



**METODOLOGIA PARA LA EVALUACION Y SELECCIÓN DE ROMPEDORES
EN UN TRATAMIENTO QUIMICO DE EMULSIONES**

MARIO TORRES LÓPEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2014



**METODOLOGIA PARA LA EVALUACION Y SELECCIÓN DE ROMPEDORES
EN UN TRATAMIENTO QUIMICO DE EMULSIONES**

MARIO TORRES LÓPEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de

INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director

CÉSAR AUGUSTO PINEDA GÓMEZ Ingeniero de Petróleos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

BUCARAMANGA

2014

*A la memoria de mi padre Mario (q.e.p.d) por
haber sido el gran hombre que fué*

A mi madre Nelly luz y guía

A mi hermana Fedra Tatiana la chiflis

*A Juan Felipe y Julián Camilo mis amados y
también chiflis hijos*

A toda mi familia

Mario Torres López

AGRADECIMIENTOS

El autor de este proyecto de grado expresa sus sinceros agradecimientos a:

- A todos y cada uno de los integrantes del cuerpo Docente y administrativo de la Escuela de Ingeniería de Petróleos
- A Félix, Alexander, Laura, Gerzon y Camilo, mis compañeros de trabajo en el Laboratorio
- A César, Erik, Robert, Jorge y todos mis amigas y amigos dentro y fuera de la UIS

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
1. TEORÍA DE EMULSIONES.....	16
1.1 DEFINICIÓN DE EMULSIÓN	16
1.2 COMPOSICIÓN DE LAS EMULSIONES.....	17
1.3 CLASIFICACIÓN DE EMULSIONES	18
1.4 FORMACIÓN DE EMULSIONES	20
1.5 AGENTES EMULSIFICANTES.....	22
1.6 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS EMULSIONES.....	25
1.7 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES	31
1.7.1 Factores que afectan la estabilidad.....	33
1.7.2 Medición de la estabilidad.....	41
1.8 DESHIDRATACIÓN DEL CRUDO.....	44
1.8.1 Mecanismos de ruptura.....	45
1.8.2 Métodos para la deshidratación	49
2. EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO	64
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	64
2.2 PLANEACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	66
2.2.1 Objetivos específicos del experimento	66
2.2.2 Identificación de variables	66
2.2.3 Procedimientos particulares para realizar las pruebas o medir las características	70
2.2.4 Número de repeticiones del experimento básico a realizar.....	71
2.2.5 Recursos y materiales disponibles	72
2.3 EL USO DE LA ESTADÍSTICA.....	72
3. METODOLOGÍA DESARROLLADA.....	75
3.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA MUESTRA DE PETRÓLEO SELECCIONADA	76
3.1.1. Determinación del porcentaje de agua y sedimentos (BS&W) por el método de la centrífuga, (Norma ASTM D96)	77
3.1.2. Medición de la gravedad API, método del hidrómetro (Norma ASTM D 287).....	78

3.1.3.	Determinación de la densidad (Método del picnómetro)	79
3.1.4.	Determinación de la salinidad (Método Aruba)	80
3.1.5.	Determinación del pH del agua (Método del ph-metro).....	81
3.1.6.	Determinación del Flash and Fire Point por el Método Copa Abierta Cleveland (Norma ASTM D92).....	83
3.1.7.	Determinación de la Viscosidad Cinemática y Dinámica usando la Viscosidad Saybolt (Norma ASTM D88).....	84
3.2.	LA EMULSION DE PRUEBA Y SU ESTABILIDAD	86
3.3.	PRUEBAS A LA EMULSION	87
3.3.1.	Determinación de la cantidad de agua libre	87
3.3.2.	Determinación de la Reología de la emulsión de prueba a varias temperaturas	88
3.3.3.	Determinación de la densidad de la emulsión a varias temperaturas	92
3.3.4.	Determinación de la cantidad de agua precipitada usando desemulsificante bajo diferentes condiciones	92
3.4.	EQUIPOS, MATERIALES, SUSTANCIAS Y HERRAMIENTAS UTILIZADAS.....	93
3.5.	DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE	94
3.6.	CALCULOS TIPO	102
3.6.1.	Determinación del porcentaje de agua y sedimento (% BS&W) presente en la emulsión	102
3.6.2.	Determinación de la gravedad API corregida a 60°F utilizando el método del hidrómetro	103
3.6.3.	Cálculo de la salinidad por el Método Aruba	103
3.6.4.	Cálculo de la densidad por el Método del Picnómetro	105
3.6.5.	Cálculo de la corrección por Presión Barométrica para el Punto de Chispa y el Punto de Fuego del crudo	106
3.6.6.	Cálculo de la Viscosidad Cinemática y Dinámica a partir de la Viscosidad Saybolt.....	107
3.6.7.	Cálculo de la Viscosidad Aparente, Viscosidad plástica y Yield Point.....	109
3.6.8.	Cálculo de volumen de químico en ml para dosificación de ppm.....	110
4.	ANALISIS DE RESULTADOS	112
4.1.	Análisis de la estabilidad de la emulsión.....	112
4.2.	Identificación y prueba del mejor desemulsificante disponible.....	116
4.3.	Análisis del tiempo de calentamiento.....	118

4.4.	Comportamiento de variables durante las pruebas	120
4.4.1.	Temperatura de la emulsión.....	120
4.4.2.	Tiempo	123
4.4.3.	Volumen de la muestra	129
4.4.4.	Homogenización de la muestra.....	130
4.4.5.	Tipos de recipiente de prueba.....	133
4.4.6.	Contacto superficial de recipientes entre sí y con el exterior	134
5.	METODOLOGIA PROPUESTA.....	137
5.1.	ALCANCE.....	137
5.2.	REFERENCIAS	137
5.3.	TERMINOLOGIA	137
5.4.	RESUMEN DEL METODO	138
5.5.	USO DEL METODO	139
5.6.	EQUIPOS REQUERIDOS	139
5.7.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	140
5.8.	PROCEDIMIENTO	140
5.9.	CALCULOS Y REPORTE.....	142
5.10.	PRECISIÓN.....	143
6.	CONCLUSIONES	144
7.	RECOMENDACIONES	146
	BIBLIOGRAFÍA	147

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Microfotografía de una emulsión agua en aceite.....	19
Figura 2. Microfotografía de una emulsión aceite en agua.....	19
Figura 3 Microfotografía de una emulsión de agua en aceite en agua.....	20
Figura 4 Formación de una emulsión de Agua en Aceite.....	22
Figura 5 Microfotografía de una emulsión mostrando la presencia de sólidos.....	23
Figura 6. Emulsión estabilizada por Surfactantes.....	24
Figura 7 Distribución del tamaño de gota en emulsiones de petróleo.....	27
Figura 8. Viscosidades de emulsiones muy apretadas a 125 °F.....	28
Figura 9. Viscosidades de emulsiones muy apretadas a una tasa de corte de 0.1 (1/s)...	29
Figura 10 Viscosidades relativas de emulsiones.....	31
Figura 11 Microfotografía de una emulsión mostrando la película interfacial.....	33
Figura 12 Representación de una gota de agua en proceso de estabilización por la presencia de agentes emulsificantes.....	35
Figura 13 Representación de la Viscosidad de una película Interfacial.....	40
Figura 14 Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo.....	42
Figura 15 Variación de la estabilidad de la emulsión W/O en función de la concentración del desemulsificante para la coalescencia de 2/3 del volumen fijado V^∞	43
Figura 16 Variación del factor de Stokes con la temperatura y la gravedad API.....	47
Figura 17 Tratador Horizontal tipo FWKO.....	50
Figura 18. Tratador Vertical de tipo directo.....	53
Figura 19 Tratador o Deshidratador Electrostático.....	55
Figura 20 Complejo regular PO+EO con amina polifuncional.....	61
Figura 21 Complejo nonifenol con PO+EO.....	62
Figura 22 Complejo octifenol con PO+EO.....	63
Figura 23 Acido sulfónico dodecibenceno.....	63
Figura 24 Centrífuga.....	77
Figura 25 Medición de la Gravedad API con Hidrómetro.....	79
Figura 26 Pesaje del picnómetro.....	80
Figura 27 Cilindro de Bronce.....	81
Figura 28 pH-metro digital.....	82
Figura 29 Equipo para Punto de Chispa y Fuego Cleveland.....	84
Figura 30 Viscosímetro Saybolt.....	85
Figura 31 Agitador Multimixer.....	86
Figura 32 Viscosímetro Rotacional.....	89
Figura 33 Esfuerzo de corte Vs Tasa de corte para muestra de crudo pesado.....	112
Figura 34 Viscosidad vs Tasa de corte para muestra de crudo pesado.....	113
Figura 35 Esfuerzo de corte vs Tasa de corte para emulsión a 6 horas.....	114
Figura 36 Viscosidad vs Tasa de corte para emulsión a 6 horas.....	114
Figura 37 Esfuerzo de corte vs Tasa de corte para emulsión a 24 horas.....	115
Figura 38 Viscosidad vs Tasa de corte para emulsión a 24 horas.....	115
Figura 39 Interfase de agua-aceite poco definida y con alta turbidez del agua.....	116
Figura 40 Interfase de agua-aceite bien definida y con baja turbidez del agua.....	117
Figura 41 BS&W con uso de desemulsificantes según su concentración.....	117

Figura 42 Tiempo de calentamiento de muestras de 100 y 200 ml	119
Figura 43 Agua precipitada para varias temperaturas en muestras de 100 y 200 ml a 4 horas	121
Figura 44. Comportamiento del desemulsificante a 6 horas, agregándolo a Tiempo 0, Tiempo 15 y Tiempo 30	125
Figura 45. Montaje de la prueba en un baño térmico de pared translúcida	126
Figura 46 Tiempo de pérdida de temperatura al ambiente en muestras de 100 y 200 ml	126
Figura 47. Extrayendo frascos del baño vs sin extraer	127
Figura 48 Comparación entre volúmenes de muestra de 100 ml vs 200 ml	129
Figura 49. Stirrer utilizados de manera manual y mecánica	131
Figura 50 Comparación entre tres tipos de agitación: Manual, Mecánica > 60 rpm y Mecánica < 60 rpm	132
Figura 51 Perfiles de recipientes o frascos utilizados en el experimento	134
Figura 52 Montaje de frascos apiñados entre sí, apiñados contra las paredes del baño y completamente separados	136
Figura 53 Modelo de frasco de prueba propuesto	143

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Valor del factor 'a' según el tipo de emulsión	30
Tabla 2 Clasificación de emulsificantes de acuerdo a Valores HLB.....	58
Tabla 3 Caracterización fisicoquímica del petróleo crudo	78
Tabla 4 Características de la emulsión	88
Tabla 5. Prueba térmica para encontrar el agua libre (sin adición de químico), a 140 °F.	88
Tabla 6 Medición de comportamiento reológico de la emulsión a 6 horas a varias temperaturas.	90
Tabla 7. Medición de comportamiento reológico de la emulsión a 24 horas a varias temperaturas.	90
Tabla 8 Medición de comportamiento reológico del crudo a varias temperaturas	91
Tabla 9 Medición de la densidad de la emulsión a varias temperaturas.....	92
Tabla 10. Medición de BS&W usando los desemulsificantes químicos estudiados.....	95
Tabla 11. Tiempo de calentamiento de muestras de 100 y 200 ml	95
Tabla 12. Prueba del desemulsificante a 80 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.	95
Tabla 13. Prueba del desemulsificante a 100 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.	96
Tabla 14. Prueba del desemulsificante a 120 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.	96
Tabla 15 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 y 200 ml, 250 ppm, Agua precipitada hasta 8,5 Horas.....	97
Tabla 16 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 y 200 ml, 250 ppm, agregado y agitado en frío, agua precipitada hasta 4 Horas.	98
Tabla 17 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, agregado en frío, agitado a temperatura de prueba de forma manual y mecánica con stirrer a más de 60 rpm por 1 minuto, agua precipitada hasta 6 Horas.....	98
Tabla 18 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, agregado y agitado en 30 minutos, manual y mecánicamente con stirrer a más de 60 rpm, agua precipitada hasta 6 Horas.	99
Tabla 19. Prueba de desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, desemulsificante agregado y agitado en 30 minutos, manual y mecánicamente a menos de 60 rpm, lecturas sin extraer las botellas, agua precipitada hasta 6 horas.....	99
Tabla 20 Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado en 30 minutos, agitación manual, mecánica baja revolución (menor a 60 rpm) y con paleta manual en muestra de 200 ml. Agua precipitada hasta 8.5 horas.	100
Tabla 21 Tiempo de pérdida de temperatura al ambiente de las botellas de muestra de 100 y 200 ml, temperatura de prueba 140 °F, temperatura ambiente 80 °F.....	101
Tabla 22. Promedio de tiempo de calentamiento para muestras de 100 y 200 ml con temperaturas entre 100 y 140 °F.....	119

RESUMEN

TÍTULO: METODOLOGIA PARA LA EVALUACION Y SELECCIÓN DE ROMPEDORES EN UN TRATAMIENTO QUIMICO DE EMULSIONES.*.

AUTORES: MARIO TORRES LÓPEZ**.

PALABRAS CLAVES: Tratamiento químico, Metodología de Laboratorio, Emulsiones, Prueba de Botella.

DESCRIPCIÓN:

Toda empresa operadora de un campo petrolero debe llevar el crudo a condiciones específicas para su comercialización, entre las que se incluyen especialmente la eliminación de agua, sedimentos, sal y otros elementos indeseables hasta un nivel que garantice su calidad.

En lo concerniente al tratamiento del crudo emulsionado los sistemas típicos de superficie implementan recursos como el uso de temperatura, tanques de estabilización, tiempo de residencia y agentes químicos para su separación. Son estos últimos precisamente, el objeto de estudio de esta investigación, por tratarse de una de las estrategias de mayor aplicación para todo tipo de crudos y por las implicaciones técnicas y económicas asociadas a una correcta valoración y selección del químico más apropiado.

La selección de un desemulsificante debe seguir unas pautas que garanticen que lo que se prueba en laboratorio sea representativo de lo real para garantizar su eficiencia y eficacia. En síntesis, a través de este trabajo se busca proponer desde una base científica una metodología que integre todos los aspectos susceptibles de análisis durante la separación de una emulsión y formular criterios que permitan realizar una óptima selección.

Se desarrolló una metodología experimental, la cual involucró el desarrollo de varias pruebas de laboratorio. Las variables que se identificaron como las más críticas por su efecto sobre el desarrollo de un proceso experimental para la evaluación del rendimiento de desemulsificantes químicos, fueron la temperatura de prueba, el tipo de agitación/homogenización y el tiempo de administración/inyección del químico dentro de la muestra de emulsión. En base a esto se planteó una nueva metodología para la evaluación de desemulsificantes en laboratorio, la cual permite optimizar el proceso, controlando las variables de respuesta que permiten una evaluación detallada del rendimiento del desemulsificante.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Director Ing. César Augusto Pineda Gómez

ABSTRACT

TITLE: METHODOLOGY FOR SCREENING AND EVALUATION OF EMULSION BREAKERS IN A CHEMICAL TREATMENT*.

AUTHORS: MARIO TORRES LÓPEZ**.

KEY WORDS: Chemical Treatment, Experimental Methodology, Emulsions, Bottle Test

DESCRIPTION:

Every operator Company in an oil field has to meet specific commercialization conditions for his crude oil, specially the dehydration of crude, eliminations of sediments, salt content and other undesirable elements.

As regard the emulsified crude oil treatment, the typical surface systems use resources such as temperature, stabilization tanks, residence times and chemical agents for the separation. Are the last of them precisely, the object of study of this investigation, because those chemical agents represents one of the most applicable techniques in industry, for every kind of crude oil and for the technical and economic implications associated to a right screening and assessment of the most appropriate chemical.

The demulsifier selection must follow rules which guarantee the representative of the tests, in order to have an efficient separation. Summarizing, this work attempts to propose, parting from a scientific base, a novel methodology which integrates every key aspects of analysis during emulsions breaking, and formulate criteria which allows an optimal screening.

An experimental methodology was developed, involving many laboratory tests. After that, the key variables identified include: temperature test, type of agitation and time of injection of the chemical on the emulsion sample. Based on this, a new methodology for the screening of demulsifiers was proposed, which allows an optimal screening, controlling the response variables allowing a detailed evaluation of the chemical treatment.

* Undergraduated Project.

** Physic-chemist Engineering Faculty. Petroleum Engineering School, Director Ing. César Augusto Pineda Gómez

INTRODUCCIÓN

Toda empresa operadora de un campo petrolero debe llevar el crudo a condiciones específicas para su comercialización, entre las que se incluyen especialmente la eliminación de agua, sedimentos, sal y otros elementos indeseables hasta un nivel que garantice su calidad.

En lo concerniente al tratamiento del crudo emulsionado los sistemas típicos de superficie implementan recursos como el uso de temperatura, tanques de estabilización, tiempo de residencia y agentes químicos para su separación. Son estos últimos precisamente, el objeto de estudio de esta investigación, por tratarse de una de las estrategias de mayor aplicación para todo tipo de crudos y por las implicaciones técnicas y económicas asociadas a una correcta valoración y selección del químico más apropiado.

El primer capítulo hace un recuento teórico sobre las emulsiones, su naturaleza química, el proceso de formación en campo y sus propiedades más importantes. En el segundo capítulo se presenta el diseño de experimentos desarrollado para este proyecto, mientras que el tercer capítulo hace una recopilación detallada de todas las metodologías y procedimientos empleados para desarrollar dicho diseño y muestra los resultados experimentales, mientras que el cuarto capítulo hace un análisis cualitativo de estos resultados.

Por último, se propone una nueva metodología para la evaluación de desemulsificantes, la cual se presenta en el capítulo 5, con formato de norma técnica. La nueva metodología permite hacer una evaluación optimizada, la cual permitirá mejorar este tipo de procesos en la industria del petróleo.

1. TEORÍA DE EMULSIONES

Mucho se ha estudiado e investigado acerca de las emulsiones de agua en aceite y de aceite en agua para la industria petrolera, por esto, y para unificar criterios se verá a continuación un marco teórico que ilustrará al lector sobre el principal objeto de estudio en el presente trabajo. Se tomarán como principales referencias conceptos de autores como Sunil L. Kokal o Jean Louis Salager quienes han tenido a su cargo investigaciones cuyos resultados han sido ampliamente difundidos y aceptados universalmente.

1.1 DEFINICIÓN DE EMULSIÓN

Para comenzar se puede decir que la palabra Emulsión es la denominación que recibe universalmente un sistema que se compone por dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se encuentra dispersa en la otra¹. Se ha encontrado que para que esta estructura permanezca estable, debe existir un agente surfactante o emulsionante presente en el sistema. Estos agentes surfactantes se pueden mezclar para formar sustancias que denominaremos emulsificantes, aunque su efecto puede ser logrado de manera individual.

Dentro de las emulsiones, la fase que se encuentra fragmentada se denomina Fase Dispersa y la fase dentro de la cual se aloja la anterior se denomina Fase Continua. Las emulsiones suelen también llamarse dispersiones, de las cuales existen varias denominaciones. Una dispersión de gas dentro de un líquido es llamada Espuma, mientras que una dispersión de sólidos en un líquido es denominada Suspensión.

¹ ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing. 2008.

Cuando se trata de dispersiones, es importante el tamaño de los fragmentos de la fase dispersa pues el comportamiento de dicha dispersión depende mucho de este factor. Entonces el fragmento se define como una cantidad de materia gaseosa (burbuja), líquida (gota), o sólida (partícula) cuando es de tamaño macroscópico (superior al micrón). Cuando son de tamaño microscópico se denominan Coloides, soluciones que contienen fragmentos de materia dispersa cuyo tamaño es muy grande para ser soluciones convencionales, y a la vez muy pequeñas para que se separen por acción de la gravedad.

De acuerdo con lo anterior, el límite superior de tamaño depende de la estabilidad del sistema frente a la sedimentación gravitacional. Si no existe separación por sedimentación, se habla de una Suspensión Coloidal o Micro emulsión². Por lo tanto si el sistema se separa por acción de la gravedad en cualquier tiempo, se considera un sistema inestable y recibirá el nombre de Espuma (gas en líquido), Emulsión o Macro emulsión (líquido en líquido) o Suspensión (sólido en líquido).

1.2 COMPOSICIÓN DE LAS EMULSIONES

En realidad la composición de las emulsiones depende de su tipo. Dentro del estudio que nos ocupa se hablará de emulsiones o macro emulsiones típicas de líquido-líquido y más exactamente de agua en aceite.

En presencia de un agente emulsificante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional, pero la coalescencia de las gotas (es decir su unificación) se puede ver notablemente retardada³.

² KOKAL S. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. SPE 77497. 2005

³ LEE. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. Spill Science & Technology. Vol. 5, No. 2, pp 117.126. 1999

Las cantidades de materia aportadas por cada fase influyen notablemente sobre las propiedades. Existen emulsiones con bajo contenido de fase dispersa, donde la interacción entre las gotas es muy baja, y existen otras con un alto contenido de fase dispersa donde la interacción es mayor y esto al final determina los efectos. Cuando la cantidad de la fase dispersa supera el 75% en volumen, las gotas están literalmente en contacto⁴, lo que eleva la viscosidad.

La concentración de agentes emulsificantes es variable, aunque en la práctica existen dos límites:

-Debajo del orden de miles de partes por millón (ppm) o 0.1% por ejemplo, no existe suficiente emulsificante para estabilizar una emulsión.

-Por encima del orden de unidades porcentuales, como por ejemplo 5%, no surte ningún efecto el incremento en la concentración del surfactante.

En la práctica se encuentra que las concentraciones entre el rango de 0.2% al 3% son las más frecuentes y para garantizar eficiencia y costos razonables, se usa un emulsificante compuesto por una mezcla de varios surfactantes.

1.3 CLASIFICACIÓN DE EMULSIONES

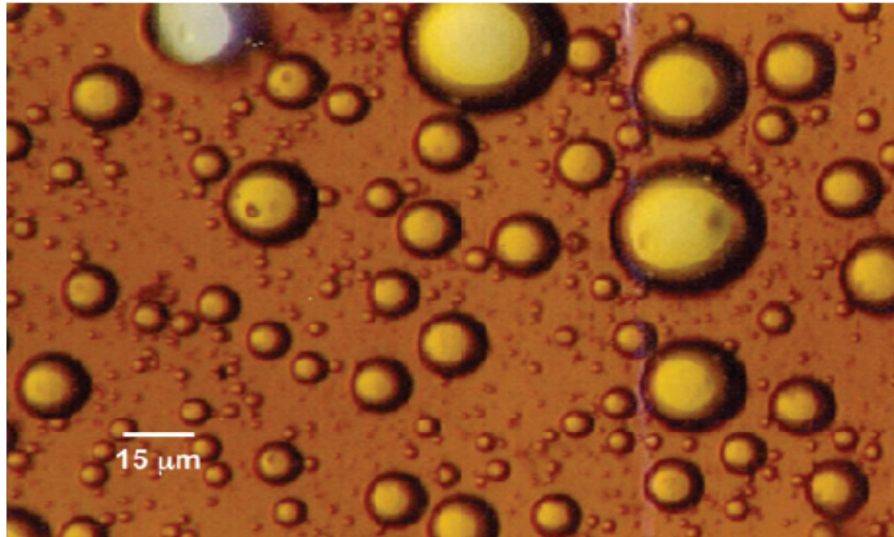
Para el caso de un líquido como el aceite, se denominará en adelante O por su nombre en inglés: Oil, y para el agua W por su nombre en inglés: Water.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W), se le denominará Emulsión O/W o Emulsión Inversa.

Si la fase dispersa es el agua (W) en el aceite (O), se llamará Emulsión W/O, Emulsión Directa o Emulsión Normal. Esta última será el objeto central del presente estudio.

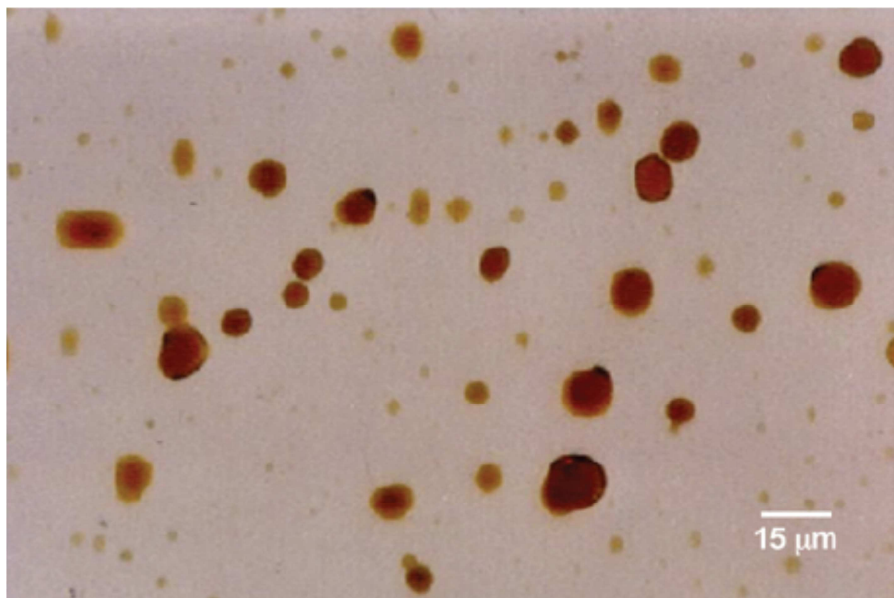
⁴ ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing. 2008.

Figura 1. Microfotografía de una emulsión agua en aceite



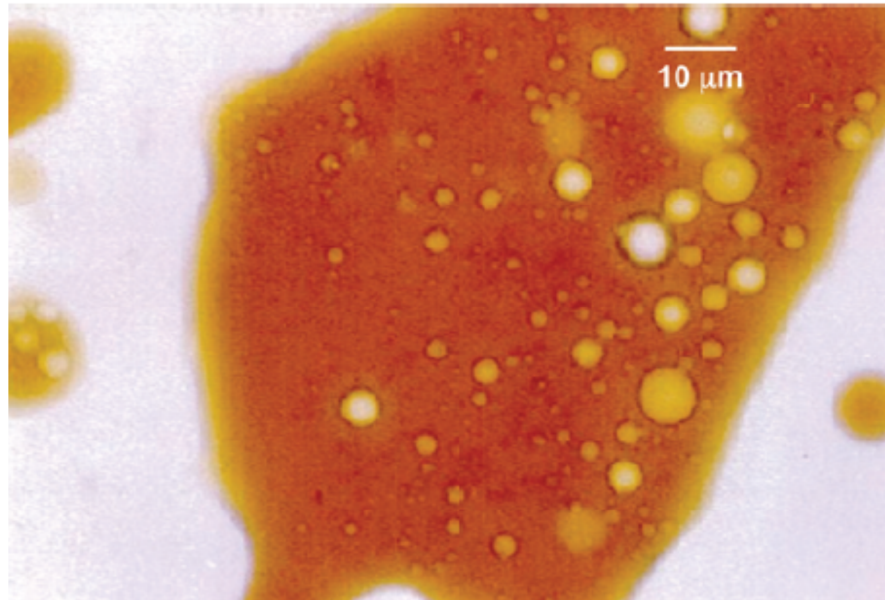
FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987.

Figura 2. Microfotografía de una emulsión aceite en agua.



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987.

Figura 3 Microfotografía de una emulsión de agua en aceite en agua.



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1987.

Existen emulsiones denominadas W/O/W o del tipo Emulsión Múltiple, donde las gotas de aceite dispersas en una emulsión O/W pueden contener en su interior gotas más pequeñas de agua.

1.4 FORMACIÓN DE EMULSIONES

En líneas generales una emulsión se forma cuando existe una energía de agitación de los líquidos en contacto (en este caso agua y aceite), y existe la presencia de un agente surfactante o emulsificante. La cantidad de energía representada en la agitación, así como la presencia del agente emulsificante, son críticos para la formación de la emulsión.

En ese orden de ideas es lógico pensar que en la industria de la extracción del petróleo existen las condiciones adecuadas para que se generen las emulsiones,

como el hecho de existir numerosas fuentes de agitación de fluidos y presencia constante de agentes provenientes de las distintas formaciones o de los diferentes procesos que se deben aplicar para las operaciones de extracción y que pueden en un momento dado actuar como emulsificantes. En la mayoría de los casos las emulsiones que se forman son indeseadas.

