesis incrementaron su eficiencia a una concentración menor que 100 ppm, respecto a su análoga producida con el método estándar (DP1). A una concentración a 50 ppm, la resina DP3 es capaz de mantener estable a los asfaltenos y evitar su precipitación, mientras la resina DP2 a esa misma concentración alcanzó una eficiencia menor al 40%.

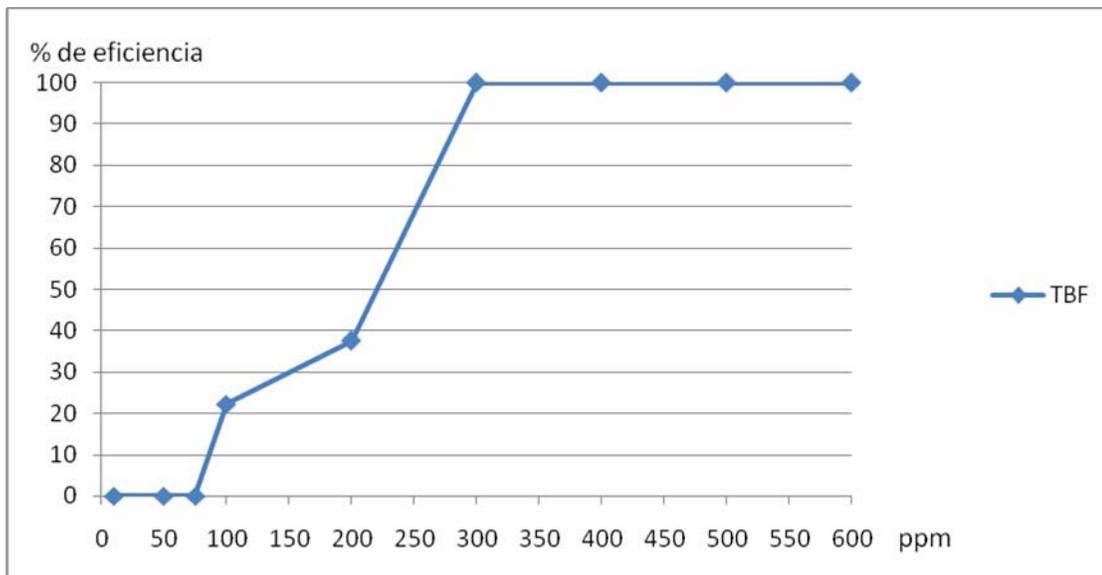
Las resinas obtenidas en medio básico fueron eficientes tanto con el método estándar de Lipesa como con el método propuesto, no ocasionaron sobretratamiento a

altas concentraciones, es decir, la precipitación de asfaltenos en vez de su dispersión, como se muestra en las figuras 4.6 y 4.7 para las resinas DP4, novalaca y TBF.

En la figura 4.6 se observa que con la resina resol (RSN = 2,30) a muy baja concentración (25 ppm) se logró el 100 % de eficiencia y con 10 ppm una eficiencia de 85 %, mientras que con la resina DP4 (RSN = 1,20) se requirió una concentración de 100 ppm. Como resultado del tratamiento se seleccionó el aditivo tipo resol como el mejor para el tratamiento de asfaltenos, fue al menos un 33,33% superior en la totalidad de los escenarios donde se evaluaron todas las resinas formuladas.



**Figura 4.6** Eficiencia en función de la concentración de las resinas DP4 y Resol empleadas como dispersantes de asfaltenos en la muestra de petróleo AF.



**Figura 4.7** Eficiencia en función de la concentración de la resina TBF empleada como dispersante de asfaltenos en la muestra de petróleo AF.

En cuanto al comportamiento de la resina TBF como dispersante de asfaltenos, figura 4.7, se puede decir que presenta un desempeño moderado, requiriendo una concentración de 300 ppm para alcanzar una eficiencia de 100 %; a diferencia de las resinas anteriores. Esto se atribuye a que su carácter lipofílico es menor, evidenciado por el valor de dioxano/agua = 7,60 y de RSN = 6,80 que indica una mediana afinidad por los solventes orgánicos y por lo tanto, la difusión a través del petróleo para llegar hasta las moléculas de asfaltenos y cumplir su rol es más lenta y requerirá una mayor concentración de resina hasta que a cierta concentración su acción se revierta; tal como sucedió con la resina novolaca (figura 4.4).

