

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES Y SU INFLUENCIA
EN LA CADENA DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

DANIEL JOSÉ GUZMÁN LÓPEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES Y SU INFLUENCIA
EN LA CADENA DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

DANIEL JOSÉ GUZMÁN LÓPEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de:
INGENIERO DE PETRÓLEOS

Director:

EMILIANO ARIZA ZAPATA

Doctorado en Ingeniería Química

Codirector:

EDISON ODILIO GARCÍA NAVAS

Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

En memoria de mi guerrero de mil batallas: mi abuelo.

Camilo Guzmán.

Aún en los momentos más difíciles, sin importar las circunstancias, estuvo siempre ahí.

Hoy me enorgullece poder dedicarle este triunfo.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, gracias a mi abuelo, quien hasta el último día me dejó claro que era su orgullo más grande. Estaría muy orgulloso de verme cumplir una de mis metas: graduarme de la Universidad.

A Dios, por haberme permitido compartir 20 años con mi abuelo, un hombre que hizo todo lo posible por sacarme adelante cuando más lo necesitaba.

Hoy más que nunca, valoro todo lo que hizo por mí. Simplemente gracias.

A mi padre Alberto José y a mi tía Cristina, que me han apoyado incondicionalmente en este recorrido, permitiéndome volar lo más alto posible.

A mi madre, quien, a pesar de todo, me llevó a afrontar la vida desde una perspectiva diferente.

A mis compañeros y colegas por haberme acompañado en esta travesía.

A mis directores de tesis, Emiliano Ariza y Edison García.

A mi Universidad.

Sencillamente, me siento orgulloso de ser UIS.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. TEORÍA GENERAL DE EMULSIONES	20
1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE EMULSIONES	22
1.1.1 Apariencia	22
1.1.2 Tamaño y distribución de gotas	22
1.1.3 Viscosidad	24
1.1.4 Conductividad	25
1.1.5 Reología de las emulsiones	26
1.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS EMULSIONES	28
1.2.1 Surfactante	28
1.2.2 Tensión Interfacial y Superficial	33
1.2.3 Fuerzas Interfaciales	35
1.2.4 Ecuación De Young-Laplace	37
1.2.5 Isotermas de Adsorción	38
1.2.6 Balance Hidrofílico – Lipofílico	40
1.2.7 Teoría DLVO	45
1.2.8 Formulación de un sistema agua-surfactante-petróleo	46
1.2.9 Punto de Inversion de Fases	49
1.2.10 Estabilidad y Ruptura de las Emulsiones	50
2. FORMACIÓN DE EMULSIONES EN LA CADENA PRODUCTIVA DE LOS HIDROCARBUROS	55
2.1 GENERALIDADES	55
2.1.1 Panorama Actual de los Hidrocarburos	55
2.1.2 Clasificación	58
2.1.3 Propiedades	60
2.2 EMULSIONES EN LA CADENA DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS	63
2.2.1 Formación de Emulsiones	63
2.2.2 Formación de emulsiones en yacimiento	66

2.2.3 Formación de emulsiones en el pozo.....	70
2.2.4 Formación de emulsiones en superficie.....	71
2.2.5 Formación de emulsiones para transporte.....	72
2.2.6 Problemas asociados a las emulsiones.....	72
2.2.7 Comparación entre las emulsiones formadas por crudos Livianos y Pesados.....	73
3. FACTORES ESTABILIZADORES DE EMULSIONES.....	76
3.1 METODOLOGÍA PARA LA BÚSQUEDA DE INFORMACIÓN.....	76
3.2 INFORMACIÓN DISPONIBLE EN BASES DE DATOS INDEXADAS.....	77
3.3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA - ESTADO DEL ARTE.....	79
3.4 FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES.....	82
3.4.1 Asfaltenos.....	83
3.4.2 Resinas y Ceras.....	89
3.4.3 Presencia de Sólidos Finos.....	91
3.4.4 pH del agua de producción.....	95
3.4.5 Ácidos Orgánicos.....	97
3.4.6 Edad de la emulsión.....	98
3.4.7 Tamaño de la Fase Dispersa.....	101
3.4.8 Salinidad.....	103
3.4.9 Temperatura.....	106
3.4.10 Dilución.....	107
3.4.11 Inyección de Químicos.....	110
4. EFECTO DE LOS SURFACTANTES NATURALES Y AGREGADOS EN LA FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES.....	114
4.1 SURFACTANTES NATURALES.....	114
4.1.1 Asfaltenos.....	115
4.1.2 Ácidos Carboxílicos.....	123
4.1.3 Ácidos Nafténicos y Naftenatos.....	123
4.2 SURFACTANTES AGREGADOS.....	125
5. TECNOLOGIAS PARA EL TRATAMIENTO DE EMULSIONES.....	132

5.1 TRATAMIENTO CONVENCIONAL.....	134
5.1.1 Tratamiento Químico.....	134
5.1.2 Tratamiento Térmico.....	138
5.2 NUEVAS TECNOLOGÍAS	139
5.2.1 Tratamiento con Microondas.....	139
5.2.2 Tratamiento con Ultrasonidos.....	145
5.2.3 Tratamiento por Métodos Centrífugos.....	148
5.2.4 Tratamiento usando Campos Magnéticos.....	152
5.2.5 Tratamiento Electrostático.....	156
5.3 OTRAS TECNOLOGIAS.....	167
5.3.1 Desemulsificación biológica.....	167
5.3.2 Desemulsificación por membranas.....	169
5.3.3 Grafeno.....	171
5.3.4 Combinación entre el Tratamiento electrostático y microondas.....	171
5.4 ESQUEMA DE LAS ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN.....	172
6. CONCLUSIONES	176
7. RECOMENDACIONES.....	177
BIBLIOGRAFÍA.....	178
ANEXOS.....	190

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Viscosidad relativa de las emulsiones.	25
Figura 2. Variación de la viscosidad relativa al variar la fracción volumétrica de la fase continua inicial.	27
Figura 3. Clasificación de los surfactantes.....	29
Figura 4. Concentración Micelar Critica vs. Tensión superficial.....	30
Figura 5. Variación en la concentración de un surfactante en la interfase.....	32
Figura 6. Gota de aceite dispersa en una fase continua de agua.....	33
Figura 7. Atracción de Gibbs vs. Distancia de separación entre las partículas (D).	37
Figura 8. Sistema Agua – Petróleo.	38
Figura 9. Isotermas de Adsorción.	40
Figura 10. Variación de estabilidad, tensión interfacial y tamaño de gota vs. el porcentaje de surfactante con alto HLB.	44
Figura 11. Formulación Winsor.....	48
Figura 12. Punto de Inversión de Fases.	50
Figura 13. Procesos de Rompimiento de Emulsiones.	53
Figura 14. Historial de Descubrimientos y Pronostico hasta el 2030.	56
Figura 15. Clasificación de Crudos Pesados, Extrapesado y Bitumen.	59
Figura 16. Número de Carbonos según el Hidrocarburo.	60
Figura 17. Estructura del Indol.	61
Figura 18. Análisis SARA.....	62
Figura 19. Esquema de los puntos de agitación durante la producción.....	64
Figura 20. Representación de la Cadena de Producción de Hidrocarburos.	65
Figura 21. Ensamblaje de Kocal y Al-Dokhi (2007).	66
Figura 22. Representación del perfil de temperatura de la Combustión In Situ.	70
Figura 23. Variación de la Viscosidad Cinemática en función de la Temperatura.	73
Figura 24. Metodología para la investigación según Yang, et al. (2016).	76

Figura 25. Número de Publicaciones SPE bajo el parámetro de Búsqueda “ <i>Emulsion</i> ”	78
Figura 26. Número de Publicaciones SPE bajo el parámetro de Búsqueda “ <i>Emulsión Stability</i> ”	78
Figura 27. Índice de Estabilidad de Emulsion vs. Contenido de Asfaltenos.....	86
Figura 28. Efecto del pH en la Tensión Interfacial según Poteau et al. (2005).	97
Figura 29. Proceso empleado en la Espectroscopia Infrarroja.	102
Figura 30. Contenido de Agua experimental vs. Espectroscopia Infrarroja.	103
Figura 31. Resultados del Experimento de Moradi et al. (2011).	105
Figura 32. Efecto de la Temperatura Campo Berri.	107
Figura 33. Proceso básico operativo de la producción de bitumen en Athabasca.	109
Figura 34. Relación general de tensión interfacial vs. Concentración de crudo en Tolueno para el caso aplicado.	110
Figura 35. Inyección de químicos como Recobro Mejorado.	111
Figura 36. Tensión Interfacial en función del tiempo en una Solución NaOH.	113
Figura 37. Asfaltenos vs. Resinas, Aromaticidad y Grupos Funcionales.	120
Figura 38. Mecanismo de Estabilización por Agregados de Sólidos y Asfaltenos.	121
Figura 39. Envoltorio de Fases haciendo énfasis en el punto de burbuja.	122
Figura 40. β -ácido colánico.....	124
Figura 41. Estructura química del Naftenato de Sodio.....	127
Figura 42. Estructura típica de los Sulfonatos.	128
Figura 43. Esquema Convencional de Tratamiento de Emulsiones.	136
Figura 44. Gun Barrel (con bota de gas interna).....	137
Figura 45. Pérdida de volátiles en función de la temperatura para un crudo liviano.	138
Figura 46. Reactor Anton Para Synthos 3000.	142
Figura 47. Resultados para los crudos BR1 y BR2.....	144
Figura 48. Esquema de funcionamiento de un tratador centrífugo.	149

Figura 49. Resultados de Hahn y Mittal (1979).....	151
Figura 50. Emulsión bajo el efecto de un campo magnético.....	153
Figura 51. Ilustración del campo magnético en un imán.....	154
Figura 52. Proceso de Separación Magnética	156
Figura 53. Diseño de Murdock (1981).....	157
Figura 54. Electrocoalescedor diseñado por Eow (2002).	164
Figura 55. Tratador Electrostático de la Compañía Frames.	164
Figura 56. Proceso de desemulsificación por membranas.	170
Figura 57. Esquema de las alternativas de solución aplicada.	175

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de las emulsiones según el tamaño de gota.....	21
Tabla 2. Resumen de tipos de viscosidad.	26
Tabla 3. Rango de HLB y sus aplicaciones.	41
Tabla 4. Valor g para algunos Grupos Químicos.	43
Tabla 5. Fuentes Energéticas Mundiales - 2017.....	55
Tabla 6. Parámetros de Crudos de Referencia.....	57
Tabla 7. Clasificación del Petróleo en función de su gravedad API.	58
Tabla 8. SARA característico de crudos de Alaska, Canadá y Venezuela.	62
Tabla 9. Algunas emulsiones presentes en la cadena de producción.	63
Tabla 10. Propiedades del Crudo Analizado por Kokal y Al-Dokhi (2007).	67
Tabla 11. Propiedades del ejemplo en unidades del Sistema Inglés.	74
Tabla 12. Propiedades del ejemplo en unidades del Sistema Internacional.	74
Tabla 13. Estado del Arte sobre la estabilidad de emulsiones.....	79
Tabla 14. Resultados de Yang et al. (2004). Subfracción de Asfaltenos H/B = 1.25	88
Tabla 15. Resultados de Yang et al. (2004). Subfracción de Asfaltenos H/B = 40	88
Tabla 16. Formulas Generales de Asfaltenos, Resinas y Ceras.....	89
Tabla 17. Caracterización del crudo realizado por Poindexter et al. (2006).....	92
Tabla 18. Desemulsificantes empleados por Poindexter et al. (2006).	93
Tabla 19. Tamaño primario de partículas usado por Hannisdal et al. (2006).....	95
Tabla 20. Condiciones del estudio de Rønningsen <i>et al.</i> (1994).....	100
Tabla 21. Resumen de las Características del estudio de Rønningsen et al. (1994).	100
Tabla 22. Normas que guiaron el estudio de Araujo et al. (2008).....	102
Tabla 23. Propiedades del Crudo usado por Moradi et al. (2011).	104
Tabla 24. Salinidad del crudo usado por Moradi et al. (2011).....	104

Tabla 25. Concentración de Bitumen y sus características.	108
Tabla 26. Componentes de los crudos de los Campos Gudong y Daqing.	113
Tabla 27. Familias y Grupos Funcionales en los Asfaltenos.	117
Tabla 28. Tipos de Asfaltenos.	119
Tabla 29. Propiedades del Crudo del Campo Tahe, China.	129
Tabla 30. Álcalis usados por Sun <i>et al.</i> (2017).	130
Tabla 31. Surfactantes empleados por Sun <i>et al.</i> (2017).	131
Tabla 32. Propiedades de los crudos analizados por Santos <i>et al.</i> (2017).	144
Tabla 33. Tipos de Campos Eléctricos.	163
Tabla 34. Tratadores Electrostáticos.	165
Tabla 35. Parámetros de aplicación según Arnold <i>et al.</i> (2008) para Tratamiento Electrostático.	166
Tabla 36. Ventajas y Desventajas de algunos métodos de tratamiento estudiados.	174

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Número de artículos en Onepetro.org para el parámetro buscado.	190
Anexo B. Número de artículos en Onepetro.org para el parámetro buscado.	191
Anexo C. Información de los crudos estudiados por Poindexter <i>et al.</i> (2006).....	192
Anexo D. Resultados de Pruebas de Botella de Poindexter et al. (2006).	193
Anexo E. Información de los crudos estudiados por Poindexter <i>et al.</i> (2009).....	194
Anexo F. Resultados de Pruebas de Botella de Poindexter et al. (2009).	196
Anexo G. Representación de un Skim Tank.	197
Anexo H. Resumen del Artículo Publicable.	197

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES Y SU INFLUENCIA EN LA CADENA DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS*.

AUTOR: DANIEL JOSÉ GUZMÁN LÓPEZ**.

PALABRAS CLAVES: Emulsión, Comportamiento, Estabilidad, Tratamiento.

DESCRIPCIÓN:

Las emulsiones se encuentran a lo largo de la cadena productiva de los hidrocarburos. Una emulsión puede tener un impacto positivo o negativo sobre la producción y sobre los costos asociados a su tratamiento con el propósito de cumplir los requerimientos de entrega, los cuales son exigidos por los dueños de oleoductos. Las emulsiones apretadas se caracterizan por su dificultad de separación de fases, dada la interacción íntima entre el crudo y el agua en la interfase.

La presente investigación se centra en el análisis del comportamiento de las emulsiones, de acuerdo con la naturaleza del agente emulsificante que determina la interacción entre las fases. Se ha identificado que la unión del petróleo y el agua se debe a múltiples fenómenos fisicoquímicos en función de las características de los tensoactivos, de los cuales se destacan los asfaltenos, las resinas, las ceras y los sólidos finos. Igualmente, el pH, la salinidad y la edad de la emulsión son algunos factores que influyen en su estabilidad.

Dado que el desarrollo tecnológico se ha aplicado recientemente a los procesos de desemulsificación, se plantea una metodología sencilla que busca ubicar al lector en el estudio de las alternativas de tratamiento en función de su ubicación en la cadena de producción de hidrocarburos.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Emiliano Ariza León. Codirector: M.Sc. Edison Odilio García Navas.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF EMULSION BEHAVIOR AND THEIR INFLUENCE ON THE HYDROCARBON PRODUCTION CHAIN*

AUTHORS: DANIEL JOSE GUZMAN LOPEZ**

KEYWORDS: Emulsion, Stability, Behavior, Treatment.

DESCRIPTION:

Emulsions are found throughout the hydrocarbon production chain. An emulsion can have a positive or negative impact on production and on the costs associated with its treatment to meet the delivery necessities, which are required by pipeline owners. The tight emulsions are characterized by their difficulty of phase separation, given the intimate interaction between the crude oil and the water at the interface.

The present investigation focuses on the analysis of emulsion behavior, according to the nature of the emulsifying agent that determines the interaction between phases. It has been identified that the union of oil and water is due to multiple physicochemical phenomena depending on the characteristics of the *surfactants*, such as asphaltenes, resins, waxes and fine solids. Likewise, the pH, salinity, and age of the emulsion are some factors that influence its stability. Some more agents and factors are generally reviewed to provide a solid idea of their stabilizing effect.

Given that technological development has recently been applied to the processes of demulsification, a simple methodology is proposed, that seeks to locate the reader in the study of treatment alternatives based on their location in the hydrocarbon production chain. Additionally, a brief review of some technologies is presented to clarify the advantages and disadvantages of each.

* Bachelor Thesis.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: PhD. Emiliano Ariza León. Codirector: M.Sc. Edison Odilio García Navas.

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones se encuentran presentes en numerosos procesos de explotación de hidrocarburos. Una emulsión puede tener un impacto positivo o negativo sobre la producción y sobre los costos asociados a su tratamiento. Una emulsión puede ser considerada *deseable* en la producción al permitir aumentar la producción de crudos pesados. Por el contrario, puede ser *indeseable* en los procesos de tratamiento, dada la necesidad de incurrir en mayor número de costos para cumplir los requerimientos de entrega para su transporte, los cuales son exigidos por los dueños de oleoductos y poliductos.

De esta forma, la presente investigación se centra en el análisis del comportamiento de las emulsiones, determinado a partir de la interacción entre las fases agua y aceite involucradas en su formación. La característica principal de este tipo de sistemas dispersos es la dificultad de separar las fases en múltiples campos petroleros.

Se ha identificado que la unión del petróleo y el agua se debe a múltiples fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar en la interfase agua-petróleo, los cuales permiten mantener el sistema disperso. Para analizar esta problemática existen cuatro teorías que procuran entender la interacción de las fases: la primera es la *teoría coloidal* que relaciona la formación de emulsiones con la química coloidal. En general, un coloide es una sustancia que admite que sus partículas se suspendan en un líquido. La segunda, es la *teoría del agente emulsificante*, que busca explicar la razón por la que las gotas dispersas de un fluido no se contactan. Esta teoría atañe este fenómeno a la formación de una película que encapsula las gotas. En tercer lugar, la teoría de la *tensión interfacial* explica por qué el aceite tiende a extenderse sobre la superficie del agua y así evitar la coalescencia. Finalmente, la *teoría de las cargas eléctricas* describe la interacción eléctrica de las partículas en

la interfase para atraer o repeler las gotas.¹ En definitiva, estas teorías se relacionan íntimamente.

El interés del trabajo de investigación es proporcionar una revisión bibliográfica sobre el comportamiento de las emulsiones a partir del estudio de los agentes emulsificantes, dado que son numerosos los estudios sobre este tema. La investigación se basó en artículos académicos indexados en revistas técnicas electrónicas, ya que son una fuente fiable de información.

Pero el alcance del trabajo va más allá. Asimismo, se busca puntualizar los sitios a lo largo de la cadena productiva de los hidrocarburos donde es común la formación de emulsiones. Igualmente se presentan alternativas para el tratamiento, como la implementación de nuevas tecnologías y la combinación de técnicas convencionales.

El trabajo se desarrolla en cinco capítulos. En el primero, se resume la *teoría general de emulsiones*, sintetizando conceptos fundamentales a la hora de estudiar las emulsiones. En segundo lugar, se detallan los puntos sobre la cadena de producción de hidrocarburos donde la formación de emulsiones es función de la turbulencia del fluido. En tercer lugar, se presenta el estado del arte sobre los agentes emulsificantes. En cuarto lugar, se ahonda en las características de los surfactantes naturales y agregados. En quinto lugar, se estudian las tecnologías para el tratamiento de emulsiones. Finalmente, se presenta una metodología sencilla que procura brindar una idea concisa sobre la implementación de estas técnicas en el tratamiento de emulsiones.

¹ SANABRIA PATIÑO Johanna Carolina. CIFUENTES BERMUDEZ Ivan Darío. Análisis y diseño de las facilidades de superficie para manejo de crudos pesados y bituminosos (Campo Rubiales). Universidad Industrial de Santander. Trabajo de Grado presentado como requisito para optar por el título de Ingenieros de Petróleos. 2010. Pág. 14 – 16

1. TEORÍA GENERAL DE EMULSIONES

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, en la cual uno de ellos (*fase dispersa o discontinua*) se esparce en forma de gotas en el otro (*fase continua*). Se caracterizan por estar químicamente estabilizados por un agente emulsificante o *surfactante*. Adicionalmente, se da lugar a su formación por la aplicación de energía suficiente para que la fase discontinua se logre dispersar en la fase continua.²

La principal característica de las emulsiones estables es que las fases no pueden ser separadas por efecto de fuerzas gravitacionales, debido a la interacción entre el agua y el petróleo. Estas dos sustancias pueden formar tres tipos de emulsiones: directas, inversas o múltiples. Las primeras se caracterizan porque el agua se encuentra como fase dispersa en el crudo (*Agua en Aceite* o W/O). En las segundas, el agua actúa como fase continua y es el crudo el que se encuentra disperso (*Aceite en Agua* u O/W).³

Existe un tercer tipo de emulsiones conocidas como múltiples o complejas. Consisten en pequeñas gotas de agua dispersas en gotas más grandes de aceite y estas a su vez se encuentran inmersas en una fase continua de agua (W/O/W),⁴ y asimismo se puede presentar el caso Aceite/Agua/Aceite (O/W/O).

Existe otro tipo de emulsión que no involucra una fase acuosa, conocida como Aceite en Aceite (O/O). Consiste en un sistema disperso conformado por un aceite

² ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, Tercera Edición. 2008. Pág. 384-385

³ SOFFIAN, Roslan, NIVEN T.L. Emulsion Treatment Program. En: Society of Petroleum Engineers, 1993. SPE 25346. Pág. 1.

⁴ KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. En: Society of Petroleum Engineers, Saudi Aramco, 2002. SPE 77497. Pág. 2.

polar y un aceite apolar, por ejemplo, propilenglicol disperso en crudo parafínico.⁵ Diversas categorizaciones son presentadas para clasificar las emulsiones. En la Tabla 1 se muestra un resumen de la clasificación de emulsiones basada en el tamaño de gota de la fase dispersa.

Tabla 1. Clasificación de las emulsiones según el tamaño de gota.

Estructura	Tamaño	Estabilidad
O/W – W/O Macroemulsiones	1000-2000 nm	Cinéticamente estable
Nanoemulsiones	20-100 nm	Cinéticamente estable
Emulsiones Micelares o Microemulsiones	5-50 nm	Termodinámicamente estable
Emulsiones Múltiples	Variable	Depende del sistema W/O/W ó O/W/O.

Fuente: modificado de TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag gmbh & Co. Kгаа, Primera Edición, 2013. Pag. 2.

De acuerdo con la Tabla 1, las macroemulsiones se identifican por su gran tamaño de gota, en comparación con las nanoemulsiones o las microemulsiones. Debido a que el área de contacto superficial entre fases es reducida, las macroemulsiones se caracterizan por la inestabilidad termodinámica, evidenciable en la interacción agua-petróleo. No obstante, estas emulsiones presentan estabilidad cinética. En consecuencia, se concluye que la estabilidad de una emulsión no es necesariamente una función del tamaño de gota de la fase dispersa.⁶

⁵ TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009. Pág. 1.