Se observa que existen fuentes de agitación a partir del mismo flujo del crudo a través de la roca del yacimiento en el fondo del pozo, durante las perforaciones, el flujo a través de bombas, tuberías o líneas de flujo, cabezales de producción, válvulas y accesorios aún en superficie, e inclusive el gas liberado por cambios de fase.⁵ Como se puede ver, la cantidad de movimiento es grande, no es posible evitarla y depende de muchos factores. En general, cuanto mayor sea la energía de mezcla y más pequeñas las gotas de agua dispersas en el aceite, la emulsificación será mayor (ver figura 4). Existen estudios que muestran que las gotas de agua pueden variar en tamaño desde menos de 1 micrómetro (1 μm) hasta más de 1000 micrómetros (1000 μm).⁶

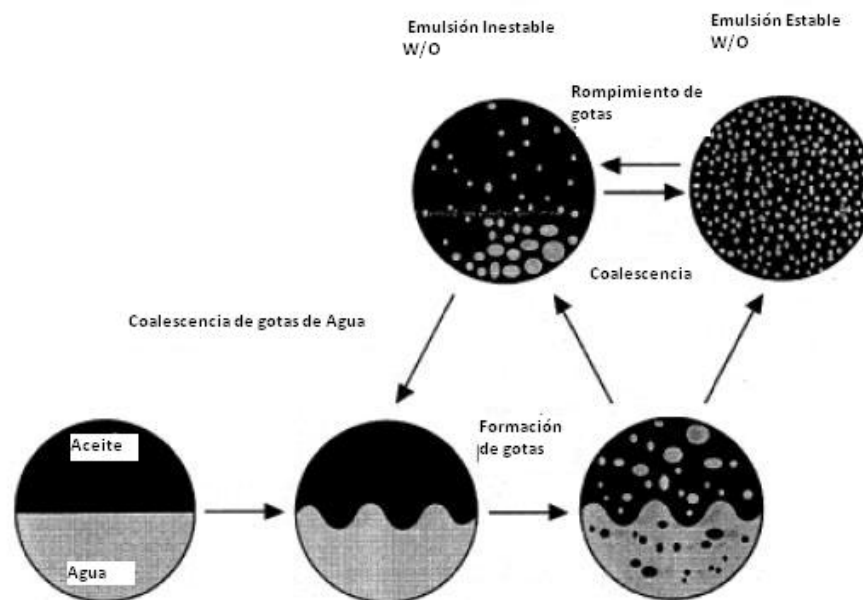
En cuanto al otro factor importante como la presencia de emulsificantes, su cantidad y naturaleza determinan en gran medida el tipo y la estabilidad de la emulsión. Los emulsificantes naturales en un crudo residen en sus fracciones pesadas, es por esto que al existir crudos con diferentes cantidades y tipos de componentes pesados, las tendencias emulsificantes varían tan ampliamente.

Cuando un crudo posee una cantidad pequeña de emulsificante, forma una emulsión menos estable y se separa de una manera relativamente fácil. En contraposición, otros crudos poseen el tipo y cantidad de emulsificante que conduce a emulsiones muy estables o apretadas.

⁵ OPAWALE, Adenkule. Oilfield emulsion control: a major issue during heavy crude oil production. Universidad Africana de Ciencia y Tecnología. Artículo SPE. Abuja (Nigeria), 2009.

⁶ KILPATRICK P.K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. Energy & Fuels, Vol. 26, pp. 4017-4026. 2012.

Figura 4 Formación de una emulsión de Agua en Aceite



FUENTE. Modificada de Abdel-Raouf, M. E. S. (2011). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions.

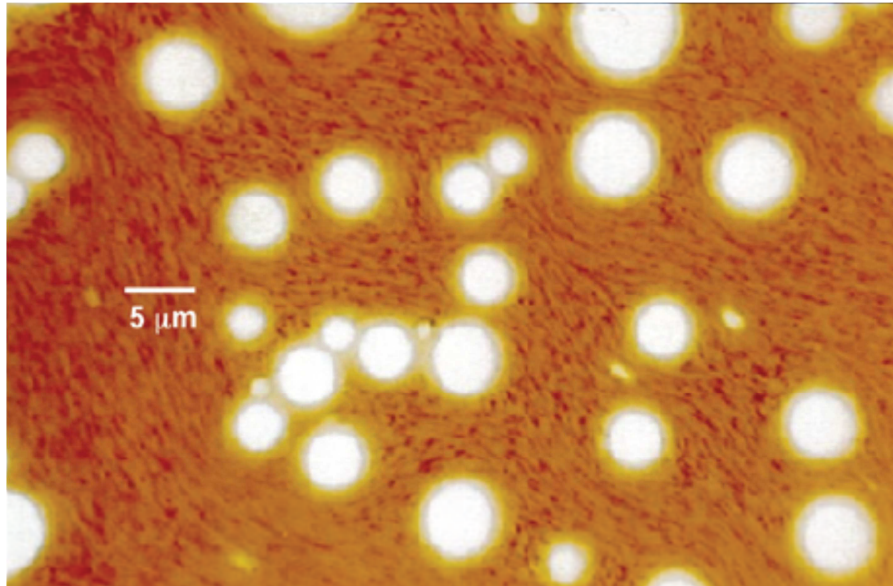
1.5 AGENTES EMULSIFICANTES

Las emulsiones W/O que se producen en un campo petrolero contienen aceite, agua y un agente emulsificante, el cual estabiliza la emulsión al contener agentes surfactantes o tenso activos así como sólidos finamente divididos, tal y como lo muestra la microfotografía de la figura 5.

En general los agentes surfactantes naturales que puede tener un crudo se dividen en dos grandes grupos: surfactantes tenso activos (tales como fluidos de estimulación, tratamientos químicos, asfaltenos o parafinas) y sólidos particulados⁷. A continuación se detalla su incidencia en la estabilidad de una emulsión.

⁷ Petroleum engineering handbook. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1987.

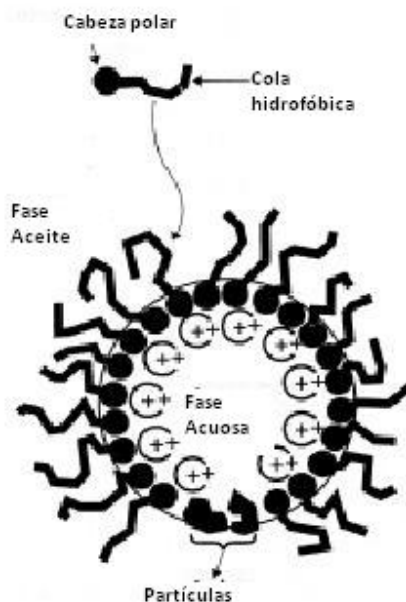
Figura 5 Microfotografía de una emulsión mostrando la presencia de sólidos.



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1987.

- Agentes surfactantes o tenso-activos: son compuestos que poseen partes solubles en aceite y en agua, llamadas hidrofóbica e hidrofílica respectivamente. Es decir que su parte hidrofóbica tiene afinidad por el aceite y su parte hidrofílica tiene afinidad por el agua (ver Figura 6). Debido a su estructura molecular, los surfactantes tienden a concentrarse en la interfase aceite – agua donde forman una película interfacial. Esto conduce a una disminución en la tensión interfacial (TIF) y promueve la dispersión y emulsificación de las pequeñas gotas. Existen emulsificantes de origen natural en el aceite crudo que incluyen fracciones de mayor punto de ebullición tales como asfaltenos y resinas, ácidos orgánicos y bases. Otros surfactantes que pueden estar presentes pueden venir de químicos que son inyectados en las formaciones como por ejemplo en fluidos de perforación, químicos de estimulación, inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones, ceras y agentes de control de asfaltenos.

Figura 6. Emulsión estabilizada por Surfactantes.



FUENTE. Modificada de Abdel-Raouf, M. E. S. (2011). Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions.

- Sólidos finamente divididos: o particulados, que pueden actuar como estabilizadores mecánicos, usualmente tienen un tamaño de partícula menor que las gotas de la emulsión misma (usualmente submicrónicas), se recolectan en la interfase W/O y son mojadas por las dos fases. Su efectividad depende de factores como el tamaño de partícula, las interacciones entre partículas y su mojabilidad.⁸ Algunas de estas partículas son de caliza, arena, asfaltenos y ceras, productos de la corrosión, escamas minerales (incrustaciones) y lodos de perforación.

⁸ BOBRA, M., 1991. Water-in-oil emulsification: a physicochemical study. In: Proceedings of 1991 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC.

1.6 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS EMULSIONES

Para su caracterización se incluye el color, apariencia, agua y sedimentos (BSW), tamaño de gota, densidad y viscosidad interfacial.

- Color y Apariencia: Es lo más fácil de caracterizar en una emulsión, y si se transfiere una muestra en un tubo transparente se puede apreciar que el color varía ampliamente dependiendo del contenido de aceite y agua y sus respectivas características. Los colores característicos son los oscuros como el marrón, marrón gris o rojizo oscuro. El brillo también puede usarse para caracterizar una emulsión. Generalmente una emulsión luce turbia y opaca a causa de la dispersión de la luz en la interfase W/O. Cuando existen gotas de pequeños diámetros (significa un área superficial grande), tendrá un color claro, pero cuando las gotas tienen un diámetro grande (significa un área superficial pequeña), generalmente lucirá oscura y de bajo brillo. De cualquier manera, la caracterización visual de una emulsión es un arte que requiere de experiencia.
- BSW (Basic Sediment and Water): Se trata de la porción sólida y acuosa de una emulsión. También se le denomina como Asentamientos de Fondo y Agua (Bottom Settlings and Water), y Sólidos de Fondo y Agua (Bottom Solids and Water). Existen varios métodos para determinar la cantidad de sólidos y agua de las emulsiones que han sido propuestos por organizaciones como el American Petroleum Institute (API), y la American Society for Testing Materials (ASTM). Los métodos más comunes para determinación del BS&W consisten en añadir una ligera sobredosis de un desemulsificante a una emulsión, luego centrifugarla y dejarla reposar. La cantidad de sólidos y agua separados se mide directamente en tubos de centrífuga especialmente diseñados. Si se desea obtener solo el contenido de agua, se puede usar la valoración de Karl – Fisher, la que es muy exacta

a contenidos bajos de agua (< 2%), pero que puede usarse para contenidos altos o mayores del 10%. Existen otros métodos menos comunes que se basan en propiedades eléctricas como la conductancia y las constantes dieléctricas, la atenuación de Gamma-Ray así como medidores basados en microondas.

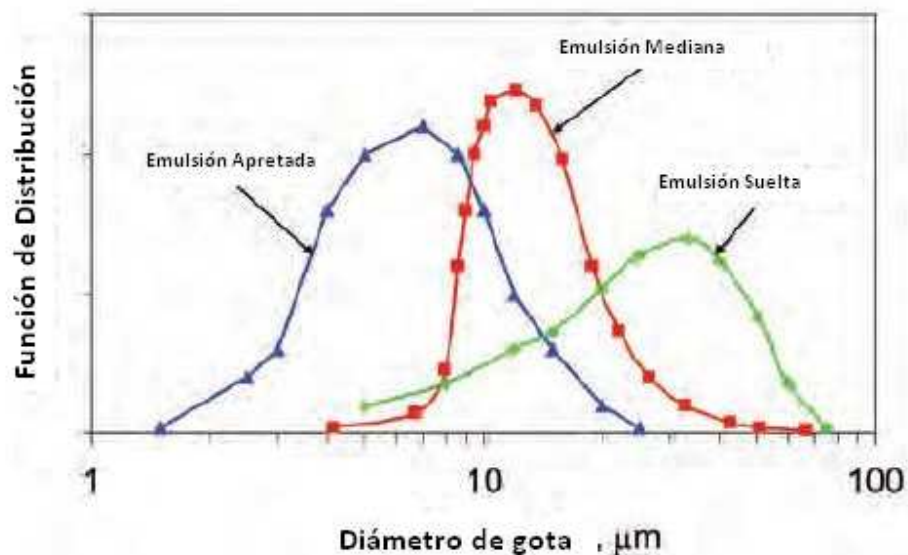
- Tamaño de gota y distribución de tamaños de gota: En general las emulsiones de campos petroleros se producen con un diámetro de gota que excede los 0.1 μm y puede llegar a ser más grande que 100 μm . Cada tipo de emulsión tiene un tamaño promedio de gota aproximado (ver figura 7) y se puede representar por una gráfica de distribución. La distribución del tamaño de gota en una emulsión depende de varios factores, incluyendo la TIF, esfuerzo, naturaleza y cantidad de los agentes emulsificantes, presencia de sólidos y propiedades volumétricas del aceite y el agua. La distribución del tamaño de gota determina en cierta medida la estabilidad de la emulsión y se debe tener en cuenta para la selección de protocolos óptimos para tratamiento. Como una regla del dedo gordo, entre más pequeño sea el tamaño promedio de las gotas de agua dispersas, más apretada será la emulsión y por lo tanto será mayor el tiempo de residencia requerido en un separador, lo que implicará mayor tamaño de los equipos de la planta de separación.

La distribución del tamaño de gota para emulsiones de campo se determina por los siguientes métodos:

- ✓ Análisis microscópico de imágenes.
- ✓ Usando propiedades eléctricas como la conductividad y las constantes dieléctricas.
- ✓ Usando técnicas de dispersión de la luz, dispersión de neutrones y de rayos X, con las cuales se pueden abarcar tamaños de gota de 0.4 nanómetros (nm) hasta más de 100 micras (μm).

- ✓ Técnicas de separación física que incluyen cromatografía, sedimentación y fraccionamiento de flujo de campo.

Figura 7 Distribución del tamaño de gota en emulsiones de petróleo.



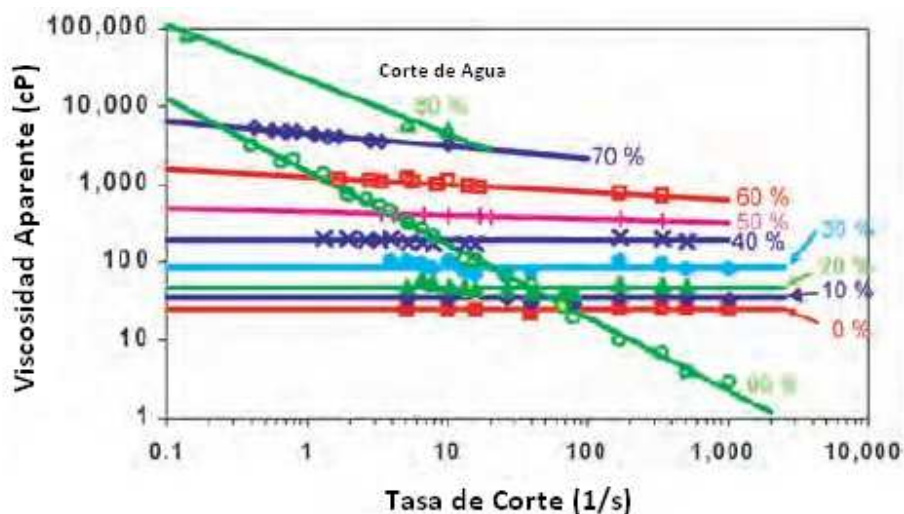
FUENTE. Modificada de KOKAL S. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. SPE 77497.2005

- Reología: Viscosidad de emulsiones, ya que la viscosidad de una emulsión puede ser sustancialmente mucho mayor que la viscosidad del aceite y el agua por separado puesto que las emulsiones muestran un comportamiento no newtoniano como resultado de la aglomeración de gotas.⁹ Un fluido no newtoniano es un fluido en el que su viscosidad es una función de la tasa de corte, es decir a una determinada fracción de volumen de agua presente la emulsión se comporta como un fluido pseudoplástico o aquel fluido en el cual al aumentar la tasa de corte, disminuye su viscosidad.

⁹ ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing. 2008.

En la figura 8 se observan las viscosidades de emulsiones muy apretadas a 125 °F y a diferentes cortes de agua. Los valores de viscosidad constante para todas las tasas de corte, o, de pendiente cero, indican comportamiento newtoniano hasta un contenido de agua del 40%. A un corte de agua superior las pendientes de las curvas no son cero, lo que indica un comportamiento no newtoniano o pseudoplástico. Se observa que se alcanzaron viscosidades muy altas cuando el corte de agua era del 80% si se comparan con las viscosidades individuales del aceite (aproximadamente 20 Cp) y del agua (< 1 Cp). Cuando se supera el 80% del corte de agua, la emulsión que originalmente era W/O ahora pasa a ser O/W pues el agua que era la fase dispersa ahora es la fase continua. Este fenómeno es llamado Inversión de la Emulsión, entonces el corte de agua del 80% es el punto de inversión.

Figura 8. Viscosidades de emulsiones muy apretadas a 125 °F

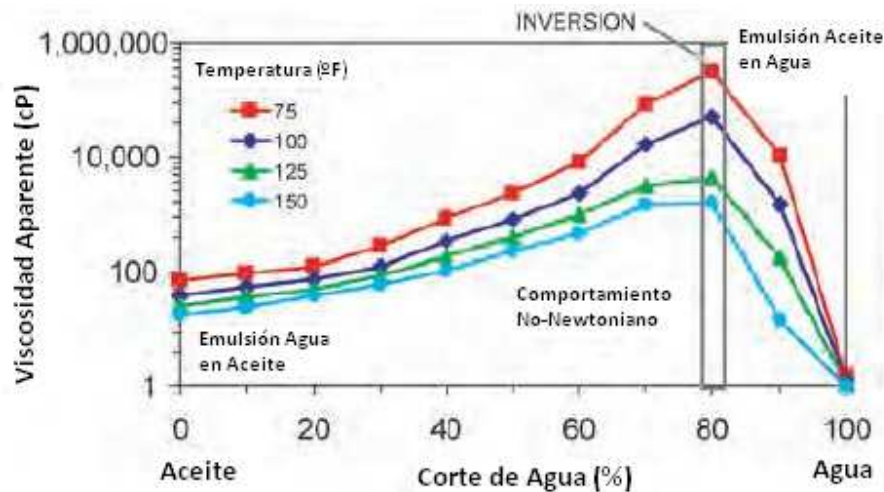


FUENTE. Modificada de KOKAL S. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. SPE 77497.2005

La figura 9 es un gráfico en escala semilog y se observa que la temperatura tiene un efecto significativo sobre la viscosidad de la emulsión y esta decrece con el incremento de la temperatura. También depende de factores como la viscosidad

individual del aceite y el agua, la fracción en volumen del agua dispersa, la distribución del tamaño de gota, la tasa de corte y la cantidad de sólidos presente.

Figura 9. Viscosidades de emulsiones muy apretadas a una tasa de corte de 0.1 (1/s).



FUENTE. Modificada de KOKAL S. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. SPE 77497.2005

Como se ha visto en las figuras, la viscosidad de la emulsión puede llegar a ser mucho más grande que la viscosidad del agua o el aceite de manera individual a una temperatura dada, pero dicha relación entre la viscosidad de una emulsión y la viscosidad del crudo virgen a la misma temperatura se puede aproximar por medio de la relación:

$$\frac{\mu_e}{\mu_o} = e^{5\phi} (1 - 3\phi + a\phi^2) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

a = factor para el tipo de emulsión

μ_e = Viscosidad de la emulsión

μ_0 = Viscosidad del aceite individualmente a la misma temperatura

φ = Corte o fracción de agua

El valor de 'a' depende del tipo de emulsión, tal y como lo muestra la tabla 1.

Tabla 1. Valor del factor 'a' según el tipo de emulsión

TIPO DE EMULSIÓN	VALOR 'A' (adimensional)
Emulsiones muy apretadas	7.3
Emulsiones apretadas	5.5
Emulsiones medianamente apretadas	4.5
Emulsiones sueltas	3.8
Emulsiones muy sueltas	3.0

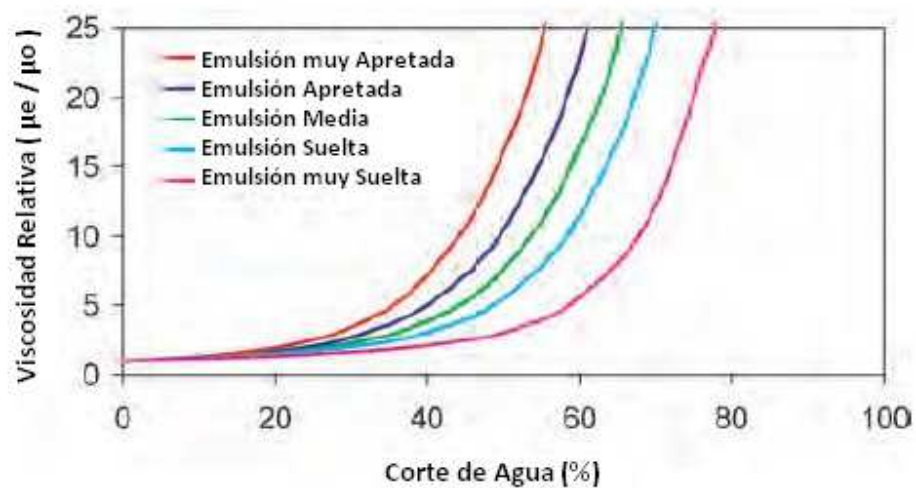
En la figura 10, se observan viscosidades calculadas con la ecuación 1, que sin embargo representan un estimado solamente. Para valores más precisos se deben usar datos experimentales. La viscosidad de una emulsión se puede medir por medio de viscosímetros estándar como los tubos capilares y los viscosímetros rotacionales de cilindro concéntrico, cono y plato y plato paralelo. Es importante que la temperatura sea constante y citada con el dato de medición del viscosímetro.

- Viscosidad Interfacial: Es una propiedad muy importante que está relacionada con la desemulsificación y que tiene que ver con la viscosidad del fluido en la interfase W/O. Estas emulsiones W/O forman películas interfaciales rígidas encapsulando las gotas de agua, debido a lo cual la emulsión se estabiliza al disminuir la TIF e incrementar la viscosidad Interfacial.¹⁰ Estas películas retardan la tasa de drenaje de la película de aceite durante la coalescencia de las gotas de agua lo que reduce en gran

¹⁰ VERRUTO V.J, KILPATRICK P.K. Water-in-Model Oil Emulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering: Interfacial Film Thickness and Composition Langmuir Vol. 24. pp. 12807-12822

medida la tasa de ruptura de la emulsión. La tasa de drenaje del aceite depende de la tasa de corte Interfacial. Altas viscosidades interfaciales ralentizan considerablemente la velocidad de drenaje del líquido, por lo tanto tienen un efecto estabilizador en la emulsión. La viscosidad Interfacial de la emulsión juega un papel importante en la desemulsificación al actuar sobre la estabilidad.

Figura 10 Viscosidades relativas de emulsiones.



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 1987.

1.7 ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

Desde el punto de vista termodinámico, una emulsión es un sistema inestable ya que existe una tendencia natural en un sistema líquido-líquido a separarse y reducir su área Interfacial lo que por lo tanto también disminuye su energía Interfacial.

Sin embargo, muchas emulsiones demuestran estabilidad cinética (por un período de tiempo), lo que hace que se puedan clasificar por su grado de estabilidad cinética. Las emulsiones flojas se separan en pocos minutos y el agua separada

es agua libre; las emulsiones medianamente apretadas se separan en decenas de minutos y las apretadas se separan en horas o días y algunas lo hacen solo parcialmente.¹¹

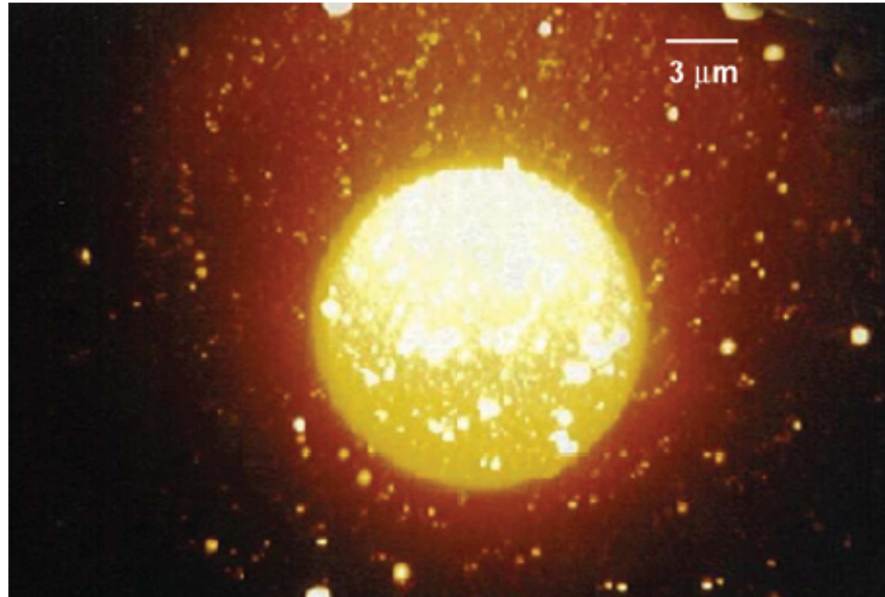
Las emulsiones W/O se consideran dispersiones coloidales especiales, ya que su estabilidad cinética es una consecuencia del tamaño mínimo de las gotas y la presencia de una película alrededor de las mismas causada por presencia de agentes estabilizadores o emulsificantes. Dichos agentes suprimen los mecanismos de sedimentación, agregación o floculación, coalescencia e inversión de fase que de otra forma romperían la emulsión.¹² La sedimentación es la caída de gotas de agua de una emulsión debido a la diferencia de densidad entre el aceite y el agua. La agregación o floculación es el agrupamiento de gotas de agua en una emulsión sin cambiar su área superficial. La coalescencia es la fusión o unión de pequeñas gotas para formar gotas más grandes reduciendo el área superficial total.

Como se ha mencionado anteriormente, las emulsiones del tipo W/O se producen debido a la formación de una película alrededor de las gotas dispersas, que no es otra cosa que una barrera mecánica construida a base de adsorción de moléculas polares de alto peso molecular que se comportan como surfactantes (ver figura 11). Dicha barrera aumenta la viscosidad interfacial, lo que dificulta el contacto entre gotas adyacentes y por consiguiente se altera el ritmo de coalescencia retardándolo.

¹¹ ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing, 2008.

¹² VERRUTO V.J, KILPATRICK P.K. Water-in-Model Oil Emulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering: Interfacial Film Thickness and Composition Langmuir Vol. 24. pp. 12807-12822

Figura 11 Microfotografía de una emulsión mostrando la película interfacial



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987.

1.7.1 Factores que afectan la estabilidad. Entre los factores principales que afectan la estabilidad de las emulsiones estarán por supuesto todos aquellos que tengan que ver con alteraciones infligidas a la película que cubre las gotas de la fase dispersa. Entonces podemos mencionar los siguientes:

- **El tipo de aceite.** Según las fuentes consultadas, los crudos que poseen una base parafínica no forman emulsiones muy estables por el contrario si el crudo posee una base mixta o nafténica, la presencia de ceras, resinas, asfaltenos y sólidos finos que traen consigo determinarán una tendencia mayor hacia la estabilidad de la emulsión.

- **La presencia de compuestos de alto peso molecular.** Cada una de ellas afecta la emulsión formando una película alrededor de las gotas dispersas y que como se vio anteriormente esto aumenta la estabilidad. Los asfaltenos por ejemplo son moléculas complejas que poseen cadenas laterales pertenecientes al grupo Alquilo y Alicíclico y además átomos como Nitrógeno, Oxígeno, Azufre, Níquel y Vanadio dispersos por toda la molécula.¹³

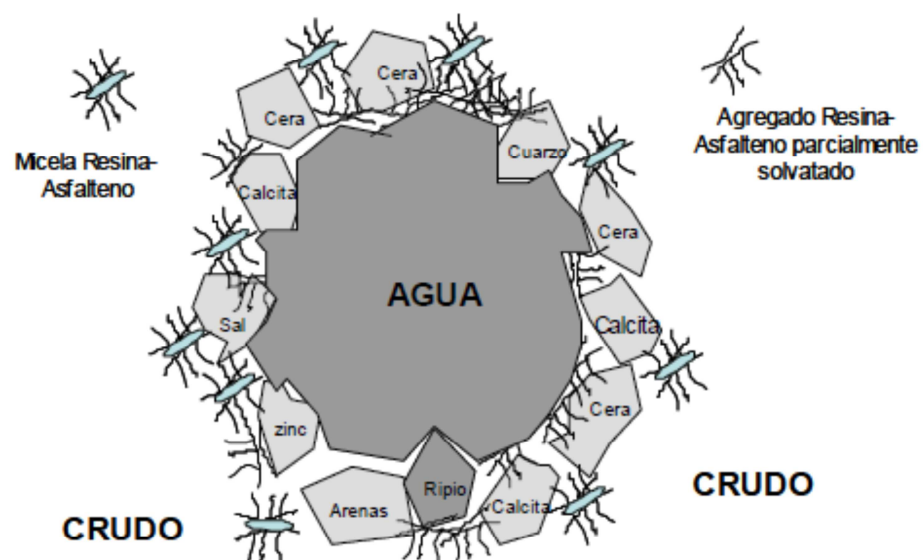
Se cree que los asfaltenos existen en el crudo como una suspensión coloidal estabilizada por resinas absorbidas en su superficie que actúan como agentes peptizantes y formando juntos unas estructuras llamadas Micelas.¹⁴ Las micelas entonces son compuestas por material polar que a su vez se deriva de los diferentes átomos presentes y que comprenden grupos como las Amidas, Aminas y Aldehídos. Dichas agrupaciones conforman una superficie Interfacial activa, lo que hace que se comporten como buenos emulsificantes con una parte polar que posee afinidad por el agua y otra no polar con afinidad por el crudo y que tiene la capacidad de cubrir las gotas dispersas formando una película rígida, que mantiene separadas las mismas inhibiendo la coalescencia. Dicha repulsión da origen también a un incremento en la viscosidad aparente del crudo y de la interfase, como se muestra en la figura 12. Se han realizado estudios que demuestran que si se elimina la fase asfáltica del crudo se disminuye en gran medida la tendencia del mismo a emulsionarse con el agua.