#### **4.1.4 Análisis de la eficiencia de las resinas etoxiladas como desemulsionante**

En esta sección se presentan los resultados de eficiencia de las resinas alquil-fenol etoxiladas DE1, DE3 y LPW (obtenidas por el método A y etoxiladas según el método C, propiedades en la tabla 4.3), las cuales se evaluaron como desemulsionante

para la ruptura de emulsiones agua/aceite con las muestras de petróleo pesado BD y CM.

En las figuras 4.8 a 4.13 se muestran gráficas de estabilidad en función de la relación volumétrica  $V_c/V_\infty$  (agua separada / agua emulsionada) en un período de tiempo de 0 a 300 minutos; las cuales indican evidencias fehacientes de la eficiencia de estas resinas como desemulsionante. Un valor de 1 significa que toda el agua emulsionada logra separarse durante la deshidratación de la emulsión y la acción de la resina desemulsionante es efectiva para desestabilizar la interfase agua/aceite.

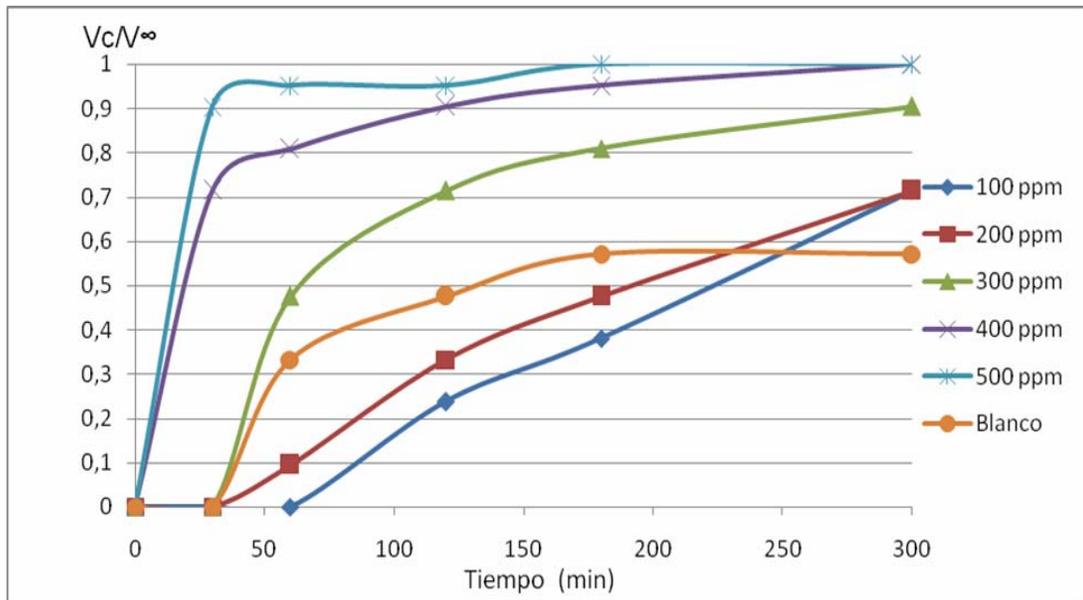
Los resultados con las otras resinas no se presentan en esta sección debido al pobre desempeño que presentaron (figuras F.1 a F.10 del anexo F). Las resinas no etoxiladas no mostraron un efecto considerable en la deshidratación del petróleo

El desempeño de la resina DE1 se muestra en las figuras 4.8 y 4.9 para emulsiones de petróleo BD y CM, respectivamente. Se observa que a concentraciones entre 300 y 500 ppm se tiene una acción favorable sobre la separación del agua emulsionada y por ende, se afecta la estabilidad de la emulsión. Este resultado fue constatado por las pruebas de calidad que se realizaron después de la separación efectiva con la resina, como son las pruebas Thief y Compuesta (tablas 3.10 y 3.14). Estas pruebas permitieron seleccionar la concentración de 300 ppm como la más conveniente para deshidratar el petróleo BD y de 400 ppm para el petróleo CM.