⁶ SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society, Petroleum Recovery Institute, 1992. Pág. 27.

Por otra parte, las microemulsiones se caracterizan por ser termodinámicamente estables, lo cual se debe a los valores bajos de tensión interfacial, casi cercanos a cero. En otras palabras, se requeriría poca energía para mantener emulsionadas las fases.

1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE EMULSIONES

Las emulsiones son diferenciadas con base a propiedades físicas como la apariencia, el tamaño y distribución de las gotas de la fase dispersa, así como la viscosidad y la conductividad.⁷

1.1.1 Apariencia: la apariencia es función del tamaño de las gotas y la diferencia en el índice refractivo de las fases. En el caso de una emulsión inversa, se puede presentar el caso que esta posea un aspecto transparente si las gotas de aceite son lo suficientemente pequeñas respecto a la longitud de onda de la luz en el medio. También se puede presentar este fenómeno si ambas fases, tanto el agua como el crudo, poseen igual índice refractivo. Diversos métodos pueden ser empleados para observar detalladamente la apariencia de una emulsión, uno de los más útiles es la fluorescencia, especialmente para emulsiones inversas. Dado que la fase oleosa flúorese, puede usarse un microscopio de fluorescencia, siempre y cuando las gotas posean un tamaño superior a la resolución límite del instrumento, que es alrededor de $0.5 \mu\text{m}$.⁸

1.1.2 Tamaño y distribución de gotas: las emulsiones producidas en campos petroleros suelen tener diámetros de gota en el rango de $0.1 \mu\text{m}$ a $50 \mu\text{m}$.⁹ Es por esta razón que uno de los factores que determina la estabilidad de una emulsión es

⁷ KOKAL. Op cit. Pág. 2

⁸ SCHRAMM. Op cit. Pág. 10.

⁹ Ibid. Pág. 12.

el tamaño de la fase dispersa, aunque no depende únicamente de este parámetro. De igual forma, el tamaño influye en la viscosidad de la emulsión.

En cuanto a la distribución del tamaño de gotas es útil realizar un histograma con la información obtenida o, si se posee suficiente información, puede realizarse una función de distribución.¹⁰ Las afirmaciones anteriores sugieren que la distribución de las gotas puede tener incidencia en la estabilidad de la emulsión.¹¹

Como criterio ingenieril, a menor tamaño promedio de las gotas, se presentará mayor estabilidad. Asimismo, se requerirá mayor tiempo de retención en las *vasijas*¹² para la separación óptima de las fases.

Cuando el tamaño promedio es muy reducido, se requiere el uso de tecnología como un *microscopio electrónico de barrido en etapa criogénica*. No obstante, si el rango es amplio, pueden ser empleados métodos relativamente sencillos como la dispersión lumínica, la cual busca determinar la turbidez de un sistema, que viene dada por la siguiente ecuación:

$$I_t = I_o e^{-\tau l} \quad (1)$$

Donde, I_t es la intensidad del haz transmitido, I_o es la intensidad del haz incidente, τ es la turbidez y l es la longitud de la trayectoria a lo largo de la muestra.

¹⁰ SCHRAMM. Op cit. Pág. 11.

¹¹ KOKAL. Op cit. Pág. 2.

¹² El término "vasija" hace referencia a los separadores generales dentro del esquema de tratamiento.

1.1.3 Viscosidad: las emulsiones presentan un comportamiento pseudo-plástico *no-newtoniano*,¹³ es decir, la viscosidad disminuye cuando aumenta la tasa de esfuerzo ejercido sobre la emulsión, especialmente cuando la fracción volumétrica de agua alcanza ciertos valores que dependen de la naturaleza de esta. La viscosidad es la resistencia de un fluido a fluir, por lo cual la viscosidad de una emulsión puede llegar a ser mayor que la viscosidad del agua y el aceite por separado en algunos casos. La viscosidad de la emulsión dependerá entonces de los siguientes factores:¹⁴

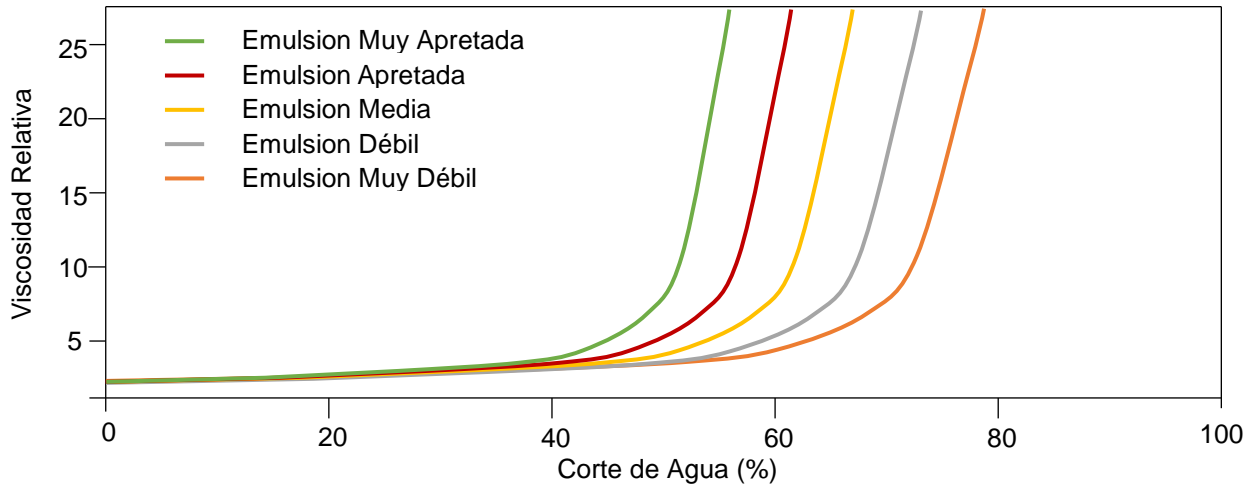
- Viscosidad del agua y el aceite.
- Fracción volumétrica del agua dispersa (*para emulsiones W/O*).
- Distribución del tamaño de gota.
- Temperatura.
- Tasa de corte.
- Cantidad de sólidos finos presentes.

En la Figura 1 se muestra la relación de la viscosidad relativa (*fracción entre la viscosidad de la emulsión y la fase continua*) para una emulsión directa vs. el corte de agua, con el fin de esquematizar su relación con la estabilidad.

¹³ SCHRAMM. Op cit. Pág. 14.

¹⁴ KOKAL. Op cit. Pág. 3.

Figura 1. Viscosidad relativa de las emulsiones.



Fuente: KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. En: Society of Petroleum Engineers, Saudi Aramco, 2002. SPE 77497. Pag. 10

1.1.4 Conductividad: o *conductancia específica*, se define como la propiedad de una sustancia de permitir el paso de la corriente eléctrica por unidad de longitud, en un medio acuoso. Físicamente se expresa como el inverso multiplicativo de la resistencia eléctrica. Las emulsiones inversas suelen presentar una conductividad similar al de la fase acuosa, pero usualmente es mayor en comparación a la de emulsiones directas, que se resumen en valores muy bajos.¹⁵

Dentro de este marco, la determinación de la conductividad de la emulsión (K_E) se divide en dos casos según la relación que haya entre la conductividad individual de la fase dispersa (K_D) y la fase continua (K_C). Así, para $K_C \ll K_D$:

$$K_E = \frac{8K_C(2 - \phi)(1 - \phi)}{(4 + \phi)(4 - \phi)} \quad (2)$$

Donde ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa. Ahora bien, la ecuación para el caso en el que $K_C \gg K_D$ se presenta a continuación:

¹⁵ SCHRAMM. Op cit. Pág. 13.

$$K_E = \frac{8K_C(2 - \phi)(1 - \phi)}{(4 + \phi)(4 - \phi)} \quad (3)$$

1.1.5 Reología de las emulsiones:¹⁶ el comportamiento de una emulsión es objeto de estudio en la ingeniería petrolera y puede ser abordado desde diversas perspectivas, como el de la reología. Las emulsiones se caracterizan por la influencia que tienen las propiedades de la interfase. En consecuencia, el estudio de la reología interfacial debe ser considerada en conjunto con la reología de la fase dispersa.

La viscosidad de la interfase incide en la estabilidad de la emulsión: a altas viscosidades interfaciales se dificulta la coalescencia de las gotas al formarse una película rígida. Se hace necesario resaltar que, aunque la viscosidad no es la única propiedad reológica, si es la más relevante en la estabilidad de las emulsiones. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los diversos tipos de viscosidad que se pueden estudiar en las emulsiones.

Tabla 2. Resumen de tipos de viscosidad.

Variable	Símbolo	Equivalencia
Viscosidad Absoluta	η	Relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte para un fluido newtoniano.
Viscosidad Aparente	η_{App}	Equivalente a la viscosidad absoluta, pero aplicado a fluidos no newtonianos.
Viscosidad Diferencial	η_D	Razón de cambio entre el esfuerzo de corte y la tasa de corte.
Viscosidad Relativa	η_{Rel}	<i>Relación entre la viscosidad de la emulsión y la viscosidad de la fase continua.</i>

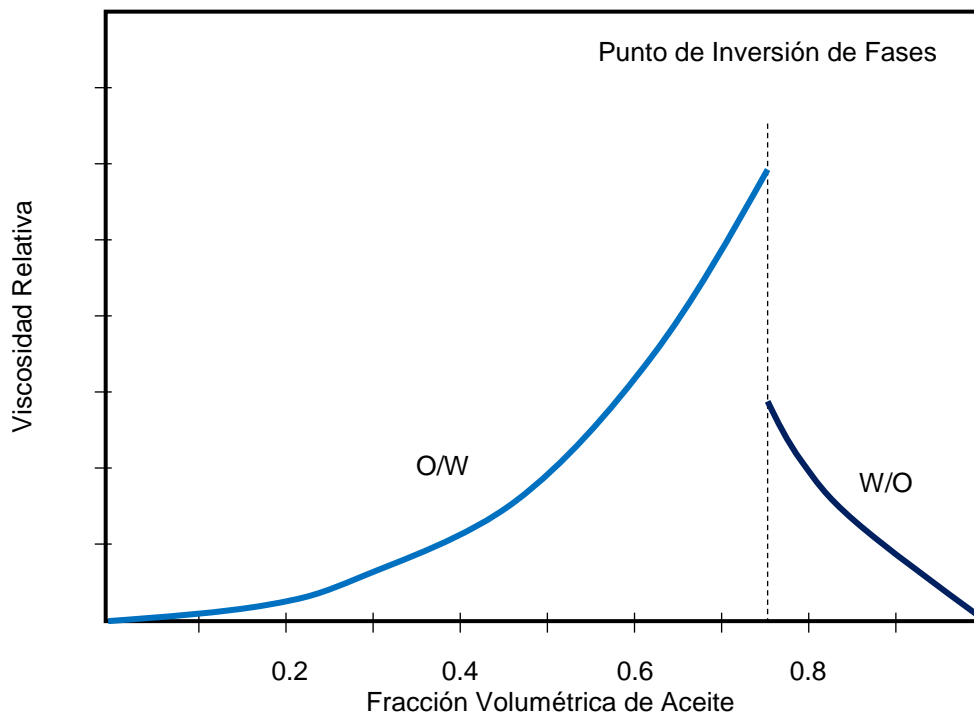
Fuente: adaptado de SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society, Petroleum Recovery Institute, 1992. Pág. 14.

¹⁶ BINKS Bernard. DICKINSON Eric. Modern Aspects of Emulsion Science. En: Royal Society of Chemistry, University of Hull. 1998. Cap. 5.

En la Figura 2 se diagrama la variación de la viscosidad relativa (*fracción entre la viscosidad de la emulsión en general y la viscosidad de la fase continua*) en función de la fracción volumétrica de aceite en una emulsión originalmente inversa. El diagrama es concluyente respecto a la incidencia de la viscosidad sobre las propiedades de la emulsión.

A medida que la fracción de aceite se incrementa, la relación aumenta hasta llegar a un punto conocido como *Punto de Inversión de Fases (PIF)*, en el cual las propiedades de la fase dispersa (*ahora continua*) pasan a dominar las propiedades reológicas de la emulsión. A partir del *PIF* la viscosidad relativa disminuye debido a que se considera al aceite como fase continua. Este fenómeno en particular se explica en mayor detalle en la sección 1.2.9.

Figura 2. Variación de la viscosidad relativa al variar la fracción volumétrica de la fase continua inicial.



Fuente: adaptado de SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society, Petroleum Recovery Institute, 1992. Pág. 17.

1.2 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS EMULSIONES

Las propiedades termodinámicas de las emulsiones se encuentran íntimamente relacionadas con las características del *surfactante* y de los fenómenos que tienen lugar en la interfase. A continuación, se mencionan en detalle:

1.2.1 Surfactante: o *tensoactivo* es una sustancia química que reduce la tensión interfacial de un sistema agua-petróleo al concentrarse en la interfase de forma orientada. Posee la capacidad de ubicarse en la interfase gracias al fenómeno de la adsorción.¹⁷ Esto es posible por el comportamiento *anfifílico* de los surfactantes, es decir que son parcialmente solubles en agua y en crudo. Teniendo en cuenta que se componen de dos secciones, cada una de ellas presenta afinidad hacia una de las fases presentes en la emulsión.

Están constituidos por una porción polar (*hidrofílica*) y una no polar (*lipofílica*). Dependiendo de la porción que domine, tendrá efecto sobre la solubilidad que presente un surfactante en un medio acuoso u oleoso. Dentro de este marco, presentará mayor solubilidad en el agua si el efecto de la porción hidrofílica es mayor al que genera la porción lipofílica, por el contrario, el surfactante será soluble en el aceite si el efecto lipofílico es superior al hidrofílico.¹⁸

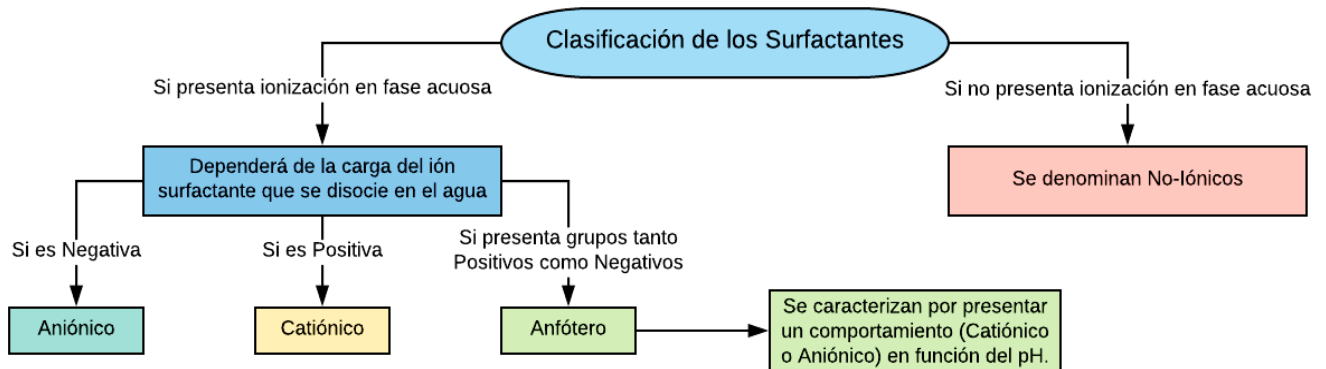
Los surfactantes usualmente se clasifican en función de su naturaleza hidrofílica. En la Figura 3 se muestra la clasificación generalizada de los surfactantes, la cual se basa en la naturaleza de su porción polar.

¹⁷ MAFISI Shirley. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos. Tesis de grado para optar por el título de Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2005. Págs. 6-8.

¹⁸ SJÖBLOM Johann, KRÄGEL Miller, et al. Characterization of Water/Oil Interfaces. En: Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Editorial Marcel Dekker, Statoil A/S, 2001. Pág. 35.

Los constituyentes de un surfactante tienen una composición particular. La porción polar de los surfactantes suele estar conformada por grupos de *Carboxilatos*, *Sulfonatos*, *Sulfato*, *Amonio* y *Fosfato*. Por otra parte, la porción no polar se conforma de cadenas de hasta 20 carbonos del tipo alquilo.¹⁹

Figura 3. Clasificación de los surfactantes.



Fuente: Adaptado de MARFISI Shirley. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos. Tesis de grado para optar por el título de Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2005. Págs. 6-8.

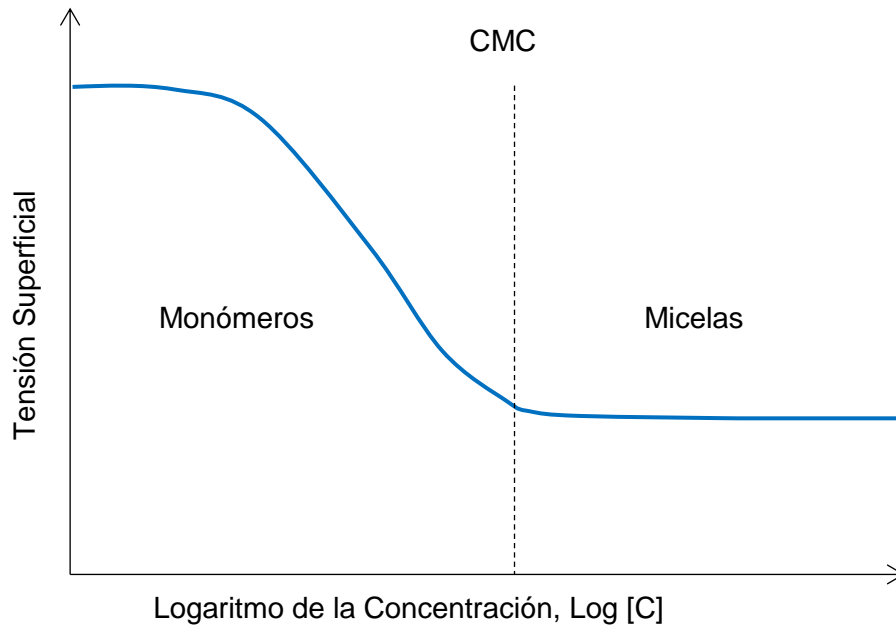
Los surfactantes se asocian formando micelas, cuyo tamaño se encuentra entre 1 y 100 Armstrong. Estas micelas se forman cuando los surfactantes se ubican sistemáticamente en la interfase. De este modo, cuando se encuentra saturada se alcanza un valor conocido como **Concentración Micelar Crítica (CMC)**. En otras palabras, la *CMC es la concentración a la cual la formación de micelas tiene un impacto significativo en las propiedades de la interfase.*²⁰

La formación de micelas genera grandes impactos, uno de ellos es la reducción de la tensión superficial de la fase dispersa, como se muestra en la Figura 4. Cabe resaltar que el termino *monómero* hace referencia a las unidades de surfactante.

¹⁹ MARFISI. Op cit. Pág. 7.

²⁰ SCHRAMM. Op cit. Pág. 25.

Figura 4. Concentración Micelar Crítica vs. Tensión superficial.



Fuente: SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society. Petroleum Recovery Institute, 1992. Pag 25.

Los surfactantes actúan como agentes emulsificantes al formar una película en la interfase agua-petróleo. Dentro de los agentes más destacados se encuentran los *Alfaltenos*, las *Resinas*, los *Ácidos Orgánicos* y *Bases*, *Ceras*, *Sólidos Finos*, y compuestos presentes en la química de estimulación de pozos e inhibidores de corrosión. Otros factores que inciden en la estabilización de la película de la interfase son el pH y la edad de la emulsión.²¹ Sin la presencia del agente emulsificante, la tensión interfacial entre el agua y el aceite producido sería lo suficientemente alta para que se separaran por el efecto de fuerzas gravitacionales.²²

²¹ KOKAL. Op cit. Pág. 2.

²² PÉREZ MORENO, Carlos Alberto. "Los problemas de emulsión y como afectan la productividad en un campo productor. Campo Jiba – Occidental de Colombia". Universidad Industrial de Santander, Occidental de Colombia. Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero de petróleos, 2006. Pág. 22.

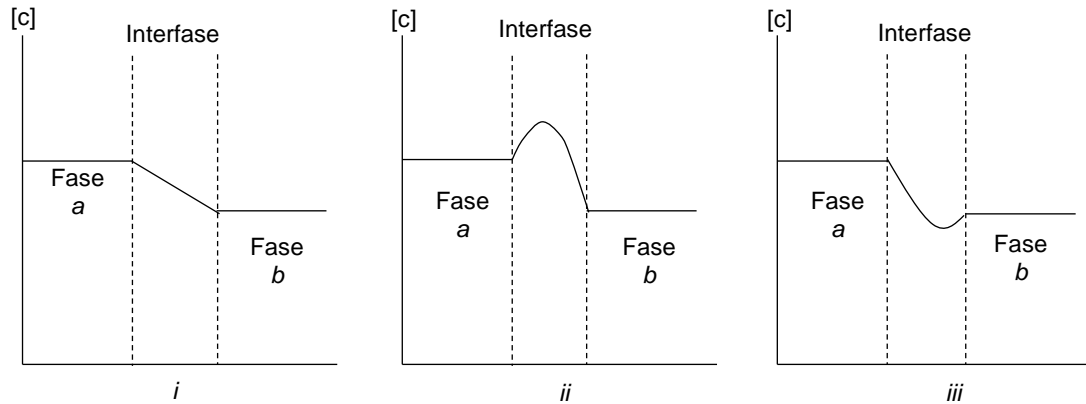
El rol de la capa de surfactante es explicado de la siguiente forma: inicialmente, cuando dos gotas se acercan lo suficiente, se deforman dando lugar a un plano paralelo entre ambas. El líquido que se encuentra en medio va a ser desplazado hasta que se alcance un espesor crítico de la película. Una vez ocurre este fenómeno se pueden presentar tres posibles situaciones: repulsión de las gotas, floculación o coalescencia.²³

En definitiva, la interfase se ve expuesta a una variación considerable de sus propiedades en comparación con las fases involucradas, especialmente bajo la presencia de un surfactante. Algunas de estas propiedades son la densidad y la concentración de sustancias en solución.

En la Figura 5 se ilustra lo anterior por medio de la variación del perfil de concentración de un compuesto, ($[C]$). En el primer caso (*i*) los compuestos activos, es decir los surfactantes, son solubles en ambas fases, por lo que se presenta una transición entre la fase *a* y *b*, si se tiene en cuenta que disminuye la cantidad que migra a la interfase. En el segundo caso (*ii*) la presencia de un surfactante se hace evidente por el valor máximo que alcanza. Finalmente, en el tercer caso (*iii*) no hay presencia de compuestos activos.

²³ SJÖBLOM. Op cit. Pág. 45.

Figura 5. Variación en la concentración de un surfactante en la interfase.



Fuente: modificado de SJÖBLOM Johann, et al. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Marcel Dekker, Statoil A/S. 2001. Pág. 3.