¹³ CIVAN Faruk, Reservoir Formation Damage, Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation. Segunda Edición. Gulf Professional Publishing. University of Oklahoma, 2007

¹⁴ ELSHARKAWY A.M., AL-SAHHAF T.A., FAHIM M.A. Effect of Inorganic Solids, Wax to Asphaltene Ratio, and water cut On the Stability of Water-in-Oil Emulsions. College of Engineering and Petroleum, Kuwait University. 2005

Las ceras de petróleo son compuestos de alto peso molecular divididas en Parafinas y Micro cristales que en presencia de asfaltenos también favorecen la estabilidad de las emulsiones y cuyo punto de fusión es mayor a 50 °C, lo que hace que a bajas temperaturas del crudo experimenten una cristalización que dificulta el movimiento del mismo. La interacción de las ceras con los asfaltenos potencializan la formación de emulsiones apretadas y estables.

Figura 12 Representación de una gota de agua en proceso de estabilización por la presencia de agentes emulsificantes.



FUENTE. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

- **Presencia de partículas sólidas** de tamaños mucho menores que las gotas dispersas se pueden convertir en excelentes estabilizadores de emulsiones al envolverlas en una película rígida que tiene diferentes propiedades dependiendo de si tienen o no

carga eléctrica lo que genera la interacción con otras partículas, y su mojabilidad. Su tamaño puede variar entre submicrones hasta pocos micrones de diámetro. En cuanto a la mojabilidad, que es la capacidad de un sólido de ser mojado preferiblemente por agua o por aceite cuando los dos están presentes, esta juega un papel muy importante en la estabilidad de una emulsión, ya que existen mojabilidades al agua (cuando el ángulo de contacto θ es mayor de 90°), mojabilidades al aceite (cuando el ángulo de contacto θ es menor de 90°) y mojabilidades intermedias (cuando el ángulo de contacto θ es cercano a los 90°) que son características de cada tipo de emulsión; por ejemplo las mojabilidades intermedias son características de las emulsiones apretadas o fuertes.¹⁵ En todo caso para que el sólido actúe como buen estabilizador debe ubicarse en la interfase y ser mojado tanto por agua como por aceite. Un ejemplo de sólidos mojados por aceite son las ceras y asfaltenos y algunos de sólidos mojados por agua son las escamas inorgánicas como el carbonato de calcio (CaCO_3) y el sulfato de calcio (CaSO_4), calizas, arenas y productos de corrosión. Los sólidos mojados por agua pueden pasar a ser mojados por aceite al adquirir un recubrimiento con compuestos polares pesados de tipo orgánico.

- **La Temperatura** puede llegar a ser un factor preponderante que afecte la estabilidad de la emulsión ya que afecta directamente algunas propiedades físicas de los fluidos, las interfases y las solubilidades de los surfactantes en las fases presentes. La temperatura incrementa la energía interna de las gotas, lo que se refleja en una mayor frecuencia de choque entre ellas y esto afecta directamente la viscosidad interfacial disminuyéndola y aumentando

¹⁵CUADERNO FIRP 853. Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

la coalescencia. También se afecta la viscosidad de las fases presentes pues un incremento en la temperatura hace que su viscosidad disminuya y por lo tanto disminuye la viscosidad de la emulsión. Sin embargo, el incremento en la temperatura no siempre llega a tener el mismo efecto pues cuando existen interfases con películas rígidas estas permanecen a pesar del incremento en las frecuencias de choque si no existe alguna sustancia que altere su polaridad o su rigidez, haciendo que aún a altas temperaturas el efecto sobre la estabilidad sea prácticamente nulo.

- **El tamaño de las gotas**, tal como se vio anteriormente, influye sobre la estabilidad de la emulsión ya que entre más pequeñas la misma es más estable debido a que se incrementa el área de contacto entre las fases.¹⁶ Este incremento en el área de contacto tiende a aumentar la viscosidad de la interfase y por ende la de la emulsión. También influye en la misma forma la distribución de tamaño de gota pues cuando el tamaño de las gotas es más homogéneo el efecto final sobre la estabilidad es de retardar enormemente la coalescencia.
- **El pH** del agua posee una fuerte influencia sobre la estabilidad de las emulsiones. Cuando se tienen emulsiones de películas rígidas, estos generalmente poseen ácidos orgánicos, asfaltenos con grupos ionizables y sólidos, entonces al adicionar ácidos inorgánicos y bases se puede alterar el pH incrementándolo o disminuyéndolo para así debilitar las películas rígidas y convertirlas en películas móviles¹⁷. Lo anterior porque cuando se tienen películas formadas por asfaltenos estas son de bajo pH por la presencia de ácidos que

¹⁶ CUADERNO FIRP 853 Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

¹⁷ ELSHARKAWY A.M., AL-SAHHAF T.A., FAHIM M.A. Effect of Inorganic Solids, Wax to Asphaltene Ratio, and water cut On the Stability of Water-in-Oil Emulsions. College of Engineering and Petroleum, Kuwait University. 2005

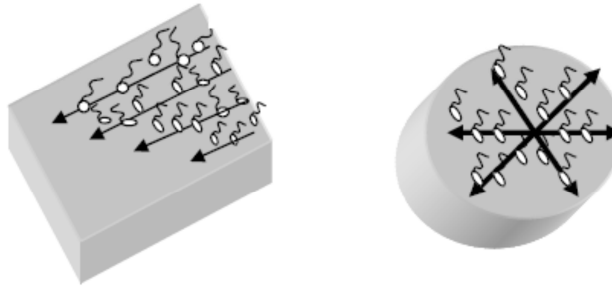
serán débiles al aumentar la alcalinidad y cuando las películas están conformadas por resinas son bases fuertes de alto pH que se debilitarán agregando ácidos medianos. Cuando existen sólidos parcialmente mojados por aceite, tienden a estabilizar las emulsiones W/O. Entonces el PH puede estabilizar una emulsión de un tipo determinado, así si el pH es bajo generalmente se produce una emulsión W/O por la presencia de una película de sólidos mojados por aceite, y por el contrario cuando el pH es alto se produce una emulsión O/W debido a la presencia de películas jabonosas móviles mojadas por agua.

- **La composición de la salmuera**, es decir del agua presente en la emulsión, tiene por supuesto un efecto importante en la estabilidad de la emulsión y se debe comenzar por mirar su efecto desde el punto de vista del nivel de pH. Existen estudios que indican que existe un rango de pH ideal en el cual una emulsión es más susceptible de romperse y que depende de la composición del crudo y de la salmuera. Este rango iría desde pH 10 hasta pH 6 para la mayoría de crudos estudiados y se da de acuerdo a la interacción entre los iones presentes en la salmuera con los asfaltenos. De acuerdo a lo anterior, existen pozos que van a presentar problemas de taponamiento después de una estimulación ácida debido a que aparentemente el contacto del crudo con el ácido baja el pH y se precipitan hidrocarburos de alto peso molecular como resinas y asfaltenos que se encuentran en las emulsiones más apretadas. Otro punto de vista que se debe abordar en relación con la composición de la salmuera, es la existencia de cierto tipo de iones como el Cloruro o el Sodio que pueden reaccionar químicamente en la interfase con grupos hidrofílicos para formar sales insolubles. En los estudios que se han realizado se han encontrado ciertas tendencias como por ejemplo que salmueras con grandes cantidades de iones

Ca^{++} , o altas relaciones $\text{Ca}^{++}/\text{Mg}^{++}$ producen películas rígidas que cubren las gotas y que aumentan la estabilidad de la emulsión, por otro lado, la presencia en grandes cantidades de iones divalentes en un medio de alto pH reduce la estabilidad de la misma. Es decir que se debe tener en cuenta que existen muchas especies diferentes de moléculas polares en una interfase y que como cada especie responde de manera diferente se presentarán efectos sinérgicos de acuerdo a la naturaleza de las especies presentes y a la cantidad o concentración de las mismas en un momento dado.

- **Propiedades reológicas interfaciales.** Según estudios especializados, la interfase puede presentar cierta elasticidad ante la presencia de muchas sustancias en su superficie, lo que se conoce como el efecto Gibbs-Marangoni. Significa que cuando se estira o se dilata la interfase genera unos esfuerzos opuestos al estiramiento y que se conocen como gradientes de tensión, como lo muestra la figura 13. La medida de estos esfuerzos da lugar a la definición de lo que conocemos como Reología en fluidos Newtonianos y no Newtonianos, y que se representan por valores de Viscosidad de Cizallamiento Interfacial (η_s), viscosidad dilatacional interfacial (η_d) y el Gradiente de tensión Interfacial (ϵ). El módulo dilatacional Interfacial ϵ , se define como una medida de la resistencia para la creación de gradientes de tensión Interfacial y la tasa a la cual desaparecerán cuando cese la deformación.

Figura 13 Representación de la Viscosidad de una película Interfacial



Esfuerzo de Cizallamiento

Esfuerzo por Dilatación

FUENTE. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

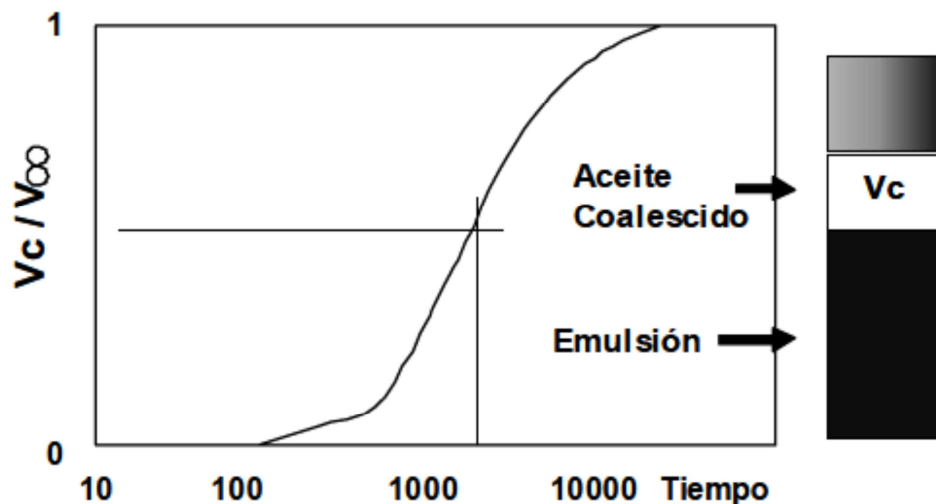
- **El envejecimiento de la interfase** es otro factor que impacta directamente en la estabilidad de las emulsiones, ya que a medida de que la interfase envejece la adsorción de las sustancias surfactantes es mayor, lo que aumenta la rigidez de la película hasta llegar a un valor estable en unas 3 a 4 horas. Además debido a otros efectos como la oxidación de algunos emulsificantes, evaporación o acción de bacterias, se incrementa la cantidad de dichos agentes emulsificantes aumentando aún más la rigidez de la película, es decir será más dura, gruesa y fuerte.

1.7.2 Medición de la estabilidad. La medición de la estabilidad de una emulsión es todo un problema científico. Resulta difícil establecer una medida estándar que refleje la tendencia de una mezcla de fluidos inmiscibles a permanecer unidos en el tiempo y a mantener su estructura en el espacio. Haciendo una abstracción del fenómeno que involucra una emulsión, es fácil advertir que no existe una homogeneidad absoluta en ninguna emulsión, ya que siempre se presentarán regiones del espacio ocupado por ellas donde la concentración de partículas de fase dispersa no obedece a las mismas reglas de otra región que podría estar aun así ubicada de manera adyacente. Dentro de la literatura consultada, se observó como este problema científico se ha abordado desde múltiples perspectivas donde todas y cada una demuestran su validez al ser respaldadas por estudios y esfuerzos serios. Sin embargo es claro que todos los métodos para medir la estabilidad que se sugieren en el universo científico tienen algo en común: el uso de métodos estadísticos que puedan modelar un fenómeno que presenta alta discontinuidad.

Según Marfisi y Salager en su trabajo presentado en el Cuaderno FIRP S853, la única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del tamaño de gotas en función del tiempo; es decir que la estabilidad de la emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas después de algún tiempo. Sus observaciones mostraron que la emulsión se separaba en tres zonas típicas: una zona central conteniendo una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y otras dos fases separadas que son la interna coalescida y la externa ya clarificada. Sin embargo admiten los autores que los criterios usados aquí serán tan satisfactorios como buena sea su interpretación, es decir depende de la apreciación humana.

En la figura 14 se muestra la fracción de volumen coalescido en función del tiempo, dando como resultado una forma sigmoide de la curva lo que indica que existen varias etapas.

Figura 14 Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo.



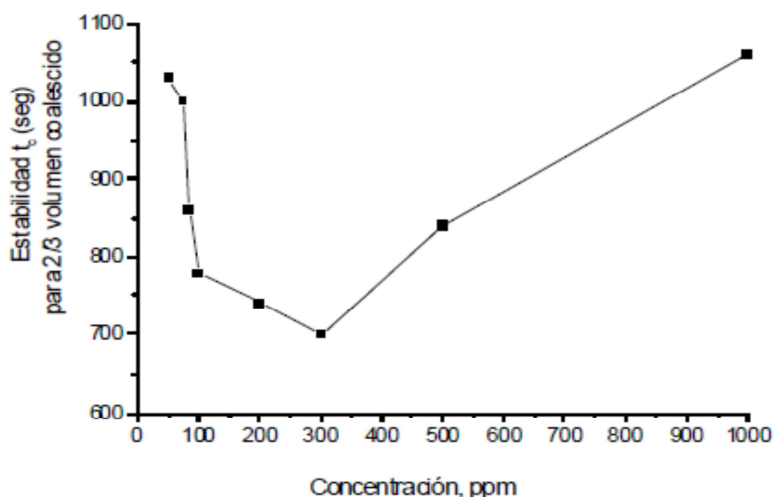
FUENTE. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:

http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

Con el fin de cuantificar la estabilidad con un valor numérico, se ha propuesto usar el tiempo requerido para que coalesca la mitad (u otra fracción) del volumen de fase interna, por ejemplo, el tiempo en el cual $V_c/V^\infty = 1/2$ ó $2/3$, siendo V_c el volumen coalescido y V^∞ el volumen total o fijado usado como referencia, como se muestra en la figura 15.

Otro método que se menciona en la literatura especializada como simple y común es el Método de Prueba de La Botella; este método involucra la dilución de la emulsión con un solvente y agregando un desemulsificante dentro de la mezcla, luego de una agitación que disperse este último se observa la separación de las fases en el tiempo.

Figura 15 Variación de la estabilidad de la emulsión W/O en función de la concentración del desemulsificante para la coalescencia de 2/3 del volumen fijado V_{∞} .



FUENTE. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

Naturalmente se hace bajo la influencia de alta temperatura y se puede usar centrifugación para acelerar el proceso de separación. Entonces la estabilidad de la emulsión está generalmente relacionada con la facilidad de separación del agua, con el tiempo y la dosis del desemulsificante. Por ejemplo, a una concentración dada de desemulsificante, hay emulsiones que se pueden clasificar en su estabilidad por la cantidad de agua separada en un período dado de tiempo. Alternativamente, para una longitud fija de tiempo y una concentración dada de desemulsificante, este puede clasificarse en términos de sus cualidades de desemulsificación. La prueba de la botella se utiliza regularmente como prueba de detección para desemulsificantes potenciales.

Otras técnicas también se han utilizado para la medición de la estabilidad de la emulsión. Existe una técnica basada en dispersión

de luz en las emulsiones de petróleo crudo que se utilizó para medir la coalescencia de gotitas de agua y por lo tanto, la estabilidad de la emulsión. El método se puede utilizar para controlar la acción coalescente de desemulsificantes.

Otra técnica sugiere la medición de la constante dieléctrica de emulsiones en campos petroleros como una medida de su estabilidad. La constante dieléctrica, que puede medirse fácilmente, se puede utilizar para caracterizar emulsiones. Un cambio en la constante dieléctrica con el tiempo o la dosis de desemulsificante puede ser utilizado como una medida de la estabilidad de la emulsión. Esta técnica se puede utilizar para la detección, clasificación, y selección de desemulsificantes o rompedores de emulsión.

Recientemente, se han hecho pruebas electroacústicas que han demostrado utilidad para la medición electrocinética de fenómenos coloidales en emulsiones y las tasas de floculación y coalescencia de las gotitas de agua en emulsiones de W/O. La técnica, basada en el potencial de vibración de ultrasonidos, que implica la aplicación de un pulso sónico y la detección de un campo eléctrico se utilizó, con éxito en el monitoreo de la coagulación en una emulsión W/O.

1.8 DESHIDRATACIÓN DEL CRUDO

Debido a que la actividad de producción de crudo requiere de unos estándares mínimos de calidad del producto como por ejemplo un nivel máximo de agua y sedimentos (BS&W) del 0.5 % en volumen, un máximo de salinidad entre 7 y 15 PTB (libras de sal por mil barriles), etc, es claro que se deben acometer actividades encaminadas a eliminar las cantidades excedentes de dichas

sustancias para así llevar el crudo producido a las condiciones mínimas exigidas comercialmente. Debido al tema que nos ocupa, centraremos nuestra atención en los procesos a que se debe someter el crudo para eliminar el agua que le acompaña y que se conocen como deshidratación de crudo. Como ya se ha expuesto anteriormente, el agua que está presente en el crudo se encuentra en forma de una emulsión que se debe romper o separar para así lograr que el agua se pueda eliminar del sistema, no sin antes tratarla para poder disponer de ella de manera segura y amigable al medio ambiente.

1.8.1 Mecanismos de ruptura. La separación de la emulsión se realiza por medio del debilitamiento de la película formada alrededor de las gotas para lograr finalmente la coalescencia de las mismas. Según el estudio de Jeffreys & Davies en 1971,¹⁸ este proceso se divide en tres partes:

- **Acercamiento macroscópico de las gotas:** Dependiendo del tamaño de las gotas dispersas, estas se pueden acercar unas a otras por acción de la fuerza de gravedad. Si se supone que la forma de las gotas es esférica se puede asumir que el acercamiento de las mismas estará regido por las leyes de Stokes y se puede ver expresado en la siguiente relación:

$$V_s = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta_e} = f_s \cdot r^2 \quad \text{Ec. 2}$$

Si se tiene en cuenta también el movimiento convectivo interno de las gotas así como el efecto de la viscosidad de la fase interna, se puede modelar el fenómeno con las leyes de Hadamard tal como se ve en la relación:

¹⁸ Jeffreys, G. V., & Davies, G. A. (1971). Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, 495-584.

$$VH = Vs \frac{\left(1 + \frac{\eta_e}{\eta_i}\right)}{\left(1 + \frac{2\eta_e}{3\eta_i}\right)}$$

Ec. 3

Dónde:

Vs = velocidad de sedimentación de Stokes (cm/s)

VH = velocidad de sedimentación de Hadamard (cm/s)

ρ_1 = densidad del agua (g/cm³)

ρ_2 = densidad del crudo (g/cm³)

g = aceleración de la gravedad (cm/s²)

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

η_e = viscosidad de la fase externa (cp)

η_i = viscosidad de la fase interna (cp)

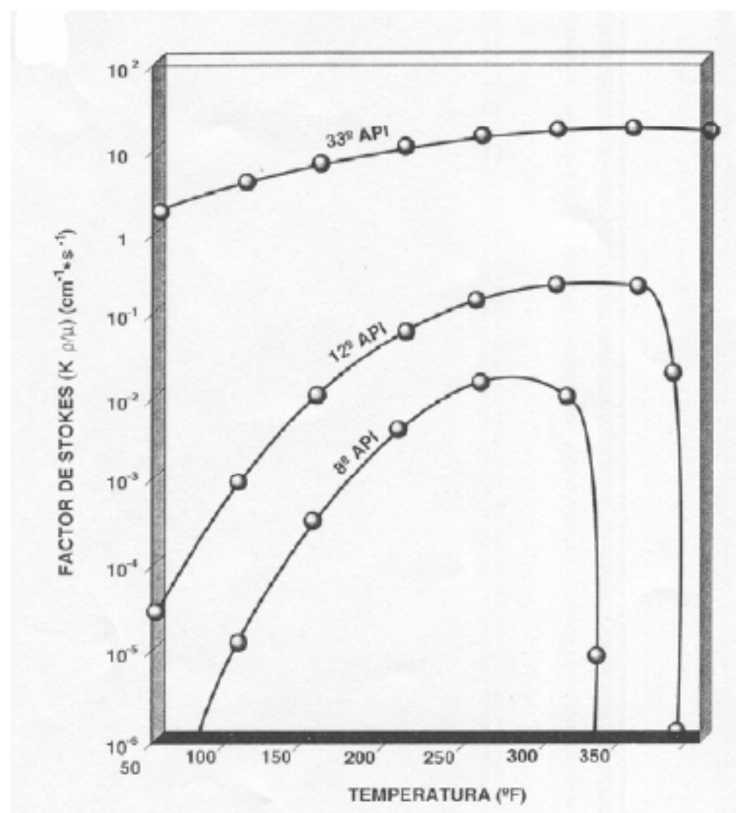
fs = factor de Stokes (1/cm.s)

Cuando las gotas tienen un tamaño inferior a 5 μm se tiene presente que existe la influencia del movimiento Browniano, que es el movimiento aleatorio o irregular que experimentan las partículas suspendidas en un fluido. Es importante resaltar que para que se den los fenómenos de acercamiento, es necesario que la velocidad del fluido sea de algún modo muy baja para favorecer la sedimentación pero en algunos casos el efecto mismo de precipitación puede verse alterado a causa de una diferencia mínima de densidades y viscosidades de los fluidos emulsionados. Por ejemplo una velocidad de 1 mm/día es baja y el movimiento de convección térmica así como el Browniano la pueden compensar dando como resultado una gran resistencia a la sedimentación en

crudos pesados, pues la diferencia de densidad con el agua es muy pequeña y la viscosidad generalmente es muy alta.

Como se puede observar en la Ley de Stokes, el parámetro de mayor influencia en la velocidad de sedimentación es la viscosidad, debido a que este es muy sensible a los cambios de temperatura. En la figura 16 se muestra la variación de la velocidad de asentamiento con la temperatura en términos del factor de Stokes ($f_s = V_s/r^2$) para crudos de distintas gravedades API. Como puede verse, el efecto de la variación en la temperatura y la gravedad API en el factor de Stokes es drástico para crudos muy viscosos, lo que da lugar a diferencias de varios órdenes de magnitud en la velocidad de sedimentación cuando se considera una pequeña variación en la gravedad API o se incrementa la temperatura.

Figura 16 Variación del factor de Stokes con la temperatura y la gravedad API.



FUENTE. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:
http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

- **Drenaje de la película:** Es la etapa que sigue al final de la etapa de acercamiento macroscópico de las gotas, y donde se genera una llamada película intergota. 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. La efectividad y la velocidad del drenaje de la película se puede ver afectado de acuerdo a las interacciones que puedan surgir entre las gotas que se acercan desde el punto de vista químico o electroquímico, como por ejemplo una repulsión debido a la presencia de cargas eléctricas.
- **La Coalescencia:** Esta etapa se presenta cuando la película intergota llega a ser muy delgada y debido a que la fase dispersa se encuentra muy cerca, las fuerzas de atracción de Van der Waals actúan dando lugar a la misma. En otras palabras la coalescencia se puede definir como un fenómeno irreversible que sucede cuando las gotas se fusionan venciendo las barreras que les ofrecen las sustancias generadoras de la película intergota, lo que lleva a la destrucción de esta última.

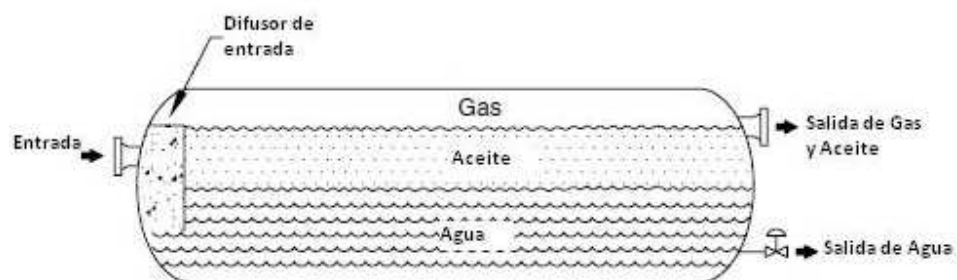
Para lograr que la secuencia de etapas enunciadas anteriormente se lleve a cabo, los métodos de deshidratación de los crudos utilizan uno o la combinación de varios procesos que enunciaremos enseguida y cuyo objetivo es acelerar el acercamiento macroscópico de las gotas ocasionado por ejemplo por una disminución de la viscosidad para aumentar la diferencia de densidades que en todo caso se aplican de acuerdo a la clase de emulsión formada.

1.8.2 Métodos para la deshidratación. Aunque el objetivo principal en todas las actividades encaminadas a lograr una desemulsificación efectiva no es otro que el de eliminar o romper la película interfacial que recubre las gotas de agua emulsionadas, los procesos de desemulsificación se aplican de manera diferente de acuerdo al tipo de aceite, al tipo de salmuera presente, la clase de equipo de separación disponible, la clase de química desemulsificante y las especificaciones finales requeridas para el aceite a producir. Los métodos más comúnmente aplicados tienen que ver con el aumento de la temperatura de la emulsión junto con la inyección de una química deshidratante adecuada y una posterior fase de estabilización en tanques, es decir que generalmente se aplica una combinación de métodos cuya selección depende de las variables anteriormente mencionadas. Los diferentes métodos se pueden resumir en tratamientos por métodos mecánicos, térmicos, electromagnéticos y químicos.¹⁹

¹⁹ ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing, 2008.

1.8.2.1 Tratamientos por métodos mecánicos. La reducción de la velocidad de flujo para lograr una separación por efecto de la gravedad, es uno de los procesos que hacen parte de los métodos mecánicos para la deshidratación y que se realizan usando equipos como: Separadores bifásicos y trifásicos, es decir que pueden manejar fases agua, aceite y gas con trampas de alta y baja presión, Separadores tipo Tambor Free-Water Knockout como lo muestra la figura 17 (FWKO), desaladores o desalinizadores, mezcladores, etc.

Figura 17 Tratador Horizontal tipo FWKO.



FUENTE. Modificada de ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing. 2008.

Los separadores mencionados se usan en configuraciones de tipo horizontal o vertical y su tamaño tendrá que ver con el tiempo de retención que se usa en la separación que se aplica habida cuenta que es preciso mantener una tasa de producción definida. Como se vio anteriormente en este capítulo, el principio de operación principalmente usado en los procesos mecánicos es el de separación por gravedad que ha sido modelado principalmente por la Ley de Stokes.

1.8.2.2 Tratamientos por incremento de la temperatura de la emulsión.

El conjunto de métodos que manipulan la temperatura se denomina métodos térmicos y tienen que ver con un incremento de la temperatura de la emulsión para facilitar su tratamiento ya que como se ha visto anteriormente esto reduce la estabilidad de la misma. El calentamiento reduce la viscosidad del aceite e incrementa las tasas de mezclado del agua lo que se ve reflejado en la disminución de la rigidez de la película interfacial debido a la disminución de la viscosidad interfacial. A lo anterior se suma el incremento en la energía térmica de las gotas de agua emulsionada lo que incrementa su coalescencia.