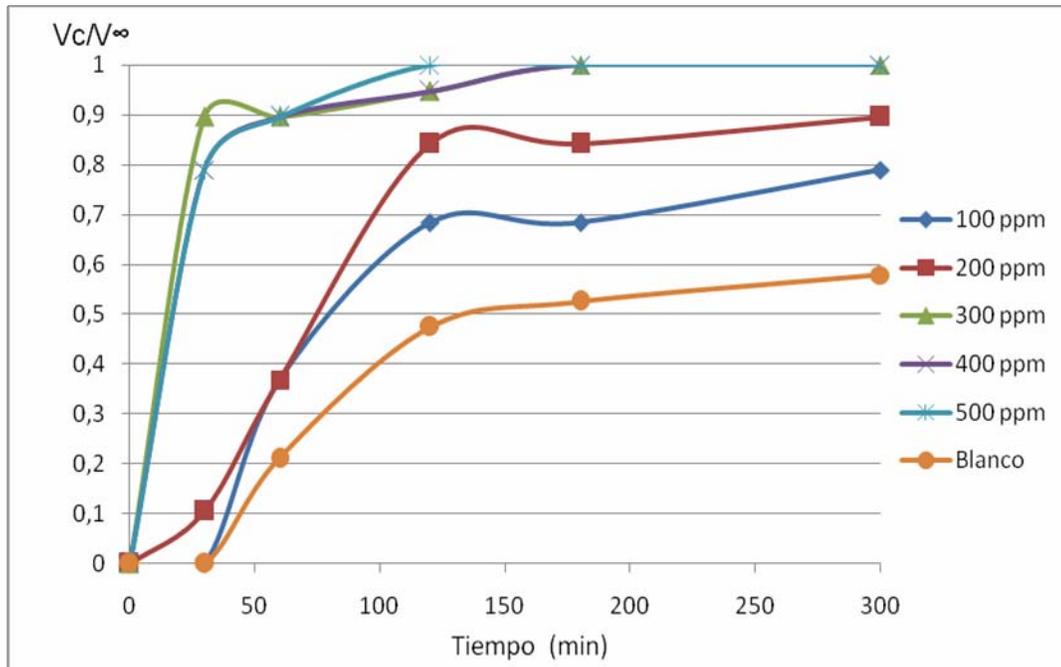
La prueba Thief aporta información sobre la eficiencia del producto en el área más cercana a la interfase agua/petróleo, que se forma a raíz de la separación de las fases que conforman la emulsión (agua y petróleo); la muestra se toma 15 % por encima de la interfase. Mientras que la prueba Compuesta informa sobre el desempeño del producto en todo el conjunto de la fase oleica, incluyendo la cantidad de emulsión remanente, después que ocurre la deshidratación.

Es de destacar, que todos los ensayos de prueba de botellas fueron realizados en un baño termostático a 76 °C, factor que favoreció la separación parcial del agua emulsionada en la botella patrón o blanco; siendo necesario el surfactante

desemulsificante para lograr la separación restante. También, es de acotar que el tiempo de ruptura empleado para la evaluación de los desemulsionantes propuestos fue semejante al utilizado en los equipos tratadores de campo como tanques de lavado y calentadores, que utilizan entre 4 a 24 horas.