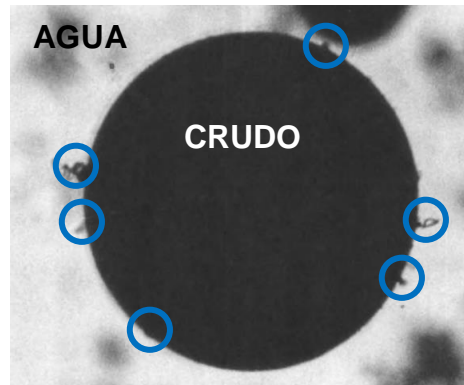
1.2.1.1 Adsorción: es un fenómeno químico espontáneo que ocurre cuando los surfactantes se ubican en la interfase satisfaciendo su afinidad anfifílica por las fases agua y aceite. Cuando esto ocurre se genera una cantidad libre de energía dado que la interfase se satura de las partículas de surfactante. En otras palabras, el exceso de surfactante se traduce en energía libre.

De acuerdo con la teoría hidrodinámica de Reynolds y Levich²⁴, el agente emulsificante o *agente surfactante* se hace presente en la interfaz agua-petróleo en forma de una fina capa, la cual reduce la tensión interfacial (*ver sección 1.2.2*) manteniendo dispersas las gotas en la fase continua. El equilibrio en este proceso se alcanza cuando la interfase se va saturando hasta formar una monocapa o lamina de surfactante alrededor de la gota en un arreglo geométrico. La forma de este arreglo dependerá de las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas de surfactantes, de tal forma que se vaya reduciendo cada vez más el espacio entre las moléculas absorbidas y de igual forma, se vaya eliminando la discontinuidad en

²⁴ *Ibíd.*, Pág. 1.

la polaridad entre el agua y el aceite. En la Figura 6 se muestra este fenómeno, donde se evidencia la presencia de moléculas alrededor de la interfase.

Figura 6. Gota de aceite dispersa en una fase continua de agua.



Fuente: SCHRAMM Laurier. “Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry”. En: American Chemical Society, Petroleum Recovery Institute, 1992. Pág. 2

1.2.2 Tensión Interfacial y Superficial: en la interfase, las fuerzas de atracción y repulsión son diferentes al resto de interacciones presentes entre las moléculas de la fase continua y la fase dispersa. Dadas las evidencias anteriores, las gotas propenden por adquirir una forma esférica y así reducir el desbalanceo en la energía interfacial libre.²⁵

En síntesis, las fuerzas de atracción no son iguales a las de repulsión, por ende, la tendencia de la interfase es a contraerse. A partir de esto, se introduce el concepto de *tensión interfacial* (γ), que se define como la fuerza de contracción por unidad de longitud paralela a la interfase en un sistema no gaseoso. Sus unidades en el Sistema Internacional (SI) son mN/m . Paralelamente, la *tensión superficial* es la energía requerida para aumentar el área de la superficie de la gota.

Es así como la adsorción de los surfactantes en la interfase suministra una fuerza de expansión que actúa en contra de la tensión interfacial normal. Teniendo en

²⁵ SCHRAMM. Op cit. Pág. 19.

cuenta lo anterior, puede haber emulsificación cuando los valores de tensión interfacial son muy bajos. Matemáticamente se explica porque los efectos de expansión se sustraen a los efectos de tensión, llegando a tener incluso magnitudes elevadas. En tal sentido, cuando un agente emulsionante se ubica en la interfase reduce la tensión interfacial, promoviendo la emulsificación y dispersión de las gotas.²⁶

1.2.2.1 Energía Libre de Gibbs: Gibbs expresó matemáticamente la relación termodinámica existente en la reducción de la tensión interfacial como resultado de la adsorción de los surfactantes en la interfase.

A continuación, se presenta la ecuación de la *Energía Libre de Gibbs*, que consiste básicamente en una relación de moles de surfactante por unidad de área, aplicado a un sistema binario (*Agua y Aceite*), e isotérmico. La fórmula es:²⁷

$$\Gamma_{Surfactante} = - \left(\frac{1}{RT} \right) \left(\frac{d\gamma}{d(\ln C)} \right) \quad (4)$$

Donde $\Gamma_{Surfactante}$ es la adsorción de soluto en relación con el solvente, es decir, el exceso molar de surfactante por unidad de área (mol/cm^2), γ es la tensión interfacial (mN/m o dina/cm), R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y C es la concentración de surfactante en el líquido.

1.2.2.2 Fuerzas electrostáticas: la película que envuelve a la interfase está compuesta por iones que se ubican en capas. De aquí nace el concepto de la *dobles capa eléctrica* que consiste en la acomodación de las cargas en la superficie (*primera capa*) y un arreglo de co-iones en una zona cercana a la interfase (*segunda*

²⁶ KOKAL. Op. cit. Pág. 2.

²⁷ TADROS. Op. cit. Pág. 5.

capa).²⁸ Entre estas dos capas se encuentra la *zona de transición difusa*, que genera principalmente una caída de potencial. Las fuerzas generadas por estos iones surgen especialmente por la adsorción de un surfactante *iónico* en la interfase. Matemáticamente se representa por la siguiente expresión:

$$G_{el} = 2\pi R \epsilon_r \epsilon_o \Psi_o^2 \ln(1 + e^{-kh}) \quad (5)$$

Donde: ϵ_r es la permitividad relativa, ϵ_o es la permitividad del espacio libre entre capas, k es la constante de *Debye-Huckel* y $1/k$ es la extensión de la doble capa.²⁹ Esta a su vez se calcula usando la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k} = \frac{\epsilon_r \epsilon_o kT}{2n_o Z_i^2 e^2} \quad (6)$$

Donde: k es ahora la constante de Boltzmann, n_o es el número de iones en solución por unidad de volumen, T es la temperatura en unidades absolutas. Finalmente, Z es el número de valencia de los iones y, e es la carga electrónica en la doble capa.

1.2.3 Fuerzas Interfaciales: Cuando dos gotas se acercan lo suficiente, el líquido que se encuentra entre ellas se va drenando hasta que las fuerzas son lo suficientemente altas para deformar la película que las recubre. Lo anterior ocurre gracias al efecto de la *disipación viscosa* del líquido sobre el cual actúan fuerzas hidrodinámicas.³⁰ Matemáticamente las fuerzas interfaciales (F) se expresan aplicando la ecuación de *Reynolds* mostrada a continuación:

$$F = \frac{3\pi\mu R^2}{2D} \frac{dD}{dt} \quad (7)$$

²⁸ SCHRAMM. Op cit. Pág. 21.

²⁹ TADROS. Op cit. Pág. 9.

³⁰ SJÖBLOM. Op. cit. Pág. 306.

Donde: R es el radio de la esfera, μ es la viscosidad del líquido en las gotas, D es la distancia que las separa, y t es el tiempo durante el cual transcurre este fenómeno.

Cabe resaltar que en la ecuación de *Reynolds* no se tienen en cuenta fuerzas superficiales, y solo aplica cuando no existe deformación de la película interfacial, además la distancia debe ser mayor a 100 *nm* para que sea válida.

Dentro de este marco se han estudiado múltiples fuerzas superficiales, sin embargo, las más relevantes fueron propuestas por Van der Waals quien encontró que consistían en tres tipos: *dipolo-dipolo*, *dipolo-dipolo inducido* y de *dispersión*.³¹ Estas últimas tienen en cuenta el efecto del movimiento de las cargas negativas (*electrones, e⁻*) que se encuentran girando alrededor de un núcleo (*cargado positivamente*). Por lo tanto, generan un campo electromagnético fluctuante que trasciende la superficie del material, el cual puede ser un sólido o un líquido.

En el caso de dos gotas de dimensión y composición idéntica se considera la misma magnitud de su fuerza de atracción. Así pues, la fórmula para un sistema de dos gotas de radio R y separación D es la siguiente:

$$W = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{D^2 + 4RD} + \frac{2R^2}{D^2 + 4RD + R^2} + \ln \left(\frac{D^2 + 4RD}{D^2 + 4RD + R^2} \right) \right] \quad (8)$$

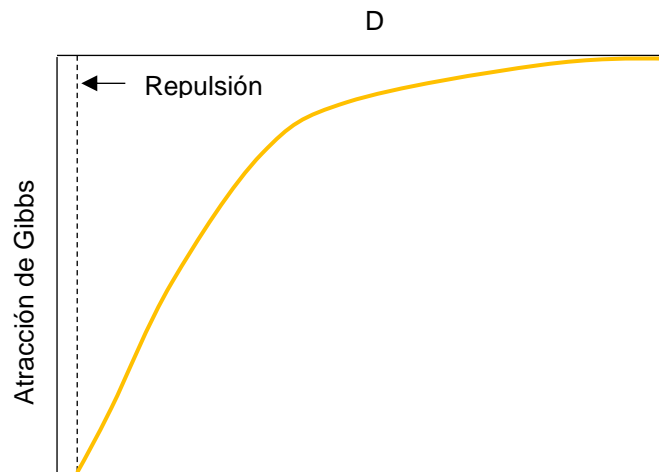
Donde A es la Constante de Hamaker, que se expresa de la siguiente manera:

$$A = \frac{3kT}{4} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + \frac{3h\nu}{16\sqrt{2}} \left(\frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{\sqrt{(n_1^2 + n_2^2)^3}} \right) \quad (9)$$

³¹ TADROS. Op cit. Pág. 7.

En la fórmula anterior ϵ es la constante dieléctrica estática, n es el índice refractivo en el espectro de luz visible, h es la constante de Planck, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y ν es la frecuencia principal de adsorción (que suele ser de 3×10^{15} Hz). En la Figura 7 se muestra la variación de la fuerza de atracción en función de la distancia entre las moléculas o gotas (D).

Figura 7. Atracción de Gibbs vs. Distancia de separación entre las partículas (D).

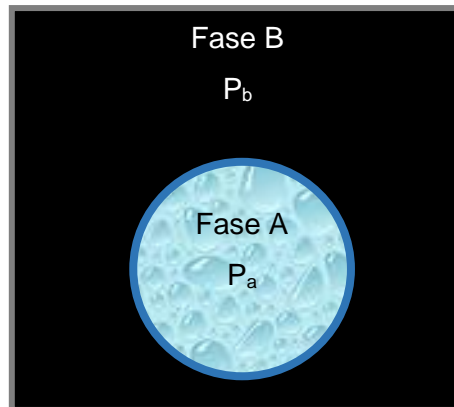


Fuente: TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009. Pág. 7

1.2.4 Ecuación De Young-Laplace (YLE): diversos métodos para calcular las tensiones interfaciales (γ) se basan en esta ecuación. Con la YLE se busca determinar un valor de γ apoyándose en el principio del diferencial de presión que se genera a lo largo de una superficie curva. De esta manera, para el sistema de la Figura 8 el diferencial se expresa de la siguiente forma:³²

³² SCHRAMM. Op cit. Pág. 403.

Figura 8. Sistema Agua – Petróleo.



Fuente: adaptado de SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society, 1992. Pag. 19

$$\Delta P = P_a - P_b = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (10)$$

Donde R_1 y R_2 son los radios de curvatura mayor y menor, respectivamente. En el caso de una gota esférica ($R_1 = R_2 = R$), el diferencial viene dado por:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = \frac{2\gamma}{R} \quad (11)$$

$$\gamma = \frac{R * \Delta P}{2}$$

1.2.5 Isotermas de Adsorción: desde la perspectiva termodinámica se puede definir la magnitud de la reducción de la tensión interfacial cuando se conoce la cantidad de surfactante. A partir de esta premisa surgen relaciones como las *isotermas de Langmuir* que explican la adsorción de surfactantes en interfases sólido-líquido.³³

$$\theta = \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (12)$$

³³ MARFISI. Op cit. Pág. 9.

Donde: θ es la porción superficial ocupada por el tensoactivo, C es la concentración de surfactante en la fase líquida, y K es la relación existente entre las constantes de velocidad de adsorción y desorción (*proceso inverso a la adsorción*).

A partir de la siguiente fórmula generalizada, se pueden deducir otras isothermas empleadas en el estudio de la adsorción de surfactante en sistemas agua-petróleo.

$$\frac{C}{B} = \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) e^{\frac{-\omega\theta}{kT}} \quad (13)$$

Donde: k es la constante de Boltzmann, ω es la energía correspondiente a las interacciones laterales de las moléculas de surfactantes en la monocapa, T es la temperatura absoluta y la constante B viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\varphi_a} = e^{\frac{\varphi_a^0}{kT}} \quad (14)$$

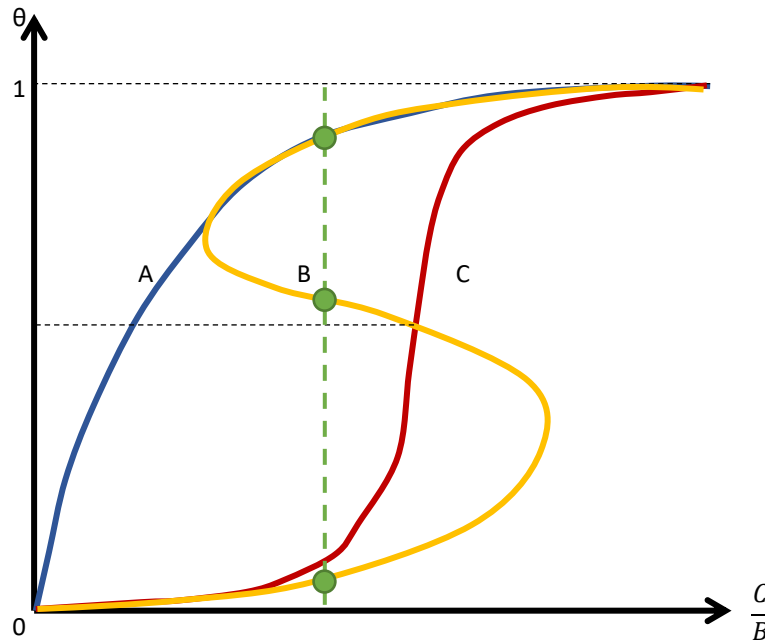
De la anterior: φ_a es la energía neta de adsorción de las moléculas teniendo en cuenta las interacciones laterales y φ_a^0 corresponde al trabajo requerido para romper esas interacciones laterales normales en una molécula que ya haya sido absorbida en la superficie de la gota.

En resumen, se puede concluir que la *isoterma de Langmuir* es un caso particular cuando $\omega=0$, es decir, cuando no hay interacciones laterales. Dado el caso que ω tenga un valor menor a $4kT$ ($\omega < 4kT$) se habla de la *isoterma de Temkis*, en el cual se consideran las interacciones laterales que se ven favorecidas por las moléculas que se encuentran recubriendo la superficie. En contraposición, la *isoterma de Frumkin-Flower* se presenta en valores mayores a $4kT$ ($\omega > 4kT$) con la particularidad que algunos valores son inestables, es decir, físicamente imposibles. Por ejemplo, para esta ecuación habría tres valores de θ para un solo valor de C .

En la Figura 9 se muestran las tres isothermas de adsorción para diferentes fracciones de superficie ocupada por un surfactante en función del cociente entre

C/B .³⁴ A representa la *Isoterma de Langmuir*, B a la *Isoterma de Frumkin-Flower* y la C, la *Isoterma de Temkis*. La línea verde ejemplifica los valores de inestabilidad de la *Isoterma de Frumkin-Flower*.

Figura 9. Isotermas de Adsorción.



Fuente: MARFISI Shirley. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos. Tesis de grado para optar por el título de Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2005. Pág. 11.

1.2.6 Balance Hidrofílico – Lipofílico: un concepto fundamental en el estudio de los surfactantes es el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB, por sus siglas en inglés *Hydrophilic – Lipophilic Balance*). El primero en introducirlo fue *Griffin* en 1949 con el propósito de tener una guía para seleccionar el surfactante más adecuado en una formulación. El HLB facilitó su trabajo puesto que no se contaba hasta el momento con una herramienta de selección específica, sólo se usaba la tendencia de la Regla de *Bancroft*. Esta regla enuncia que: “La manera más simple de emulsionar aceite

³⁴ *Ibíd.*, Pág. 10.

en agua es adicionar un coloide soluble en fase acuosa que sea fuertemente adsorbido en la interfase, y la manera más simple de emulsionar agua en aceite es adicionar un coloide soluble en fase oleosa que sea fuertemente absorbido en la interfase”.^{35,36}

Como se mencionaba anteriormente, los surfactantes se clasifican con base a su ionización en fase acuosa, en tal sentido el HLB es el valor correspondiente al efecto combinado de la porción hidrofílica, en una escala de 1 a 20. Los valores entre 1 y 10 representan compuestos lipofílicos y el resto de los valores ($HLB > 10$), a compuestos hidrofílicos, considerando $HLB = 10$ como un valor medio de solubilidad lipofílica e hidrofílica. Por lo general, sustancias con un valor de HLB entre 9 y 12 son óptimos para la estabilización de emulsiones inversas. Valores entre 4 y 6 son óptimos, para emulsiones directas.³⁷ En la Tabla 3 se presentan rangos de HLB.

Tabla 3. Rango de HLB y sus aplicaciones.

Rango De HLB	Aplicación
3-6	Emulsificante de emulsiones W/O
7-9	Agente mojante
8-18	Emulsificante de emulsiones O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Fuente: TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009. Pag. 25

³⁵ SJÖBLOM Johann, CLAEISSON Per, et al. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. En: Surface Forces and Emulsion Stability. Marcel Dekker, Statoil A/S. 2001. Pág. 35.

³⁶ MARFISI. Op cit. Pág. 2.

³⁷ *Ibíd.*, Pág. 9.

La importancia del HLB radica en que la eficiencia de un surfactante depende considerablemente de esta relación, y no solo de la afinidad que presente por las dos fases en una emulsión. En otras palabras, depende íntimamente de la naturaleza de la fase orgánica.³⁸ Cabe resaltar que en el caso de un agente emulsificante es posible encontrar coexistiendo varios surfactantes, por lo cual el HLB depende del valor individual de cada componente.

Algunos autores han buscado cuantificar el HLB de un compuesto, como es el caso de Davies³⁹ quien desarrolló una correlación basándose en el “número de grupo (g_i)” que representa el HLB de las unidades estructurales moleculares de dicha sustancia. A continuación, se presenta la formula generalizada. En la Tabla 4 se exponen algunos valores de g .

$$HLB = 7 + \sum_i g_i \quad (15)$$

Es decir,

$$HLB = 7 + \sum_i g_i \text{ Grupos hidrofílicos} - \sum_i g_i \text{ Grupos lipofílicos} \quad (16)$$

Donde:

- $g < 0$ corresponde a grupos lipofílicos.
- $g > 0$ corresponde a grupos hidrofílicos.

³⁸ SJÖBLOM. Op cit. Pág. 305.

³⁹ DAVIES JT. Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity. Butterworths, Volumen 1. 1957, Pág. 440.

Tabla 4. Valor g para algunos Grupos Químicos.

Grupo Químico	SO ₄ Na	COOK	COONa	N ⁺	COOH	OH	O ⁻	(CH ₂ CH ₂ -O)	CH ₃ , CH ₂ , CH=	Bencilo
Valor de g	38.7	21.1	19.1	9.4	2.1	1.9	1.3	0.33	-0.475	-1.66

Fuente: DAVIES JT. Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity. Butterworths, Volumen 1. 1957, Pag. 440.

Para el caso específico de surfactantes *no-iónicos* de tipo *poli-óxido de etileno* se puede usar la siguiente relación:⁴⁰

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M} \quad (17)$$

Donde M_H es la masa molecular de la porción hidrofílica y M es la masa molecular total del surfactante. Adicionalmente, se relacionó el número de grupo g con la tasa de coalescencia de las gotas y su respectiva concentración de equilibrio en una emulsión, por cual llegó a la siguiente relación:

$$HLB = 7 + 0.36 \ln \left(\frac{c^w}{c^o} \right) \quad (18)$$

De la cual c^w/c^o es la relación de concentración en el equilibrio de las fases.

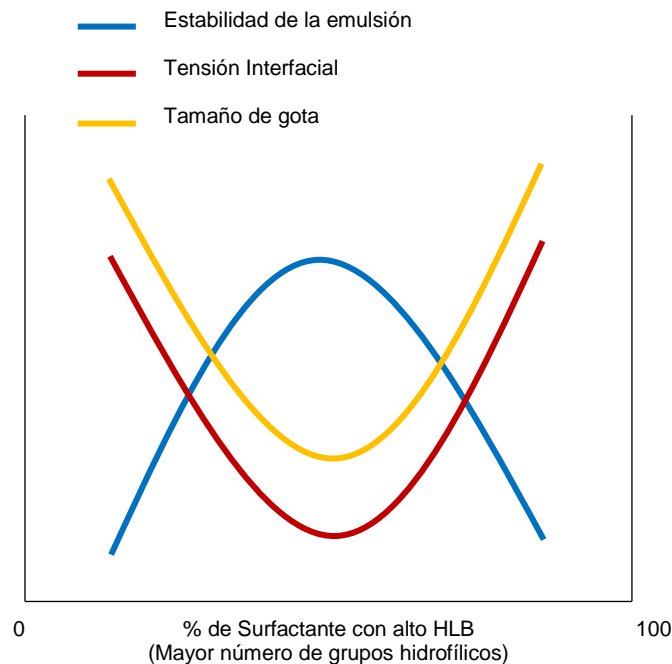
A pesar de que es una herramienta que sigue vigente para caracterizar una emulsión, presenta algunas desventajas, como no tener en cuenta interacciones con el ambiente fisicoquímico del sistema agua-petróleo. Además, no es buen indicativo cuando se considera la temperatura. Esta variable tiene gran incidencia cuando el agente emulsificante es *no-iónico*: la tendencia de un surfactante *no-*

⁴⁰ MARFISI. Op cit. Pág. 5.

iónico en el yacimiento (*con un HLB bajo*) debería ser formar una emulsión W/O, sin embargo, la tendencia es a formar emulsiones O/W cuando la temperatura es suficientemente baja.⁴¹

La relación del HLB con otras variables es todavía objeto de estudio, como la incidencia sobre la estabilidad de la emulsión. En la Figura 10 se muestra la variación de la estabilidad cuando se incrementa el número de surfactantes con porción hidrofílica (*mayor HLB*), además se pone en evidencia que los cambios en la tensión interfacial y en el tamaño de gota afectan directamente al Balance Hidrofílico-Lipofílico.

Figura 10. Variación de estabilidad, tensión interfacial y tamaño de gota vs. el porcentaje de surfactante con alto HLB.



Fuente: TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009. Pág. 26.

⁴¹ BINKS. Op cit. Pág. 220.