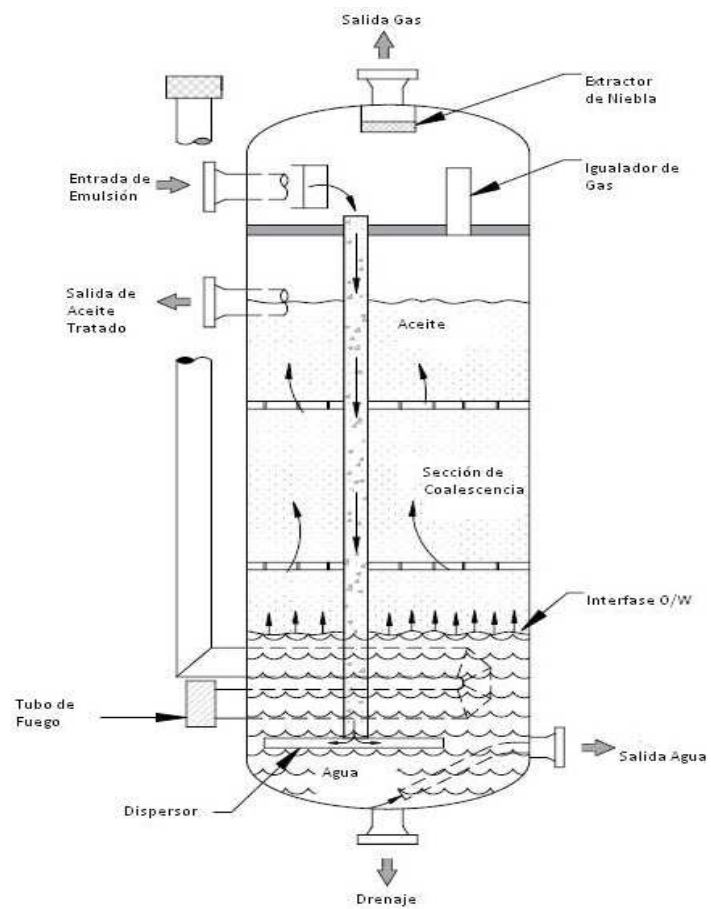
Para realizar esta tarea se usan equipos denominados tratadores-calentadores que pueden ser de tipo directo e indirecto en función de la forma en que se aplica el calor.

En los calentadores de tipo directo el calor es transferido por contacto directo de la corriente alimentada con la superficie interna del calentador. Los más utilizados son los calentadores de fuego directo con cajas de fuego de tipo vertical, como se muestra en la figura 18. El crudo deshidratado caliente puede ser usado para precalentar la emulsión de entrada usando un intercambiador de calor.

Los calentadores no son recomendables para remover grandes cantidades de agua libre, debe usarse un separador FWKO. En los calentadores de tipo indirecto el proceso de transferencia de calor se efectúa mediante un baño de agua caliente, en el cual se encuentra sumergida la tubería que transporta la emulsión. Este tipo de calentadores disminuye el riesgo de explosión y son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.

Sin embargo el proceso en su totalidad no siempre tiene efectos positivos sobre el trabajo de desemulsificación ya que existen algunos problemas que se pueden presentar como por ejemplo el costo monetario del calentamiento de la corriente a ser tratada, el efecto que el calentamiento pueda tener por la expulsión de livianos del crudo y la posterior disminución de la gravedad API y del volumen tratado final. Otro efecto indeseado puede llegar a ser en algunos casos el de la precipitación de sales y otras sustancias que pueden generar corrosión en los tanques de tratamiento. Por esto la utilización de tratamientos térmicos debe estar sujeta a un completo estudio económico de las facilidades con que se cuenta, ya que el costo del calentamiento se debería compensar con la disminución del tiempo de residencia por ejemplo o también se puede compensar la pérdida de livianos que da como resultado un producto de menor calidad con un menor costo en la adquisición de la química tratante.

Figura 18. Tratador Vertical de tipo directo.

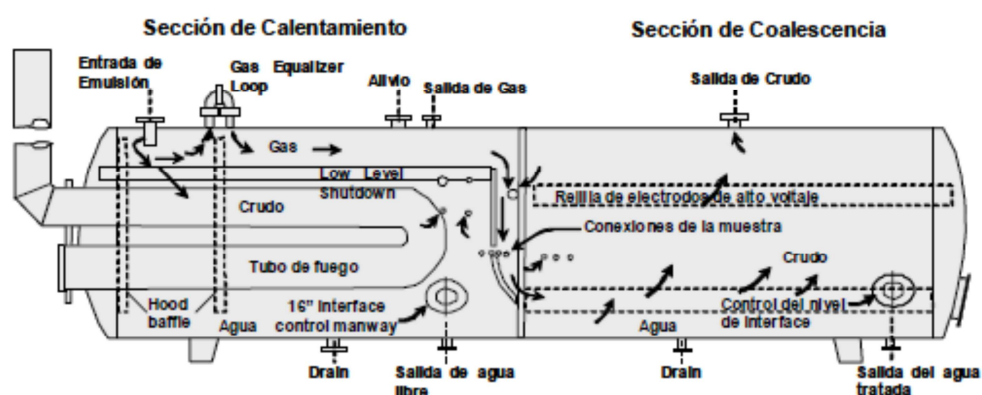


FUENTE. Modificada de ARNOLD K. & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol. 1. Ed. 3. Gulf Professional Publishing. 2008.

1.8.2.3 Tratamientos por aplicación de campos electromagnéticos. Se usan para aumentar la coalescencia. Lo que se conoce como tratamientos o métodos eléctricos no es otra cosa que la aplicación de campos electrostáticos generados por altos voltajes que ayudan a lograr la coalescencia y por ende el rompimiento de las emulsiones. Múltiples estudios han demostrado y teorizado que las gotas de agua tienen una carga eléctrica neta consigo, y cuando un campo eléctrico es aplicado en su área de influencia las gotas se mueven rápidamente colisionando unas con otras lo que genera la coalescencia.

El campo eléctrico también genera modificaciones en la película interfacial al reorganizar las moléculas polares lo que debilita la rigidez de la película favoreciendo la coalescencia. La figura 19 nos muestra un Tratador Eléctrico típico, también llamado Deshidratador Electrostático. Como se puede ver en la figura el equipo está dividido principalmente en tres secciones: Sección de calentamiento que ocupa el 50 % de su longitud aproximadamente, la segunda sección que ocupa el 10 % y está ubicada de manera adyacente a la primera y es llamada Sección Central o de Control de nivel, y la tercera parte que a su vez ocupa el 40% de la longitud total adyacente a la segunda sección se denomina Sección de Asentamiento, que es donde el agua suspendida se recupera para producir crudo limpio.

Figura 19 Tratador o Deshidratador Electrostático.



Fuente. Modificada de CUADERNO FIRP 853 Disponible en:

http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

El sistema eléctrico consiste en un transformador con electrodos que provee una corriente alterna de alto voltaje. Los electrodos se colocan de manera perpendicular a la dirección del flujo. La distancia entre los electrodos es ajustable para que el voltaje pueda variar de acuerdo a los requerimientos del tratamiento de la emulsión.

Generalmente la deshidratación electrostática se lleva a cabo usando una combinación con adición de sustancias químicas y calor. Se ha encontrado que el uso del campo electrostático reduce los requerimientos en el uso de químicos rompedores de emulsión, reducción en las tasa de calor logrando una mayor economía en gasto de combustible, las bajas temperaturas reducen los problemas de precipitación de sales disminuyendo la corrosión y además reduce las pérdidas de componentes livianos del crudo logrando un producto final de mejor calidad. Los campos electrostáticos también tienen algunas limitaciones como por ejemplo su tendencia a generar arco de cortocircuito que generalmente ocurre cuando existe exceso de agua. Sin embargo muchos diseños recientes han eliminado con éxito dicha limitación.

1.8.2.4 Tratamientos por adición de desemulsificantes químicos. El objetivo primordial de los desemulsificantes químicos es neutralizar el efecto de los agentes estabilizadores presentes en el crudo, su composición superficialmente activa hace que al ser agregados a la corriente de fluido migren hacia la interfase agua-aceite, donde deben debilitar o romper la película que protege las gotas de agua para facilitar la coalescencia entre ellas. Sin embargo para lograr que lo anterior se lleve a cabo con éxito se deben tener en cuenta aspectos tales como una correcta selección del agente desemulsificante, su cantidad, su correcto mezclado con la emulsión a tratar y el tiempo de retención suficiente para garantizar una adecuada separación. Todo lo anterior no obstante se debe combinar con la aplicación de calor, campos eléctricos y uso de tanques estabilizadores para lograr resultados óptimos.

Los desemulsificantes químicos son mezclas de sustancias polares que contienen a otras como solventes, ingredientes superficialmente activos y floculantes. Los solventes pueden ser Tolueno, Benceno, Xileno, Alcoholes de cadena corta y Nafta. Estos solventes sirven como el medio de transporte para los ingredientes activos del desemulsificante, pero también en ocasiones pueden cambiar las condiciones de solubilidad de los emulsificantes naturales que se acumulan en la interfase, logrando su dilución en la fase continua y facilitando directamente la coalescencia de la fase dispersa.

- **Propiedades deseadas de los desemulsificantes.** Los desemulsificantes que se usan en la tarea de rompimiento de emulsiones deben como mínimo poseer las siguientes propiedades:

- ✓ Buena vida útil.
- ✓ Deben ser de rápida preparación.

- ✓ Rápida descomposición en agua y aceite dejando el mínimo residuo en el agua.

Es importante que se garantice que el agua separada salga en la mejor condición posible, es decir libre de trazas de crudo o contaminantes presentes en el mismo tratamiento y de la mejor calidad con el fin de que sea dispuesta en las mejores condiciones pues esto redundaría en la relación costo-beneficio del proyecto al minimizar el número de las operaciones.

- **Clasificación de desemulsificantes** Los compuestos usados como desemulsificantes se pueden clasificar de acuerdo con su estructura química, de acuerdo con el tipo de crudo a tratar y también de acuerdo a sus aplicaciones ya que a este respecto existen las que se usan para emulsiones O/W y por otro lado las que se usan para emulsiones W/O. Desde el punto de vista de su composición química existen definidos dos grupos mayoritarios a saber:
 - ✓ Desemulsificantes Iónicos
 - ✓ Desemulsificantes No iónicos
- **Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)** Los ingredientes superficialmente activos son químicos que poseen propiedades superficiales caracterizadas por valores de Balance Hidrofílico-Lipofílico o HLB por sus siglas en Inglés. El HLB representa una correlación numérica empírica de las propiedades emulsificantes y solubilizantes de diferentes agentes superficialmente activos. Para un mejor entendimiento del HLB^{20,21} ver referencias. La escala de HLB varía entre 0 y 20, los valores bajos representan una tendencia Hidrofílica o de solubilidad en el agua del surfactante. En general los

²⁰ "A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent", Davies JT (1957)

²¹ Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, L.L. Schramm (ed.), Advances in Chemistry Series No. 231, Washington, DC (1992).

emulsificantes naturales que estabilizan la emulsión W/O exhiben valores HLB de 3 a 8 y los que muestren valores superiores la desestabilizarán. En la Tabla 2 se presentan rangos de valores HLB obtenidos experimentalmente para diferentes emulsificantes.

Tabla 2 Clasificación de emulsificantes de acuerdo a Valores HLB.

Valores HLB	Aplicación
3.5 - 6	Emulsificante W/O
7 - 9	Agente mojante
8 - 18	Emulsificante O/W
13 - 15	Detergente
15 - 18	Solubilización

FUENTE. Modificada de "A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent", Davies JT (1957).

Los desemulsificantes actúan generando el desplazamiento total o parcial de los agentes nativos compuestos por sustancias polares presentes en la película interfacial, lo que genera cambios en la elasticidad de la misma y por ende se afecta su viscosidad afectando la estabilidad, además de que en algunos casos también generan cambios en la mojabilidad de las partículas estabilizadoras llevando a la ruptura de la película. Adicionalmente existen otras sustancias químicas que se denominan Agentes floculantes que como su nombre lo indica tienden a flocular o agrupar las partículas de agua y así facilitar su coalescencia.

- **Selección de la química adecuada** En líneas generales la escogencia de una adecuada formulación química requiere de la implementación de algún tipo de marco metodológico que debería incluir algunos pasos generales como:

- Caracterización del crudo y sus contaminantes, lo que incluye la gravedad API del aceite, tipo y composición del aceite y la salmuera presente, sólidos inorgánicos, cantidad y tipo de sales y contaminantes.
- Evaluación de la data operacional, que significa conocer las tasas de producción, capacidades de los tratadores en cuanto a lo que tiene que ver con tiempos de residencia, campos electrostáticos, temperatura y presión de proceso, equipos disponibles para la dosificación de los químicos con sus puntos de inyección, facilidades de muestreo, etc.
- Evaluación del rendimiento del proceso de rompimiento de la emulsión, que significa un estudio a base de pruebas previas con datos de contenido de agua, aceite y sólidos, calidad final y composición de los fluidos de la interfase, costos de operación y cantidad de agua generada para su disposición final.

Para la realización de la selección de la química adecuada, existen pruebas como las pruebas de botella, simuladores de procesos y pruebas en planta. Todos los métodos poseen algún tipo de limitación y habida cuenta de la gran cantidad de formulaciones químicas disponibles el proceso de selección puede hacerse muy lento, lo que conlleva a que una gran estrategia para minimizar el impacto de este fenómeno sea la correcta gestión de la data técnica disponible.

- **Agitación y mezcla de desemulsificantes** Desde otro punto de vista, para lograr el éxito en un tratamiento con químicos deshidratantes, se debe garantizar que exista un contacto físico adecuado entre ellos y la interfase que se pretende tratar pero para lograrlo es necesario llevar a cabo una agitación eficaz que garantice la mezcla completa de la química dentro de la emulsión.

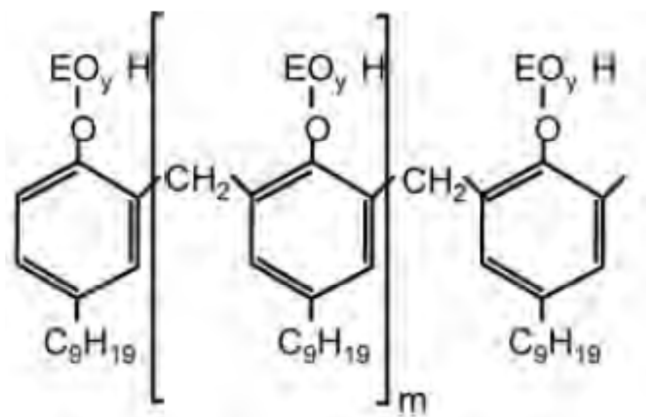
Esta agitación promueve la coalescencia de las gotas al aumentar las colisiones entre ellas bajo condiciones especiales dadas por la química en un momento dado del proceso, pero luego de que ocurra la coalescencia dicha agitación debe disminuir o desaparecer para evitar el fenómeno de re-emulsificación; por esto es que en un tratamiento de este tipo una vez que la corriente de flujo ha recibido la agitación correspondiente a la etapa de mezclado químico se inicia un período de flujo tranquilo o de no flujo en un tanque estabilizador que garantice la coalescencia y precipitación del agua como efecto de la gravedad.

- **Dosificación de desemulsificantes** Los químicos se fabrican generalmente en concentraciones variables de ingredientes activos inmersos en un solvente que actúa como transporte. Es por esto que se requiere de encontrar la adecuada dosificación del químico que se utilizará pues si se usara muy poca adición, la emulsión no sería tratada en su totalidad; por otro lado, si se usara más de la adecuada se generaría una condición de sobre-tratamiento que va en detrimento económico del proyecto además de poder perjudicar la calidad del agua tratada lo que también se sumaría al costo total pues habrá que realizar actividades de tratamiento extra al agua que finalmente se dispondrá.

En resumidas cuentas resulta bastante difícil encontrar un estándar para la dosificación de los químicos deshidratantes ya que existen en el mercado muchos de ellos con diferentes calidades, muchas clases de crudo, diferentes equipos y configuraciones de tratamiento. En todo caso la dosificación parece tener unas tendencias a nivel mundial una vez que se ha revisado la literatura correspondiente, y se observa que se hacen tratamientos que van desde dosificaciones de menos de 10 ppm hasta más de 100 ppm según datos de totales de producción.

FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987.

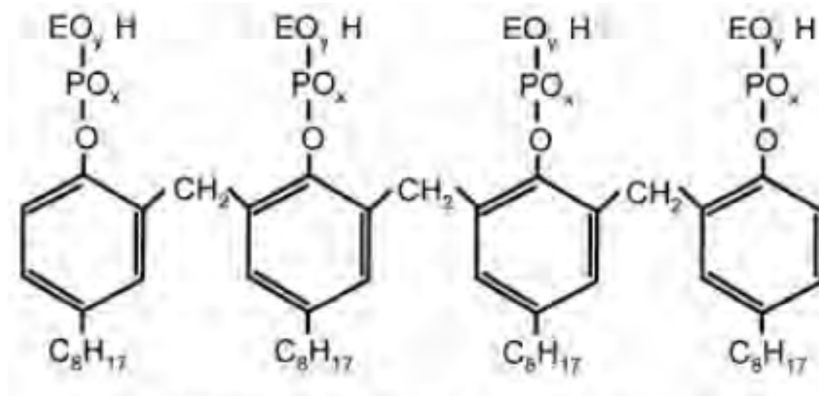
Figura 21 Complejo nonifenol con PO+EO



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987.

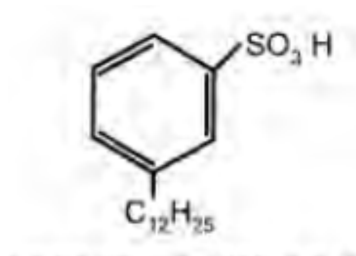
Los desmenuzantes comerciales pueden poseer uno o más ingredientes activos. Existe una gran variedad de tipos de ingrediente activo que como fuente se pueden manipular. Por ejemplo el peso molecular y la estructura de los óxidos de etileno o propileno se pueden cambiar para influir en un amplio rango de solubilidades, HLB, tendencias de cargas de neutralización, características de solubilidad y mojabilidad de sólidos y además en costos.

Figura 22 Complejo octifenol con PO+EO



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987

Figura 23 Acido sulfónico dodecibenceno



FUENTE. Modificada de Petroleum engineering handbook. Richardson, TX:
Society of Petroleum Engineers, 1987

2. EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Dentro del marco procedimental que sugieren los autores que han estudiado analizado las labores de la Investigación científica, usando para ello como marco general de referencia el método Científico, será necesario comenzar por ubicar el origen de la tarea que nos ocupa. Para ello es necesario identificar y definir el problema que se nos presenta, partiendo del hecho de que una vez se ha formado una emulsión de W/O, en la mayoría de los casos, se debe proceder con un tratamiento para revertir el proceso de formación de la misma y lograr producir un crudo libre de agua para evitar los problemas asociados con su presencia en las tuberías, accesorios y tanques que conforman la etapa de producción de petróleo crudo.

2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Según lo visto en el capítulo 1, para realizar el proceso de ruptura de la emulsión es necesario el uso de uno o la combinación de varios tratamientos que incluyen equipos de separación mecánicos, térmicos, electrostáticos, o la adición de desemulsificantes químicos para lograrlo. Como cada configuración se realiza pensando en el tipo de crudo que se desea tratar así como otras variables de tipo operacional, los tratamientos varían enormemente de una locación a otra aún si se encuentran muy cerca entre sí. En lo concerniente al presente trabajo, se tomarán los tratamientos por adición de desemulsificantes químicos como marco de la investigación a desarrollar, ya que lo que se desea es encontrar un producto químico desemulsificante entre un universo generalmente grande en opciones de fabricantes y marcas que se adecúe convenientemente a nuestro proceso en particular.

Es importante también indicar que los químicos desemulsificantes son producto de una vasta línea de investigación que ha hecho que su desarrollo se haya

intensificado así como los esfuerzos de los fabricantes por lograr productos de mayor versatilidad para su aprovechamiento en la industria, lo que a su vez conlleva importantes esfuerzos económicos en investigación y desarrollo. Por esto se infiere que, dada la complejidad inherente a la fabricación y formulación de químicos desemulsificantes, el alto costo monetario y la inversión que una empresa debe asumir para acceder a dicha tecnología es un factor de gran peso en la escogencia del tipo de tratamiento que se va a aplicar, y que al final, después de haberse seleccionado como opción válida debe usarse de manera eficiente y acorde con los objetivos del proyecto emprendido por dicha organización.

Ahora bien, como ya se ha visto antes, la necesidad de poseer elementos de juicio sólidos para estudiar la opción más adecuada para emprender un tratamiento de esta naturaleza, surge del hecho de que existen procedimientos experimentales que tratan de solucionar el mismo problema, pero lo universal del mismo y lo particular de las posibles soluciones motivan la necesidad de dar una buena base de estudio científico previo que los ubique en la categoría distinta a la de pruebas empíricas. No obstante lo anterior, se ha encontrado que el trabajo en tal sentido a nivel mundial no ha sido poco y que las soluciones son muy difíciles de universalizar pues se trata de fenómenos que obedecen a causas muy particulares dada la gran cantidad de tipos de formaciones productoras de crudo y de las sustancias presentes en ellas que en un momento dado y bajo las condiciones adecuadas, pasan a aumentar o a disminuir la estabilidad de una emulsión.

✓ Objetivo general

De acuerdo a lo que se ha planteado y analizado anteriormente, es que se tiene la necesidad de contar con una herramienta experimental que nos permita determinar con un buen nivel de certeza, la calidad y la dosificación adecuada de un desemulsificante para el tratamiento de emulsiones tipo W/O y poder así

predecir cómo será el comportamiento de un producto específico en virtud de su función dentro del proceso de rompimiento de una emulsión en particular.

2.2 PLANEACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Ahora que ya se ha identificado el problema, se debe abordar una etapa encaminada a estudiar los posibles orígenes de las dificultades con las que se enfrentará el investigador, y la manera de encontrar las soluciones planteando los siguientes aspectos:

2.2.1 Objetivos específicos del experimento

- ✓ Determinar la concentración adecuada de desemulsificante que se ha de usar para el proceso de rompimiento de la emulsión.
- ✓ Determinar las condiciones de calidad del agua separada en el proceso.
- ✓ Determinar la cantidad de agua que no ha sido separada en el proceso.

2.2.2 Identificación de variables. Cuáles son los factores que varían y cuáles permanecen constantes, es decir identificación de variables. Se deben tener en cuenta todos los aspectos que se deben estudiar para determinar si influyen o no en el resultado final y la manera como lo hacen. Para el presente trabajo, se determinó que los aspectos que se deben estudiar son:

- **Tipo de crudo presente en la emulsión:** Es el conocimiento de la muestra, que incluye el tipo de crudo, tipo de emulsión, BS&W, gravedad API, tiempo de toma de la muestra, características físicas del agua de formación en emulsión entre otras. Aunque se ha clarificado que el sujeto de estudio es un fenómeno difícil de generalizar, se ha encontrado que a mayor conocimiento de las

características y propiedades de una emulsión en particular, se generará una matriz de datos que pueden en un momento dado orientar los esfuerzos en una dirección con mejores perspectivas y propiciar el ahorro de recursos y esfuerzos.

- **Temperatura del proceso:** Se refiere a la temperatura a la cual se ha de desarrollar el experimento y que generalmente obedece a las condiciones de los equipos instalados en el campo, pero que mínimamente debe ser la temperatura del fluido en el proceso real. Si los estudios arrojan que un producto se adapta fácilmente a los recursos existentes, como por ejemplo en el caso de la temperatura natural del fluido, significaría un ahorro de energía con los costos que dejan de invertirse en elevar su temperatura, esto justificaría su uso aún en escenarios donde su costo sea alto respecto de otros productos en su mismo nivel.
- **Tiempo de duración del proceso:** También obedece a las condiciones operacionales dada la capacidad de los tratadores y demás equipos que componen la facilidad. Se debe tener en cuenta que en la mayoría de los casos, este tiempo está establecido por la dinámica que dicta la tasa de producción del campo. Aun así la idea será siempre optimizar los recursos de manera que se pueda disminuir el tiempo de residencia sin sacrificar la calidad del producto ya que esto conllevaría a una posible elevación de la tasa y las metas de producción en un momento dado.
- **Tamaño de la muestra:** Se trata de analizar la representatividad de una muestra para que el resultado pueda ser en un momento dado convenientemente correlacionado a fin de que no se vean afectadas las proporcionalidades del proceso.

- **Concentración de desemulsificante a usar:** Es necesario probar una serie de concentraciones de desemulsificante para encontrar cual es la que mejor actúa en la mínima cantidad de manera que su proporción no afecte los costos operacionales del proceso.
- **Instrumentación utilizada:** Se refiere a la clase de contenedores de muestra usados en el experimento, ya que deben cumplir con criterios de selección como por ejemplo el material translúcido, una adecuada graduación que garantice lecturas confiables, la forma geométrica de su base debe ser ajustable a determinada superficie para que garantice su nivelación, deben poseer tapa para evitar la evaporación y soportar sin cambiar de forma el tiempo de exposición a la temperatura y el medio de calentamiento al que sean sometidos.
- **Equipo de prueba a utilizar:** Tiene que ver con las capacidades, dimensiones y demás especificaciones de los calentadores que se usen para alojar los recipientes de prueba, de manera que al aplicar las condiciones de temperatura necesarias durante la experiencia, las mantengan constantes durante todo el tiempo que dure el experimento.
- **Homogeneización de muestras:** Dentro del proceso de preparación de muestras, es necesario realizar la inyección de los desemulsificantes a la emulsión para luego garantizar su dispersión dentro de la misma y proporcionar una adecuada homogeneización que garantice que las condiciones de la muestra son las mismas en todos los puntos del contenedor. Dicho esto, es necesario que se adelante un proceso de agitación que garantice el cumplimiento de lo

anterior sin que se afecten las condiciones originales de la muestra, es decir, se debe realizar sin que la energía impuesta altere la estabilidad de la muestra en el momento de la mezcla y pueda generar una re-emulsión o el cambio del tipo de la misma.

- **Procedimiento de lectura y visualización:** En el proceso experimental se deben tomar datos periódicos en el tiempo, como el volumen del agua que se va acumulando en el fondo de cada contenedor, su aspecto desde el punto de vista de su turbidez, el estado de nitidez o difusión de la interfase agua – aceite y la limpieza de las paredes internas del contenedor en contacto con el agua. Todo ello se debe realizar de forma que no afecte el desarrollo del experimento y por esto se debe estudiar cuál es la forma más adecuada de llevarlo a cabo.
- **Verificación de la cantidad de agua que no fue separada:** Uno de los criterios de selección de químicos desémulsificantes que se usan en la industria tiene que ver con su rendimiento en general, es decir la cantidad que se requiere para tratar cierta cantidad de emulsión y que resulte efectiva precipitando la mayor cantidad de agua. Por eso la cuantificación de la cantidad de agua que pudo quedar sin desémulsificar puede resultar en un factor más que preponderante, sobre todo si el proceso que se está analizando debe cumplir con una limitación de tiempo de residencia.

2.2.3 Procedimientos particulares para realizar las pruebas o medir las características. Para un estudio de esta naturaleza es necesario tener en cuenta el proceso mismo que se pretende analizar. Como ya se ha dicho se trata de recrear a escala de laboratorio un proceso que se lleva a cabo a gran escala dentro de los campos petroleros como lo es el tratamiento químico para el rompimiento de emulsiones. Dicho proceso debe guardar todas las proporciones ya que lo que se modele aquí servirá para escalar toda una estrategia a nivel macro. De acuerdo con esto los procedimientos que se identificaron fueron:

- ✓ Calentamiento hasta la temperatura del proceso
- ✓ Inyección de desemulsificantes en concentración y momento adecuado
- ✓ Proceso de mezclado y homogenización del desemulsificante por agitación
- ✓ Mantenimiento de temperatura constante a lo largo del proceso
- ✓ Proceso de lectura y visualización de resultados
- ✓ Proceso de separación por centrifuga de los residuos de agua remanentes presentes en el crudo ya tratado

2.2.4 Número de repeticiones del experimento básico a realizar. Es necesario que se garantice la trazabilidad de los resultados obtenidos, lo cual se logra generalmente por medios estadísticos de tratamiento de datos. Desde este punto de vista la mayor cantidad de repeticiones que se puedan lograr son de gran importancia para la medición de la repetitividad y reproducibilidad del experimento, lo cual arrojará mayor confiabilidad de los resultados. Sin embargo esta parte del experimento debe tener en cuenta las limitaciones en cuanto a espacio e instrumentación que puedan existir en un laboratorio.

Por una regla estadística general, ningún resultado que provenga de una sola prueba puede ser tratado como absoluto, ya que no existe fuente de comparación que pueda validar o desvirtuar su certeza; es entonces necesario siempre garantizar un mínimo de repeticiones del experimento básico a realizar en las mismas condiciones siempre y cuando la logística del mismo lo permita. Para el caso que nos ocupa se tomará como base un mínimo de dos repeticiones, aclarando que por la naturaleza del experimento dichas repeticiones son llevadas a cabo al mismo tiempo, es decir todas las muestras se trabajarán por duplicado a fin de garantizar la confiabilidad de las observaciones.

2.2.5 Recursos y materiales disponibles. Para la realización de las pruebas del experimento en estudio, se cuenta con la infraestructura existente en el Laboratorio de Fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander. Allí se cuenta entre otros con equipos como baños de temperatura constante de pared translúcida y de pared metálica, centrífuga con capacidad de cuatro tubos del tipo zanahoria de 100 ml, cronómetros, termómetros y diferentes tipos de contenedores graduados de vidrio, en resumen se cuenta con todos los materiales y equipos necesarios y adecuados para realizar la labor de manera eficaz y confiable.