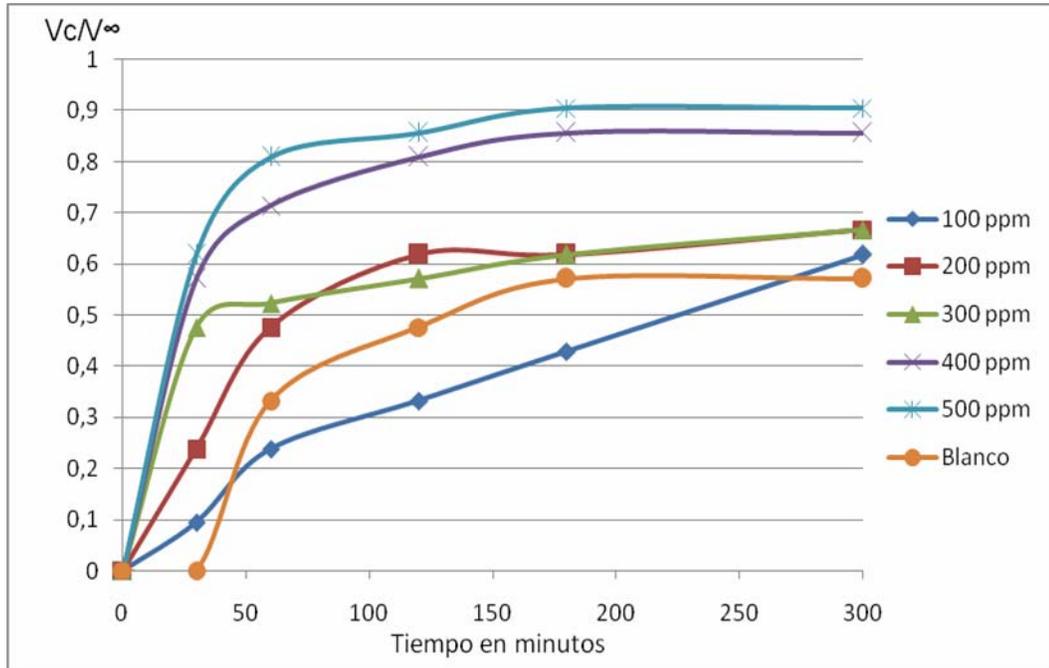


**Figura 4.8** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsificante DE1 en una muestra de petróleo BD.

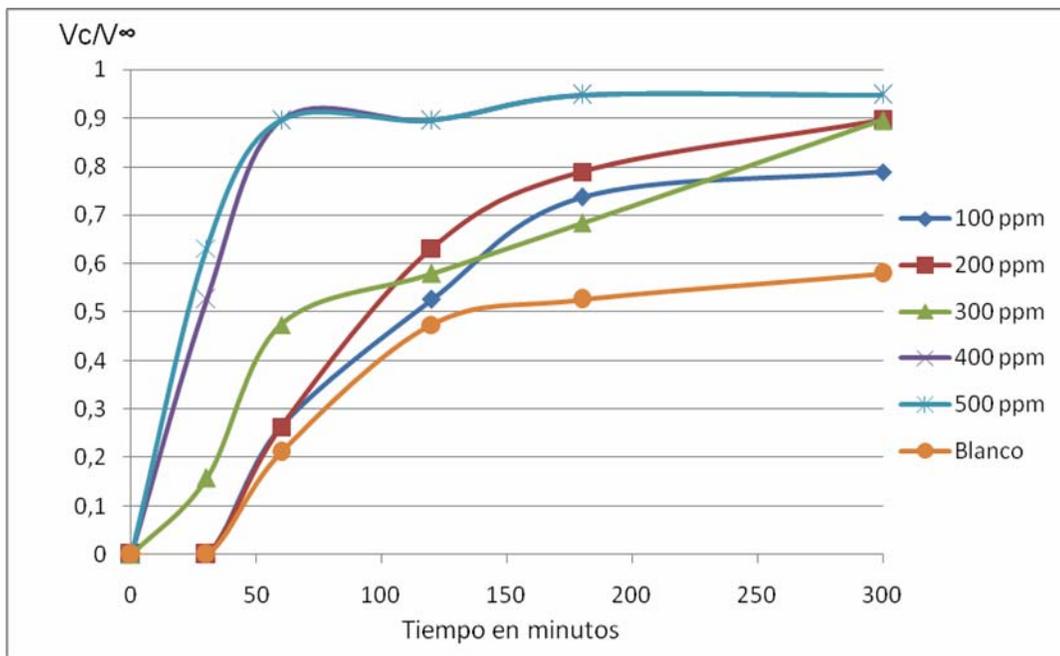


**Figura 4.9** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE1 en una muestra de petróleo CM.

En las figuras 4.10 y 4.11 se presentan los resultados con la resina etoxilada DE3, la cual presentó buen desempeño en un rango de concentración más amplio (desde 200 hasta 500 ppm) respecto a la resina DE1, con una concentración óptima de 400 ppm.