1.2.7 Teoría DLVO,⁴² (del apellido de sus desarrolladores *Derjaguin-Landau-Verwey-Overdeek*). Con esta teoría los autores buscaban explicar el fenómeno de coagulación (o *neutralización de cargas*) en coloides, particularmente sustancias lipofóbicas. La conclusión a la cual llegaron es que la energía varía cuando dos gotas se acercan. En virtud de los resultados, era evidenciable que la coagulación fuese más rápida en medios con una carga electrolítica mayor, en comparación con ambientes pobres en electrolitos. El papel de los electrolitos es fundamental dado que propician la interacción entre las cargas de las gotas. En consecuencia, la estabilidad de un sistema coloidal puede ser estimado a partir de herramientas como el *Potencial Z* de las sustancias o la *Regla de Schulze-Hardy*, que son explicadas a continuación.

1.2.7.1 Potencial Z o Potencial Electrocinético: expresa la tendencia, en milivoltios (*mV*), que tiene un coloide de adoptar cargas negativas en su superficie cuando estas se encuentran dispersas en un medio acuoso con características normales de *pH* y concentración iónica de agua. Por consiguiente, una partícula con un *Potencial Z* de -30 mV es bastante estable, mientras que si este valor oscila entre -5 y 5 mV la estabilidad se ve considerablemente reducida. Se hace necesario resaltar que el *Potencial Z* también se expresa como la caída de potencial a través de la doble capa eléctrica.⁴³

1.2.7.2 Regla de Schulze-Hardy: se introduce el concepto de *Concentración Crítica de Coagulación (CCC)*, a la cual ocurre la transición de un sistema disperso a un agregado, en un rango reducido de concentración electrolítica en el medio. En síntesis, esta regla permite determinar las posibles concentraciones que darán lugar a agregados. La fórmula generalizada de la *CCC* viene dada a continuación donde

⁴² SCHRAMM. Op cit. Pág. 33.

⁴³ *Ibíd.*, Pág. 405.

se resalta su variación inversamente proporcional a la sexta potencia del *Potencial Z*.⁴⁴

$$CCC \propto \frac{1}{Z^6} \quad (19)$$

1.2.8 Formulación de un sistema agua-surfactante-petróleo: la formulación de un sistema requiere de la determinación de dos tipos de variables que permiten estudiar el comportamiento de cada una de ellas (conservando el resto constantes), y así conocer su incidencia final sobre el comportamiento global de la emulsión. Estas variables son especificadas a continuación.⁴⁵

1.2.8.1 Variables de Composición. Comprenden las variables que se deben establecer de los componentes de la emulsión. Generalmente son dadas en fracciones. Por ejemplo, la fracción volumétrica de las fases.

1.2.8.2 Variables de Formulación. Comprenden la determinación de la naturaleza fisicoquímica de los componentes del sistema (*Agua, Surfactante, Petróleo*). Algunas de las propiedades analizadas en la formulación son:

- ACN (Número de Alcano, por sus siglas en ingles *Alkane Carbon Number*).
- Salinidad de la Fase Acuosa (la cual debe ser reportada en % de NaCl).
- HLB.
- Temperatura.

1.2.8.3 Formulación Winsor: es una herramienta que permite estudiar el comportamiento de las fases empleando un diagrama ternario. Existen casos específicos de formulación Winsor: el primero de ellos (*Winsor Tipo I*) tiene lugar

⁴⁴ Ibid., Pág. 34.

⁴⁵ MARFISI. Op cit. Pág. 15.

cuando el ambiente termodinámico se encuentra a bajas temperaturas, formando microemulsiones inversas, de aceite en agua. En segundo lugar, cuando el sistema se encuentra a altas temperaturas la tendencia es a formar microemulsiones de agua en aceite (*Winsor Tipo II*). Finalmente, el último caso (*Winsor tipo III*) ocurre en un intervalo de temperatura estable para el sistema. Los tres tipos son explicados gráficamente en la Figura 11.

Básicamente los diagramas de Winsor son diagramas ternarios en los cuales se esquematizan los componentes de un sistema agua-petróleo-surfactante. En el diagrama de Winsor Tipo I, la afinidad del tensoactivo es mayor por la fase acuosa. En un tubo de ensayo el surfactante podrá ser evidenciado preferencialmente en esta fase. En contraste, en el Winsor Tipo II la afinidad por el aceite predomina. En el diagrama Winsor Tipo III se habla de distribuciones horizontales cuya concentración en la interfase corresponde a la *CMC*.⁴⁶

Para representar matemáticamente este fenómeno, Winsor propuso la relación R donde se busca analizar la interacción molecular agua-surfactante (A_{cw}) y aceite-surfactante (A_{co}). De esta forma:

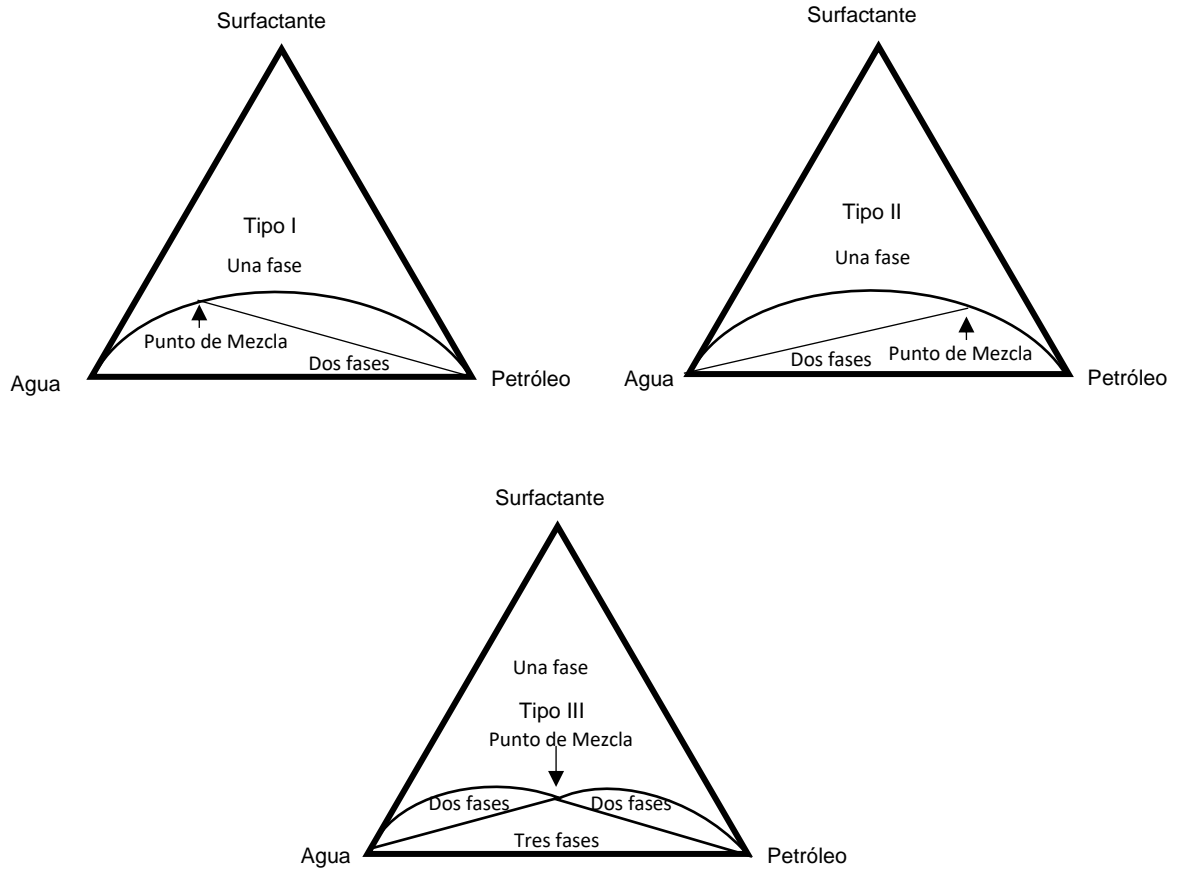
$$R = \frac{A_{ow}}{A_{cw}} \quad (20)$$

En relación con las implicaciones se concluye que:

- Para $R < 1$, corresponde un diagrama Tipo I.
- Para $R > 1$, corresponde un diagrama Tipo II.
- Para $R = 1$, se presenta el caso Tipo III.

⁴⁶ *Ibíd.*, Pág. 17.

Figura 11. Formulación Winsor.



Fuente: MARFISI Shirley. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos. Tesis de grado para optar por el título de Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2005. Pag. 18.

Si bien es cierto lo anterior, existen sistemas que se caracterizan por su alta inestabilidad termodinámica y en consecuencia este modelo no representa correctamente las interacciones en la fase continua. Para estos casos surge el concepto de *Punto de Inversión de Fases (PIF, ver sección 1.2.9)*, que permite describirlos de una manera más eficiente a través del conocimiento de las proporciones que gobiernan el comportamiento de la emulsión.

1.2.8.4 EACN. Cuando la composición principal de un crudo no es el de *n*-alcanos (*ACN*) se habla de Numero de Carbonos de *n*-Alcanos Equivalentes (*EACN*). Este

parámetro busca expresar la misma afinidad de un surfactante hacia el crudo 'no *n-alcano*' empleando como referencia un crudo teórico de composición de *n*-alcanos.

1.2.9 Punto de Inversión de Fases (PIF): este fenómeno de inversión de fases consiste en el cambio de la fase continua por la fase dispersa y viceversa, gracias al efecto de la temperatura. Al tener lugar por variaciones en la temperatura, se dice que es de tipo *transicional*, puesto que al variarla se afecta gradualmente el HLB de la emulsión.⁴⁷

El *PIF* es uno de los parámetros empleados para caracterizar una emulsión, teniendo en cuenta que refleja la afinidad hacia el surfactante a una determinada temperatura, evidenciable en las variaciones de la tensión interfacial. En la Figura 12 se muestra la variación de la tensión interfacial en función de la temperatura para el caso de una emulsión estabilizada por un surfactante *polietoxilado*⁴⁸. Si se tiene inicialmente una emulsión directa (*W/O*) formada a altas temperaturas, al enfriarla gradualmente, se obtendrá una emulsión inversa (*O/W*).

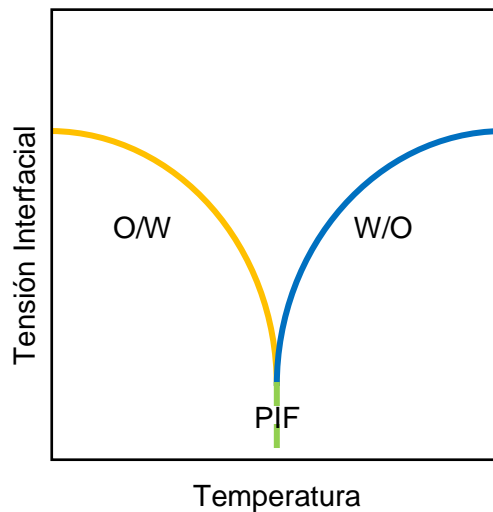
En este grafico es posible evidenciar que la tensión interfacial toma su valor mínimo en el *Punto de Inversión de Fases*. En otras palabras, el *PIF* es especial en el estudio de la estabilidad de las emulsiones dado que se pueden alcanzar valores de tensión interfacial bajos lo cual facilita la coalescencia de las gotas.⁴⁹

⁴⁷ BINKS. Op cit. Pág. 10.

⁴⁸ El termino polietoxilado hace referencia a la presencia de un grupo funcional de Óxido de Etileno en el surfactante.

⁴⁹ LEAL CALDERON Fernando, SCHMITT Véronique, BIBETTE Jerome. Emulsion Science: Basic Principles. Editorial Springer, Segunda Edición, 2007. Pág. 13.

Figura 12. Punto de Inversión de Fases.



Fuente: LEAL CALDERON Fernando, SCHMITT Véronique, BIBETTE Jerome. Emulsion Science: Basic Principles. Editorial Springer, Segunda Edición, 2007. Pág. 13.

1.2.10 Estabilidad y Ruptura de las Emulsiones: la estabilidad es el parámetro que representa la dificultad para romper una emulsión y así obtener agua y aceite por separado. Las emulsiones son cinéticamente estables, a pesar de ser consideradas termodinámicamente inestables. Gracias a esto se clasifican en función del tiempo requerido para que las fases se separen por efectos gravitacionales:⁵⁰

- *Emulsión fuerte o apretada:* se considera 'apretada' cuando el tiempo requerido es de días y hasta de meses. En estos casos es necesario el uso de químicos que ayuden a romper la emulsión (o *desemulsificantes*, ver capítulo 5).
- *Emulsión medianamente apretada:* el tiempo de separación es cercano a las decenas de minutos.
- *Emulsión débil:* el tiempo de separación es de unos pocos minutos.

⁵⁰ KOKAL. Op cit. Pág. 2.

El grado de agitación influye en el nivel de estabilidad de las emulsiones en superficie. Cabe resaltar que la reducción de la turbulencia (*de las caídas de presión*) no determina únicamente este parámetro. La cantidad de agente emulsificante se ve involucrado intrínsecamente.

De esta manera, la estabilidad dependerá de factores como:⁵¹

- La diferencia de densidad entre el agua y el aceite.
- El tamaño de gota de la fase dispersa.
- La viscosidad de las fases, especialmente la fase continua.
- La tensión interfacial.
- Concentración del agente emulsificante.
- La salinidad del agua.
- Tiempo de asentamiento o edad de la emulsión.
- Grado de agitación.

El rompimiento de una emulsión se realiza mediante la *coalescencia* de las gotas (*unión de dos o más gotas de tamaño reducido para formar una de mayor tamaño*).

Al promover la coalescencia, el efecto de la fuerza de gravedad sobre la masa de las gotas es suficiente para aprovechar la diferencia de densidad que permita la separación de las fases. Matemáticamente es expresada por la Ley de Stokes. Para un sistema vertical unidimensional viene dada por:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_c)}{\eta_c} g \quad (21)$$

⁵¹ ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, 3era Edición. 2008. Pág. 384.

Donde: v es la velocidad de asentamiento, r es el radio de gota, ρ es la densidad de esta, ρ_c es la densidad de la fase continua, g es la aceleración de la gravedad y η_c es la viscosidad de la fase continua.

Para poder ocurrir, la coalescencia requiere de procesos previos, en orden son: la floculación (*acercamiento de las gotas*) y la coagulación (*anulación de cargas o interacciones entre gotas*) para llegar finalmente a formar una gota de mayor tamaño. Así, los seis mecanismos generales involucrados en el rompimiento de una emulsión son los siguientes: floculación y coagulación, cremación/sedimentación, *desproporcionamiento* y finalmente la coalescencia.⁵² En la Figura 13 se explica cada una en detalle.

Por ejemplo, al tener una emulsión O/W se pueden dar los procesos mencionados, no obstante, si tiene lugar el *desproporcionamiento* de las gotas, la tendencia será a que ocurra un proceso de cremación posterior dado que la densidad del agua es naturalmente mayor a la del aceite.

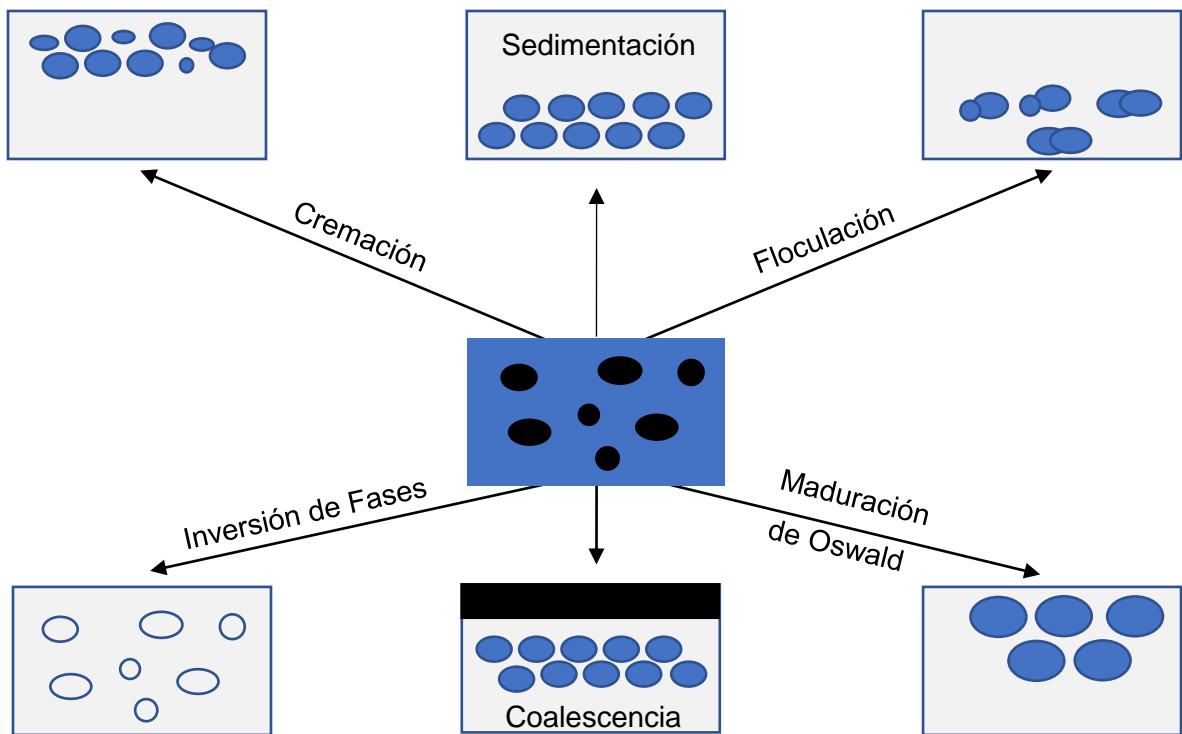
1.2.10.1 Floculación: las fuerzas de repulsión de Van der Waals mantienen las gotas dispersas y alejadas entre sí, por ende, cuando estas fuerzas se reducen, las gotas se van acercando generando un agregado, pero sin que varíe su tamaño y sin que ocurra una ruptura de la lámina que recubre la interfase⁵³.

1.2.10.2 Coagulación: a pesar de no ser un proceso de rompimiento de emulsiones, consiste básicamente en la neutralización de cargas que circulan en la superficie de la gota.

⁵² Emulsion Stability and Testing [Anónimo]. En: TECHNICAL BRIEF-Particles Sciences, Vol. 2. 2011. Pág. 1.

⁵³ BINKS. Op cit. Pág. 17.

Figura 13. Procesos de Rompimiento de Emulsiones.



Fuente: TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009. Pág. 2

1.2.10.3 Maduración de Oswald o *desproporcionamiento*: consiste en un proceso de unión de gotas de diferentes tamaños, es decir, gotas de tamaño reducido con otras de tamaño superior. A medida que la solubilidad disminuye, las primeras se irán uniendo a las segundas, y de esta forma, irán formando gotas más grandes. La maduración de Oswald es un proceso isotérmico de dilatación que deriva de la diferencia en la solubilidad del aceite ubicado entre las gotas de agua.⁵⁴ Este proceso se puede modelar usando la siguiente ecuación, que representa la solubilidad de una gota de forma esférica, conocida como la ecuación de Kelvin:

⁵⁴ *Ibíd.*, Pág. 33.

$$c(r) = c(\infty)e^{\frac{2\gamma V_m}{rRT}} \quad (22)$$

Donde: $c(r)$ es la solubilidad hacia el aceite contenido entre las gotas, r es el radio, $c(\infty)$ es la solubilidad del sistema referencia (*de interfase plana*), γ es la tensión interfacial de las gotas, V_m es el volumen molar del aceite y finalmente RT es el producto entre la constante de gases ideales y la temperatura absoluta.

1.2.10.4 Cremación y Sedimentación: son consecuencia del efecto de fuerzas gravitacionales sobre la fase dispersa, por lo cual se rige bajo los principios de la Ley de Stokes.⁵⁵ El factor que determina si las gotas se desplazan hacia la parte superior o inferior es la diferencia de densidad, por lo tanto, la cremación tendrá lugar cuando la densidad de la fase dispersa es menor que la densidad de la fase continua. Por otra parte, cuando la densidad de la fase dispersa es mayor que la densidad de la fase continua ocurre la sedimentación.

En resumen, la cremación es el movimiento de gotas de aceite (*en el caso de emulsiones inversas*) hacia la superficie gracias al efecto de fuerzas gravitacionales. Esto ocasiona que se forme una capa en el tope de la muestra. Se hace necesario resaltar que no varía el tamaño promedio de las gotas.

1.2.10.5 Coalescencia: se trata de un proceso irreversible donde se provoca la unión de dos gotas, dando lugar a una gota de mayor tamaño. La coalescencia ocurre gracias al efecto de neutralización de cargas con el que se rompen las capas que recubren la gota.

⁵⁵ BINKS. Op cit. Pág. 13.

2. FORMACIÓN DE EMULSIONES EN LA CADENA PRODUCTIVA DE LOS HIDROCARBUROS

En el presente capítulo se presenta un estudio sobre la formación de emulsiones durante la producción de hidrocarburos livianos y pesados.

2.1 GENERALIDADES

Para hablar de emulsiones de crudo liviano y pesado, primero es necesario resaltar algunas generalidades como su panorama actual, clasificación y propiedades.

2.1.1 Panorama Actual de los Hidrocarburos: el aumento del consumo energético en las últimas décadas y la reducción del petróleo convencional ha llevado a la explotación de otras fuentes de hidrocarburos que no se consideraban anteriormente por su dificultad de extracción, y de transporte. De acuerdo con el *Reporte Anual de Energía de BP*, el consumo energético mundial fue de 13511.2 millones de toneladas de petróleo equivalente en el 2017 (*MTOE, por sus siglas en ingles*), de los cuales 4621.9 *MTOE* provenían del petróleo y 3156.0 *MTOE* del gas natural. En la Tabla 5 se especifican los valores de consumo para cada una de las fuentes energéticas durante el año 2017.

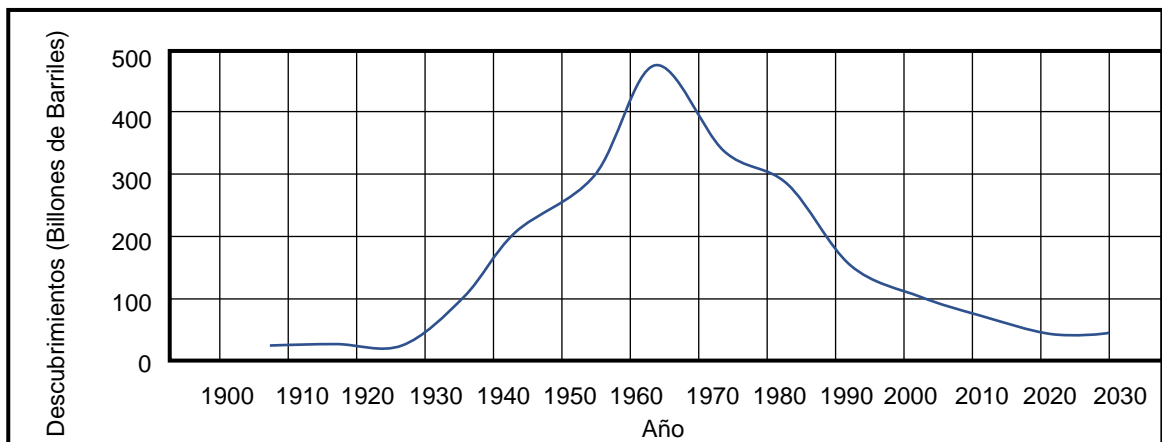
Tabla 5. Fuentes Energéticas Mundiales - 2017.