2.3 EL USO DE LA ESTADÍSTICA

Como tal la estadística es una ciencia auxiliar para las diferentes ramas del saber, es un conjunto de técnicas, que partiendo de la observación de fenómenos, permiten al investigador obtener conclusiones útiles sobre ellos. El método estadístico, parte de la observación de un fenómeno, y como no siempre se pueden mantener las mismas condiciones predeterminadas, deja que actúen libremente, pero se registran las diferentes observaciones y se analizan sus variaciones.

En una investigación que ha surtido los pasos previos, a saber, el planteamiento del problema, la fijación de objetivos y la formulación de las hipótesis, y a la cual se pretende impulsar usando la estadística, le puede seguir como siguiente paso para sentar las bases que sirvan para implementar un tratamiento estadístico posterior, una serie de actividades que mínimamente deben ser:

- **Definición de la unidad de observación y de medición**

Dicha unidad de observación está definida por cada elemento constituyente de la población estudiada, para el caso de la presente investigación, esta unidad está representada en cada una de las muestras de emulsión que se encuentran contenidas en los recipientes de vidrio y a los cuáles se les observará durante el desarrollo experimental.

Ahora bien, la unidad de medición que se usará para cuantificación de los resultados es el volumen en mililitros de agua precipitada en el fondo de cada recipiente contenedor.

- **Determinación de la población y de la muestra**

Estadísticamente, la población se define como un conjunto de individuos o de objetos que poseen una o varias características comunes, y la muestra es un subconjunto de la población a la que se le realiza la medición con el fin de estudiar las propiedades del conjunto del cual se obtiene. La muestra debe ser representativa de la población y sus elementos escogidos al azar para asegurar la objetividad de la investigación. De acuerdo a lo anterior, la muestra que se deberá usar durante el experimento a proponer, es una cierta cantidad de emulsión que se extrae del sistema de producción petrolera que se pretende estudiar teniendo el cuidado de hacerlo bajo condiciones adecuadas de muestreo del fluido con el fin de garantizar la homogeneidad de la misma.

Existen múltiples técnicas de muestreo que están regidas por Normas técnicas del American Petroleum Institute (API) como por ejemplo el Capítulo 13 del Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS) – Statistical Aspects of Measuring and Sampling y que tiene que ver con la parte de tratamiento estadístico, o la Norma API RP44 tiene que ver con los métodos aceptados para muestreo de fluidos de yacimiento. Las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) también nos muestran los estándares mínimos exigidos para

llevar a cabo un muestreo, por ejemplo, de la lectura del Capítulo 8 (sampling) del Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS) donde se refiere a la Norma ASTM D 4057 (Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) , es donde se define como muestra representativa a la que representa una pequeña porción del volumen total de material obtenida con una precisión igual o mayor a la del método de laboratorio por el cual la muestra será analizada.

Obtener una muestra ha sido un proceso estándar para la industria petrolera desde un principio, pero el hecho de manejar materias primas y productos con cierta homogeneidad intrínseca, hace que se deba llevar un tratamiento estadístico del tema y por supuesto se debe tener resuelto el problema de la representatividad del muestreo.

En general las muestras de fluidos emulsionados con fines de análisis experimental deben tomarse en una facilidad que cuente con un toma muestra que se ubique en un sitio donde la corriente emulsionada aún no haya recibido ningún tipo de agente o desemulsificante químico, con el fin de que se encuentre libre de la influencia de productos que resultarían ajenos al normal desarrollo del experimento que se pretende llevar a cabo. Sin embargo, en lo referente a la presente investigación, la muestra seleccionada fue una emulsión preparada a propósito en laboratorio a base de un crudo recolectado en campo para que ofreciera la certeza adecuada en cuanto a su estabilidad y composición. En otro capítulo se hablará un poco más acerca del tipo de emulsión preparada así como de sus parámetros y características.

3. METODOLOGÍA DESARROLLADA

La presente investigación se clasifica como una de tipo experimental con componente descriptivo y comparativo cuyo fin es el estudio experimental de una metodología para la evaluación y selección de rompedores en un tratamiento químico de emulsiones. Lo primero que se hizo fue la selección de la muestra de petróleo crudo que se debía usar, seguida de una caracterización fisicoquímica del mismo y que se emplearía en la preparación de la emulsión de prueba.

La secuencia del proceso que se siguió luego con la emulsión de prueba se muestra de la siguiente manera:

- a) Fabricación de una emulsión estable con su medición de estabilidad
- b) Identificación y prueba de un desemulsificante eficaz con dicha emulsión y su concentración adecuada.
- c) Medición de las variables identificadas a diferentes condiciones como:
 - ✓ Tiempo que tarda la muestra en llegar a temperatura de prueba, con muestras de 100 y 200 ml
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 80 °F
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 100 °F
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 120 °F
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado y agitado en frío
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado en frío y agitado a temperatura de prueba
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado en frío sin agitación
 - ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado y agitado en 15 minutos manual y mecánicamente

- ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado y agitado en 30 minutos manual y mecánicamente
- ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado y agitado en 30 minutos manual y mecánicamente, lecturas sin extraer las botellas
- ✓ Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado en 30 minutos, agitación manual, mecánica baja revolución y con paleta manual en muestra de 200 ml
- ✓ Tiempo de pérdida de temperatura al ambiente de las botellas de 100 y 200 ml

3.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA MUESTRA DE PETRÓLEO SELECCIONADA

Teniendo en cuenta la teoría referente al estudio de emulsiones que se consultó, se analizó la conveniencia de escoger una emulsión que ofreciera una buena estabilidad, de manera que esta solo se viera interrumpida mayoritariamente por los procesos químicos a los que se sometiera como parte del experimento y no por factores externos que se salieran del contexto del mismo. Se tuvo en cuenta el hecho de que los crudos que tienen una gravedad API del tipo denominado pesado (entre 10° y 21.9° según la escala API) tienden a formar emulsiones más estables que los del tipo mediano (entre 22° y 29.9 °API) y liviano (superiores a 30 °API). También se analizó que dichos crudos se encuentran muy frecuentemente en el Valle del Magdalena Medio en Colombia y que requieren tratamientos del mismo tipo del que se encuentra en el presente estudio.

Para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica de la muestra de petróleo y agua seleccionada se usaron métodos ASTM, API y métodos estándar de análisis químico en laboratorio, los cuales se detallan a continuación:

3.1.1. Determinación del porcentaje de agua y sedimentos (BS&W) por el método de la centrífuga, (Norma ASTM D96). Para esta determinación se procedió a realizar el siguiente procedimiento:

- a) Agregar 50 ml de Varsol (solvente orgánico) y 50 ml de muestra de petróleo a dos tubos centrifuga de 100 ml de capacidad, así como 2 ó 3 gotas de un desemulsificante a cada tubo. Homogenizar la mezcla.
- b) Sumergir los tubos en un baño de agua a 140°F por 10 minutos, y agitarlos luego por al menos 60 segundos.
- c) Luego, colocarlos en la centrífuga a una velocidad de 1500 rpm por un tiempo de 10 minutos. En la figura 24 se observa la centrífuga empleada.
- d) Leer el volumen combinado de agua y sedimentos en cada tubo, si es necesario, centrifugar nuevamente los tubos hasta obtener tres lecturas consecutivas con resultados equivalentes.

Figura 24 Centrífuga



Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3 Caracterización fisicoquímica del petróleo crudo

<i>Parámetro Medido</i>	<i>Resultado Obtenido</i>	<i>Método Empleado</i>
Gravedad API	20 (°API)	ASTM D 287 / API 2544
BS&W	1 (%)	ASTM D 96-88 / API 2542
Densidad a T Ambiente (80°F)	0.9302 (g/cm ³)	Picnómetro
Salinidad	108.31 (PTB) / 309 (ppm)	Aruba
Flash Point	214.8 (°F)	ASTM D92
Fire Point	310.8 (°F)	ASTM D92
Viscosidad Saybolt (140 °F)	304.42 (SSU)	ASTM D88
Viscosidad Cinemática	67.13 (cSt)	ASTM D88
Viscosidad Dinámica	61.30 (cP)	ASTM D88
pH	6.6	pH-metro

3.1.2. Medición de la gravedad API, método del hidrómetro (Norma ASTM D

287). El principio en el que se basa este procedimiento es en el de Arquímedes, se trabajó con hidrómetros ASTM que por su tamaño requieren de vasos graduados de al menos 500 ml. Se realizó el siguiente procedimiento:

- a) Colocar un vaso graduado de 1000 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.
- b) Añadir muy lentamente la muestra en el vaso graduado, evitando la formación de burbujas y removiendo cualquier burbuja de aire en la superficie con papel secante.
- c) Introducir un termómetro cuidadosamente a la muestra manteniendo el bulbo de mercurio sumergido para que se estabilice.

- d) 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 paredes del vaso manteniendo el vástago seco para evitar se produzcan lecturas erróneas como se muestra en la figura 25.
- e) Leer la gravedad API sobre la escala del Hidrómetro, en la línea que la corta horizontalmente formada por la superficie del fluido.
- f) Corregir la medición observada para llevarla a condiciones estándar 60/60, utilizando las respectivas tablas 5A y 6A listadas en el Capítulo 11.1 (Volume Correction Factors) del MPMS en referencia a la API Standard 2540.

Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.

Figura 25 Medición de la Gravedad API con Hidrómetro



3.1.3. Determinación de la densidad (Método del picnómetro). La medición de la densidad del petróleo crudo se realizó usando el método del picnómetro, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- a) Pesar el picnómetro vacío, limpio y seco para tarar la balanza que debe estar bien nivelada y en un lugar libre de corrientes de aire.

- b) Llenar el picnómetro con la muestra, procurando que al colocar la tapa, salga al menos una gota por el orificio central de ella. Limpiar dicha gota.
- c) Pesar el picnómetro lleno y registrar su peso para proceder a determinar la densidad del fluido a temperatura de prueba, que en este caso es la ambiente (80 °F). Ver el montaje en la figura 25.

Los resultados se consignaron en la tabla 3.

Figura 26 Pesaje del picnómetro



3.1.4. Determinación de la salinidad (Método Aruba). Para la medición de la salinidad se usó el método Aruba, también conocido como el Método del Cilindro de Bronce (ver figura 26), y se obró como sigue:

- a) Tome 50 ml. de muestra de crudo en una probeta y viértalos en el cilindro de bronce.
- b) Lave la probeta que contenía el crudo con 75 ml de Varsol, agregue además 75 ml de agua destilada, todo en el cilindro de bronce.
- c) Coloque el cilindro con todos los líquidos mezclados en un baño de temperatura a 140 °F durante 5 minutos, retire el cilindro del baño y agite la mezcla con movimientos rápidos de arriba abajo. Introduzca de nuevo el cilindro con la mezcla en el baño durante 10 min.

- d) Después del calentamiento vierta todo el contenido del cilindro en dos tubos de centrífuga y centrifugue durante 10 minutos a 1500 rpm.
- e) Retire el agua del fondo del tubo y fíltrela. Tome 10 ml. de esta agua para hacer la valoración de cloruros. (Si de antemano se conoce que el crudo tiene un alto contenido de sal, disminuya la cantidad de agua a valorar). El pH de la solución debe estar entre 7 y 10. Si es necesario ajustar el potencial de hidrógeno use una solución de NaOH 0.01 N o ácido nítrico 0.01 N.
- f) Haga la valoración del agua a valorar, usando 2 ó 3 gotas de Cromato de Potasio como indicador y agregando Nitrato de Plata como titulador. El punto final se alcanza cuando se observe un color rojizo suave (color ladrillo) durante 30 segundos. Si se usa un gotero se asume que cada gota equivale a un volumen de 0.05 ml; en lo posible utilice una bureta para que la titulación sea más exacta. Tenga en cuenta que cualquier pequeño cambio en el volumen de nitrato de plata utilizado, puede alterar considerablemente los resultados finales.

Figura 27 Cilindro de Bronce



Los resultados se consignaron en la tabla 3.

3.1.5. Determinación del pH del agua (Método del ph-metro). Una vez obtenida la muestra del agua presente en el crudo, se procedió a medir su pH con el pH-metro digital (ver figura 27) de la siguiente forma:

- a) Recoger una muestra del fluido (agua para efectos de esta práctica).

- b) Dejar que las muestras de fluido y que las soluciones amortiguadoras alcancen la temperatura ambiente.
- c) Sumergir un termómetro limpio en la solución.
- d) Ajustar el control de temperatura del medidor de pH a la temperatura de la solución.
- e) Calibrar el pH-metro.
- f) Enjuagar con agua destilada y repasar a seco la punta de prueba.
- g) Sumergir la punta de prueba en la muestra que se va a probar, y revolver.
- h) Parar de revolver (después de 10-20 segundos) y esperar a que la lectura se estabilice.
- i) Registrar la lectura del pH-metro.

Figura 28 pH-metro digital



Los resultados se consignaron en la tabla 3.

3.1.6. Determinación del Flash and Fire Point por el Método Copa Abierta Cleveland (Norma ASTM D92).

Se utilizó el equipo denominado Aparato para medición del Punto de Chispa (Flash point) y Punto de Fuego (Fire point) Cleveland Open Cup (ver figura 28), para lo cual se desarrolló el siguiente procedimiento:

- a) Llene la copa hasta que el tope del menisco llegue a la línea de llenado y remueva las burbujas de la superficie.
- b) Encienda la flama de prueba y ajuste el diámetro de 3 a 4 mm.
- c) Caliente inicialmente la muestra a una tasa tal que la temperatura aumente de 25 a 30°F por minuto. Cuando la temperatura esté aproximadamente 100 °F por debajo del punto de relampagueo esperado, baje la tasa de calentamiento a 9 – 11 °F por minuto hasta estar 50 °F (28 °C) por debajo del punto de relampagueo.
- d) Comience a aplicar la flama de prueba pasándola rápidamente (no más de 1 segundo) de manera sucesiva cada 5 °F (2 °C).
- e) Registre la temperatura de punto de relampagueo observada cuando al pasar la flama se produzca un relampagueo. Tenga cuidado de no confundirlo con el halo azul que aparece algunas veces al pasar la flama.
- f) Para determinar el punto de fuego, continúe calentando a una tasa de 9 a 11 °F por minuto. Continúe aplicando la flama a intervalos regulares cada 5 °F (2 °C) hasta que se produzca una combustión sostenida por lo menos durante 5 segundos. La temperatura en este punto se registra como la temperatura de punto de fuego observada.

Figura 29 Equipo para Punto de Chispa y Fuego Cleveland



Los resultados se consignaron en la tabla 3.

3.1.7. Determinación de la Viscosidad Cinemática y Dinámica usando la Viscosidad Saybolt (Norma ASTM D88).

Se realizó la medición de la Viscosidad Saybolt, con el equipo del mismo nombre (ver figura 29) al crudo de muestra, para luego correlacionar los resultados y hallar la Viscosidad Cinemática y Dinámica, usando la densidad del fluido a la temperatura de prueba (140 °F). Entonces, se procedió como sigue:

- a) Utilice el embudo con una malla de 100 mesh para filtrar la muestra preparada agregándola directamente del recipiente al viscosímetro hasta un nivel superior al anillo de desbordamiento.
- b) Agite la muestra hasta que su temperatura permanezca constante dentro de los 0.05 °F de la temperatura de prueba durante un 1 minuto de continua agitación. Use un movimiento circular de 30 a 50 rpm para agitar. No intente ajustar la temperatura introduciendo cuerpos calientes o fríos dentro de la muestra porque puede afectar la composición de la misma.
- c) Retire el termómetro y con el tubo de succión remueva el aceite que se encuentra por encima del anillo de desbordamiento, entre el anular externo y la pared del viscosímetro.

- d) Coloque la copa receptora graduada de 60 ml. justo debajo del orificio a utilizar. La marca de graduación de la copa debe estar 10 a 13 cm. del fondo del viscosímetro.
- e) Retire el tapón del orificio y accione simultáneamente el cronómetro.
- f) Deje transcurrir el tiempo necesario para que el menisco llegue a la marca de graduación de la copa receptora y regístrelo.

Una vez obtenidos los datos registrados como Viscosidad Saybolt Universal (SSU) o Viscosidad Saybolt Fourol (SSF), se procede a hallar la Viscosidad Cinemática usando las correlaciones que presenta el método y finalmente se puede hallar la Viscosidad Dinámica siempre y cuando se disponga del dato de la Densidad a la temperatura de prueba. En la presente investigación se hallaron las dos mencionadas viscosidades.

Figura 30 Viscosímetro Saybolt.



Los resultados se consignaron en la tabla 3.

3.2. LA EMULSION DE PRUEBA Y SU ESTABILIDAD

Como se dijo anteriormente, se determinó utilizar una emulsión de prueba que cumpliera con ciertas características, de manera que al ser sometida a una prueba con desémulsificantes químicos, la precipitación de agua se diera como efecto del mismo proceso químico y no de otros factores que pudieran desviar el curso del estudio. Para esto se pensó en tener una emulsión con una composición definida y conocida de agua en aceite (W/O), que tuviera una buena estabilidad, es decir que permaneciera estable en condiciones estáticas por no menos de un día, tiempo durante el cual se sometería a las pruebas pertinentes.

Una vez realizada la caracterización fisicoquímica del crudo, se utilizó una salmuera que tendría las mismas características de pH y salinidad de la salmuera originalmente contenida en el crudo. Luego se hace una mezcla de un volumen de salmuera con un volumen de crudo sin agregar ningún tipo de agente emulsificante, todo por medio de un equipo de agitación eléctrico multimixer tipo stirrer (ver figura 30) con velocidades entre 3000 y 15000 rpm. Los resultados se consignaron en la tabla 4.

Figura 31 Agitador Multimixer



La medida de la estabilidad se realizó por medio de un estudio de comportamiento reológico a varias temperaturas: 80, 100, 120 y 140 °F, con una medición de la densidad respectiva en cada temperatura

3.3. PRUEBAS A LA EMULSION

A continuación se detallan los procedimientos empleados para evaluar la estabilidad de las emulsiones formadas en este proyecto de grado.

3.3.1. Determinación de la cantidad de agua libre. Para encontrar la cantidad de agua libre que pueda existir en la emulsión, se realizó una prueba térmica de 3 horas de duración con una temperatura de 140 °F como sigue:

- a) Colocar en cada frasco graduado 100 ó 200 ml de emulsión a probar.
- b) Tapar los frascos y proceder a la agitación. Cada frasco debe recibir el mismo tiempo y tipo de agitación a condiciones de: (a) temperatura ambiente y (b) temperatura de prueba. Colocar los frascos 5 minutos en el baño de temperatura y luego retirarlos para agitar.
- c) Con el baño correctamente estabilizado a la temperatura de prueba, colocar los frascos procesados.
- d) Hacer lecturas de agua recuperada de los frascos cada 30 minutos hasta completar por lo menos (8) ocho lecturas de cada frasco.

Se usaron 4 muestras de emulsión de 100 ml, al llegar a un término de 4 horas (240 minutos) , se observó que no existía ningún tipo de precipitación de agua y se procedió a dar por terminada la prueba.

Los resultados de las características de la emulsión se consignaron en la tabla 4, mientras que las pruebas térmicas para el agua libre se encuentran en la tabla 5

Tabla 4 Características de la emulsión

<i>Característica</i>	<i>Valor</i>
BS&W o volumen de agua en emulsión	32 (%)
Densidad a T ambiente (80 °F)	0.95 (g/cm ³)

Tabla 5. Prueba térmica para encontrar el agua libre (sin adición de químico), a 140 °F.

<i>Muestra de 100 ml</i>	<i>Agua Precipitada a 30 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 60 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 90 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 120 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 150 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 180 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 210 min(ml)</i>	<i>Agua Precipitada a 240 min(ml)</i>
1	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0

3.3.2. Determinación de la Reología de la emulsión de prueba a varias temperaturas. Para esta determinación se usó el método del Viscosímetro rotacional OFITE 900 (ver figura 31), el cual cuenta con su propio software para operar de manera manual o automática. Se siguió el siguiente procedimiento:

- a) Conecte el equipo y verifique que el computador está encendido y conectado a su interfase.

- b)** Si requiere de control de temperatura, ajuste la termocupla insertándola en el orificio de soporte de la copa de prueba y conéctela en el socket ubicado lateralmente en la carcasa del cabezal de control.
- c)** Deslice el Pin dentro del Bob y ajuste usando la llave respectiva.
- d)** Deslice y ajuste la camisa rotor, roscándola en el soporte sobre el Bob.
- e)** El interruptor de encendido se encuentra en la parte trasera del cabezal de control, justo debajo de la entrada del cable de poder. Enciéndalo y siga las instrucciones mostradas en el display o presione CLEAR/STOP.
- f)** Colocar la muestra de fluido (entre 165 y 170 ml) en la copa de prueba y sumergir el rotor hasta la marca de referencia elevando la bandeja desplazable y asegurándola con el respectivo tornillo de ajuste.
- g)** Cuando se opera en modo Control PC, el teclado de la unidad se desactiva y el control es asumido por el computador. Iniciar el programa seleccionado. Las lecturas y resultados serán mostradas en el display de la unidad para operación manual o en el monitor del computador para operación controlada por PC.

Figura 32 Viscosímetro Rotacional.



Los resultados se consignaron en la tabla 6, 7 para tiempos de 6 y 24 horas respectivamente. La tabla 8 muestra el comportamiento reológico del crudo.

Tabla 6 Medición de comportamiento reológico de la emulsión a 6 horas a varias temperaturas.

<i>Tasa de corte (rpm)</i>	<i>Esfuerzo de corte (Dina/cm²)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>Θ (rpm)</i>	<i>Temperatura (°F)</i>
170	353,7	998,2	100	80,6
510	353,9	332,9	300	80,6
1021	353,9	166,3	600	80,6
170	245	691,5	100	103,2
510	353,7	332,7	300	104
1021	353,9	166,3	600	105,6
170	139,9	394,9	100	125,1
510	353,7	332,7	300	125,5
1021	353,7	166,2	600	125,6
170	89	251,1	100	143,6
510	229,5	215,9	300	143,6
1021	353,7	166,2	600	143,6

Tabla 7. Medición de comportamiento reológico de la emulsión a 24 horas a varias temperaturas.

<i>Tasa de corte (rpm)</i>	<i>Esfuerzo de corte (Dina/cm²)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>Θ (rpm)</i>	<i>Temperatura (°F)</i>
170	352,9	995,9	100	78,8
510	353,1	332,2	300	78,8
1021	353,1	165,9	600	78,8
170	245,3	692,2	100	102,2
510	352,9	332	300	104

1021	353,1	165,9	600	104
170	137,7	388,6	100	123,8
510	352,9	332	300	124
1021	352,9	165,8	600	125,6
170	86,8	244,9	100	143,6
510	227,3	213,8	300	141,8
1021	352,9	165,8	600	142,6

Tabla 8 Medición de comportamiento reológico del crudo a varias temperaturas

<i>Tasa de corte (rpm)</i>	<i>Esfuerzo de corte (Dina/cm²)</i>	<i>Viscosidad (cP)</i>	<i>Θ (rpm)</i>	<i>Temperatura (°F)</i>
170	155,8	439,8	100	78,8
510	356,2	335,1	300	78,8
1021	356,2	167,4	600	78,8
170	103,2	291,2	100	101,7
510	285,5	268,6	300	100,4
1021	356,2	167,4	600	98,7
170	58,9	166,1	100	121,7
510	152,8	143,7	300	118,4
1021	271,4	127,5	600	118,4
170	36,4	102,7	100	138,2
510	87,8	82,6	300	136,4
1021	155,5	73,1	600	136,4

3.3.3. Determinación de la densidad de la emulsión a varias temperaturas. Se determinó realizar pruebas de densidad por el método del picnómetro para las diferentes temperaturas que se emplearon en la medición del estudio reológico, cuyos resultados se usaron en el análisis de la estabilidad de la emulsión. El procedimiento ya ha sido descrito anteriormente en el presente capítulo. Ver resultados en la Tabla 9.

Tabla 9 Medición de la densidad de la emulsión a varias temperaturas

<i>Temperatura °F</i>	<i>Densidad ρ (g/cm³)</i>
80	0.9523
100	0.9433
120	0.9352
140	0.9327

3.3.4. Determinación de la cantidad de agua precipitada usando desemulsificante bajo diferentes condiciones. Este fue el procedimiento básico que se usó variando condiciones cada vez con el fin de observar cómo influye cada variable en el resultado.

- a) Colocar en cada frasco graduado 100 ó 200 ml de emulsión a probar.
- b) Dosificar cada frasco con solución del producto químico seleccionado, usando la concentración adecuada. Tome en cuenta los cálculos hechos para dosificar en ml utilizando las pipetas.
- c) Tapar los frascos y proceder a la agitación. Cada frasco debe recibir el mismo tiempo y tipo de agitación a condiciones de: (a) temperatura ambiente y (b) temperatura de prueba. Colocar los frascos 5 minutos en el baño de temperatura y luego retirarlos para agitar.
- d) Con el baño correctamente estabilizado a la temperatura de prueba, colocar los frascos procesados.
- e) Hacer lecturas de agua recuperada de los frascos cada 30 minutos hasta completar por lo menos 4 lecturas consecutivas iguales de cada frasco.

f) Tabular los resultados.

Los datos recogidos se presentan en la sección de Datos Obtenidos Experimentalmente.

3.4. EQUIPOS, MATERIALES, SUSTANCIAS Y HERRAMIENTAS UTILIZADAS

Durante el presente trabajo, y para el desarrollo de todas las pruebas que se realizaron, se trabajó con el siguiente listado de:

Equipos:

- ✓ Centrífuga de 4 tubos de 100 ml, Marca Thermo IEC de hasta 10000 rpm.
- ✓ Baño automático de temperatura constante, Marca Blue M.
- ✓ Balanza electrónica con resolución de 0.01 g, Modelo Adventurer Pro AV812, Marca Ohaus.
- ✓ Equipo de medición eléctrico para Flash y Fire Point tipo Copa Abierta Cleveland, Marca Precision Scientific Co.
- ✓ Calentador eléctrico, Marca Precision Scientific Co.
- ✓ Calentador eléctrico tipo circulador Referencia 15AM-2, Marca Precision Scientific Co.
- ✓ Equipo Viscosímetro Saybolt con capacidad para 4 orificios viscosímetros, tres Universales y uno Fourol, Marca Koehler.
- ✓ Equipo Viscosímetro Rotacional Modelo 900, con Software Orcada 5.95, Marca Ofite.
- ✓ pH-metro digital, Modelo HI9124, Marca HANNA Instruments.
- ✓ Agitador Multimixer de 3 puestos, Modelo HMD400, Marca Hamilton Beach.
- ✓ Cronómetro digital, Marca Cole Parmer.

Materiales:

- ✓ Hidrómetros ASTM
- ✓ Vasos graduados de 50, 100, 200, 500 y 1000 ml
- ✓ Tubos de centrífuga tipo zanahoria de 100 ml
- ✓ Frascos graduados de 250 ml
- ✓ Tapones de plástico y corcho de varias medidas
- ✓ Termómetros de mercurio tipo ASTM de 0-120 °F, 0-200 °F y 0-700 °F
- ✓ Stirrer de aspas, tipo corona y tipo paleta
- ✓ Recipientes plásticos boca ancha con capacidad de hasta 2 L.
- ✓ Pipetas de 1ml, 5ml y 10 ml.

Sustancias:

- ✓ Solvente: Varsol
- ✓ Desemulsificante RP2122H
- ✓ Desemulsificante PL2124P
- ✓ Desemulsificante L2157P
- ✓ Agua destilada
- ✓ Indicador para titulación: Cromato de Potasio
- ✓ Titulador: Nitrato de Plata 0.0282 N y 0.282 N
- ✓ Crudo Pesado (20 °API)
- ✓ Sal común

Herramientas de software:

- ✓ Microsoft Office Excel 2007.
- ✓ ORCADA 5.95 Model 900.

3.5. DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE

La tabla 10 muestra la medición de BS&W usando los desemulsificantes químicos que se usaron en este estudio. Por su parte, la tabla 11 muestra el tiempo de calentamiento a los que fueron sometidos las muestras de 100 y 200ml.

Tabla 10. Medición de BS&W usando los desemulsificantes químicos estudiados

Producto	BS&W 100 ppm	BS&W 250 ppm	BS&W 300 ppm	BS&W 350 ppm
PL2124P	20	25	25	25
L2157	18	18	20	20
RP2122H	18	20	21	20

Tabla 11. Tiempo de calentamiento de muestras de 100 y 200 ml

Tamaño de muestra (ml)	Temperatura (°F)	Tiempo (minutos)
100	100	30
100	120	30
100	140	40
200	100	20
200	120	30
200	140	40

Las tablas 12, 13 y 14 muestran las pruebas de agua libre para los diferentes desemulsificantes, a 80°F, 100°F y 120°F, hasta 4 horas.

Tabla 12. Prueba del desemulsificante a 80 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.