**Figura 4.10** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE3 en una muestra de petróleo BD.



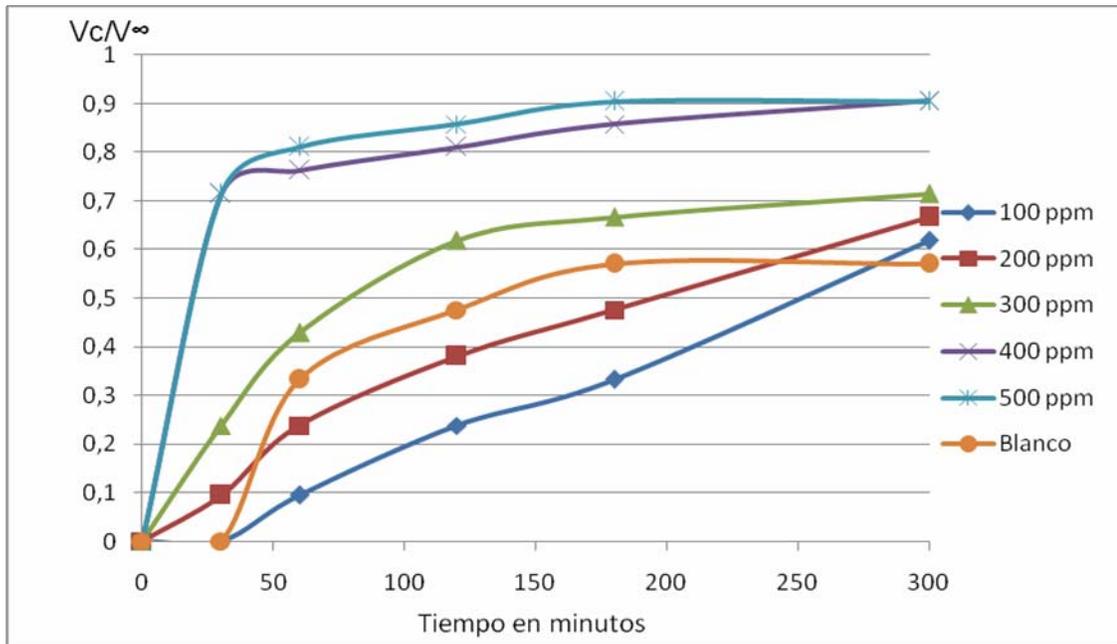
**Figura 4.11** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el desemulsionante DE3 en una muestra de petróleo CM.

La prueba Thief para el petróleo BD (tabla 3.11) reveló un bajo contenido de emulsión y una fracción considerable de agua para las concentraciones entre 400 y 500 ppm; no obstante, como es común estas fracciones aumentaron en la prueba Compuesta. Para el caso del petróleo CM, también se obtuvieron resultados favorables. A pesar que la resina DE3 posee un RSN mayor al de la resina DE1, esto no garantizó una acción deshidratante superior.

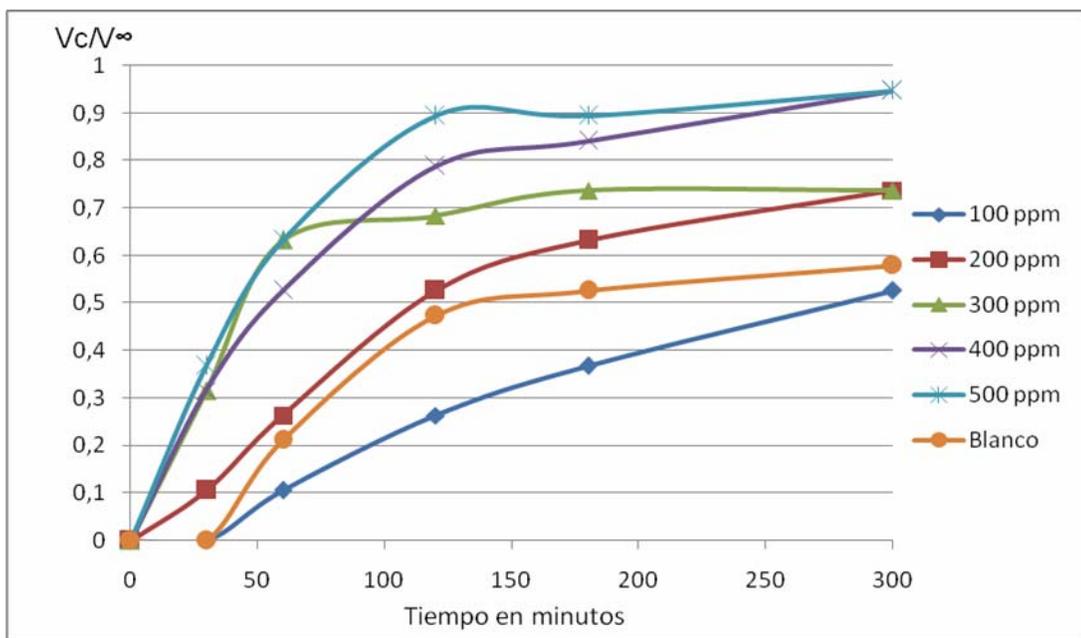
El producto LPW es una resina comercial fabricada por LIPESA S.A., cuyo comportamiento en el tratamiento químico para la deshidratación de las muestras de crudo BD y CM no es mejor al obtenido con las resinas DE1 y DE3, figuras 4.12 y 4.13. Las pruebas Thief y Compuesta (tablas 3.12 y 3.16) indicaron que no fue posible deshidratar el petróleo a la especificación deseada de 1 %v/v, utilizando el mismo rango de concentración (100 a 500 ppm) que con las resinas anteriores.