Fuente Energética	Consumo (MTOE)	Porcentaje (%)
Petróleo	4621.9	34.2
Carbón	3731.5	27.6
Gas Natural	3156.0	23.4
Energía Hídrica	918.6	6.8
Energía Nuclear	596.4	4.4
Energías Renovables	486.8	3.6
Total	13511.2	100

Fuente: BP Statistical Review of World Energy. Edición #67, junio 2018.

Por un lado, aproximadamente un tercio de la energía que consumió el mundo durante el 2017 provenía de los hidrocarburos líquidos. Por otra parte, su disponibilidad cada vez se reduce como consecuencia de la falta de descubrimientos de crudo y de la adición de reservas. En la Figura 14 se presenta el historial de descubrimientos desde 1900 y, asimismo, se muestra el pronóstico hasta el año 2030. El déficit es evidente si se tiene en cuenta que la producción mundial de petróleo en promedio fue de 92'649.000 barriles por día (*BOPD*), y el consumo fue de 98'186.000 *BOPD* durante el 2017.

Figura 14. Historial de Descubrimientos y Pronostico hasta el 2030.



Fuente: SANTOS R., LOH W. BANNWART A., TREVISAN O. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. Disponible en: Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 31, número 03. Septiembre de 2014. Pag. 571-590.

El mercado de los hidrocarburos livianos sigue marcando la pauta. De acuerdo con este mismo informe, los mayores productores mundiales de petróleo son: Estados Unidos, cuya producción promedio en el 2017 fue de 13'057.000 *BOPD*, seguido por Arabia Saudita, con 11'951.000 *BOPD* y finalmente, la Federación Rusa con 11'257.000 *BOPD*. La producción de Colombia para este mismo periodo fue de 851.000 *BOPD*.

Cabe destacar que el comercio de estos hidrocarburos se rige por las propiedades de los crudos de referencia que establecen los parámetros para su venta. En la Tabla 6 se especifican los parámetros relevantes de cada uno.

Tabla 6. Parámetros de Crudos de Referencia.

Crudo Referencia	Parámetro			
	Gravedad API	Contenido máximo de Azufre (%)	Valor máximo durante 2018 (US\$/bbl)	Fecha Valor Máximo
West Texas Intermediate (Estados Unidos)	40.8	0.34	74.15	Junio 29
Arab Light (Arabia Saudita)	33.0	1.77	78.35	Mayo 24
Urals Oil (Federación Rusa)	31.8	1.35	77.19	Mayo 22
Brent (Mar del Norte) Aplicado en Colombia	37.5	0.40	79.84	Mayo 23

Fuente: Parámetros de algunos crudos relevantes de referencia. Disponible en: www.mckinseyenergyinsights.com/resources/refinery-reference-desk/arab-light-crude/ [En línea].

Por otra parte, el panorama de los crudos pesados y extrapesados es alentador. *British Petroleum*⁵⁶ resalta que, de los 1696.6 miles de millones de barriles (*MMMBbl*) de reservas probadas mundiales de petróleo, el 22.8% corresponde a crudo no convencional extrapesado, particularmente de las Arenas Bituminosas de Canadá y de la Falda Petrolífera del Orinoco en Venezuela, los cuales almacenan 163.4 *MMMBbl* (9.6%) y 224.0 *MMMBbl* (13.2%), respectivamente. Cabe resaltar que los crudos pesados y extrapesados poseen diversos problemas asociados dado que requieren métodos no convencionales de producción. Adicionalmente acarrearán retos en su transporte teniendo en cuenta su resistencia natural al flujo por su

⁵⁶ BP. Statistical Review of World Energy 2018. Edición #67, junio de 2018.

elevada viscosidad. Lo anterior, aunado al panorama actual de precios, dificulta su prospectiva.

En el caso de Canadá, espera producir aproximadamente 4 millones de barriles de petróleo equivalente por día proveniente de fuentes no convencionales para el año 2020.⁵⁷ Sus yacimientos se encuentran a bajas profundidades y se caracterizan porque el crudo alcanza valores de viscosidad cercanos a 10'000.000 *cP*, como las Arenas Bituminosas de *Athabasca*, sin embargo, este país ha logrado el pronóstico gracias a técnicas de minería aplicada a la industria del petróleo.

2.1.2 Clasificación: el crudo se clasifica en función de su gravedad API (*American Petroleum Institute*) y de su contenido de Azufre. En la Tabla 7 se detalla la clasificación de acuerdo con el API. Según el contenido de Azufre, un crudo puede ser *agrio* o *dulce*: si su contenido es mayor a 0.5% se considera *agrio*, si es menor, se considera *dulce*.

Tabla 7. Clasificación del Petróleo en función de su gravedad API.

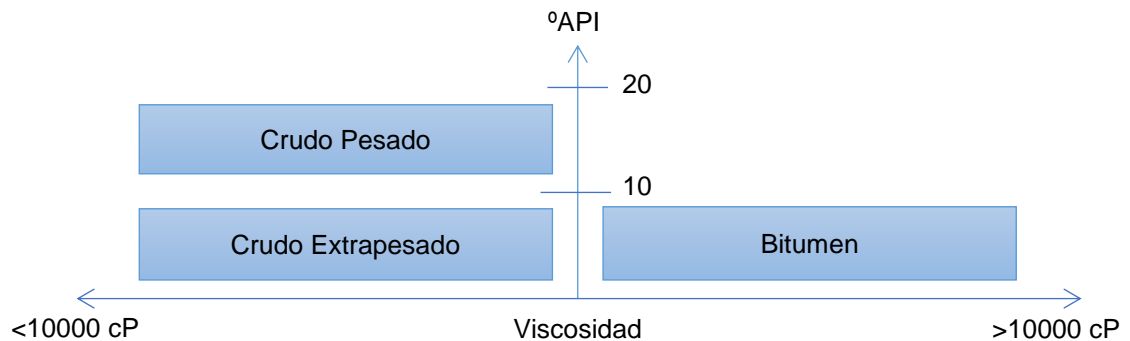
Tipo de Petróleo	Gravedad API (°)
Liviano	31<API
Mediano	22<API<30.9
<i>Pesado</i>	10<API<21.9
<i>Extrapesado</i>	API<9.9

Fuente: adaptado de SANTOS R., LOH W. BANNWART A., TREVISAN O. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 31, número 03. Sep. 2014. Pág. 575.

⁵⁷ SANTOS R., LOH W. BANNWART A., TREVISAN O. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 31, número 03. Sep. de 2014. Págs. 571-590.

Los crudos livianos se caracterizan por su gravedad API alta y valores bajos de viscosidad. En contraste, los crudos pesados, extrapesados y el bitumen se caracterizan por su gravedad API baja y una viscosidad elevada. En la Figura 15 se relacionan estas dos propiedades en la clasificación de los crudos pesados.

Figura 15. Clasificación de Crudos Pesados, Extrapesado y Bitumen.



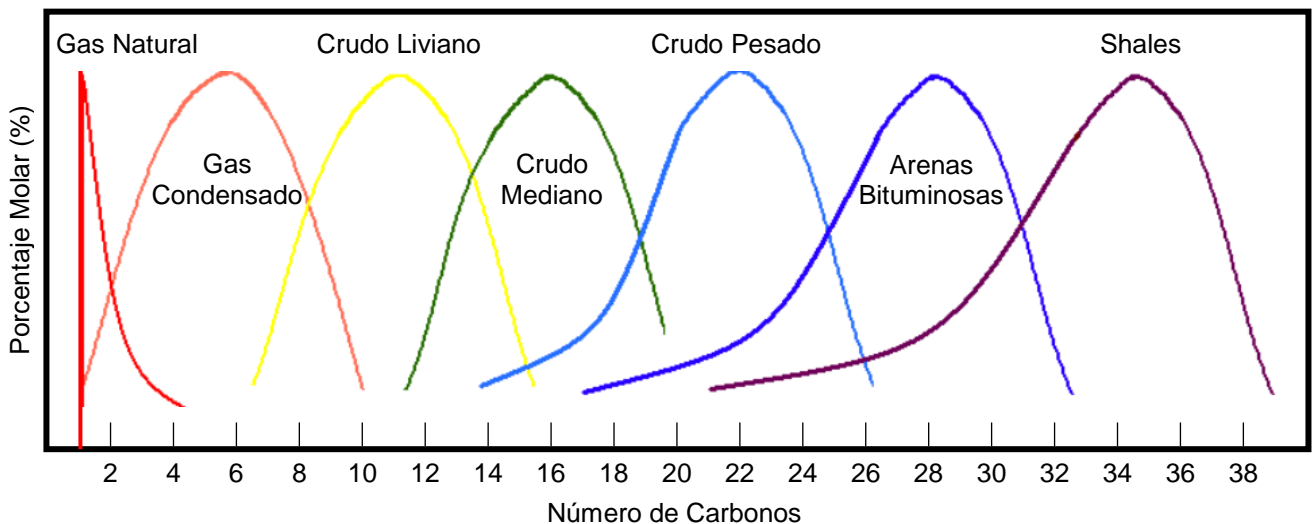
Fuente: CUBIDES L., PEÑA P. Sensibilidad de las Variables Operacionales en el Transporte de Crudo Pesado. Trabajo de Grado para optar por el título de Ingenieras de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, 2009. Pág. 20.

Los crudos livianos y pesados poseen diferentes comportamientos químicos y físicos. De acuerdo con Santos *et al.* (2014)⁵⁸ las características de los crudos pesados se atribuyen a la biodegradación del crudo liviano y mediano gracias al efecto de microorganismos durante extensos tiempos geológicos, bajo regímenes de temperatura cercanos a los 80°C. En consecuencia, se generó un hidrocarburo rico en compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos. De igual forma, se promovió la oxidación del aceite liviano, la reducción de la Relación Gas-Aceite (*GOR*) y se incrementó la densidad, la viscosidad y la acidez. Se ha identificado que estos procesos tuvieron lugar esencialmente en yacimientos someros, ubicados en las márgenes de cuencas formadas por arenas *no-consolidadas*, en contraste, los yacimientos de crudo liviano se formaron en yacimientos principalmente profundos.

⁵⁸ SANTOS. Op cit. Pág. 575.

2.1.3 Propiedades: las propiedades de los crudos livianos se atribuyen a su composición química. Los compuestos orgánicos de los crudos livianos suelen poseer un número de Carbonos entre 6 y 16, y de los crudos medianos, entre 11 y 20. En la Figura 16 se muestra la distribución molar para cada número de Carbonos en función del tipo de hidrocarburo.

Figura 16. Número de Carbonos según el Hidrocarburo.

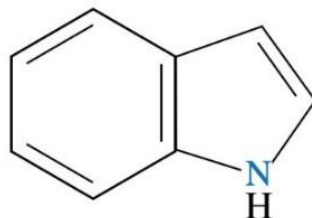


Fuente: MANSOORI Ali. A Unified Perspective on the Phase Behavior of Petroleum Fluids. International Journal Oil, Gas and Coal Technology, Vol. 2, 2009.

Adicionalmente, los crudos pesados y extrapesados se caracterizan por una baja relación de Hidrógeno y Carbono (H/C) y por altos contenidos de *Asfaltenos*, *Resinas*, *Metales Pesados*, *Azufre*, *Oxígeno* y *Nitrógeno*.⁵⁹ Las especies químicas que contienen átomos de Azufre generan problemas en los procesos de refinación. En el caso de crudo pesado es común encontrar compuestos como: tioles ($-SH$), sulfuros (S^2), tiofenos (C_4H_4S) y sus derivados. También es común encontrar algunos compuestos Nitrogenados formados por Piridina (C_5H_5N), en medios básicos. En medios no básicos, se pueden formar a partir de Pirrol (C_4H_5N), Indol (ver Figura 17), Carbazol ($C_{12}H_9N$) y Porfirina.

⁵⁹ SPEIGHT J. The Chemistry and Technology of Petroleum. En: Marcel Dekker, Inc. 1991.

Figura 17. Estructura del Indol.



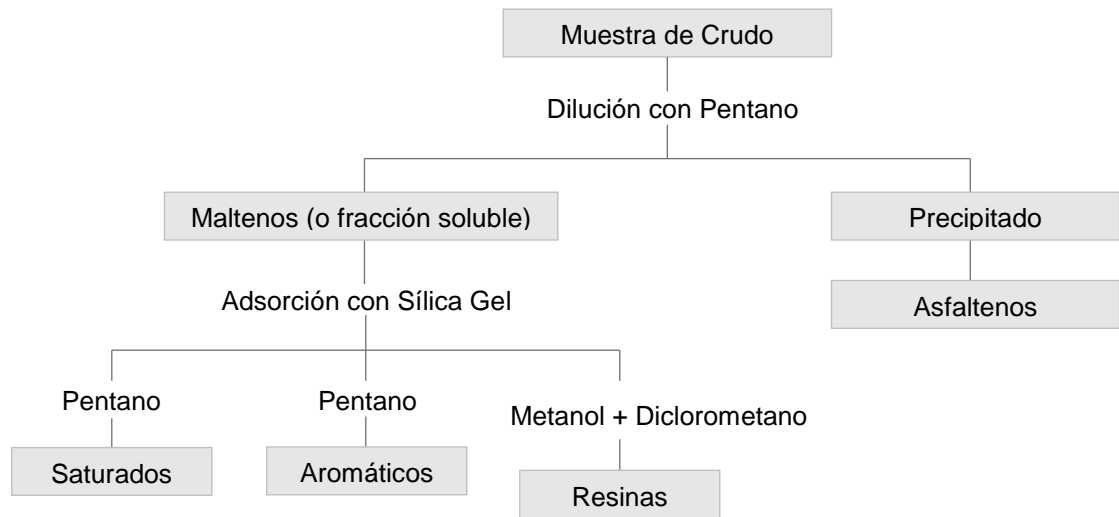
Fuente: Estructura del Indol, disponible en: www.u-helmich.de/che/lexikon/l/indol.html [en línea].

Por otra parte, los compuestos metálicos (*como Vanadio y Níquel*) se encuentran en forma de sales disueltas en el agua emulsionada con el aceite, lo cual ocasiona contaminación catalítica y problemas de corrosión. Los compuestos oxigenados son principalmente de naturaleza carboxílica y fenólica, aunque se pueden encontrar grupos de *Cetonas, Éteres y Anhídridos*.

Dada la complejidad de identificar todos estos compuestos químicos, los crudos se pueden caracterizar según la polaridad y la solubilidad de sus fracciones. Es así como surgen métodos como el *Análisis SARA* que permite identificar las propiedades del hidrocarburo a partir de la *Cromatografía* de sus cuatro principales fracciones (*Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos*) empleando determinados solventes y adsorbentes.

En esencia, el análisis *SARA* consiste en la dilución del crudo en un *n*-alcano, como pentano o heptano. La fracción insoluble resultante corresponde a los asfaltenos. La fracción soluble se separa por cromatografía de columna líquida en las tres fracciones restantes: Saturados, Aromáticos y Resinas. En la Figura 18 se ilustra el proceso de un análisis *SARA*.

Figura 18. Análisis SARA



Fuente: MANAR El-Sayed Abdel-Raouf. Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions. Egyptian Petroleum Research Institute. En: InTech. 2012. Pág. 193.

Asimismo, en la Tabla 8 se presentan los valores característicos de un Análisis SARA para crudos pesados de tres países, con el propósito de ejemplificar este procedimiento.

Tabla 8. SARA característico de crudos de Alaska, Canadá y Venezuela.

Propiedad	Origen		
	Alaska, USA	Canadá	Venezuela
Saturados (%p/p)	23	18	19
Aromáticos (%p/p)	22	27	32
Resinas (%p/p)	35	27	29
Asfaltenos (%p/p)	18	15	18
Densidad (g/ml)	0.997	0.991	1.013
API	10.4	11.3	8.05

Fuente: SANTOS R., LOH W. BANNWART A., TREVISAN O. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 31, número 03. Sep. 2014. Pág. 577.

2.2 EMULSIONES EN LA CADENA DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

En la Tabla 9 se detallan algunas clases de emulsiones presentes en la cadena de producción de hidrocarburos y su tipo de sistema, el cual puede ser O/W (*Aceite en agua*) o W/O (*Agua en Aceite*), explicado en detalle en el capítulo 1. Como se puede detallar, las emulsiones están presentes en múltiples etapas a lo largo de la cadena de producción.

Tabla 9. Algunas emulsiones presentes en la cadena de producción.

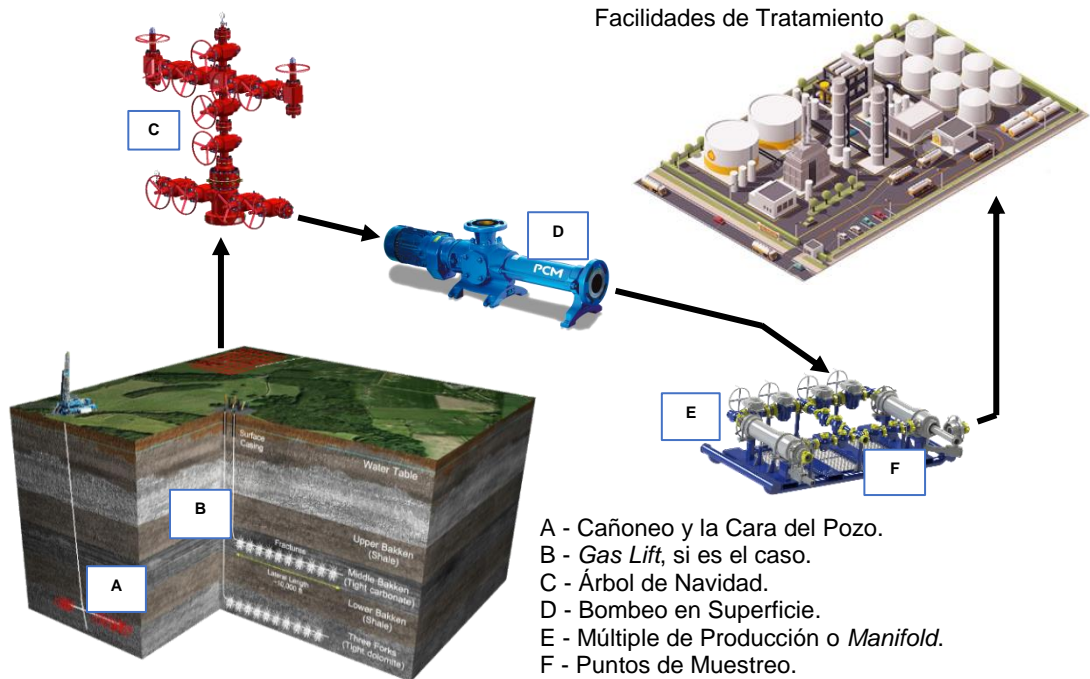
Emulsiones presentes en la cadena de producción	
Emulsiones en cabeza de pozo	W/O
Emulsiones Fueloil	W/O
Emulsiones formadas en derrames de hidrocarburos	W/O
Emulsiones en ductos para transporte de crudo pesado	O/W
Emulsiones asfálticas	O/W
Emulsiones <i>In-Situ</i> en Procesos de Recobro Mejorado	O/W

Fuente: adaptado de SCHRAMM Laurier. “Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”. American Chemical Society, 1992. Pág.11.

2.2.1 Formación de Emulsiones: debido al grado de turbulencia, es común encontrar emulsiones en el medio poroso, en el pozo, en cabeza de pozo, en las líneas de flujo hacia las facilidades de tratamiento de crudo, en ductos de transporte e igualmente en tanques de almacenamiento.⁶⁰ En la Figura 19 se esquematizan los puntos reconocidos por su grado de turbulencia.

⁶⁰ KOKAL Sunil, AL-DOKHI Mohammad. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. En: Society of Petroleum Engineers, Saudi Aramco. 2007. Pág. 312.

Figura 19. Esquema de los puntos de agitación durante la producción.

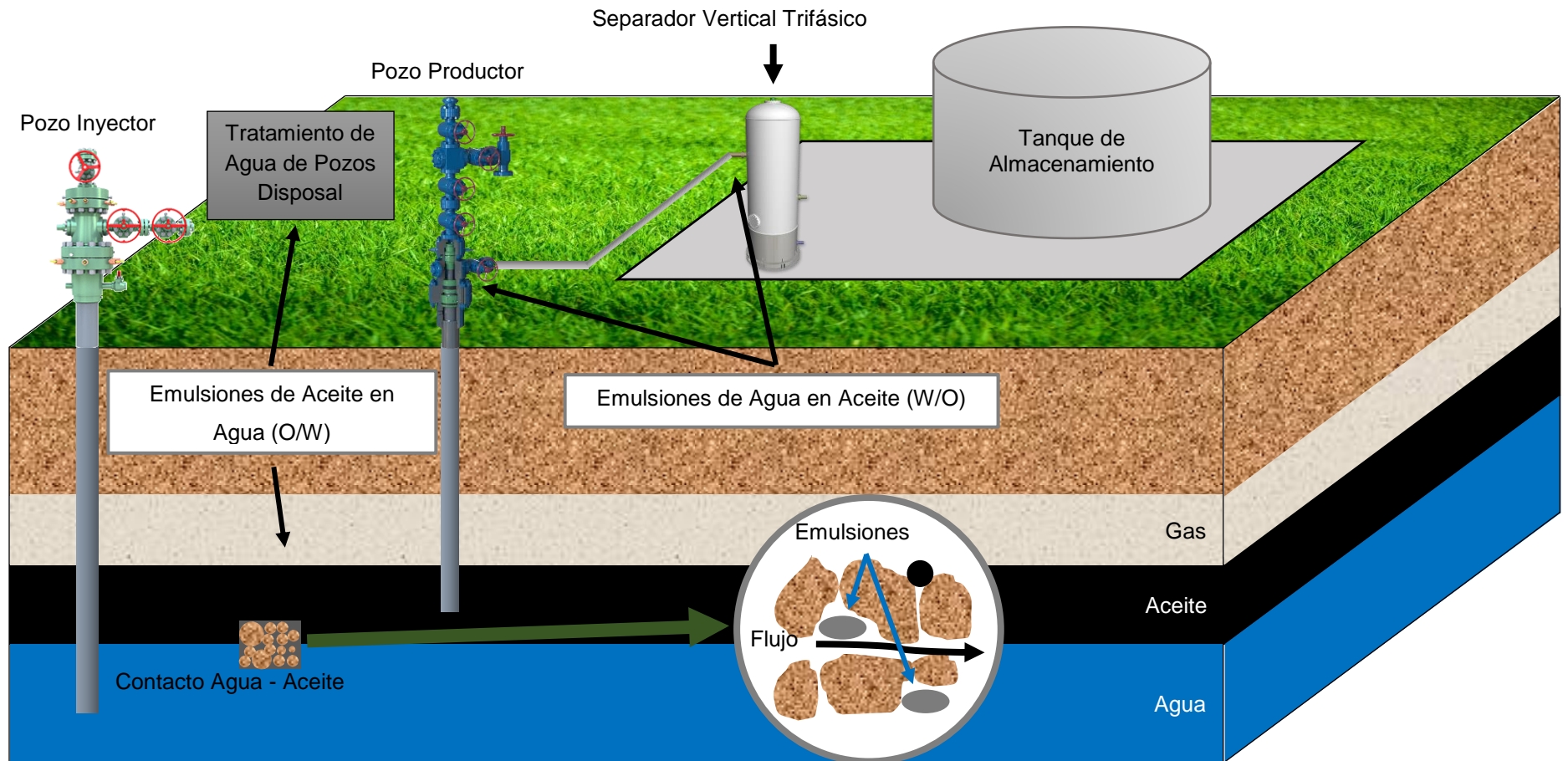


Fuente: OPAWALE Adekunle. Oilfield Emulsion Control: A Major Issue During Heavy Crude Oil Production. En: Society of Petroleum Engineers, SPE 128352. 2009.