Tiempo (minutos)	Control 100 (ml)	1 - 100 (ml)	2 - 100 (ml)	1 - 200 (ml)	2 - 200 (ml)
30	0	0	0	0	0

60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0

Tabla 13. Prueba del desemulsificante a 100 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control 100 (ml)</i>	<i>1 - 100 (ml)</i>	<i>2 - 100 (ml)</i>	<i>1 - 200 (ml)</i>	<i>2 - 200 (ml)</i>
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0

Tabla 14. Prueba del desemulsificante a 120 °F, muestras de 100 y 200 ml. Agua precipitada hasta 4 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control 100 (ml)</i>	<i>1 - 100 (ml)</i>	<i>2 - 100 (ml)</i>	<i>1 - 200 (ml)</i>	<i>2 - 200 (ml)</i>

30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0.2	0.2
210	0	0	0	0.2	0.2
240	0	0	0	0.2	0.2

Tabla 15 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 y 200 ml, 250 ppm, Agua precipitada hasta 8,5 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control 100 (ml)</i>	<i>1 - 100 (ml)</i>	<i>2 - 100 (ml)</i>	<i>1 - 200 (ml)</i>	<i>2 - 200 (ml)</i>
30	0	0	0	0	0
60	0	3	3.5	5	0
90	0	3.5	3.5	12	15
120	0	7	5	18	20
150	0	10	9	23	25
180	0	13	14	25	29
210	0	16	16	26	30
240	0	18	17	29	30
270	0	20	18	30	31
300	0	21	20	32	32
330	0	22	21	32.5	33
360	0	24	22	35	35
390	0.5	24	23	37	36
420	0.7	24	23	39	38
450	0.8	24	23	39	40

480	0.8	24	23	39	40
510	0.8	24	23	39	40

Tabla 16 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 y 200 ml, 250 ppm, agregado y agitado en frío, agua precipitada hasta 4 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control</i>	<i>1 - 100 (ml)</i>	<i>2 - 100 (ml)</i>	<i>1 - 200 (ml)</i>	<i>2 - 200 (ml)</i>
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0

Tabla 17 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, agregado en frío, agitado a temperatura de prueba de forma manual y mecánica con stirrer a más de 60 rpm por 1 minuto, agua precipitada hasta 6 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control</i>	<i>1 manual</i>	<i>2 manual</i>	<i>3 mecánica</i>	<i>4 mecánica</i>
30	0	0	0	0	0
60	0	1	1	0.5	0.7
90	0	3	3	1.5	2.5
120	0	6	6	3	6
150	0	10	10	3.5	8
180	0	14	14	6	8
210	0	15	14.5	8	10

240	0	18	18	9	14
270	0	19	20	10	14
300	0	19	20	10	14
330	0	20	20	10	14
360	0	20	20	10	14

Tabla 18 Prueba del desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, agregado y agitado en 30 minutos, manual y mecánicamente con stirrer a más de 60 rpm, agua precipitada hasta 6 Horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control</i>	<i>1 manual</i>	<i>2 manual</i>	<i>3 mecánica</i>	<i>4 mecánica</i>
30	0	2	2	0	0
60	0	5	5	0.3	0.5
90	0	9	9	0.5	1
120	0	12	12	0.7	1.8
150	0	18	16	1.7	3
180	0	19	18	2.5	3.8
210	0	22	23	4	5
240	0	23	24	5.5	5.5
270	0	24	26	6	6.2
300	0	25	26	7	7
330	0	25	26	7.4	7.4
360	0	25	26	8.0	8.0

Tabla 19. Prueba de desemulsificante a 140 °F, muestras de 100 ml, 250 ppm, desemulsificante agregado y agitado en 30 minutos, manual y mecánicamente a menos de 60 rpm, lecturas sin extraer las botellas, agua precipitada hasta 6 horas

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control</i>	<i>1 manual</i>	<i>2 manual</i>	<i>3 mecánica</i>	<i>4 mecánica</i>
-------------------------	----------------	-----------------	-----------------	-------------------	-------------------

30	0	0.5	0.5	0.02	0.02
60	0	2.5	2.5	0.2	0.5
90	0	4	4	1.5	3
120	0	5.5	5.5	2	3.5
150	0	6	6	3	4
180	0	6.5	7.5	5	5
210	0	8	8.5	8	6.5
240	0	9	10	10	7.3
270	0	10	10.5	10	9.5
300	0	12	12	10	9.8
330	0	16	16	10	9.8
360	0	18	20	10	9.8

Tabla 20 Prueba de desemulsificante a 140 °F, desemulsificante agregado en 30 minutos, agitación manual, mecánica baja revolución (menor a 60 rpm) y con paleta manual en muestra de 200 ml. Agua precipitada hasta 8.5 horas.

<i>Tiempo (minutos)</i>	<i>Control</i>	<i>1 manual</i>	<i>2 manual</i>	<i>3 Mecánica < 60 rpm</i>	<i>4 Paleta manual</i>
30	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
90	0	15	13	9	0
120	0	20	22	12	0
150	0	25	29	18	2
180	0	29	35	20	4
210	0	30	35	22	6
240	0	30	38	26	8
270	0	31	39	30	10

300	1	32	40	30	10
330	2	33	40	30	10
360	5	35	40	30	10
390	7	36	40	30	10
420	7	38	40	32	10
450	7	40	40	34	10
480	7	40	40	34	10
510	7	40	40	34	10

Tabla 21 Tiempo de pérdida de temperatura al ambiente de las botellas de muestra de 100 y 200 ml, temperatura de prueba 140 °F, temperatura ambiente 80 °F.

<i>Caída de temperatura (°F)</i>	<i>Muestra de 100 ml Tiempo (minutos)</i>	<i>Muestra de 200 ml Tiempo (minutos)</i>
1	2.29	5.31
2	2.47	6.24
3	3.03	7.25
4	3.17	8.15
5	3.35	9.07
6	3.50	9.58
7	4.10	11.01
8	4.28	12.00
9	4.49	12.49
10	5.09	13.56

3.6. CALCULOS TIPO

3.6.1. Determinación del porcentaje de agua y sedimento (% BS&W) presente en la emulsión. La determinación del porcentaje de agua y sedimento de las muestras de la emulsión se realizó por medio del método de centrifugación (ASTM D 96), midiendo los volúmenes combinados de agua y sedimentos presentes en la muestra. En el cálculo de dicho porcentaje se tiene en cuenta que las muestras son de 50 ml cada una, y sumadas dan un total de 100 ml, luego es factible usar la adición de volúmenes de agua y sedimento precipitados, pero teniendo la precaución de observar que no haya diferencias entre los valores superiores al 25 %, de lo contrario, se debe repetir la prueba. De acuerdo con esto se puede usar la siguiente ecuación:

$$\%BSW = V1 + V2 \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde:

V1 = Volumen de agua y sedimentos precipitado en el tubo 1

V2 = Volumen de agua y sedimentos precipitado en el tubo 2

% BSW= % de agua y sedimentos de la muestra en total

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 3.

3.6.2. Determinación de la gravedad API corregida a 60°F utilizando el método del hidrómetro. Cuando se mide la gravedad observada en líquidos opacos de temperaturas diferentes a 60°F, usando el método del hidrómetro, debe hacerse una corrección de la lectura del hidrómetro observada para llevarla a la temperatura estándar 60°F. Para esto se utilizan las tablas de corrección de gravedad API que se muestran en los anexos (tablas 5A y 6A), donde en ocasiones se realiza una interpolación entre dos valores, ya que el valor observado para la muestra es intermedio entre valores tabulados:

API Observado : 21 ° a 80 °F

Lectura de la tabla de corrección: 19.8 °

API Corregido: 19.8 ° a 60 °F

Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 3.

3.6.3. Cálculo de la salinidad por el Método Aruba. El método consiste en mezclar el crudo con un solvente y agua destilada en un cilindro de bronce. Después se separa el agua por centrifuga y mediante la aplicación de un indicador y un titulador se determina la cantidad de cloruros. Registre el volumen de nitrato de plata usado en la valoración, como V_n . Si el ensayo realizado en blanco arroja algún dato de volumen de nitrato de plata V_b debe hacerse la diferencia de volúmenes. Recuerde que de todas maneras debe usar mínimo 0.05 ml (una gota) para que el agua destilada se torne de color ladrillo; lo que significa que por lo menos debe descontarse ese volumen V_b de la lectura final de V_n . Usando la ecuación 5:

$$V_n = V_{ntotal} - V_b \text{ (ml)} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$V_n = \text{Volumen de AgNO}_3 \text{ para la valoración final}$

$V_b = \text{Volumen de AgNO}_3 \text{ usado en el ensayo en blanco}$

$V_n \text{ total} = \text{Volumen de AgNO}_3 \text{ usado en la valoración}$

Calcule las libras de sal / 1000 BI o PTB usando la siguiente expresión:

$$Q = (30726.84) \frac{(N_n) * (V_n)}{(V_h)} \text{ (PTB)} \quad \text{Ec.6}$$

Donde:

$Q = \text{Libras de sal / 1000 BI o (PTB)}$.

$N_n = \text{normalidad del AgNO}_3$.

$V_n = \text{Volumen de AgNO}_3 \text{ para valoración final, ml}$.

$V_h = \text{Volumen de agua a valorar, ml}$.

Para la prueba realizada, los cálculos que se hicieron fueron así:

$$V_{n\text{total}} = 1.35 \text{ ml}$$

$$V_b = 0.1 \text{ ml}$$

$$V_n = 1.35 - 0.1 = 1.25 \text{ ml}$$

$$V_h = 10 \text{ ml}$$

Calculando la salinidad en PTB:

$$Q = (30726.84) \frac{(0.0282) * (1.25)}{(10)} = 108.31 \text{ (PTB)}$$

Usando un factor de conversión a ppm:

$$\text{Salinidad} = 108.31 \text{ PTB} * (2.853011519) = 309 \text{ (ppm)}$$

Los resultados se listaron en la tabla 3.

3.6.4. Cálculo de la densidad por el Método del Picnómetro. La densidad de la muestra se obtiene mediante el siguiente cálculo:

$$\rho = \frac{mP}{vP} \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad \text{Ec.7}$$

Donde:

ρ = Densidad en g/cm^3

mP = Masa del fluido en el Picnómetro

vP = Volumen total del Picnómetro

Entonces el cálculo de la densidad en g/cm^3 , para el crudo de prueba a 80 °F o temperatura ambiente fue:

$$\rho = \frac{9.26}{9.954} = 0.9302 \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

Los resultados se listaron en la tabla 3.

3.6.5. Cálculo de la corrección por Presión Barométrica para el Punto de Chispa y el Punto de Fuego del crudo. El método consiste en llenar la copa a un nivel específico con la muestra, incrementar rápidamente la temperatura al principio y luego a una tasa constante baja hasta alcanzar el punto de relampagueo. A intervalos específicos se pasa una pequeña flama de prueba sobre la copa. Para determinar el punto de fuego, la prueba se continúa hasta que al aplicar la flama se cause una combustión sostenida de por lo menos cinco (5) segundos. El punto leído u observado se corrige por la presión barométrica del laboratorio donde se mide usando una de las siguientes expresiones:

$$Cc = C + 0.25 (101.3 - p) \quad \text{Ec. 8}$$

$$Cc = C + 0.033 (760 - P) \quad \text{Ec. 9}$$

$$Fc = F + 0.06 (760 - P) \quad \text{Ec. 10}$$

C = punto de relampagueo / fuego observado, °C

Cc = punto de relampagueo / fuego corregido, °C

F = punto de relampagueo / fuego observado, °F

Fc = punto de relampagueo / fuego corregido, °F

P = presión barométrica del ambiente, mmHg.

p = presión barométrica del ambiente, kPa.

Para el Laboratorio de Fluidos de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander el valor de la Presión Barométrica en mmHg es:

P laboratorio = 680 mmHg

F chispa observado = 210 °F

F fuego Observado = 306 °F

F chispa corregido = $(210 + 0.06 (760 - 680)) = 214.8$ °F

F fuego corregido = $(306 + 0.06 (760 - 680)) = 310.8$ °F

Los resultados se listaron en la tabla 3.

3.6.6. Cálculo de la Viscosidad Cinemática y Dinámica a partir de la Viscosidad Saybolt. La viscosidad Saybolt es una medida exclusiva de la industria petrolera. Su utilización ha sido restringida a los aceites lubricantes y a los crudos. Las viscosidades Saybolt Universal y Furol pueden convertirse a viscosidad Cinemática (ν) mediante el uso de las ecuaciones que se presentan en la tabla 5:

TABLA 5. Conversión de viscosidades saybolt a viscosidades cinemáticas

VISC. SAYBOLT	Intervalo t (segundos)	ν (St)
SSU	$32 < t < 100$	$0.00226 t - 1.95 / t$
	$t > 100$	$0.00220 t - 1.35 / t$
SSF	$25 < t < 40$	$0.02240 t - 1.84 / t$
	$t > 40$	$0.02160 t - 0.60 / t$

Donde t es el tiempo medido y corregido al multiplicar por una constante de calibración propia del equipo de medición en SSU o SSF. Así el tiempo observado en Saybolt se corrige en SSU o SSF usando la ecuación:

$$(SSU/SSF) = t_{obs} * F \tag{Ec. 11}$$

Donde:

$t_{obs} = \text{tiempo observado en segundos}$

$F = \text{constante de calibración del orificio viscosímetro}$

Para las pruebas, la constante de calibración que se usó fue:

$$F = 0.9981$$

$$t_{obs} = 305 \text{ seg}$$

Entonces, el cálculo de SSU:

$$SSU = 305 * 0.9981 = 304.42 \text{ seg}$$

Se procede a calcular la Viscosidad Cinemática u para el intervalo $t > 100$:

$$u = (0.00220 * 304.42) - (1.35 / 304.42) = 0.6713 \text{ St} = 67.13 \text{ cSt}$$

Ahora se calcula la Viscosidad Dinámica μ usando la densidad del fluido a dicha temperatura usando la ecuación:

$$\mu = u * \rho \text{ cP} \tag{Ec. 12}$$

Donde:

$\mu = \text{Viscosidad Dinámica en cP}$

$u = \text{Viscosidad Cinemática en cSt}$

$\rho = \text{Densidad del fluido a la temperatura de prueba en g/cm}^3$

Para la muestra, la densidad medida a 140 °F fue de 0.9132 g/cm³

$$\mu = 67.13 * 0.9132 = 61.30 \text{ cP}$$

Los resultados se listaron en la tabla 3.

3.6.7. Cálculo de la Viscosidad Aparente, Viscosidad plástica y Yield Point.

Para el estudio de la Reología de la emulsión, se usó un equipo Viscosímetro Ofite 900 con su respectivo software de cálculo, sin embargo, los cálculos que realiza son a base de las siguientes ecuaciones:

Viscosidad Aparente (V_a) en cP

$$V_a = \frac{\theta_{600}}{2} \text{ (cP)} \tag{Ec. 13}$$

Viscosidad plástica (V_p) en cP

$$V_p = \theta_{600} - \theta_{300} \text{ (cP)} \tag{Ec. 14}$$

Yield Point (Y_p) en lbf / 100 ft²

$$Y_p = \theta_{300} - V_p \text{ (lbf / 100 ft}^2\text{)} \tag{Ec. 15}$$

Donde:

θ_{300} = lectura del viscosímetro a 300 rpm

θ_{600} = lectura del viscosímetro a 600 rpm

Aplicando a las pruebas con la emulsión, se calcularon así:

Temperatura de prueba 140 °F:

$$\Theta_{300} = 229.5 \text{ (lbf / 100 ft}^2\text{)}$$

$$\Theta_{600} = 353.7 \text{ (lbf / 100 ft}^2\text{)}$$

$$V_a = 353.7 / 2 = 176.85 \text{ (cP)}$$

$$V_p = 353.7 - 229.5 = 124.2 \text{ (cP)}$$

$$Y_p = 229.5 - 124.2 = 105.3 \text{ (lbf / 100 ft}^2\text{)}$$

Los resultados se listaron en las tablas 6, 7 y 8.

3.6.8. Cálculo de volumen de químico en ml para dosificación de ppm.

Durante una prueba de rompimiento de emulsiones con desmenuzantes químicos, se deben hacer dosificaciones que generalmente se listan en ppm, si no se cuenta con micropipetas para dicha dosificación, se debe hacer un cálculo para determinar el volumen a agregar en ml y poder usar pipetas, todo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Vd * Cd = Vb * Cb \tag{Ec. 15}$$

Luego,

$$Vd = \frac{(Vb * Cb)}{(Cd)} \text{ (ml)} \tag{Ec. 16}$$

Donde:

Vd = volumen de dilución a usarse en la dosificación, ml.

V_b = volumen de muestra en botella, ml.

C_b = concentración de desemulsificante en ppm.

C_d = concentración de desemulsificante diluido en ppm.

Para la mayoría de las pruebas se usó una sola dosificación de 250 ppm, diluido al 10 % en Varsol, que fue la que demostró mayor eficacia con el desemulsificante químico seleccionado. Los cálculos de su dosificación en ml para muestras de 100 ml, son:

$$V_b = 100 \text{ ml}$$

$$C_b = 250 \text{ ppm}$$

$$C_d = 10 \% = 100000 \text{ ppm}$$

$$V_d = (100 * 250) / (100000) = 0.25 \text{ (ml)}$$

4. ANALISIS DE RESULTADOS

Una vez concluida la etapa experimental, se procedió con la etapa de tabulación de resultados para su posterior análisis. Comenzaremos con el análisis de la estabilidad de la emulsión que se usó en la fase experimental, para luego estudiar los resultados arrojados durante las pruebas con el químico desemulsificante escogido y poder llegar finalmente a la etapa de conclusiones y recomendaciones.

4.1. Análisis de la estabilidad de la emulsión

A continuación se muestran los resultados de la metodología empleada para evaluar el comportamiento de la emulsión. Esta metodología fue el análisis reológico. Para determinar el comportamiento de la emulsión con el tiempo, la evaluación se realizó a 6 horas y a 1 día después de preparada la emulsión.

En las figuras 33 y 34 se observa el comportamiento reológico del petróleo crudo y se ve que se comporta como un fluido newtoniano pues la viscosidad disminuye con la temperatura de manera proporcional al incremento de la tasa de corte y a su vez el esfuerzo de corte disminuye al incremento de la temperatura.

Figura 33 Esfuerzo de corte Vs Tasa de corte para muestra de crudo pesado

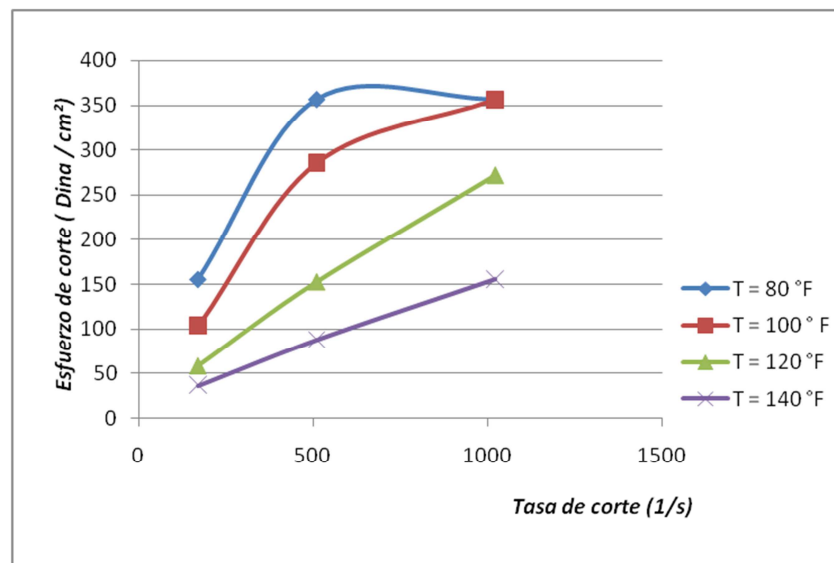
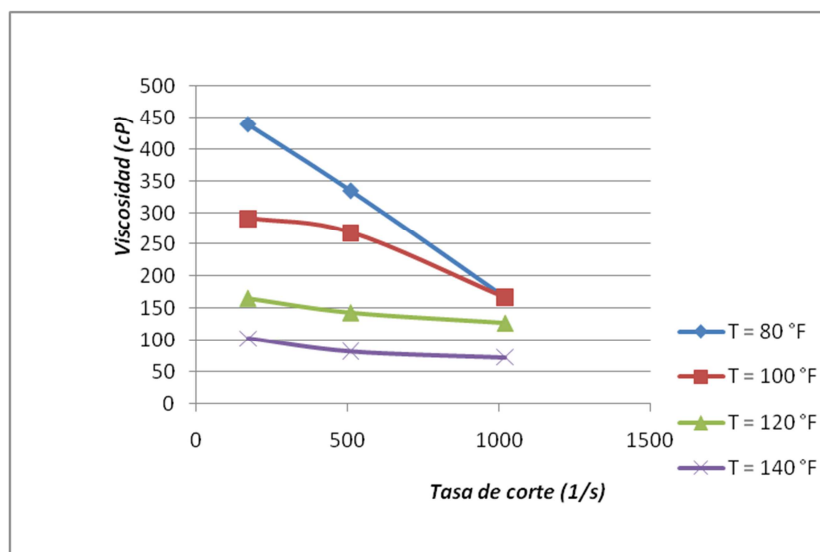


Figura 34 Viscosidad vs Tasa de corte para muestra de crudo pesado



De igual forma en la figuras 35 y 36 observa que el comportamiento de la emulsión a 6 horas de preparada ya no es el de un fluido newtoniano, sino el comportamiento de un fluido no newtoniano; cuando un fluido contiene arcillas o partículas coloidales, estas partículas tienden a “chocar” entre sí, aumentando el esfuerzo de corte o la fuerza requerida para mantener una velocidad de corte determinada. Como se indica, la mayoría de los fluidos no newtonianos demuestran un comportamiento de “disminución de la viscosidad con el esfuerzo de corte” de manera que la viscosidad efectiva disminuye cuando la velocidad de corte aumenta. Para la emulsión observada entonces, la viscosidad no disminuye proporcionalmente con el incremento de la temperatura y tiende a un solo valor, y por otro lado, el esfuerzo de corte crece rápidamente hacia un valor máximo al incrementarse la tasa de corte pero no de manera proporcional. Se interpreta que lo anterior se debe al efecto de la presencia del agua en el sistema, cuyas gotas provocan el cambio en la consistencia del fluido y por supuesto en su régimen de movimiento.

Figura 35 Esfuerzo de corte vs Tasa de corte para emulsión a 6 horas

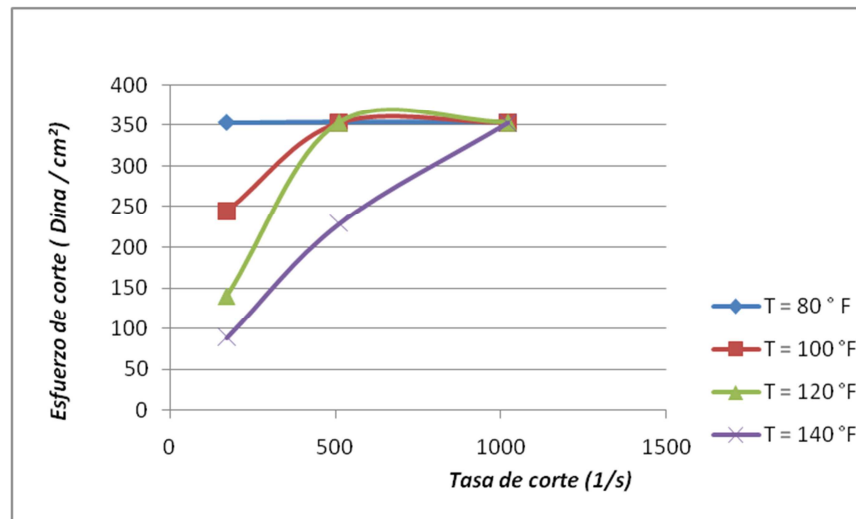
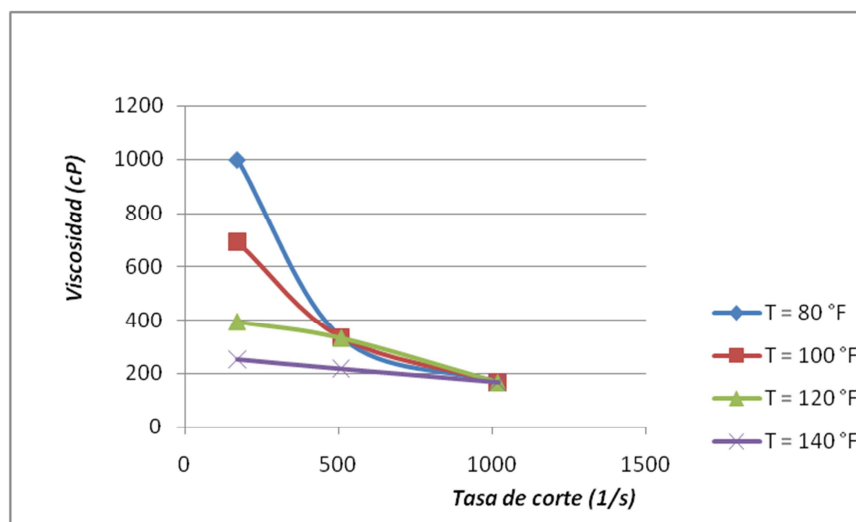


Figura 36 Viscosidad vs Tasa de corte para emulsión a 6 horas



En la figura 37 y 38, se tiene que el comportamiento de la emulsión a 24 horas es casi idéntico al comportamiento exhibido a las 6 horas lo que hace evidente que la emulsión es estable ya que las gotas dispersas de agua continúan en tal condición dentro del crudo, ocasionando que los valores de viscosidad de la emulsión y esfuerzo de corte permanezcan en el tiempo.

Figura 37 Esfuerzo de corte vs Tasa de corte para emulsión a 24 horas

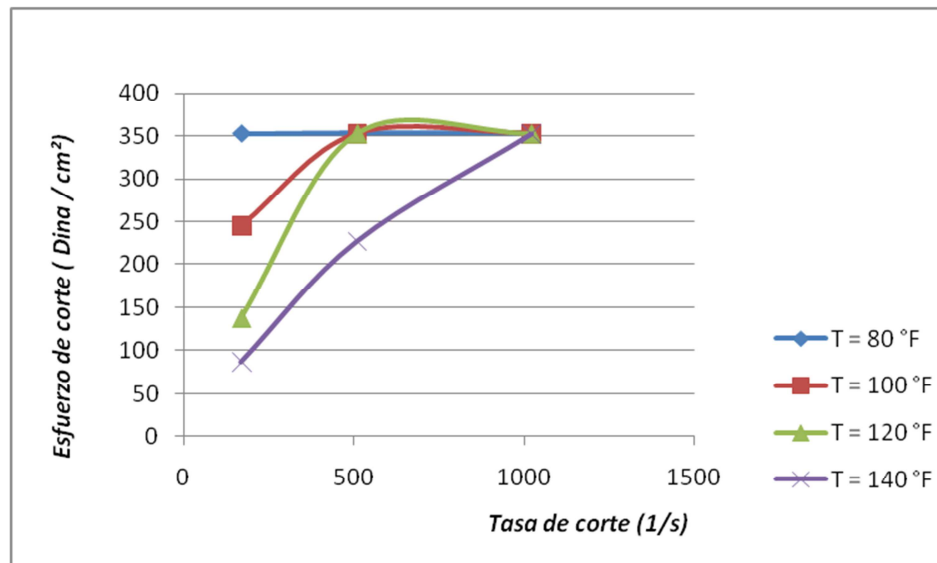
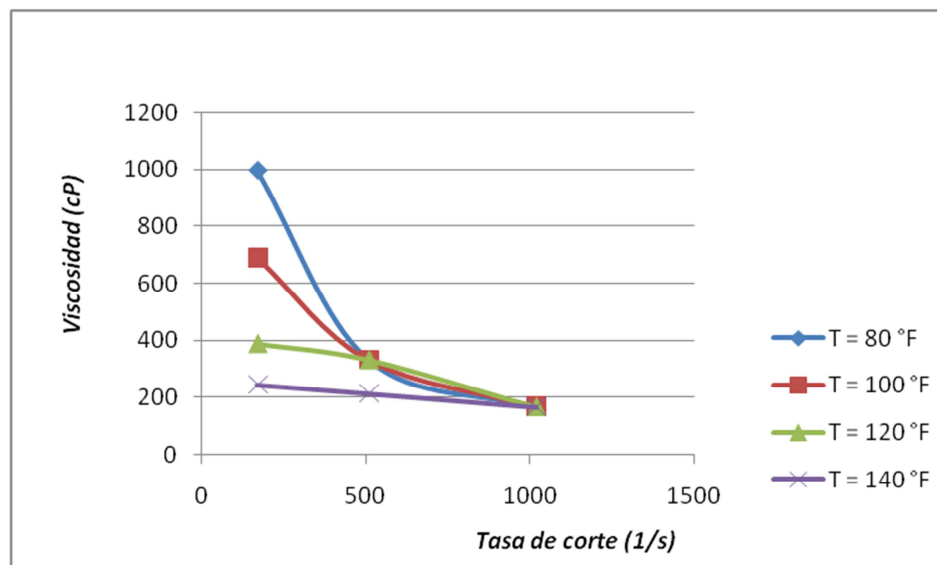


Figura 38 Viscosidad vs Tasa de corte para emulsión a 24 horas



Aparte del análisis de la reología de la emulsión, se observó visualmente que no se presentó separación de agua por efecto de la gravedad y los frascos contenedores no mostraron agua precipitada aún en semanas después de la preparación de las muestras de prueba. Con lo anterior y, sumado al hecho de que los frascos de prueba que se usaron como muestras de control, es decir que

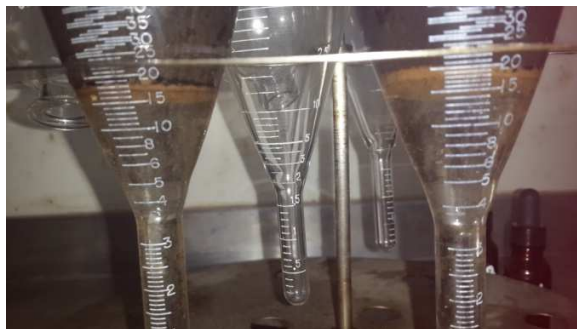
eran frascos con emulsión no tratada con químico, permanecieran sin precipitación alguna de agua en pruebas de hasta 8 horas de calentamiento continuo y a varias temperaturas diferentes, permite concluir que la emulsión formada con el crudo pesado de prueba es altamente estable.