Esta resina posee un comportamiento regular en lo que refiere a la clasificación de bases desemulsionantes (coalescedora, rompedora y secante). Su mejor desempeño se logró a la concentración de 500 ppm, dejando 1,6 y 1,4 %v/v de emulsión en las muestras BD y CM, respectivamente.

En la tabla 4.5 se detalla la eficiencia (en %) de las resinas usadas como desemulsionante para la ruptura de las emulsiones agua en petróleo, utilizando una concentración de 300 y 400 ppm, en un tiempo de residencia de 300 minutos. Los resultados indican que la resina DE1 (RSN = 4,25) es la mejor, con eficiencias de 90,48% a 300 ppm para deshidratar el petróleo BD y de 99,99% a 400 ppm para lograr la deshidratación del petróleo CM; seguido en eficiencia por la resina DE3 y en último peldaño la resina comercial LPW.



**Figura 4.12** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el demulsificante LPW en una muestra de petróleo BD.



**Figura 4.13** Fracción de volumen de agua coalescido en función del tiempo empleando el demulsificante LPW en una muestra de petróleo CM.

**Tabla 4.5** Eficiencia de los productos químicos desemulsionantes en la segregación de agua a los 300 minutos de tratamiento en las muestras de petróleo BD y CM.

| Producto químico | Concentración (ppm) | Muestra de crudo | % de eficiencia |
|------------------|---------------------|------------------|-----------------|
| DE1              | 300                 | BD               | 90,48           |
| DE3              |                     |                  | 71,43           |
| LPW              |                     |                  | 66,67           |
| DE1              | 400                 | CM               | 99,99           |
| DE3              |                     |                  | 89,47           |
| LPW              |                     |                  | 73,68           |

## 4.2 CONCLUSIONES

Con el método de síntesis propuesto en este trabajo se obtuvo una resina polimérica menos lipofílica (resol) y con un menor tiempo de reacción (aprox. 20 %) que con el método estándar usado por la empresa (DP4).

Las resinas con menor RSN y relación dioxano/agua (DP1, DP2, DP3 y resol) fueron las más eficientes como dispersantes de asfaltenos, logrando el efecto deseado a muy bajas concentraciones (25 a 100 ppm).

La resina tipo resol, obtenida mediante catálisis básica con el método propuesto, presentó un mejor rendimiento como dispersante que la resina DP4 sintetizada con el método estándar (con 25 ppm logró un 100% de eficiencia). En cambio, las resinas sintetizadas por catálisis ácida con el método estándar fueron las de mejor desempeño respecto a las obtenidas por el método propuesto.

Las resinas sin etoxilar no presentaron un buen desempeño como agente desemulsionante, debido a su carácter lipofílico.

La resina etoxilada DE1 (RSN = 4,25) fue la más eficiente como desemulsionante para deshidratar las muestras de petróleo pesado, con una eficiencia de 91% a 300 ppm y de 99,99% a 400 ppm, en un tiempo de residencia de 300 minutos.

### **4.3 RECOMENDACIONES**

Ensayar las resinas obtenidas con el método B en un mayor número de muestras de petróleo pesado, a fin de generalizar su desempeño como dispersante de asfaltenos y que éste sea independiente de la composición del petróleo.

Probar la eficiencia de las resinas fenólicas etoxiladas en muestras de petróleo extra pesado y liviano.