Adicionalmente, en la Figura 20 se presenta la cadena de producción de hidrocarburos, haciendo especial énfasis en las zonas de formación de emulsiones. Cabe resaltar que las emulsiones no se forman dentro del reservorio antes de la apertura de un pozo, es por esta razón que su formación es función de cambios de presión, temperatura y presencia de sólidos finos.⁶¹

⁶¹ KOKAL. Op cit. Pág. 315.

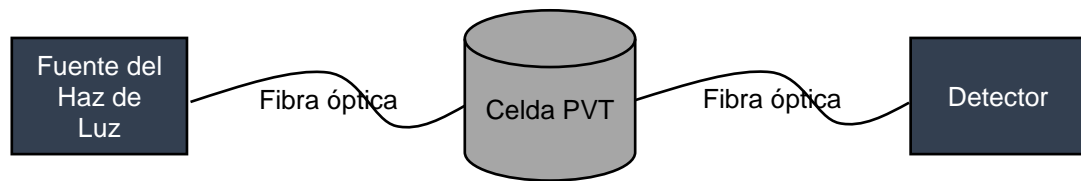
Figura 20. Representación de la Cadena de Producción de Hidrocarburos.



Fuente: KOKAL Sunil, AL-DOKHI Mohammad. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. En: Society of Petroleum Engineers. Saudi Aramco. 2007. Pág. 312.

2.2.2 Formación de emulsiones en yacimiento: para estudiar el fenómeno de formación de emulsiones en yacimiento, Kokal y Al-Dokhi (2007)⁶² estudiaron el comportamiento de emulsiones de crudo liviano bajo condiciones de alta presión y temperatura (*HP/HT*) en un ensamblaje mostrado en la Figura 21. Su equipo principal fue una celda PVT diseñada para soportar presiones de hasta 10000 psi y temperaturas de hasta 360 °F.

Figura 21. Ensamblaje de Kokal y Al-Dokhi (2007).



Fuente: KOKAL Sunil, AL-DOKHI Mohammad. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. En: Society of Petroleum Engineers. Saudi Aramco. 2007. Pág. 312.

La celda se encuentra equipada con *transmisión de luz por fibra óptica* para contrastar las observaciones con datos volumétricos de la muestra. Además, se encontraba a condiciones de yacimiento. En la Tabla 10 se presentan las condiciones del reservorio junto con las propiedades del crudo.

Para lograr el objetivo del estudio, los autores se basaron en dos escenarios: en el primero se buscaba demostrar que se producían *emulsiones apretadas* desde el yacimiento en un par de pozos de un *Campo A* de Arabia Saudita. Cabe resaltar que la solución viable para este caso fue la adición de un desemulsificante con una concentración de 200 partes por millón (*ppm*).

En el segundo caso se pretendía estudiar la estabilidad de emulsiones apretadas en cabeza de pozo para un *Campo B*. Para tal fin, estudiaron una muestra de crudo

⁶² *Ibíd.*, Pág. 315.

bajo diferentes *esfuerzos cortantes*, que eran representativos de aquellos a los cuales podría exponerse la muestra desde el yacimiento hasta la superficie. Al comparar los resultados de ambos escenarios concluyeron que al mantener las muestras presurizadas se lograba menor estabilidad en comparación con las emulsiones apretadas que eran obtenidas en superficie. De las evidencias anteriores los autores resaltan que mantener presurizadas adecuadamente las corrientes de crudo en superficie permite reducir la exposición al aire, mantener el gas disuelto, y reducir la presencia de sólidos finos.

Tabla 10. Propiedades del Crudo Analizado por Kokal y Al-Dokhi (2007).

Propiedades del crudo analizado		
Propiedad	Caso 1	Caso 2
API	33	25
Asfaltenos (%p/p)	3	7-10
Viscosidad (cP)	5-10	12-20
Corte de Agua (%)	30	10
GOR (SCF/Bbl)	550	400
Temperatura (°F)	210	170
Presión	3000	-

Fuente: KOKAL Sunil, AL-DOKHI Mohammad. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. En: Society of Petroleum Engineers. Saudi Aramco. 2007. Pág. 312.

Otros autores también se han dedicado al estudio de la formación de emulsiones en yacimiento, como Lei *et al.* (2008), que comentan que la formación de emulsiones *in-situ* se debe a la baja tensión interfacial y a la turbulencia que generan los diferenciales de presión sobre las fases agua y aceite en su camino a la cara del pozo.⁶³ Aunque en superficie las emulsiones puedan acarrear problemas

⁶³ LEI Zhengdong, YUAN Shiyi, SONG Jie, et al. A Mathematical Mode for Emulsion Mobilization and Its Effect on EOR during ASP Flooding. Research Institute of Petroleum Exploration and Development. En: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 113145.

operacionales, por la dificultad en su rompimiento, la emulsificación en el yacimiento puede ser beneficiosa dado que ayuda a remover agua del medio poroso, facilitando el tránsito del aceite.

Durante la implementación de métodos de Recobro Mejorado (RM), como la inyección de químicos y la Combustión *In-Situ* (CIS), es común encontrar formación de emulsiones en yacimiento.

Por un lado, la inyección de químicos como Álcali-Surfactante se ve favorecida por las emulsiones, entre otros aspectos, por su mejoramiento en el control de movilidad y por taponar las zonas más permeables, permitiendo la producción de crudo de zonas de menor permeabilidad. Para tal efecto, la formación de emulsiones en el yacimiento solo tiene lugar cuando se lleva a cabo una inyección que perturbe los fluidos *in-situ*, como la Formulación ASP (Ver Sección 3.4.11).

Kumar *et al.* (2012)⁶⁴ estudiaron la formación de emulsiones *in-situ* de crudo pesado. Su análisis se basó en pruebas de desplazamiento de *sand packs* representativos de la Pendiente Norte de Alaska (*Alaska North Slope*) para un crudo de 10.000 cP. Emplearon Carbonato de Sodio como álcali y Poliacrilamida Parcialmente Hidrolizada (*HPAM*) como polímero.

Los autores concluyeron que se pueden formar emulsiones inversas de baja viscosidad durante la implementación de la técnica con salinidades de hasta 20000 ppm en crudo ácidos por medio de la inyección de un surfactante, preferencialmente hidrofílico disuelto en el agua de inyección, cuya proporción debe ser alta (*WOR*, *Water Oil Ratio*). En el caso de la experimentación, este valor fue de 9:1, es decir, 9 barriles de agua inyectados por cada barril de aceite que se espera producir.

⁶⁴ KUMAR R., DAO E., MOHANTY K.K. Heavy-Oil Recovery by In-Situ Emulsion Formation. University of Texas at Austin, en: Society of Petroleum Engineering. 2012. Pág. 326.

Además, para formar estas emulsiones, el requerimiento de surfactante era reducido, dado que la concentración no superaba 0.1 %p/p.

Cabe resaltar que el comportamiento del crudo variaba considerablemente con el *WOR*. Cuando la relación se incrementaba a 7:3, manteniendo la salinidad en 20000 ppm, ocurría una inversión de fases, formándose una emulsión directa cuya viscosidad era incluso más alta que la del crudo por separado. Aunque la salinidad no determina la recuperación de aceite si influye en el desempeño del surfactante y las sustancias alcalinas.

Por otra parte, la Combustión *In-Situ* es un proceso de inyección de aire bajo determinadas condiciones de presión y temperatura, con el fin de propiciar una serie de reacciones químicas en el crudo *in-situ*. Estas reacciones se catalogan en dos grandes grupos: Reacciones de Oxidación a Baja Temperatura, LTO (hasta 662 °F) y Reacciones de Oxidación a Alta Temperatura, HTO (a partir de 662 °F). Las primeras se caracterizan por ser reacciones de combustión incompleta, en contraste con las segundas, que son combustiones completas.

La formación de emulsiones es producto de estas reacciones que tienen lugar en el subsuelo. Salazar (2016) estudió la formación de emulsiones en el yacimiento en procesos de *CIS* bajo condiciones de exceso de oxígeno. El autor menciona que en su caso de estudio si se forman emulsiones estables debido a la presencia de *Ácidos Carboxílicos, Aldehídos, Cetonas, Alcoholes y Peróxidos* que son surfactantes naturales.⁶⁵

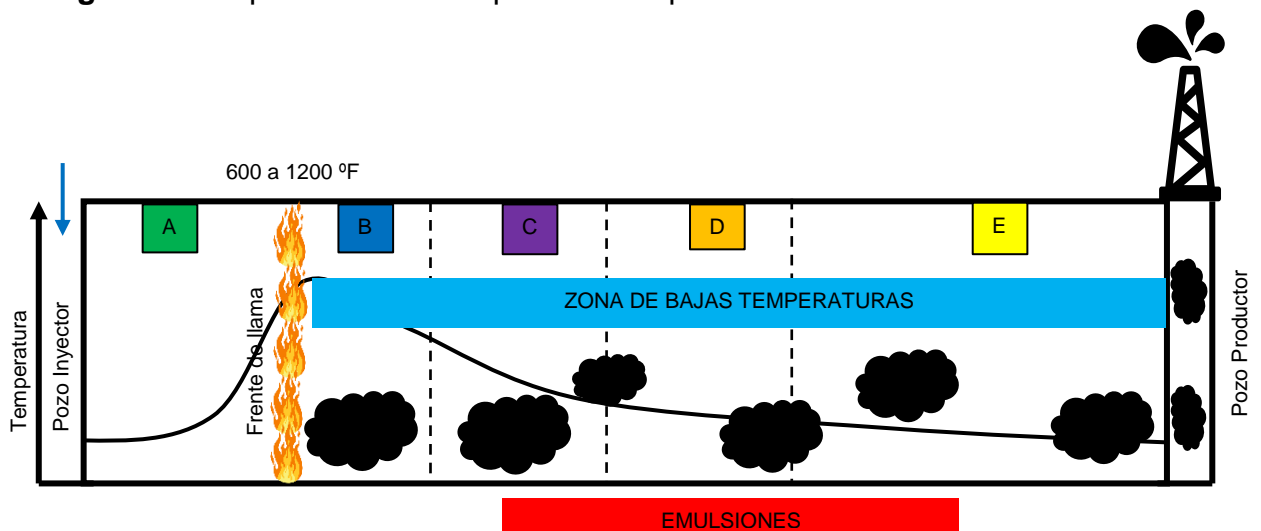
⁶⁵ SALAZAR Helmut. Evaluación de la Formación de Emulsiones en Procesos de Combustión In Situ Bajo Condiciones de Exceso de Oxígeno. Universidad Nacional de Colombia. Trabajo de Grado para optar por el Título de Magister en Ingeniería de Petróleos. 2016. Pág. 21.

En la Figura 22 se muestra el perfil de reacciones químicas de la *Combustión In-Situ*, haciendo especial énfasis en las zonas donde es común encontrar emulsiones.

Cabe resaltar que:

- A representa la zona quemada por la combustión.
- B representa la zona de vaporización de los productos de la combustión.
- C representa la zona de condensación.
- D representa el *Banco de Aceite*.
- E, representa el yacimiento que no ha sido alterado por las reacciones químicas.

Figura 22. Representación del perfil de temperatura de la Combustión In Situ.



Fuente: SALAZAR Helmut. Evaluación de la Formación de Emulsiones en Procesos de Combustión In Situ Bajo Condiciones de Exceso de Oxígeno. Universidad Nacional de Colombia. Trabajo de Grado para optar por el Título de Magister en Ingeniería de Petróleos. 2016. Pág. 21.

2.2.3 Formación de emulsiones en el pozo: un alto grado de turbulencia durante la producción puede disminuir la cantidad de barriles que se extraen, por lo cual se consideraría una desventaja. No obstante, su implementación es necesaria en ocasiones, especialmente por los *inhibidores de corrosión*. La corrosión es uno de los principales problemas que se presentan en la tubería y equipos de producción

debido al efecto de gases ácidos y la salmuera.⁶⁶ Para su control, el principal método de tratamiento es la inyección de inhibidores al pozo en forma de emulsiones. En este caso los surfactantes se encuentran inmersos en emulsiones cuya formulación es especial para que se degrade progresivamente durante un periodo prolongado de tiempo y así pueda liberar lentamente el agente inhibidor de corrosión.

2.2.4 Formación de emulsiones en superficie: la formación de emulsiones en cabeza de pozo, y a lo largo de las líneas de flujo, se constituye como un problema operacional dado que puede aumentar los tiempos de retención requeridos para separar las fases, o acarrear mayores costos en su tratamiento, bien sea químico, eléctrico o electrostático, entre otros.

Uno de los dispositivos donde se forman las emulsiones más estables en superficie es en el *choque*. Janssen *et al.* (2001) estudio la formación de emulsiones en este dispositivo.⁶⁷ Debido a los altos volúmenes de agua que se pueden llegar a producir en un campo maduro, al momento de llegar a la cabeza de pozo, la reducción en el diámetro y los cambios de dirección pueden establecer un régimen turbulento de flujo, ocasionando la formación de emulsiones apretadas, principalmente directas.

Los autores estudiaron el flujo a través del orificio de un *choque* de diámetro conocido para una mezcla de aceite y salmuera. El análisis incluyó el estudio de variables como el corte de agua, las tasas de producción y los diámetros del dispositivo. Las conclusiones del estudio demostraron que para formar emulsiones

⁶⁶ SANGHVI Gautam, GARCIA David, CIVAN Faruk, SHAW Thomas, CAMPBELL Samuel, BARTRIP Keith. Large Scale Laboratory Investigation of Corrosion Inhibitor Containing Emulsion Placement in Wells. The University of Oklahoma, Baker Petrolite Corporation, Society of Petroleum Engineers. En: Society of Petroleum Engineers. 2003. SPE 80905. Pág. 1.

⁶⁷ JANSSEN P. H., NOÏK C., DALMAZZONE C. Emulsion Formation in a Model Choke-Valve. En: Society of Petroleum Engineers. 2001. SPE 71473. Pág. 1.

homogéneas en un *choque* sólo basta con la disipación de una cantidad reducida de energía por unidad de masa. Asimismo, descubrieron que las fuerzas viscosas y la inercia del fluido determinaban en gran medida el tamaño de gota.

2.2.5 Formación de emulsiones para transporte: la formación de emulsiones O/W se ha destacado como un método eficiente para el transporte de crudo pesado principalmente, dado que permite reducir la viscosidad del fluido a valores entre 50 y 200 cP, lo cual permite reducir adicionalmente las pérdidas de presión. Un ejemplo de esta implementación es la *Orimulsión*, desarrollada por PDVSA (*Petróleos de Venezuela SA*), cuyo proceso consiste en la emulsificación del crudo en el agua, estabilizado por una mezcla de surfactantes compuesta por *aminas y alcoholes etoxilados*.⁶⁸ De igual forma, BP Canadá y Alberta Energy Company desarrollaron *Transoil*[®] que es una tecnología que emplea la emulsificación del aceite para el transporte de crudo extrapesado.

Un caso aplicado exitoso fue realizado por Zhang *et al.* (1991)⁶⁹, quienes reportaron que la pérdida de presión se redujo un 80% en sus estudios realizados para un crudo de 13 °API bajo fracciones de agua emulsionada que oscilaba entre 0.6 y 0.8.

2.2.6 Problemas asociados a las emulsiones: los problemas asociados a las emulsiones vienen dados por la presencia de agua en el tratamiento de crudo, cuyo propósito principal es remover el agua emulsionada para dar cumplimiento a los requerimientos de venta y evitar inconvenientes en los equipos de tratamiento aguas-abajo del esquema de separación por la presencia de este fluido. Los iones disueltos en el agua y las especies químicas presentes pueden ocasionar corrosión en bombas, líneas de flujo, facilidades de producción, y columnas de destilación; el

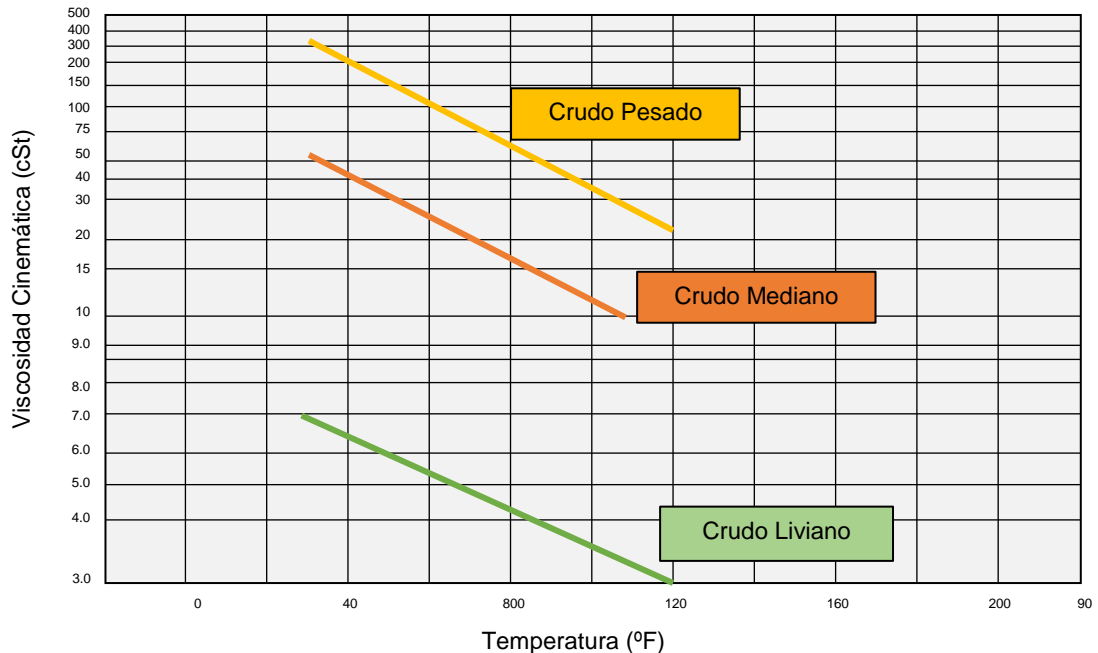
⁶⁸ SANTOS. Op cit. Pág. 571.

⁶⁹ ZHANG J., CHEN D., YAN D., SHEN C., Pipelining of heavy crude oil as oil-in-water emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 1991. SPE 21733.

envenenamiento de catalizadores en refinería; incremento del costo de bombeo, entre otros.⁷⁰

2.2.7 Comparación entre las emulsiones formadas por crudos Livianos y Pesados: si se analiza detenidamente la Ley de Stokes (*Fórmula 21*), la coalescencia se verá afectada esencialmente por la viscosidad de la fase continua, y los crudos pesados se caracterizan por tener mayor viscosidad que los crudos livianos. En la Figura 23 se esquematiza el enunciado anterior, teniendo en cuenta variaciones de la temperatura.

Figura 23. Variación de la Viscosidad Cinemática en función de la Temperatura.



Fuente: adaptado de ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, Tercera Edición. 2008. Pág. 405.

⁷⁰ ZOLFAGHARI Reza, FAKHRU'L-RAZI Ahmadun, ABDULLAH Luqman, ELNASHAIE Said, PENDASHTEH Alireza. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in water emulsions in petroleum industry. En: Separation and Purification Technology. Edición 170. Elsevier. 2016. Pág. 377.

Si se tiene en cuenta que la Ley de Stokes representa la velocidad con la cual las gotas de fase dispersa se van a desplazar, entonces se infiere que está relacionada con la tasa de coalescencia de las gotas. Por ejemplo, si se compara el crudo del Pozo COL-74 del Campo Colorado⁷¹ y el crudo del Campo Rubiales⁷² se puede concluir que las emulsiones más apretadas serán las de este último. En la Tabla 11 y en la Tabla 12 se tabulan las propiedades para cada crudo en Unidades del Sistema Ingles y del Sistema internacional, respectivamente.

Tabla 11. Propiedades del ejemplo en unidades del Sistema Inglés.

Crudo	Gravedad API Promedio	Densidad (Lb/ft^3)	Viscosidad Dinámica (cP)	Viscosidad Cinemática (cSt)
Campo Colorado	40.6	50.9	4 ⁷³	4.8
Campo Rubiales	12.5	61.3	731 ⁷⁴	745.9

Tabla 12. Propiedades del ejemplo en unidades del Sistema Internacional.

Crudo	Densidad (g/cm^3)	Viscosidad Dinámica ($g/cm.s$)	Viscosidad Cinemática (cm^2/s)
Campo Colorado	0.82	0.04	0.048
Campo Rubiales	0.98	7.31	7.459

⁷¹ GONZALEZ SALGADO Jorge Luis. Efecto del Contenido Relativo de los Asfaltenos Sobre la Estabilidad de las Emulsiones W-O en el Crudo del Campo Colorado. Universidad Industrial de Santander. Requisito para optar por el Título de Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga. 2014. Pág. 70.

⁷² GOMEZ GUALDRON Max Bradley. Análisis y Cuantificación de las Incertidumbres Geológicas de Ingeniería en un Sector del Campo Rubiales. Universidad Industrial de Santander. Requisito para optar por el Título de Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga. 2009. Pág. 8.

⁷³ Medidos a una tasa de Corte de $200 s^{-1}$ y una de Temperatura 90 °F.

⁷⁴ Medidos a la Presión de Burbuja del Yacimiento, que es de 80 psia, a la Temperatura de este que es 145 °F.