Hay que resaltar que para esta investigación resulta crucial el hecho de que la emulsión sea altamente estable, pues se trata de someter dicha emulsión a la acción de la química para romperla, por eso cualquier fuente adicional de precipitación de agua durante el proceso de prueba distorsionaría los resultados al solapar la verdadera causa del rompimiento de la emulsión.

4.2. Identificación y prueba del mejor desemulsificante disponible

Una forma de predecir cómo será el desempeño de un agente desemulsificante, puede ser la prueba de BS&W. Al realizar dicha prueba, se debe usar un agente desemulsificante que sirva para ayudar a romper la emulsión junto con el solvente (ver procedimiento en capítulo 3), para luego aplicar fuerza centrífuga y precipitar rápidamente el agua. Si el desemulsificante no realiza una buena labor, la precipitación de agua no será completa y se observará gran turbidez del agua así como una interfase agua-aceite difusa (ver figura 39).

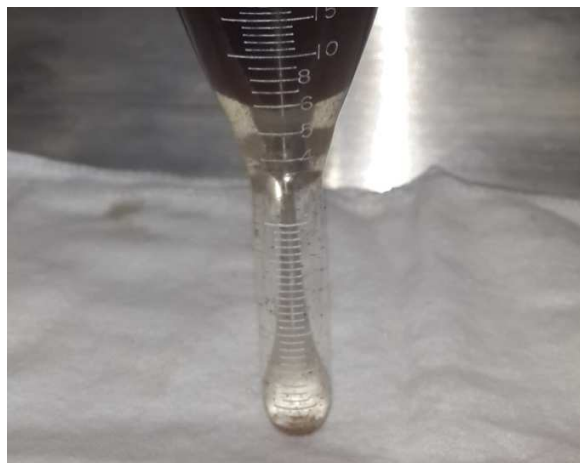
Figura 39 Interfase de agua-aceite poco definida y con alta turbidez del agua



Si bien es cierto, esta prueba dista mucho de ser una prueba eficaz para medir la eficiencia del desemulsificante, si sirve para orientar inicialmente los esfuerzos

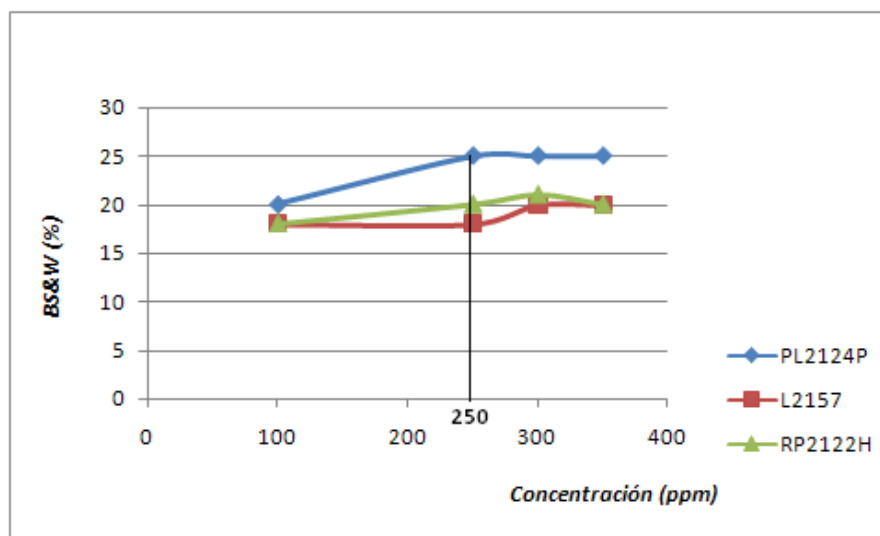
hacia aquellos productos que presenten una interfase de agua-aceite completamente definida y con la menor turbidez del agua precipitada (ver figura 40) y la mayor cantidad de la misma, ya que serán esos productos los que mejor se adaptarán a las condiciones del crudo a trabajar.

Figura 40 Interfase de agua-aceite bien definida y con baja turbidez del agua



Para la presente investigación se probaron tres productos: PL2124P, L2157 Y RP2122H, a 4 concentraciones diferentes de 100, 250, 300 y 350 ppm. Los resultados se pueden ver en la Tabla 6 y su comportamiento en la figura 41.

Figura 41 BS&W con uso de desemulsificantes según su concentración

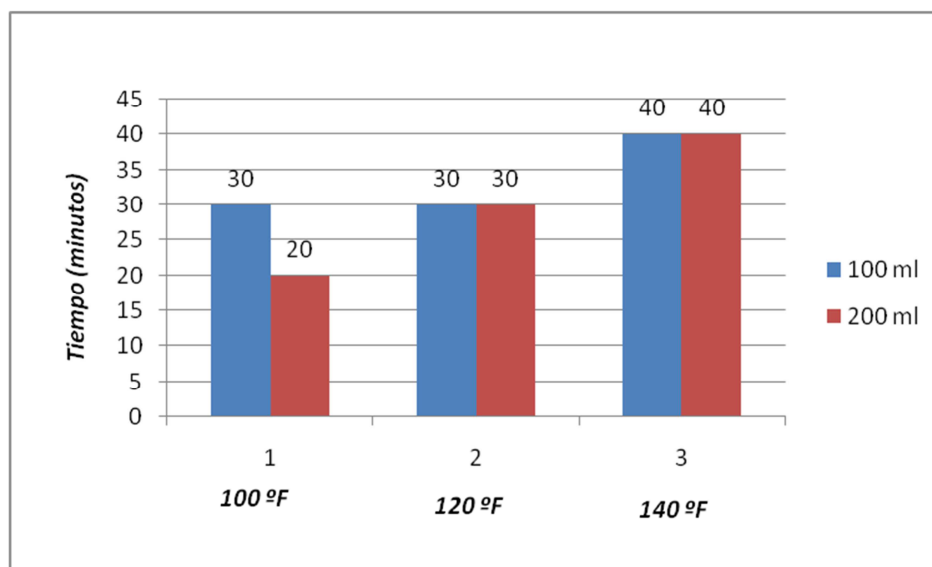


Como se puede ver en la figura 41, el producto que mejor se desempeñó fue el PL2124P, pues fue el que más se acercó al porcentaje de agua real de la emulsión (32 % según tabla 2) y en mejores condiciones de interfase y turbidez. Habida cuenta de que la temperatura de prueba está definida en 140 °F, se puede decir que ese desemulsificante tendrá un buen desempeño entre los tres candidatos probados por lo menos a esa temperatura. Otro detalle que se puede apreciar es el hecho de que los tres productos probados mostraron un comportamiento estable por encima de una concentración de 250 ppm, por lo que esa concentración se escogió junto con el producto para desarrollar las pruebas subsiguientes; es decir es la concentración más baja que produce el efecto más deseado y por encima de la cual no registra cambios en su comportamiento que justifiquen su incremento.

4.3. Análisis del tiempo de calentamiento

Una de las variables más importantes del proceso de rompimiento de emulsiones es la temperatura a la cual se lleva a cabo el mismo. Para empezar se debe tener en cuenta que los procesos a escala industrial se llevan a cabo inyectando el desemulsificante a la corriente de crudo en un sitio del sistema donde el fluido lleva alta temperatura, por lo tanto es apenas correcto pensar que la muestra esté a la temperatura de prueba antes de agregar el químico desemulsificante. Por esto, se determinó conocer el tiempo que tarda una muestra de 100 y 200 ml en frasco de vidrio en alcanzar la temperatura del medio que la rodea. En la tabla 11 se pueden ver los resultados de la prueba. Según la figura 42 se puede observar que las muestras de 100 ml alcanzaron la temperatura de prueba en un promedio entre 30 y 40 minutos, y las muestras de 200 ml la alcanzaron en un promedio entre 20 y 40 minutos.

Figura 42 Tiempo de calentamiento de muestras de 100 y 200 ml



Realizando un promedio, tenemos los resultados en la Tabla 22.

Tabla 22. Promedio de tiempo de calentamiento para muestras de 100 y 200 ml con temperaturas entre 100 y 140 °F.

<i>Tiempo promedio para muestras de 100ml (minutos)</i>	33,33
<i>Tiempo promedio para muestras de 200 ml (minutos)</i>	30,00
<i>Tiempo promedio total (minutos)</i>	31,67

Como se puede ver estadísticamente se puede tomar un tiempo promedio de 30 minutos como base para esperar el calentamiento de la muestra desde temperatura ambiente hasta la temperatura de prueba que se encuentra en el rango entre 100 y 140 °F.

4.4. Comportamiento de variables durante las pruebas

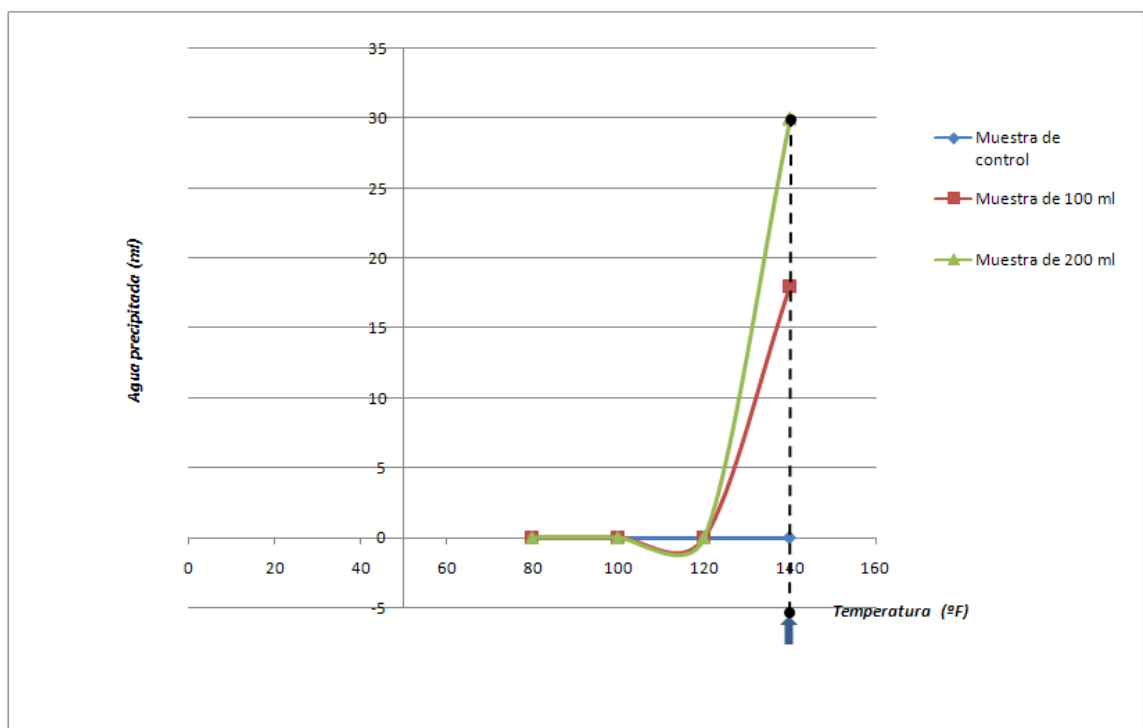
Ahora se analizarán los comportamientos de cada variable identificada que interviene en el proceso experimental de análisis de desemulsificantes químicos. Como se verá cada una de las variables fueron monitoreadas sistemáticamente durante todas las pruebas, de manera que se pudieran tabular datos para ser analizados posteriormente. Las variables identificadas fueron:

4.4.1. Temperatura de la emulsión. Lo primero en que se debe pensar para la implementación de un proceso de rompimiento de emulsiones, es conocer la temperatura adecuada que haga que el proceso se lleve a cabo con eficiencia. Naturalmente en la mayoría de los casos dicha temperatura ya se conoce pues la impone el proceso de tratamiento térmico del cual hace parte la corriente a tratar. Sin embargo el objetivo de la presente investigación es el de hallar una temperatura a la cual los resultados sean más notorios con el fin de establecer un estándar, al menos para el caso estudiado. Se estableció entonces trabajar con un rango de temperaturas típicas de tratamiento en los campos, y de pruebas similares que también usan desemulsificantes químicos como las que están normalizadas por la ASTM, ejemplo la prueba de BS&W ya vista en este mismo trabajo.

Se escogió realizar una prueba para cada temperatura siguiente: 80 °F (o ambiente), 100 °F, 120 °F y 140 °F. Hay que anotar aquí, que al realizar la caracterización del petróleo crudo, se encontró con que a una temperatura cercana a los 150 °F el crudo empezaba a presentar un burbujeo creciente que no permitiría continuar con normalidad una prueba del mismo contenida en una botella, ya que se genera mucho vapor y esto presurizaría el fluido contenido, cambiando de alguna manera la dinámica o el comportamiento del proceso toda vez que en la práctica se trabaja a presión atmosférica o cercana a ella.

Para observar el comportamiento general de la emulsión sometida a la prueba con desemulsificante a diferentes temperaturas, para muestras de 100 y 200 ml ver la figura 43.

Figura 43 Agua precipitada para varias temperaturas en muestras de 100 y 200 ml a 4 horas



Como se ve en la figura, a las temperaturas de 80 y 100 °F no hubo precipitación alguna después de 4 horas de prueba, pero a partir de 120 °F hubo un pequeño cambio y una pequeña precipitación, seguida de una gran precipitación a los 140 °F. Como se verá en lo sucesivo, esta temperatura fue la que más afectó a la emulsión en todas las experiencias realizadas.

Lo anterior indica que para el tipo de emulsión presente, la temperatura a la cual se debe trabajar para garantizar rompimiento de la emulsión, estará en un nivel superior a 120 °F e inferior a 150 °F por razones expuestas anteriormente. Por esto es que se determinó tomar una temperatura de 140 °F, además de que es una temperatura muy manejable desde el punto de vista experimental y logístico y de que es un estándar normalizado.

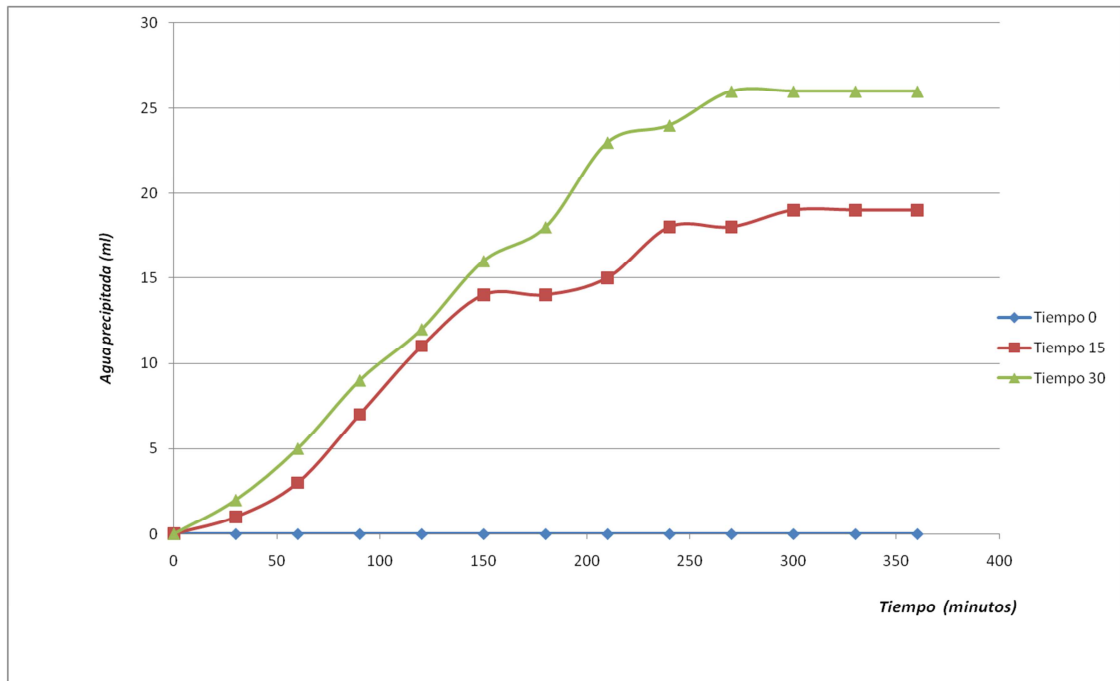
4.4.2. Tiempo. El tiempo es la variable que quizá se hace más crítica dentro de un proceso de rompimiento de emulsiones con desémulsificantes químicos. Como se vio anteriormente esta variable puede determinar el éxito o fracaso de un proyecto pues es la limitante que se refleja más directamente en su economía de costos, pues un tiempo de proceso muy largo implicaría mayor tiempo de retención del recurso dentro de una facilidad, lo cual impacta negativamente sobre las tasas de producción y por ende representa un obstáculo al desarrollo del mismo. Por el contrario un tiempo de proceso muy corto puede no generar el grado de satisfacción que se espera de un producto en particular, ya que puede no ser suficiente para que el producto químico actúe de manera eficaz. En todo caso, para el diseño del experimento se tomaron y marcaron tiempos de 4 horas, 6 horas y 8.5 horas, que si bien resultan algo extensos para el estándar industrial buscaban más que todo analizar completamente el proceso completo, es decir, que el tiempo se mide hasta cuando el experimento mismo así lo determina.

Ya dentro del proceso propiamente dicho, el tiempo es la clave en los efectos que se pueden llegar a lograr sobre el comportamiento del desémulsificante químico durante el experimento, que es lo que se verá a continuación. Las principales influencias del tiempo, que llegan a tener efectos palpables dentro del proceso son:

- ✓ Tiempo de agregado del desémulsificante . En este proceso químico, la eficacia del desémulsificante va muy de la mano de la temperatura que se maneja, es por eso que se determinaron tres tiempos a analizar dentro del proceso para ver cómo influían en el rendimiento, pero a la misma temperatura previamente determinada de 140 °F. Los tiempos determinados fueron: Tiempo 0, o tiempo de inicio de la prueba y que generalmente coincide con que la muestra se encuentra a temperatura ambiente, que para el caso del Laboratorio de Fluidos de la UIS es de 80 °F generalmente. Tiempo 15, que es a los 15 minutos de iniciado el experimento y que se presenta frecuentemente como parte de varias pruebas conocidas como la de BS&W, por

ejemplo, y finalmente el Tiempo 30, que significa a los 30 minutos de iniciado el experimento, que coincide con el tiempo medido y evaluado anteriormente que indica el tiempo promedio de calentamiento de las muestras hasta una temperatura de 140 °F. En la figura 44, se observa cómo es que el desemulsificante se desempeña después de ser agregado bajo circunstancias de tiempo del proceso diferentes, como el hecho de ser agregado y agitado en frío (Tiempo 0), agregado y agitado a los 15 minutos cuando aún no ha llegado a temperatura de prueba, es decir aún no se ha calentado totalmente (Tiempo 15) y agregado y agitado en plenas condiciones de temperatura de prueba alcanzada (Tiempo 30). Se puede observar en la misma figura, que el mejor rendimiento lo ofreció la muestra trabajada bajo Tiempo 30 ya que siempre precipitó más agua y al final de las 6 horas tenía un nivel de 26 ml, lo que equivale a cerca del 82 % del contenido total de agua de la muestra que era del 32 %. De acuerdo con lo examinado, se puede concluir que el tiempo de agregado del desemulsificante químico influye de manera directa el rendimiento del mismo y que la mejor opción es agregarlo en condiciones de la temperatura de prueba, es decir cuando la muestra haya alcanzado la temperatura de prueba que es un tiempo medio de 30 minutos.

Figura 44. Comportamiento del desemulsificante a 6 horas, agregándolo a Tiempo 0, Tiempo 15 y Tiempo 30



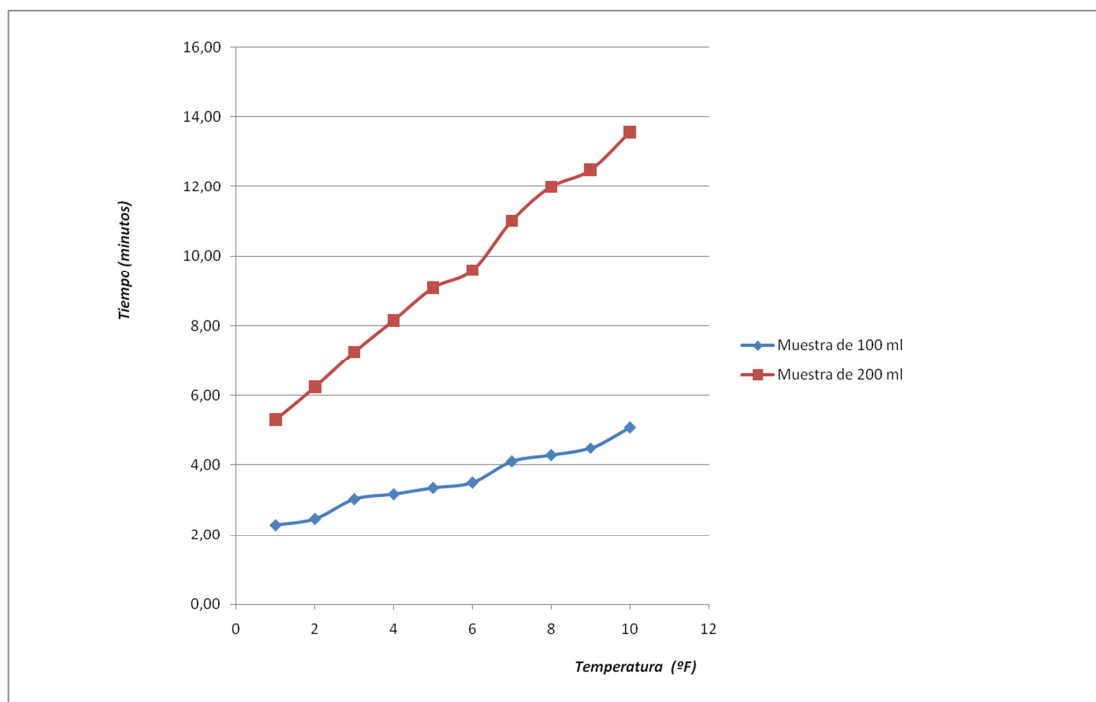
- ✓ Tiempo para lecturas e intervalos. Se buscó también la medición del impacto que pudiera tener en el rendimiento del desemulsificante químico, el hecho de extraer las botellas del baño de temperatura para poder proceder con la lectura del agua precipitada. Se hizo la misma prueba con un baño de temperatura de pared translúcida a fin de no extraer las botellas y realizar lecturas directamente a través del vidrio (Ver figura 10).

También se propuso evaluar cuál era el tiempo mínimo que se debería esperar entre lecturas, es decir cuál sería el intervalo de lectura adecuado, y para esto fue muy útil la prueba de tiempo de pérdida de temperatura al ambiente de las muestras que se llevó a cabo y cuyos resultados se pueden ver en la Tabla 21, y en la figura 46. Se puede apreciar en la figura 45 que las muestras exhibieron más o menos la misma tendencia a perder temperatura, pero con la diferencia de que las muestras de 200 ml se demoraron más en perder temperatura (como era de esperarse) que las de 100 ml.

Figura 45. Montaje de la prueba en un baño térmico de pared translúcida



Figura 46 Tiempo de pérdida de temperatura al ambiente en muestras de 100 y 200 ml

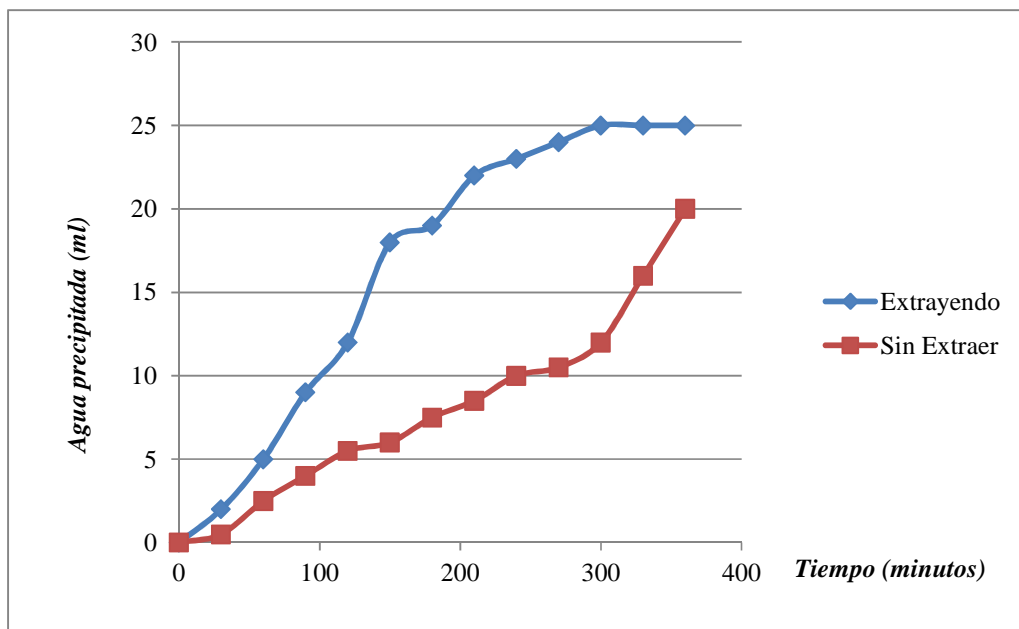


Se observa también que para muestras de 100 ml, el primer grado de pérdida de temperatura cae alrededor de los 2 minutos y alrededor de los 5 minutos para las muestras de 200 ml. Esto resulta de importancia ya que se puede concluir que si se requiere de extraer los

frascos del baño para lectura, esta extracción no debe durar más de 2 y 5 minutos para botellas de 100 y 200 ml respectivamente, pues al caer la temperatura de la muestra al menos 1 grado se puede alterar el curso normal del experimento.

Ahora bien, el hecho de extraer las muestras del baño para lectura y leerlas sin extraerlas directamente sumergidas en el baño, no mostró ninguna diferencia sustancial en cuanto a la tendencia descrita como se puede ver en la figura 47.

Figura 47. Extrayendo frascos del baño vs sin extraer



En resumidas cuentas, se puede trabajar el experimento extrayendo las muestras del baño de temperatura, siempre y cuando el tiempo de exposición al ambiente no supere los dos minutos para las muestras de 100 ml y los 5 minutos para las de 200 ml.