Realizar formulaciones comerciales con las resinas desemulsionantes DE1, DE2 y DE3 combinadas con otras bases que aumenten la sinergia de la mezcla y por lo tanto, su eficiencia como surfactante de doble función: dispersante de asfaltenos y desemulsionante.

## BIBLIOGRAFÍA

Andrade, J y Bolívar, L. (2004). “Estudio de los factores que originan la precipitación de los asfaltenos”. Monografía. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui, Venezuela.

Alayon, M. (2004). Asfaltenos ocurrencia y floculación. Cuaderno FIRP 369-PP, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

ASTM International. (2001). ASTM D3279 - 01 standard Test method for heptane insolubles. Road standards and paving standards.

ASTM International. (2006). ASTM D287 - 92(2006) standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products (hydrometer method). Petroleum Standards.

Cendejas, G. (2008). “Síntesis y caracterización de poliéteres bifuncionalizados con aplicaciones desemulsificantes y desalantes en crudos pesados”. Tesis doctoral, Instituto Mexicano del Petróleo. México.

COVENIN. (1996). Pinturas. Determinación de material no volátil.

Delgado. J. (2006). Asfaltenos: composición, agregación, precipitación, cuaderno FIRP 369-A, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Leffer, M. “Petróleo”. Documento de investigación [en línea], disponible: <http://www.monografias.com/trabajos14/petroleo/petroleo.shtml>.

Lipesa (2006). Manual de información técnica/área petróleo/ MIT5. Venezuela.

Lipesa (1995). Informe técnico/Resinas fenólicas. Venezuela.

López, E. (2004). “Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones”. Tesis de grado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela.

Knop. A., Pilato. L. (1985). Phenolic Resins: chemistry, applications and performance. Springer-Verlag. Segunda edición. New York.

Marfisi, S., Salager, J. (2004). Deshidratación de crudo – Principios y Tecnología., cuaderno FIRP 853-PP, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Medina, M (2008). “*Evaluación de dispersantes de asfaltenos aplicados en la superficie de pozos productores en el área de Carito*”. Tesis de grado. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui, Venezuela.

Palma, L. (2009). “*Tratamiento químico para parafinas y asfaltenos*”. Tesis de grado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Central de Venezuela. Venezuela.

Quijada, G. (2003). “*Evaluación de la influencia de la composición química del crudo y la presión sobre la floculación y precipitación de asfaltenos en pozos de la unidad de explotación Carito*”. Tesis de grado. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui, Venezuela.

Rivas, O. (1998). Desarrollo de una metodología sistemática para el control de la precipitación de asfaltenos. Revista Visión Tecnológica INTEVEP, vol. 2, N° 2. Venezuela.

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 S747B. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J. (2002). Sufactantes tipos y usos, cuaderno FIRP 300S-A. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Salager, J, Scorzza. C y Fernández. A, (2004). Sufactantes, IV Surfactantes noiónicos, cuaderno FIRP S303-PP. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Salazar, A. (1969). “Deshidratación de crudos en el Oriente de Venezuela”. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Geología, Minas y Metalurgia. Venezuela.

University of Texas, (1990). Treating oilfield emulsions. Petroleum Extension Service, The University of Texas at Austin. Cuarta edición. Texas, Estados Unidos.

Sperling, L. (2006). Introduction to physical polymer science. Wiley-Interscience. Cuarta edición. Bethlehem, Pennsylvania.

Vite. C. (2008). “Métodos para la deshidratación de hidrocarburos”. Revista Sinergia, Compañía Mexicana de Exploraciones, 17, 4-5.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y  
ASCENSO:**

|                  |   |
|------------------|---|
| <b>TÍTULO</b>    | <b>SÍNTESIS DE RESINAS FENOL FORMALDEHIDO ETOXILADAS Y FENOL FORMALDEHIDO PARA USO COMO DESEMULSIONANTE Y DISPERSANTE DE ASFALTENOS</b> |
| <b>SUBTÍTULO</b> |   |

**AUTOR (ES):**

| <b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>   | <b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>  |
|------------------------------|---|
| <b>PALACIOS G., JULIO C.</b> | <b>CVLAC: 17.665.475<br/>E MAIL: <a href="mailto:jcpal.q@gmail.com">jcpal.q@gmail.com</a></b> |
|                              | <b>CVLAC:<br/>E MAIL:</b>   |
|                              | <b>CVLAC:<br/>E MAIL:</b>   |

**PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**

RESINAS FENÓLICAS

---

SURFACTANTES

---

PRECIPITACIÓN

---

FLOCULACIÓN

---

PROCESOS DE ELECTRÓLISIS

---

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

| ÁREA                                   | SUBÁREA                  |
|--|--------------------------|
| <u>Ingeniería y Ciencias Aplicadas</u> | <b>Ingeniero Químico</b> |
|  |                          |
|  |                          |

**RESUMEN (ABSTRACT):**

En este trabajo se sintetizaron resinas fenol formaldehído con y sin etoxilación para uso como dispersante de asfaltenos y desemulsionante. Con este propósito se utilizó el método estándar de síntesis de la empresa y otro propuesto en este estudio para la fabricación de las resinas, empleando un reactor piloto y variando las condiciones de reacción y catalizadores. Para otorgarle el carácter hidrofílico a las resinas desemulsionantes se realizó una policondensación mediante la adición de moléculas de óxido de etileno a la estructura de la resina. Una vez obtenidas las resinas, se caracterizaron fisicoquímicamente y se evaluaron en tres muestras de petróleo (pesado y mediano). Las resinas presentaron un carácter lipofílico, según los valores de dioxano/agua y RSN (número relativo de solubilidad), y con un contenido de sólido o materia activa entre 66 y 69 %m/m. Las resinas etoxiladas presentaron un RSN entre 2,65 y 8,7, manteniéndose el contenido de sólidos. Mediante pruebas de botella se determinó la eficiencia de las resinas, resultando la resina tipo resol (sintetizada con el procedimiento propuesto) la que presentó el mejor rendimiento como dispersante de asfaltenos (con 25 ppm logró un 100% de eficiencia) respecto a la resina DP4 sintetizada con el método estándar; mientras que la resina etoxilada DE1 (RSN = 4,25) fue la más eficiente como desemulsionante para deshidratar las muestras de petróleo pesado, con una eficiencia de 91% a 300 ppm y de 99,99% a 400 ppm, en un tiempo de residencia de 300 minutos.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:****CONTRIBUIDORES:**

| APELLIDOS Y NOMBRES  | ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL |  |      |    |      |
|----------------------|-----------------------------|--|------|----|------|
|                      | ROL                         | CA   | AS X | TU | JU   |
| Marfisi, Shirley     | CVLAC:                      | 10.301.828   |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      | <a href="mailto:shirleymarfisi@yahoo.com">shirleymarfisi@yahoo.com</a> |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      |  |      |    |      |
|                      | ROL                         | CA   | AS X | TU | JU   |
| Nieves, Jesús        | CVLAC:                      | 15.920.046   |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      | <a href="mailto:nievesj@lipesa.com">nievesj@lipesa.com</a>             |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      |  |      |    |      |
|                      | ROL                         | CA   | AS   | TU | JU X |
| Colmenares, Ana Rita | CVLAC:                      |  |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      |  |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      |  |      |    |      |
|                      | ROL                         | CA   | AS   | TU | JU X |
| Moreno, Luis         | CVLAC:                      | 8.987.972  |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      | <a href="mailto:luismorenog@cantv.net">luismorenog@cantv.net</a>       |      |    |      |
|                      | E_MAIL                      |  |      |    |      |
|                      | ROL                         | CA   | AS   | TU | JU X |

**FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:**

|      |     |     |
|------|-----|-----|
| 2012 | 02  | 03  |
| AÑO  | MES | DÍA |

**LENGUAJE. SPA**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:****ARCHIVO (S):**

| NOMBRE DE ARCHIVO | TIPO MIME         |
|-------------------|-------------------|
| TESIS.JULIO.doc   | Documento en word |
|                   |                   |
|                   |                   |

**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

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**DERECHOS**

De acuerdo al Artículo 41 del reglamento de Trabajo de Grado:

**“Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y solo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien lo notificará al Consejo Universitario.”**

---

**PALACIOS G., JULIO C.**

**AUTOR**

---

**Colmenares, Ana Rita**

**JURADO**

---

**Moreno, Luis**

**JURADO**

---

**Marfisi, Shirley**

**TUTOR**

**POR LA COMISION DE TRABAJO DE GRADO**