Con el fin de ejemplificar bajo un mismo escenario, se asumen las propiedades de la fase dispersa mostradas a continuación:

- $\rho = 63.2 \text{ lb}/\text{ft}^3 = 1.013 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Salmuera)
- $r = 100 \mu\text{m} = 0.01 \text{ cm}$

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_c)}{9\eta_c}g \quad (21)$$

Entonces, la velocidad de desplazamiento para el Crudo de Campo Colorado sería:

$$v_{\text{Colorado}} = \frac{2(0.01 \text{ cm})^2 (1.013 \text{ g}/\text{cm}^3 - 0.820 \text{ g}/\text{cm}^3)(980 \text{ cm}/\text{s}^2)}{9(0.04 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s})} \quad (23)$$

$$v_{\text{Colorado}} = 0.105 \text{ cm}/\text{s}$$

Ahora, para el caso del Crudo del Campo Rubiales:

$$v_{\text{Rubiales}} = \frac{2(0.01 \text{ cm})^2 (1.013 \text{ g}/\text{cm}^3 - 0.980 \text{ g}/\text{cm}^3)(980 \text{ cm}/\text{s}^2)}{9(7.31 \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s})} \quad (24)$$

$$v_{\text{Rubiales}} = 0.000098 \text{ cm}/\text{s}$$

Si comparamos los resultados de (23) y (24), es evidente que la velocidad de desplazamiento de las gotas en el segundo caso es lenta, lo cual retrasa la coalescencia de estas y por lo tanto su rompimiento es complejo, bajo las condiciones mencionadas.

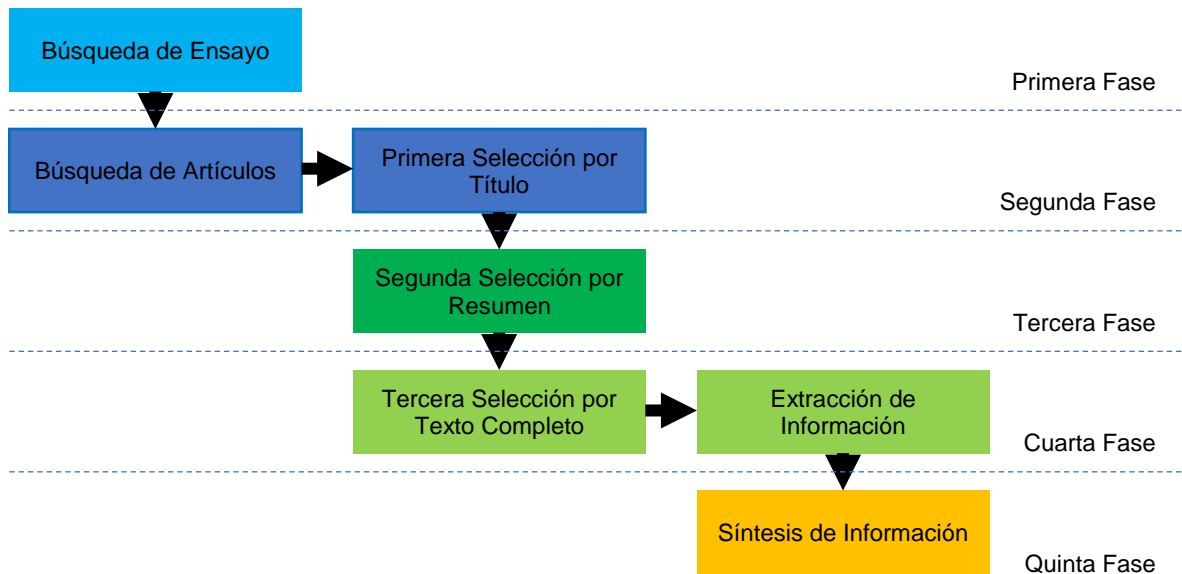
3. FACTORES ESTABILIZADORES DE EMULSIONES

El objetivo del presente tema es realizar una búsqueda en bases de datos indexadas sobre los factores que estabilizan las emulsiones. Los resultados se muestran a continuación, al igual que sus consideraciones.

3.1 METODOLOGÍA PARA LA BÚSQUEDA DE INFORMACIÓN

En la búsqueda de información en recursos electrónicos se siguieron los parámetros presentados por Chen Yang, Peng Liang y Paris Avgeriou en su artículo académico titulado “*A systematic mapping study on the combination of software architecture and agile development*” del *Journal of Systems and Software* en su Edición 111 del año 2016 disponible en la base de datos *Elsevier*. Los autores mencionados presentan una metodología para la búsqueda de información evidenciada en la Figura 24, la cual puede ser empleada como un *paso a paso* para la selección de artículos académicos.

Figura 24. Metodología para la investigación según Yang, et al. (2016).



Fuente: YANG Chen, LIANG Peng, AVGERIOU Paris. A systematic mapping study on the combination of software architecture and agile development. *Journal of Systems and Software*, Elsevier. Edición 111. 2016.

En primer lugar, se realiza una búsqueda de ensayo, seguido de la selección por título de los artículos, y de aquellos que hayan avanzado este filtro, se seleccionan los más acordes conforme a su *abstract* o resumen. Finalmente, se realiza la lectura del texto completo y se seleccionan los artículos más adecuados para proseguir con la extracción de información y síntesis.

3.2 INFORMACIÓN DISPONIBLE EN BASES DE DATOS INDEXADAS

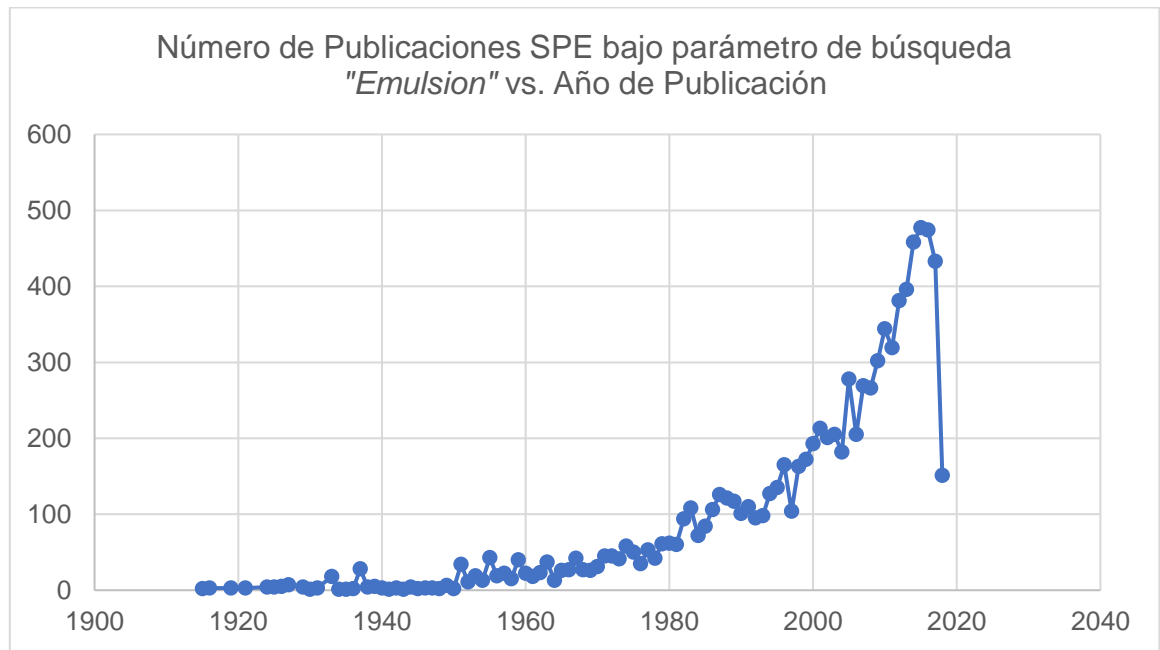
Durante la búsqueda se revisaron diferentes bases de datos electrónicas, entre ellas “*One Petro*” de la Sociedad de Ingenieros de Petróleos (SPE), “*Energy & Fuels*”, entre otras revistas científicas. En la Figura 25 se muestra el número de publicaciones por año al introducir la palabra “*Emulsion*” en el buscador “*One Petro*”, como forma de indicar la disponibilidad de información en esta fuente para el parámetro de búsqueda ingresado.

Cabe resaltar que para el año 2018, solo se consideran las publicaciones realizadas hasta el mes de marzo. De igual forma, al reducir el espectro de búsqueda, con las palabras “*Emulsion Stability*”, el número de publicaciones se reduce significativamente evidenciable. En la Figura 26 se presenta el gráfico de publicaciones para este parámetro.

En el primer caso se detalla que, en la última década, la disponibilidad de información ha aumentado significativamente, para un total de 9033 publicaciones indexadas, cuya tendencia alcanzó un máximo relativo en el 2015, con 477 publicaciones por año.

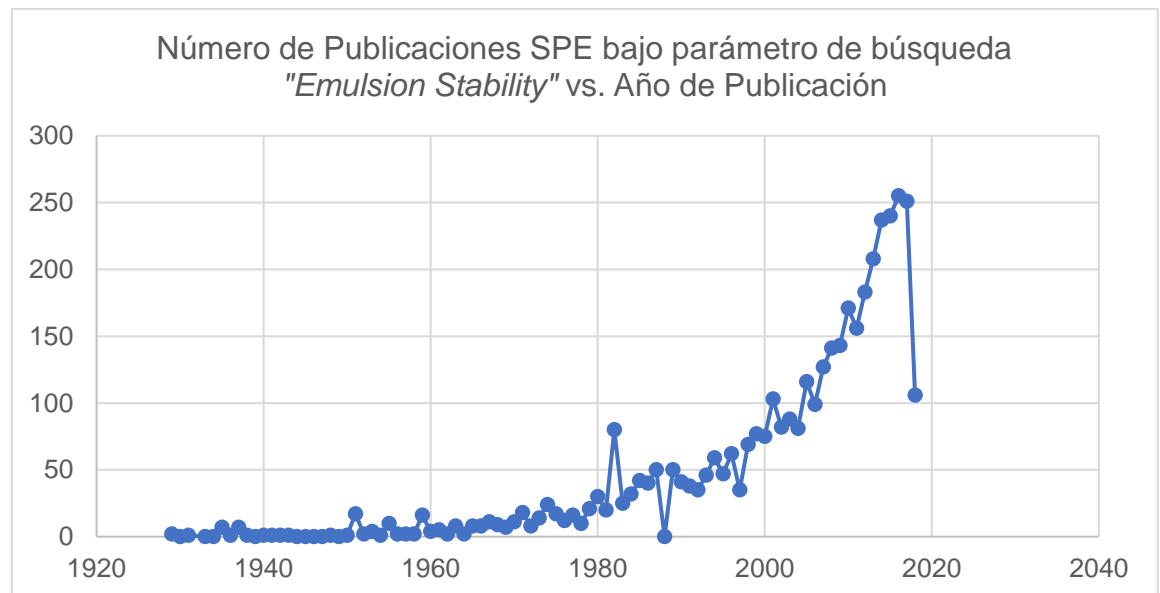
En el segundo criterio de búsqueda, la disponibilidad de información ha aumentado igualmente de manera considerable para un total de 4036 publicaciones indexadas. Cabe mencionar que las tablas de datos graficadas en la Figura 25 y en la Figura 26, son presentadas en el Anexo A y B, respectivamente.

Figura 25. Número de Publicaciones SPE bajo el parámetro de Búsqueda “*Emulsion*”.



Fuente: Sociedad de Ingenieros de Petróleos – *Onepetro.org*

Figura 26. Número de Publicaciones SPE bajo el parámetro de Búsqueda “*Emulsion Stability*”.



Fuente: Sociedad de Ingenieros de Petróleos – *Onepetro.org*

3.3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA - ESTADO DEL ARTE

Como resultado del numeral 3.1 se encontró que diversos autores han estudiado la estabilidad de las emulsiones desde múltiples perspectivas. En la Tabla 13 se presenta la revisión bibliográfica como resultado de la investigación.

Tabla 13. Estado del Arte sobre la estabilidad de emulsiones.

Año – Base De Datos	Nombre Del Documento	Autor (Es)	Descripción
1994 – Colloids and Surfaces – Elsevier	Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability	Rønningsen Hans, Sjöblom Johan, Mingyuan Li.	Por medio de la experiencia de laboratorio demuestran la influencia de la exposición al oxígeno y a la luz sobre la estabilidad de las emulsiones tomadas en muestras de campo.
1999 – SPE 56641	Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes	Kokal Sunil, Al-Juraid Jamal	Los autores estudian experimentalmente la influencia del Contenido de Asfaltenos, entre otros, sobre la estabilidad de la emulsión para un crudo de Arabia Saudita.
2000 – Journal of Colloid and Interface Science	Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations	Yarranton Harvey, Hussein Hisham, Masliyah Jacob.	Los autores exponen experimentalmente la influencia de los asfaltenos en la estabilidad de una emulsión directa.
2002 – SPE 77497	Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review	Kokal Sunil	El autor presenta una revisión general de información relacionada con la estabilidad de emulsiones.
2004 – Revista “Fuel” de Elsevier.	The influence of NaOH on the Stability of paraffinic crude oil emulsion	Li Mingyuan, Lin Meiqin, Wu Zhaoliang, Christy Alfred	Los autores presentan la viabilidad técnica de emplear Hidróxido de Sodio como Álcali en la inyección ASP de los campos Daging y Shengli en China.
2004 – Energy & Fuels 18	Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability	Yang Xiaoli, Hamza Hassan, Czarnecki Jan.	Analizaron la estabilidad de emulsiones de crudo bituminoso al obtener experimentalmente las fracciones de diferentes tipos de asfaltenos.

2005 – “Colloids and Surfaces”, Elsevier.	Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-absorbed onto stabilizing solids	Hannisdal Andreas, Ese Marit-Helen, Hemmingsen Pål, Sjöblom Johan.	El artículo se centra en estudiar la incidencia de nanopartículas de sílice en la estabilidad de emulsiones al igual que el efecto combinado de estas partículas con asfaltenos y resinas.
2005 – “Colloids and Surfaces”, Elsevier.	The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions	Guo Jixiang, Liu Qing, Li Mingyuan, Wu Zhaoliang, Christy Alfred	Estudian el efecto del Carbonato de Calcio, empleado como Álcali en inyección ASP, en la estabilidad de emulsiones directas de los campos Daging y Shengli en China.
2005 – Energy & Fuels 19	Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface	Poteau Sandrine, Argillier Jean-François, Langevin Dominique, Pincet Frédéric, Perez Eric.	Estudian la influencia del pH en emulsiones inversas empleadas para facilitar el transporte de crudo viscoso.
2005 – Energy & Fuels 19	On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems	Czarnecki Jan, Moran Kevin	Proponen un modelo para explicar el mecanismo de estabilización de emulsiones directas en arenas bituminosas de Athabasca.
2006 – Energy & Fuels 21	Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions.	Fortuny Montserrat, Oliviera Cesar, Melo Rosana, Nele Márcio, Coutinho Raquel, Santos Alexandre	Explican la desemulsificación por microondas y la incidencia de parámetros como el pH y la salinidad.
2007 – Instituto Frances del Petróleo – Energy & Fuels	Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions	Arla David, Sinquin Anne, Palermo Thierry, Hurtevent Christian, Graciaa Alain, Dicharry Christophe	Investigan sobre las propiedades de emulsificación de los crudos ácidos, con alta presencia de CO ₂ , y principalmente el rol de los ácidos nafténicos en la estabilidad de las emulsiones.
2008 – Energy & Fuels 22	Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy	Araujo Augusto, Santos Leila, Fortuny Montserrat, Melo Rosana, Coutinho Raquel, Santos Alexandre	Empleando espectro infrarrojo, los autores indagan experimentalmente en la influencia del tamaño promedio de gota en la síntesis de emulsiones directas.
2008 – SPE 113145	A Mathematical Model for Emulsion Mobilization and its Effect on EOR During ASP Flooding	Lei Zhengdong, Yuan Shiyi, Song Jie, Yuan Jiangru, Wu Yu-Shu	Empleando de simulación numérica los autores presentan un modelo que describe la movilización de las emulsiones en medios porosos objeto de inyección ASP.

2008 – SPE 115941	Effect of Salinity and pH on Pickering Emulsion Stability	Wang X. Alvarado V.	Demuestran que la Caolinita y el Sílice promueven la estabilidad de emulsiones directas, junto con la salinidad, especialmente, de sales de Calcio.
2008 – SPE 93008	The Key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content	Poindexter Michael, Chual Shaokun, Marble Robert, Marsh Samuel	En el artículo académico se menciona que el contenido de sólidos finos es el principal indicador de la estabilidad de emulsiones y no tanto el contenido de asfaltenos.
2009 – Energy & Fuels 23	Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution	Alvarez Gabriela Poteau Sandrine, Argillier Jean-François, Langevin Dominique, Salager Jean-Louis	Estudian la viabilidad de emplear la dilución de crudos pesados para su transporte, basándose en la influencia que tenga sobre las emulsiones resultantes.
2009 – Energy & Fuels 23	Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions	Poindexter Michael, Marsh Samuel	Por medio de pruebas de botella, los autores concluyen que la determinación del contenido de sólidos permite predecir el grado de estabilidad.
2010 – SPE 105534	ASP Flooding of Viscous Oils	Kumar Rahul, Mohanty Kishore.	Estudian el comportamiento de fase de las emulsiones en una inyección ASP.
2011 – Energy & Fuels 25	Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy	Moradi M., Alvarado V., Huzurbazar S.	Los autores presentan el efecto de la salinidad en emulsiones directas por medio de una aproximación a través de la distribución del tamaño de gota.
2012 – Energy & Fuels 26	Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions	Kilpatrick Peter	El autor realiza una revisión bibliográfica en la cual explica el rol de los asfaltenos en la estabilización y a la vez explica la incidencia de ácidos carboxílicos.
2012 – SPE Journal	Heavy-Oil Recovery by In-Situ Emulsion Formation	Kumar Rahul, Dao E., Mohanty Kishore.	Explican el rol de la formación de emulsiones en la inyección de una solución álcali-surfactante en una prueba de desplazamiento lineal en arena.
2014 – SPE 24780	An Investigation on Factors Influencing In-Situ Emulsion Stability	W Razak, Wan Nurul Adyani et al.	Los autores presentan un estudio aplicado al campo Beta sobre los factores que ocasionan la producción de emulsiones apretadas en superficie.

3.4 FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES

En la literatura es común encontrar que la naturaleza del agente emulsificante determina el comportamiento, caracterización, y estabilidad de las emulsiones. De este modo, se han identificado determinados agentes y factores presentes a lo largo de la cadena productiva de los hidrocarburos que estabilizan los sistemas dispersos.

Por un lado, comprenden las fracciones pesadas del crudo, como: *Asfaltenos*, *Resinas* y *Ceras* (aún es objeto de discusión, pero su principal diferencia es el elevado punto de ebullición en comparación al de los asfaltenos). Por otro lado, se ha identificado que la presencia de sólidos incide en la estabilidad de la emulsión. Finalmente, se destaca la influencia de las condiciones termodinámicas y fisicoquímicas, como: la temperatura, el pH y el tamaño de las gotas de la fase dispersa.⁷⁵

La estabilidad no es solo una propiedad cualitativa de las emulsiones, también puede ser cuantificable a partir de experimentos realizados en el laboratorio. Existen métodos analíticos y numéricos para describir el grado de estabilidad de una emulsión. Por ejemplo, cuando se emplean desemulsificantes para romper las emulsiones (*ver sección 5*), la estabilidad se basa principalmente en la cantidad utilizada para tal fin, para este caso uno de los indicadores más sencillos es el *Índice de Estabilidad de Emulsión (IEE)*.⁷⁶

$$IEE = \frac{\sum \left(\begin{array}{l} \text{Agua separada por determinado desemulsificante} \\ \text{a cierta concentración y tiempo conocido, \%} \end{array} \right)}{\sum \text{Número de Experimentos Realizados}} \quad (25)$$

⁷⁵ KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. Saudi Aramco, en: Society of Petroleum Engineers. 2002. SPE 77497. Pág. 3

⁷⁶ KOKAL Sunil, AL-JURAID Jamal. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. En: Society of Petroleum Engineers. 1999. SPE 56641. Pág. 2.

3.4.1 Asfaltenos: los asfaltenos son reconocidos por ser un factor estabilizador de emulsiones principalmente directas. Como se evidencia en la Figura 20, estas emulsiones se presentan fundamentalmente en superficie, aunque pueden formarse en el yacimiento, en función del diferencial de presión con la cara del pozo.

Los asfaltenos hacen parte de la fracción pesada, y polar, del crudo de mayor punto de ebullición. Son compuestos policíclicos de alto peso molecular que contienen Nitrógeno (*N*), Oxígeno (*O*) y Azufre (*S*) en su estructura, ciertamente adicionales al Carbono (*C*) y el Hidrógeno (*H*). Se caracterizan por sus masas moleculares elevadas, oscilando entre 1.000 y 10.000 g/mol, y por formar micelas en solventes polares como el *Tolueno* y el *Metil-Naftaleno*⁷⁷⁻⁷⁸. Cabe resaltar que los asfaltenos se suelen encontrar coloidalmente suspendidos por las resinas y, en general, por los compuestos aromáticos presentes en la fase continua de una emulsión directa.

Se diferencian de las resinas por ser insolubles en hidrocarburos alifáticos no cíclicos del tipo *n*-alcano, fundamentalmente *Pentano*, *Hexano* y *Heptano*. Pero como se mencionaba anteriormente, si son solubles en hidrocarburos aromáticos, como el tolueno.

En cuanto a la estabilización de las emulsiones directas, presentan la particularidad de tener propiedades tensoactivas, es decir, de adsorberse en la interfase, y a su vez de ser solubles en la fase continua.⁷⁹ Los asfaltenos se acumulan en la interfase agua-petróleo cuando se encuentran en estado coloidal, en otras palabras, cuando

⁷⁷ MANSOORI Ali. A Unified Perspective on the Phase Behavior of Petroleum Fluids. International Journal Oil, Gas and Coal Technology, Vol. 2, 2009. Pág. 148.

⁷⁸ Tanto el tolueno como el metil-naftaleno son compuestos cíclicos aromáticos. El primero, también conocido como metil-benceno, se caracteriza por poseer un grupo Metilo (CH₃) unido a un grupo Fenilo, de ahí que su fórmula química sea C₇H₈. El segundo se caracteriza por ser un hidrocarburo policíclico de fórmula C₁₁H₁₀.

⁷⁹ YARRANTON Harvey, HUSSEIN Hisham, MASLIYAH Jacob. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. En: Journal of Colloid and Interface Science. University of Calgary. 2000. Pág. 52.

se encuentran en ausencia de floculación de las partículas. Es por esta razón que forman una película rígida de gran viscosidad interfacial, lo cual retarda el drenaje del líquido y dificulta la coalescencia de las gotas. Este fenómeno se debe al obstáculo que representa la repulsión estérica de los compuestos de mayor peso molecular y a las interacciones laterales entre las moléculas absorbidas y la solución de fase aceite.⁸⁰ Cabe resaltar que sí los asfaltenos se encuentran cerca de su punto de precipitación, tendrán una adsorción más fuerte en la interfase.