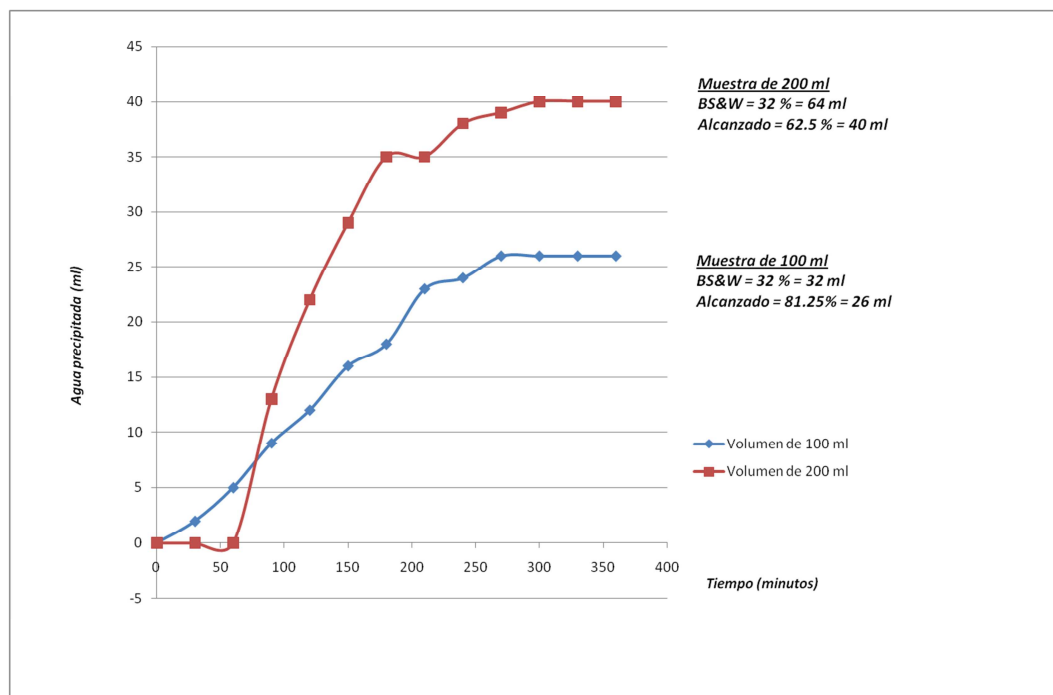
En todo caso los intervalos de lectura que se siguieron fueron de 30 minutos, pero bien pueden disminuirse sin que esto afecte de alguna manera el buen desarrollo del experimento.

- ✓ Tiempo de duración total de una prueba. Casi todas las pruebas fueron hechas a tiempos largos que se daban por finalizados al obtener la misma lectura por espacios superiores a 1.5 horas (tres lecturas consecutivas) o por que el objetivo de la misma ya se había alcanzado. A pesar de que no existe un límite de tiempo que se pueda adoptar como estándar pues en la industria los tiempos ya están establecidos, si es posible concluir que si se trata de realizar un estudio comparativo entre productos químicos desémulsificantes, el tiempo que uno de ellos demore en extraer la mayor cantidad de agua con respecto a otro y que dicho tiempo se ajuste a los parámetros de un proceso particular será entonces el principal factor de decisión en su favor o en su contra.

4.4.3. Volumen de la muestra. En cuanto tiene que ver con el volumen de la muestra, en la figura 48 se puede observar el comportamiento de las curvas de precipitación de agua que son bastante similares en cuanto a tendencia, salvo que al principio la muestra de 200 ml se demoró casi una hora para comenzar el proceso de precipitación.

Sin embargo al final de la prueba que duró 6 horas, ninguna de las muestras de 100 ml o de 200 ml habían llegado a completar el total de agua presente en la emulsión y que debe ser del orden de 32 ml (32%) para las muestras de 100ml, o de 64ml (32%) para las muestras de 200 ml. A cambio de esto la de 100 ml llegó hasta 26 ml que representan el 81.25 % del BS&W y la de 200 ml llegó hasta 40 ml, que representan el 62.5 % del BS&W.

Figura 48 Comparación entre volúmenes de muestra de 100 ml vs 200 ml



Esta tendencia se repitió en otras pruebas, lo que permite concluir que la escogencia del volumen de la muestra de prueba no necesariamente debe

obedecer a la llamada representatividad, pues para esto solo basta con incrementar el número de muestras. Entonces a la luz de los resultados es necesario decir que si bien es cierto la diferencia de agua precipitada entre los dos volúmenes de muestra en cuestión no fue muy grande, resulta más conveniente usar muestras de 100 ml y en dado caso usar más de ellas a fin de mantener una alta representatividad.

4.4.4. Homogenización de la muestra. Se entiende como homogenización de la muestra al proceso mediante el cual, una vez inyectado el químico desemulsificante, se realiza la mezcla del mismo con la emulsión de manera que se disperse de manera uniforme dentro de todo el contenido del frasco de prueba. Al igual que en el tratamiento a escala real, donde se debe implementar un mecanismo que garantice la correcta inyección del químico desemulsificante dentro de la corriente a tratar, a escala de laboratorio y con el fin de lograr una adecuada dispersión del químico también se debe asegurar dicho proceso. Como se verá en los resultados obtenidos, esta variable resulta de gran importancia a la hora de ejecutar las pruebas experimentales y no debe ser tomada a la ligera.

Se tuvo en cuenta que la inyección o administración del químico desemulsificante se realizaría de dos formas:

- ✓ Administrar/Inyectar, sin retirar la tapa del frasco de prueba, que se realizó usando jeringas
- ✓ Administrar/Inyectar, usando goteo por pipetas retirando la tapa del frasco de prueba

En ambos casos el resultado final fue el mismo, lo cual sugiere que se puede usar el método de retirar la tapa y administrar/inyectar el desemulsificante químico usando pipetas o micro pipetas indistintamente con el de administrar/inyectar por medio de jeringas sin retirar la tapa, todo depende de la capacidad logística del laboratorio.

En las pruebas realizadas, se usaron dos métodos de agitación para los frascos de prueba que se ejecutan una vez que se ha administrado/inyectado el desemulsificante químico, como son:

- ✓ Agitación mecánica. Se entiende por agitación mecánica, al uso de algún dispositivo rígido (aspa) movido por un motor de tipo eléctrico o de manera manual que facilite el proceso de mezclado del desemulsificante con la muestra para llevarla a condiciones adecuadas de homogenización.

Se usó un agitador tipo stirrer (ver figura 49) movido por un motor eléctrico que se introducía dentro del frasco de prueba a homogenizar, bajo un régimen de rpm que se estableció en 60 rpm (bajo) y otro superior a 60 rpm (alto) y que generalmente estaba entre las 120 y 600 rpm. Este criterio obedece a que se considera que el proceso manual con un stirrer movido únicamente con las manos, no supera los 60 rpm que fue lo que se observó en el estudio.

Figura 49. Stirrer utilizados de manera manual y mecánica



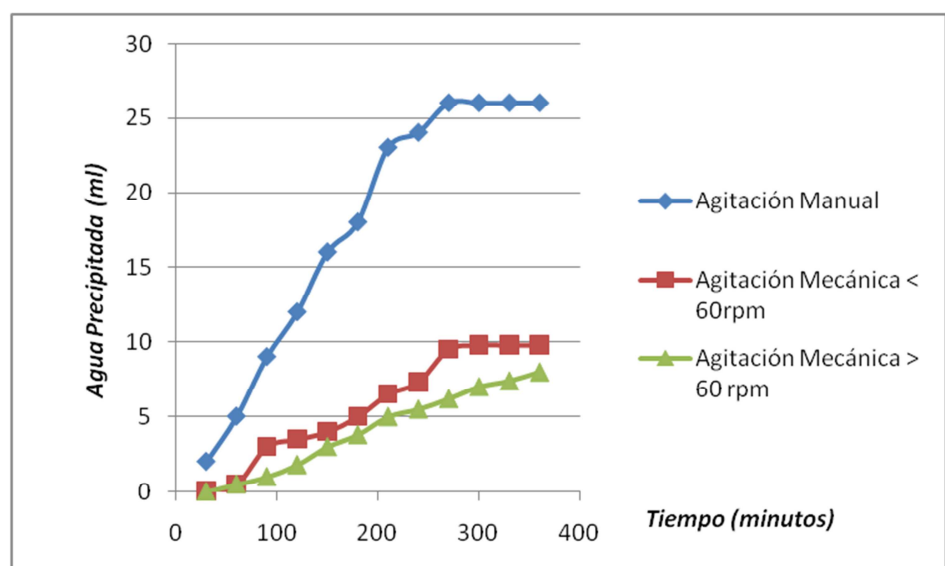
También se consideró como agitación mecánica al uso de paletas de agitación movidas manualmente y otros tipos de aspas que se usaron en las mediciones.

En realidad, para las experiencias realizadas, se observó que sin importar el régimen de revoluciones que se usara, los resultados finales eran muy inferiores a los resultados obtenidos con agitación manual sin stirrer. El proceso de agitación se desarrolló dentro de los frascos de prueba a temperatura de proceso y tiempo 30, usando varios tipos de aspa y con

movimiento ascendente y descendente, durante un tiempo de entre 45 y 90 segundos; lo mismo en muestras de 100 y 200 ml, con frascos sumergidos y extraídos del baño de temperatura. Dentro de las pruebas que incluyeron agitación mecánica, sobresalieron los resultados de la agitación menor a 60 rpm (ver Tabla 20) donde fueron superiores a los de otras configuraciones mecánicas, pero en todo caso inferiores a las de la agitación manual.

- ✓ Agitación manual. Para la agitación manual se usó el método de agitar los frascos con movimientos hacia arriba y hacia abajo de manera enérgica y por un tiempo de mínimo 45 segundos. Según los datos obtenidos, este resultó ser el método más efectivo desde el punto de vista de comportamiento del desemulsificante, pues cuando se usó este mismo, las muestras respondieron siempre con la mayor tendencia a precipitar el agua en mayor cantidad y de manera más temprana. Para visualizar esto último, ver los resultados de las Tablas 15, 17, 18, 19, 20 y la Figura 50.

Figura 50 Comparación entre tres tipos de agitación: Manual, Mecánica > 60 rpm y Mecánica < 60 rpm



4.4.5. Tipos de recipiente de prueba. Se probaron tres tipos de recipientes o frascos de prueba. Lo primero que se debe tener en cuenta es que cualquiera que sea el tipo a escoger debe cumplir primero que todo con el criterio de aforamiento completo ml a ml; es decir que debe estar completamente aforado con una medida mínima en ml de al menos 0.01 en el primer ml ya que resulta muy importante en las mediciones con pequeñas cantidades de agua y en las etapas tempranas de la prueba para visualizar la primera gota precipitada.

Para que esto último se cumpla se debe tener en cuenta que el perfil del recipiente en su base (que es la que alojará el agua precipitada) debe ser de fondo cónico o cóncavo como se ve en la figura 51, ya que por su área superficial un fondo plano posee un volumen mínimo observable de más de 0.5 ml dependiendo del volumen total del frasco.

Figura 51 Perfiles de recipientes o frascos utilizados en el experimento



4.4.6. Contacto superficial de recipientes entre sí y con el exterior

Esta variable se identificó pensando en el posible intercambio termodinámico que pudiera presentarse entre los frascos que yacen dentro de baño de temperatura en un momento dado.

La dinámica del experimento dicta que los frascos tratados deben ubicarse dentro de un baño térmico a fin de que ganen temperatura y permanezcan

dentro del mismo régimen durante toda la experiencia. Ahora bien se propuso estudiar si habría algún efecto de pérdida de calor en algún sentido cuando los frascos o recipientes de prueba se encuentran en contacto físico unos con otros, o con las paredes del baño. El montaje se puede ver en la figura 52.

No obstante el montaje se llevó a cabo concienzudamente, no se observó ningún cambio en la tendencia en general entre ninguna de las pruebas llevadas a cabo bajo esta configuración, lo que permite inferir que el sistema permanece estable termodinámicamente y que no existe efecto alguno sobre los resultados del experimento al usar una u otra de las configuraciones vistas.

Figura 52 Montaje de frascos apiñados entre sí, apiñados contra las paredes del baño y completamente separados



5. METODOLOGIA PROPUESTA

Verificado el proceso previo para el estudio realizado, ahora se procede a formular el procedimiento que se propone como método para el estudio del comportamiento de los desemulsificantes químicos con emulsiones de crudo pesado.

5.1. ALCANCE

El presente método está formulado para emulsiones agua-petróleo (W/O), cuyo origen sea crudo de tipo pesado, es decir con una gravedad API de entre 10 y hasta 21,9.

5.2. REFERENCIAS

Norma ASTM D96. Contenido de agua y sedimentos en petróleo crudo por el método de la centrífuga

Norma ASTM D1796. Contenido de agua y sedimentos en Fuel Oil por el método de la centrífuga

5.3. TERMINOLOGIA

Definiciones:

Emulsión: es la denominación que recibe universalmente un sistema que se compone por dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se encuentra dispersa en la otra en forma de gotas que van de 0.1 a 100 micras. Se ha encontrado que para que esta estructura permanezca estable, debe existir un agente surfactante o emulsificante presente en el sistema.

Emulsificante: sustancia compuesta por agentes surfactantes o tenso activos así como sólidos finamente divididos la cual estabiliza o favorece la estabilidad de la emulsión.

Desemulsificante: mezcla de sustancias polares que contienen a otras como solventes, ingredientes superficialmente activos y floculantes. Los solventes pueden ser Tolueno, Benceno, Xileno, Alcoholes de cadena corta y Nafta. Estos solventes sirven como el medio de transporte para los ingredientes activos del desemulsificante, pero también en ocasiones pueden cambiar las condiciones de solubilidad de los emulsificantes naturales que se acumulan en la interfase, logrando su dilución en la fase continua y facilitando directamente la coalescencia de la fase dispersa.

Coalescencia: proceso de fusión entre partículas de una misma fase, en lo que tiene que ver con emulsiones se refiere a la fusión entre las gotas de agua presentes en la suspensión. Obedece a una probabilidad, lo que significa que a mayor sea la probabilidad de colisión entre gotas de agua mayor será la coalescencia entre las mismas.

Stirrer: Dispositivo mezclador o agitador que se usa para homogenizar líquidos. Existen algunos que pueden ser usados manualmente o para ser acoplado a un motor eléctrico, dependiendo de la necesidad.

Cánula: Se refiere a un conducto o tubo de pequeño diámetro conectado al extremo de succión de una jeringa. Es un dispositivo usado para el drenaje de líquidos desde el interior de recipientes aprovechando una fuerza de succión que se puede lograr con una jeringa.

5.4. RESUMEN DEL METODO

Se colocan volúmenes iguales de emulsión en frascos graduados debidamente identificados y tapados dentro de un baño de temperatura constante previamente llevado a 140 °F (60 °C); se dosifican los frascos con concentraciones diferentes de desemulsificante químico y se agitan/homogenizan de manera uniforme a temperatura de prueba. Se realizan lecturas de agua precipitada, usando como

frecuencia de lectura una base de tiempo de entre 15 y 20 minutos. Se finaliza la prueba cuando las lecturas no cambien por un espacio de tiempo no inferior a 1.5 horas.

Si es posible, hacer pruebas de BS&W del contenido final de cada frasco después de retirar el agua precipitada. Según Norma ASTM D96 y D1796.

5.5. USO DEL METODO

Dentro de un proceso de rompimiento de emulsiones usando desemulsificantes químicos, se debe conocer previamente a su uso, como será el comportamiento de cada químico disponible una vez dosificado y administrado a la corriente que se pretende tratar. Lo anterior es útil porque existen gran cantidad de productos químicos en el mercado, pero no todas las formulaciones se adaptan a todas las clases de emulsiones, lo cual restringe el campo de acción de cada desemulsificante. El fin será entonces el de realizar un completo análisis de la relación costo – beneficio que cada producto pueda ofrecer.

5.6. EQUIPOS REQUERIDOS

- ✓ Baño de temperatura constante con un tanque de dimensiones adecuadas para alojar la cantidad de frascos de prueba en posición vertical requeridos para el desarrollo del experimento
- ✓ Cronómetro
- ✓ Termómetros en escalas de entre 0 y 210 °F (98.88 °C).
- ✓ Equipo opcional: Centrífuga con capacidad para tubos de 100 ml y amplia gama de velocidades hasta de 10000 rpm, con control de temperatura interna.

5.7. MATERIALES Y REACTIVOS

- ✓ Frascos de vidrio graduados ml a ml con tapa roscada (ver figura 53)
- ✓ Pipetas de vidrio con capacidad de medida mínima de 0.01 ml
- ✓ Micro pipetas de varias capacidades
- ✓ Stock de productos desémulsificantes sugeridos
- ✓ Cánula (opcional)
- ✓ Tubos de vidrio para centrífuga graduados con capacidad de 100 ml (opcional)
- ✓ Solvente orgánico: Varsol o Tolueno. Tener precaución, leer las hojas de seguridad para el manejo de cada sustancia, ya que son inflamables y tóxicas. (opcional)

5.8. PROCEDIMIENTO

- 1) Encender y ajustar el baño de temperatura constante a la temperatura de 140 °F (60 °C), esperar a que se estabilice en dicha temperatura antes de comenzar la prueba.
- 2) Llenar los frascos de prueba con 100 ml de muestra directamente del contenedor, tener el cuidado de usar el aforamiento propio del frasco graduado y sin olvidar ajustar la tapa. Se deben usar mínimo dos frascos de prueba por cada concentración a probar, por lo que se debe tener en cuenta este aspecto para totalizar la cantidad de frascos que se llenarán con muestra de emulsión.
- 3) Marcar o etiquetar cada una de las muestras convenientemente de tal manera que se puedan identificar en cualquier momento aun estando dentro del baño de temperatura constante. Se sugiere usar el área de la tapa para ubicar un adhesivo marcado con tinta indeleble.
- 4) Colocar cuidadosa y sistemáticamente los frascos de prueba en el baño de temperatura constante encendido y estabilizado a la temperatura de

prueba, esperar a que se calienten las muestras por espacio de al menos 30 minutos.

- 5) Una vez cumplido el tiempo de espera, proceder a dosificar cada frasco usando goteo por pipetas o si existe la disponibilidad, usar inyección por micro pipetas con la concentración de desémulsificante químico indicada para la prueba. Tener la precaución de no exponer los frascos al ambiente por espacio superior a 2 minutos con el fin de evitar pérdidas importantes de calor que pueden afectar el resultado final de la prueba.
- 6) Proceder a efectuar la agitación/homogenización de las muestras por medio manual o si existe disponibilidad, usar un stirrer con velocidad inferior a 60 rpm. La agitación manual debe ser enérgica y uniforme, la agitación con stirrer debe ser constante con movimiento hacia arriba y hacia abajo dentro del frasco de prueba y su duración entre 45 y 50 segundos. Tener la precaución de no exponer los frascos al ambiente por espacio superior a 2 minutos con el fin de evitar pérdidas importantes de calor que pueden afectar el resultado final de la prueba.
- 7) Establecer una base de tiempo para realizar las lecturas de agua precipitada que resulte conveniente para el objetivo del experimento; se sugiere usar bases de tiempo de entre 15 y 20 minutos de frecuencia de lectura ya que de esta manera el muestreo será más robusto y la tabulación de datos producirá un perfil de comportamiento con gran detalle. Proceder a realizar las lecturas usando la base de tiempo escogida y tomando el tiempo a partir de la finalización del paso anterior como tiempo 0.
- 8) Finalizar la prueba cuando las lecturas no cambien en lo absoluto por al menos 1.5 horas, tener en cuenta la base de tiempo usada para calcular el número de lecturas que dicho tiempo demande. En el caso de lecturas con base de tiempo de 15 minutos el número de lecturas consecutivas sin cambio que se debe esperar para dar por finalizada la prueba es 6, en el caso de base de tiempo de 20 minutos será de 4.5, etc.

- 9) Si existe disponibilidad en el laboratorio, proceder a efectuar una medición del BS&W final de las muestras. Primero se debe extraer el agua precipitada de cada frasco usando una cánula y proceder a la medición teniendo la precaución de no usar más desemulsificante químico para realizar dicho experimento.

5.9. CALCULOS Y REPORTE

Tabular y organizar los datos para elaborar gráficas de comportamiento de tiempo contra agua precipitada por cada concentración de desemulsificante químico usada y por cada frasco medido.

Registrar el dato de BS&W final de cada frasco de muestra en caso de haber realizado esta prueba.

En base a los resultados exhibidos en las gráficas elaborar un perfil de efectividad de cada desemulsificante químico que muestre a qué tiempo inició la precipitación de agua y el tiempo total de máxima recuperación de la misma. Si se realizó, registrar también el BS&W final de cada muestra tratada con dicho químico.

Elaborar para cada muestra, un perfil del agua recuperada al final de la prueba, que incluya el grado de turbidez (incluyendo las paredes internas del frasco de prueba) y la calidad de la interfase observada. Se sugiere establecer una ponderación de fácil interpretación para quien lea el reporte.

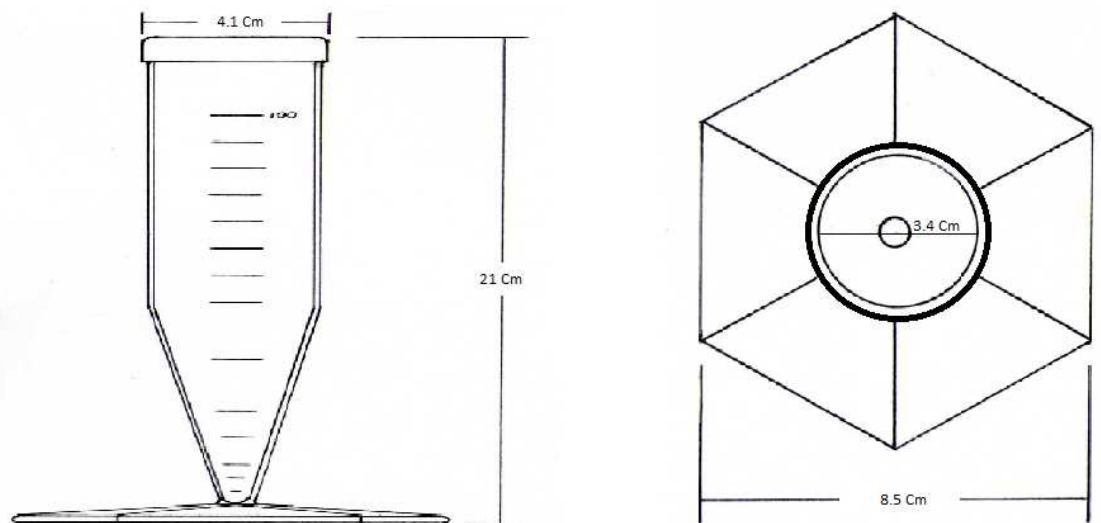
Aunque el criterio de selección puede diferir de una facilidad a otra, se tiene como regla general que se debe escoger un químico desemulsificante que ofrezca la mayor cantidad de agua precipitada, en el menor tiempo y con la mejor condición de baja turbidez y limpieza, todo bajo el efecto del uso de la menor cantidad de desemulsificante reflejado en una baja concentración del mismo.

5.10. PRECISIÓN

Como criterio para juzgar la validez de los resultados, se puede usar la medición de agua total registrada para la emulsión estudiada, versus la cantidad de agua efectivamente precipitada más la cantidad de agua que arroje el ensayo de BS&W final de las muestras estudiadas.

Para lograr una mayor representatividad de la muestra, se recomienda usar más de un frasco de prueba por cada concentración que se desea valorar. En todo caso siempre se deben usar al menos dos frascos de prueba por cada muestra.

Figura 53 Modelo de frasco de prueba propuesto



6. CONCLUSIONES

- Las variables que se identificaron como las más críticas por su efecto e influencia sobre el desarrollo de un proceso experimental para la evaluación del rendimiento de desemulsificantes químicos, fueron la temperatura de prueba, el tipo de agitación/homogenización y el tiempo de administración/inyección del químico dentro de la muestra de emulsión.
- Cuando se trabaja con una emulsión de alta estabilidad, la temperatura de prueba deberá estar en un nivel alto, entre 140 y 150 °F (60 y 65,5 °C), la agitación/homogenización debe ser preferiblemente de tipo manual o con stirrer a menos de 60 rpm por al menos 45 segundos de duración y el momento adecuado para administrar/inyectar el químico debe ser a un tiempo entre los 30 y 40 minutos de haber comenzado el calentamiento de la muestra.
- El principal criterio para medir la efectividad de un desemulsificante químico, es encontrar aquel producto que se adapte a la emulsión a tratar y que en la más baja cantidad de concentración produzca una mayor precipitación de agua libre de trazas de crudo y otras sustancias que presente la menor turbidez en el menor tiempo y a la menor temperatura posible. A pesar de esto, no se encontró que un químico sea capaz de precipitar el 100 % del agua presente en una emulsión.
- Referente a los productos desemulsificantes químicos que se probaron dentro del desarrollo de la presente investigación, se encontró una tendencia hacia una concentración máxima sobre la cual no se evidenció efecto adicional alguno sobre la precipitación de agua, lo que sugiere que posiblemente exista una concentración límite de máximo efecto coalescedor, y aunque dicho límite

sea excedido, es decir aunque se incremente la cantidad de químico presente en la emulsión, no habrá ningún adicional de agua coalescida y precipitada.

- El experimento desarrollado tiene una susceptibilidad al error humano al momento de la lectura de la interfase que representa la cantidad de agua coalescida y precipitada, toda vez que algunas veces la interfase es difusa y no permite observar un nivel de agua definido.
- Con el transcurrir del proceso experimental, se analizó que a pesar de las condiciones de baja volatilidad del crudo pesado, se observó una gran tendencia a la evaporación de agua que se encuentra en la superficie del líquido, y que de no existir una hermeticidad que la contenga, el vapor de agua sería expulsado al ambiente dejando la muestra sin esa fuente de agua que debe condensarse en la pared del frasco y caer al fondo del mismo; lo que evidencia la necesidad de que el frasco a usar tenga en lo posible una tapa de rosca que evite que el mismo se destape en medio de la prueba como efecto de una presión de vapor generada por el agua presente en la superficie.

7. RECOMENDACIONES

- La principal recomendación que se puede formular a partir de la experiencia del presente trabajo, es la de continuar con la investigación sobre tratamiento químico de emulsiones para crudos con gravedad API de menos de 10 y también con gravedades superiores a 22 °API, con el fin de encontrar puntos comunes y tratar de estandarizar una metodología que se adapte a cualquier tipo de crudo Pesado, mediano y liviano.
- Otro campo que se puede explorar es el del diseño de un equipo de pruebas automatizado, que tenga por ejemplo la capacidad de inyectar e químico dentro de todas las muestras simultáneamente, agitación automática a bajas rpm, lecturas sin extraer las muestras del equipo y una lectura automática y en tiempo real de la interfase que representa el volumen de agua coalescida y precipitada. Todo esto aseguraría un proceso más eficiente y sin el factor de error humano de lectura, lo que podría acompañarse de un software que una vez adquiriese los datos leídos, los tabulase y presentase con gráficas de tendencia, lo cual se vería reflejado en el ahorro de esfuerzos.

BIBLIOGRAFÍA

- ABDEL-RAOUF, Manar E. S. Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization. ISBN: 978-953-51-0220-5, InTech, DOI: 10.5772/35018. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsions-composition-stability-and-characterization/factors-affecting-the-stability-of-crude-oil-emulsions.2012>.
- ARNOLD K & STEWART M. Surface Production Operations, Design of oil handling System and Facilities. Vol.1.Ed.3.Gulf Professional Publishing. 2008.
- ASTM D287-12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- ASTM D88-07. Standard Test Method for Saybolt Viscosity. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM D92-12b. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM D96-88. Standard Test Methods for Water and Sediment in Crude Oil by Centrifuge Method (Field Procedure) (Withdrawn 2000). ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998.
- BOBRA, M. Water-in-oil emulsification: a physicochemical study. In: Proceedings of 1991 International Oil Spill Conference. American Petroleum Institute, Washington, DC.1991.
- CIVAN, Faruk. Reservoir Formation Damage, Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation.SegundaEdición. Gulf Professional Publishing. University of Oklahoma, 2007.

- DAVIES, JT. A quantitative kinetic theory of emulsion type I. Physical chemistry of the emulsifying agent. Cambridge, Inglaterra, 1957.
- ELSHARKAWY, A.M & AL-SAHHAF, T.A. & FAHIM, M.A. Effect of Inorganic Solids, Wax to Asphaltene Ratio, and water cut On the Stability of Water-in-Oil Emulsions. College of Engineering and Petroleum, Kuwait University. 2005.
- JEFFREYS, G.V. & Davies, G.A. Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction. Elmsford, NY: Pergamon Press, 1971.
- KILPATRICK, P.K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. Energy & Fuels, Vol. 26, pp. 4017-4026. 2012.
- KOKAL, Sunil L. Petroleum engineering handbook Vol 1. Capítulo 12: Crude Oil Emulsions. ISBN 978-1-55563-113-0. Society of Petroleum Engineers. USA, 2006.
- LEE. Agents Which Promote and Stabilize Water in Oil Emulsions. Spill Science & Technology. Vol. 5, No. 2, pp 117.126. 1999.
- OPAWALE, Adenkule. Oilfield emulsion control: a major issue during heavy crude oil production. Universidad Africana de Ciencia y Tecnología. Artículo SPE. Abuja. Nigeria, 2009.
- SALAGUER, Jean Louis & MARFISI, Shirley. Cuaderno FIRP 853. Deshidratación de crudo. Disponible en: http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf
- SCHRAMM, L.L. Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. (ed.), Advances in Chemistry Series No. 231, Washington DC, 1992.

- VERRUTO V.J, KILPATRICK P.K. Water in Model Oil Emulsions Studied by Small Angle Neutron Scattering: Interfacial Film Thickness and Composition. Langmuir. Vol. 24. pp. 12807-12822.
- VISINTIN, Ruben, et al. "Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels", Universita di Trieste, Italy, 2005.