Adicionalmente, los asfaltenos estabilizan las emulsiones en función de las condiciones del solvente y su grado de asociación. Si se tiene en cuenta que la propiedad tensoactiva de los asfaltenos es inversamente proporcional a su solubilidad, una de las dos propiedades va a tener control sobre la otra según la naturaleza del solvente. Por ejemplo, en un solvente aromático con alta proporción de tolueno, la presencia de asfaltenos solubles será mayor en comparación con los asfaltenos surfactantes. Las afirmaciones anteriores sugieren que solo una fracción de asfaltenos estabiliza realmente a una emulsión.⁸¹

Los estudios llevados a cabo por Yarranton *et al.* (2000) en las arenas bituminosas de *Athabasca* consistieron en estudiar la estabilidad de las emulsiones a una baja concentración de asfaltenos. Al cumplir esta condición, el área interfacial estabilizada dependía de la cantidad de asfaltenos presentes en la interfase, y no tanto de las condiciones de la mezcla.⁸²

Los autores lograron estudiar el efecto únicamente de los asfaltenos en una emulsión directa. Cabe señalar que estos se dividen en fracción soluble y fracción

⁸⁰ KOKAL. Op. cit. Pág. 3.

⁸¹ YARRANTON. Op. cit. Pág. 52.

⁸² *Ibíd.*, Pág. 53.

insoluble, por lo cual ambas fueron evidenciadas al disolverse en Tolueno y precipitarse con Hexano. Asimismo, aislaron el efecto de otras sustancias usando una mezcla de hidrocarburos conformada por asfaltenos, e igualmente, tolueno y hexano como fase continua, cuya elección correspondió a la facilidad que permiten de estudiar en detalle el amplio espectro de solubilidad de los asfaltenos.

Dentro de este marco, Yarranton *et al.* (2000) refiere dos variables importantes en la materia: Φ_H , que representa la fracción entre el volumen de hexano y el volumen de fase orgánica, y Φ_T , que representa el volumen de tolueno también en relación con el volumen de fase orgánica. La fracción entre estos parámetros (Φ_H/Φ_T) define el grado de solubilidad y, asimismo, de precipitación de los asfaltenos presentes en una mezcla de hidrocarburos.

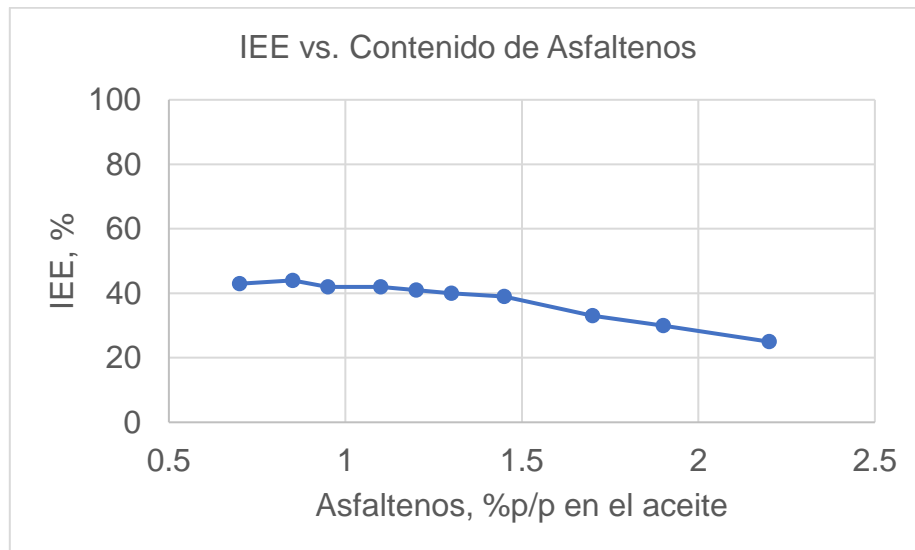
Asimismo, esta relación permite cuantificar la proporción de asfaltenos que estabiliza las emulsiones bajo diferentes condiciones del solvente, y no en función de su cantidad. Los resultados obtenidos sugieren que a menor relación Φ_H/Φ_T (*mejores solventes*), aumenta la fracción de asfaltenos soluble y disminuye la de asfaltenos surfactantes. Mientras tanto, para establecer la cantidad de asfaltenos adsorbidos en la interfase, los autores emplearon el '*diámetro medio de Sauter*' que no es más que una cantidad que provee información sobre la fracción de asfaltenos que estabiliza la emulsión.

Por otra parte, Kokal *et al.* (1999)⁸³ estudió el efecto de los asfaltenos en las emulsiones producidas en el *Campo Berri* (36 - 38 °API) en Arabia Saudita. Las condiciones del análisis fueron de 120 °F de temperatura, y 25 ppm de desemulsificante Tipo-P. En la Figura 27 se muestran los resultados de sus experimentos, basados en el *Índice de Estabilidad de Emulsión*. Como se evidencia,

⁸³ KOKAL. Op cit. Pág. 8.

a mayor contenido de asfaltenos, menor es la cantidad de agua separada, esto representa un mayor grado de estabilidad de las emulsiones.

Figura 27. Índice de Estabilidad de Emulsion vs. Contenido de Asfaltenos.



Fuente: KOKAL Sunil, AL-JURAID Jamal. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. En: Society of Petroleum Engineers. 1999. SPE 56641.

En tal sentido, Civan *et al.* (2004)⁸⁴ mencionan que la estabilidad de una emulsión incrementa si aumenta la concentración de asfaltenos. Los autores comentan que las emulsiones formadas con tolueno son ligeramente más estables que aquellas formadas con nitrobenzeno (*cuya formula quimica es $C_6H_5NO_2$*). Para llegar a estas conclusiones, presentan las investigaciones de Da Silva *et al.* (2001) aplicado al modelo de estabilidad propuesto que fue realizado para emulsiones directas y emulsiones formadas con inhibidores de corrosión.⁸⁵ El análisis llevado a cabo por

⁸⁴ CIVAN Faruk, ALARCON Ludy, CAMPBELL Samuel. Laboratory Confirmation of new emulsion stability model. En: Journal of Petroleum Science & Engineering, vol. 43, Elsevier. 2004. Págs. 25-30

⁸⁵ DA SILVA A.C., HARAGUCHI L., NOTRISPE F.R., LOH W., MOHAMED, R.S. Interfacial and colloidal behavior of Asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 32. 2001.

Da Silva *et al.* (2001) se centró en estudiar fracciones de asfaltenos insolubles en Pentano y Heptano, obtenidas a partir de muestras de crudo de campos Costa Afuera (*Off shore*) de Brasil. Para formar las emulsiones emplearon dos solventes: Tolueno y Nitrobenceno. Los volúmenes de mezcla eran relativamente pequeños, de 5 ml de agua y 5 ml de solvente. Asimismo, la velocidad de mezcla fue de 2500 rpm (*revoluciones por minuto*) durante 10 minutos a 25 °C de temperatura⁸⁶.

Yang *et al.* (2004)⁸⁷ analizaron *subfracciones* de asfaltenos por separado. Determinaron que la habilidad para estabilizar las emulsiones directas depende principalmente de la solubilidad, y no tanto de la composición, la polaridad o la aromaticidad.

Para tal propósito fue necesario fraccionar los asfaltenos, precipitándolos con hexano en función de diferentes proporciones de solvente y bitumen (*Hexane-Bitumen ratio, o H/B*), cuyos valores fueron de 1.25, 2, 4, 10, 20 y 40. Encontraron que las primeras fracciones en precipitarse poseían mayor polaridad y aromaticidad en comparación con las últimas en precipitar.

Cabe destacar que el bitumen fue extraído de *Athabasca*, Canadá, por medio de un proceso de flotación, cuyo producto era un crudo espumoso compuesto por 60%p/p de bitumen, 30%p/p de agua y 10%p/p de sólidos.

Para analizar la solubilidad de las subfracciones de asfaltenos emplearon mezclas de Tolueno y Hexano (*T/H*) en diferentes proporciones (*70/30, 50/50, 30/70*). Los

⁸⁶ En: CIVAN Faruk, ALARCON Ludy, CAMPBELL Samuel. Laboratory Confirmation of new emulsion stability model. En: Journal of Petroleum Science & Engineering, vol. 43, Elsevier. 2004. Pág. 30.

⁸⁷ YANG Xiaoli, HAMZA Hassan, CZARNECKI Jan. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. En: Energy & Fuels, vol. 18. 2004. Pág. 770.

resultados del estudio de solubilidad para relaciones H/B de 1.25 y 40 se muestran en la Tabla 14 y 15, respectivamente.

Tabla 14. Resultados de Yang et al. (2004). Subfracción de Asfaltenos $H/B = 1.25$

Subfracción de Asfaltenos $H/B = 1.25$		
Relación de Mezcla T/H	Concentración de la porción soluble	Estabilidad de la emulsión, % de agua resuelta.
70/30	0.56	3.3
50/50	0.35	2.7
30/70	0.14	-

Fuente: YANG Xiaoli, HAMZA Hassan, CZARNECKI Jan. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. En: Energy & Fuels, vol. 18. 2004. Pag. 776.

Tabla 15. Resultados de Yang et al. (2004). Subfracción de Asfaltenos $H/B = 40$

Subfracción de Asfaltenos $H/B = 40$		
Relación de Mezcla T/H	Concentración de la porción soluble	Estabilidad de la Emulsión, % de agua resuelta.
70/30	1.05	71.0
50/50	1.06	67.4
30/70	0.92	13.9

Fuente: YANG Xiaoli, HAMZA Hassan, CZARNECKI Jan. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. En: Energy & Fuels, vol. 18. 2004. Pág. 776.

En Colombia se han llevado a cabo estudios sobre el efecto de los asfaltenos en la estabilidad de las emulsiones. González (2014)⁸⁸ investigó la influencia de los asfaltenos en el Pozo COL-74 del Campo Colorado. El tal sentido, el crudo de este

⁸⁸ GONZALEZ. Op cit. Pág. 108.

campo es liviano, de 40.6 °API, y posee un contenido de agua y sedimentos (%SW) de 0.2%, y de asfaltenos de 0.02%p/p.

Las conclusiones del autor son precisas si se tiene en cuenta que la presencia su contribuyó en la formación de emulsiones aún a bajas concentraciones (*inferiores a 1%p/p*) y altas temperaturas, como las de fondo de pozo. Cabe destacar que el autor estudió la reología del crudo y determinó que su viscosidad disminuía cuando aumentaba el porcentaje de agua.⁸⁹

3.4.2 Resinas y Ceras: se destacan en la estabilización de emulsiones por su relación con los asfaltenos. Particularmente las resinas, son la principal razón por la cual se mantienen dispersos en aceites de baja aromaticidad. Se ha mencionado que se diferencian por su punto de ebullición. En la Tabla 16 se presentan las fórmulas generales de asfaltenos, resinas y ceras con el fin de proveer una diferenciación detallada entre estos tres tipos de impurezas o fracciones pesadas del crudo.⁹⁰

Tabla 16. Formulas Generales de Asfaltenos, Resinas y Ceras.

Impureza de alto peso molecular	Formula general	Condición
Asfaltenos	$C_mH_nN_iO_jS_k$	-
Resinas	$C_mH_nN_iO_jS_k$	$i, j, k = 0 \text{ ó } 1$
Ceras	C_mH_n	$18 < m < 60 \text{ y } n < 2m + 2$

Fuente: MANSOORI Ali. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. En: International Journal Oil, Gas and Coal Technology, vol. 2, 2009. Pág. 141.

⁸⁹ *Ibíd.*, Pág. 109.

⁹⁰ MANSOORI Ali. A Unified Perspective on the Phase Behaviour of Petroleum Fluids. En: International Journal Oil, Gas and Coal Technology, vol. 2, 2009. Pág. 141.

Por un lado, cuando las resinas están presentes en una emulsión directa, a concentraciones suficientemente altas, se absorben fuertemente con los asfaltenos evitando que se floculen, y por lo tanto retrasando su depositación.⁹¹ En otras palabras, las resinas tienden a formar micelas con los asfaltenos. Gracias a esto, juegan un papel fundamental en la estabilidad, al dispersar estos compuestos de alto peso molecular⁹².

No obstante, las resinas y los asfaltenos se diferencian por su solubilidad. Las resinas son solubles en *n*-heptano e insolubles en sustancias como el *etilacetato* (*también conocido como Etanoato de Etilo, de formula C₄H₈O₂*). Dentro de este marco, cuando se asocian se introduce el termino de *relación resina/asfalteno*, que establece el grado de rigidez de la película que se forma por estos dos compuestos. Se ha observado que al incrementar esta relación desde cero hasta unas cuantas unidades (*dependen del tipo de emulsión*), la estabilidad aumenta hasta alcanzar un valor máximo y luego disminuye.⁹³

Por otra parte, las ceras también hacen parte de la fracción pesada de los hidrocarburos. Se caracterizan por ser la fracción que se cristaliza cuando el crudo se encuentra por debajo de su *punto de nube*⁹⁴. Además, poseen un amplio rango de pesos moleculares: desde 18 Carbonos hasta un máximo de 60 Carbonos en

⁹¹ *Ibíd.*, Pág. 147.

⁹² MOURAILLE O., SKODVIN T., SJOBLOM J., PEYTAUVY J. En: *Journal of Dispersion Scientific Technology*. Edición 19. 1998. Pág. 339.

⁹³ McLEAN J., KILPATRICK P. En: *Journal of Colloid Interface Science*. Edición 196. 1997. Pág. 23.

⁹⁴ Es la temperatura, medida a presión atmosférica, a la cual se comienzan a formar los primeros cristales de parafinas.

sus cadenas principales. Las ceras se encuentran generalmente en crudos intermedios, pesados, arenas bituminosas y *shales*.⁹⁵

Las ceras también inciden en la estabilidad de la emulsión. Se asocian con asfaltenos en pequeñas cantidades y actúan “*sinérgicamente*” para *apretar* la emulsión.⁹⁶ Las afirmaciones anteriores sugieren que los crudos con bajo *punto de nube* poseen la tendencia a formar emulsiones más apretadas gracias a las ceras.

3.4.3 Presencia de Sólidos Finos: cuando se extrae crudo, es común encontrar arcillas, arenas y escamas inorgánicas como Carbonato de Calcio (CaCO_3) y Sulfato de Calcio (CaSO_4). Estas partículas sólidas estabilizan las emulsiones al ubicarse en la interfase y formar una estructura rígida que inhibe la coalescencia.

Ciertas propiedades como el tamaño de las partículas, sus interacciones laterales y su mojabilidad, determinan el grado de estabilidad de la emulsión.⁹⁷ De este modo, las partículas deben poseer un tamaño de grano menor al tamaño de las gotas para estabilizar una emulsión. Adicionalmente, su mojabilidad debe ser mixta para poder ubicarse en la interfase.

Para analizar el efecto de los sólidos finos, Poindexter *et al.* (2006) realizaron una serie de pruebas de botella a trece emulsiones directas provenientes de diversos campos ubicados en: Alberta (*Canadá*); California, Montana, Wyoming (*Estados Unidos*); Golfo de México y Venezuela. Su objetivo era la selección de un posible desemulsificante que fuera compatible con las condiciones de cada campo. Debido

⁹⁵ MANSOORI. Op. cit. Pág. 147.

⁹⁶ KOKAL (2002). Op. cit. Pág. 2.

⁹⁷ *Ibíd.* Pág. 3.

a esto, ejecutaron un análisis SARA⁹⁸ de las muestras. Asimismo, determinaron el contenido de sólidos y ácidos nafténicos, y determinaron el Contenido Ácido Total.

La caracterización del crudo se realizó bajo los parámetros mostrados en la Tabla 17. Toda la información sobre las propiedades de los crudos se encuentra resumida en el *Anexo C*.

Tabla 17. Caracterización del crudo realizado por Poindexter et al. (2006).

Propiedad	Norma o Método
Contenido de Asfaltenos	Precipitación con <i>n</i> -heptano
Numero Ácido Total	ASTM D664
Contenido de Sólidos	ASTM D4807 ⁹⁹

Fuente: POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services en: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006.

Los autores realizaron pruebas de botella sistemáticamente con 36 desemulsificantes de diferentes tipos, cuya naturaleza química es resumida en la Tabla 18, a una concentración estándar de 150 *ppm*. Las pruebas arrojaron información sobre el tamaño de gota en función del tiempo, contenido relativo de agua en el aceite, y calidad de la interfase. (*ver Anexo D*).

Para una prueba de botella de una emulsión directa, existen cinco parámetros que permiten expresar de manera precisa el contenido real de agua en el aceite. Un alto porcentaje de agua separada no implica alta deshidratación del crudo, es por esta

⁹⁸ Consiste en determinar el contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos de un crudo.

⁹⁹ En esta prueba se resalta el uso de filtros de papel con un diámetro de poro de 0.45 micrómetros.

razón que los autores llevaron a cabo otras cuantificaciones relevantes conocidas como *Thief*¹⁰⁰ o pruebas de corte centrífugo.¹⁰¹

Tabla 18. Desemulsificantes empleados por Poindexter et al. (2006).

Familia Química del Desemulsificante	Número de Desemulsificante
Resina con nonil sustituyente	8
Resina con butil sustituyente	5
Cadena principal de Propilenglicol	8
Cadena principal de Triol	5
Cadena principal de Hexol	4
Resinas reticuladas	6
<i>Total</i>	36

Fuente: POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services en: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006. Pag. 357

Posteriormente, tuvieron lugar dos pruebas conocidas como *Composite*¹⁰² o pruebas de composición, cuyo objetivo es determinar la calidad de la interfase agua-aceite. Se hace necesario resaltar que a mayor correlación entre los porcentajes

¹⁰⁰ Una vez se han realizado las pruebas de botella convencionales, se procede a realizar estos ensayos Thief que consisten en tomar pequeñas muestras de crudo con pipetas graduadas o aforadas (de 6 a 15 ml) a determinado nivel por encima de la interfase agua – aceite. De este modo, existen dos puntos principales para realizar el muestreo denominados Thief de Sedimentos (obtenido de la base), y Thief de Slug (obtenido del tope). Luego, se llevan las muestras a una centrífuga API en presencia de un desemulsificante o un solvente como el Varsol. Finalmente, son centrifugadas a un número de revoluciones conocido.

¹⁰¹ POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services. En: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006. Pág. 360.

¹⁰² Su procedimiento es similar a la de las pruebas Thief. Una vez se realizan estas últimas, se toma la muestra separada, se extrae el agua libre resultante y se vuelve a pasar por la centrífuga API, para analizar nuevamente el contenido de tope y base de la muestra de crudo final.

Thief y Composite, mejor distribuida se va a encontrar el agua en la muestra de crudo.

La finalidad de estas pruebas era relacionar el contenido relativo de agua remanente con la cantidad de asfaltenos y el contenido de sólidos. En virtud de los resultados concluyeron que el contenido de sólidos mostraba la mayor correlación con la estabilidad esperada de una emulsión.¹⁰³

Por otra parte, Poindexter *et al.* (2009)¹⁰⁴ realizaron estudios similares específicamente sobre el contenido de inorgánicos. El procedimiento es similar al presentado en Poindexter *et al.* (2006), sin embargo, las muestras de crudo fueron obtenidas de otros yacimientos, como se muestra en el *Anexo E*. Los resultados de las pruebas de botella convencionales, *Thief y Composite*, se muestran en el *Anexo F*. En resumen, la conclusión de esta investigación fue determinar que se va a presentar una emulsión más estable a mayor contenido de sólidos inorgánicos. Si bien es cierto que no se trata de una relación lineal, se comportaba de manera exponencial a altos contenidos de sólidos.

Otros autores como W Razak *et al.* (2014)¹⁰⁵ estudiaron la influencia de partículas sólidas en el campo *Beta*. Llegaron a la conclusión que los sólidos finos, junto con los asfaltenos, eran los dos agentes surfactantes que estabilizaban las emulsiones de este campo al generar un efecto combinado.

¹⁰³ POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services. En: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006. Pág. 357.

¹⁰⁴ POINDEXTER Michael, MARSH Samuel. Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions. Nalco Energy Services. En: Energy & Fuels, vol. 23. 2009. Pág. 1258.

¹⁰⁵ W RAZAK Wan Nurul Adyani; Md ZAIN Zahidah; ZHANG Yong Sheng; MUTHIAH Chandramalar; TUSIMAN Fuziana; HAMDAN Victor Hugo; OHEN Henry. An Investigation of Various Factors affecting Emulsion Stability. En: Society of Petroleum Engineers. 2014. SPE 24780. Pág. 12.

Hannisdal *et al.* (2006) analizaron la influencia de nanopartículas sólidas de sílice en la estabilización de emulsiones.¹⁰⁶ Principalmente se basaron en demostrar que las propiedades de este mineral, como la mojabilidad, podían alterar el tipo de emulsión formada. Los autores lograron identificar que las variaciones de *hidrofilicidad* de las partículas daba lugar a una inversión de fases (*emulsiones inversas a directas*). Con la presencia de estas nanopartículas bastaba con incrementar el volumen de la fase dispersa para desencadenar una inversión de fases de tipo *catastrófico*.

Adicionalmente, lograron identificar que la adsorción de partículas de asfaltenos y resinas con el sílice, generaba un incremento en la actividad tensoactiva del mineral. En la Tabla 19 se muestran las características del sílice.

Tabla 19. Tamaño primario de partículas usado por Hannisdal et al. (2006).

Producto	Tendencia	Tamaño primario (nanómetros).
Aerosil ® 200	Hidrofílico	12
Aerosil ® 7200	Hidrofílico	-
Aerosil ® 202	Hidrofóbico	14
Aerosil ® 972	Hidrofóbico	16

Fuente: HANNISDAL Andreas, ESE Marit-Helen, HEMMINGSEN Pål V., SJÖBLOM Johan. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloids and Surfaces* 276. 2006. Pag. 48

3.4.4 pH del agua de producción: el pH del agua de producción posee una fuerte influencia sobre la estabilidad de la emulsión.¹⁰⁷ Cuando su contenido de sales es mayor a 35000 ppm (*salmuera*), existe un rango de pH óptimo en el cual la película

¹⁰⁶ HANNISDAL Andreas, ESE Marit-Helen, HEMMINGSEN Pål V., SJÖBLOM Johan. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. En: *Colloids and Surfaces*, vol. 276. 2006. Pág. 45.

¹⁰⁷ KOKAL. Op cit. Pág. 4.

interfacial presenta propiedades de estabilización mínimas.¹⁰⁸ El pH influye en el tipo de emulsión formada: a valores bajos (*medio ácido*), la tendencia es a formar emulsiones directas. Por el contrario, a valores altos (*medio básico*) la tendencia es a formar emulsiones inversas.

El pH se ve afectado por los asfaltenos, sólidos finos, bases y ácidos orgánicos. La presencia de estas sustancias influye en la ionización de la película interfacial, es decir, inciden en la interacción de los iones, impactando directamente sus propiedades físicas. Paralelamente, el pH del medio influye en las propiedades de los asfaltenos ubicados en la interfase.¹⁰⁹

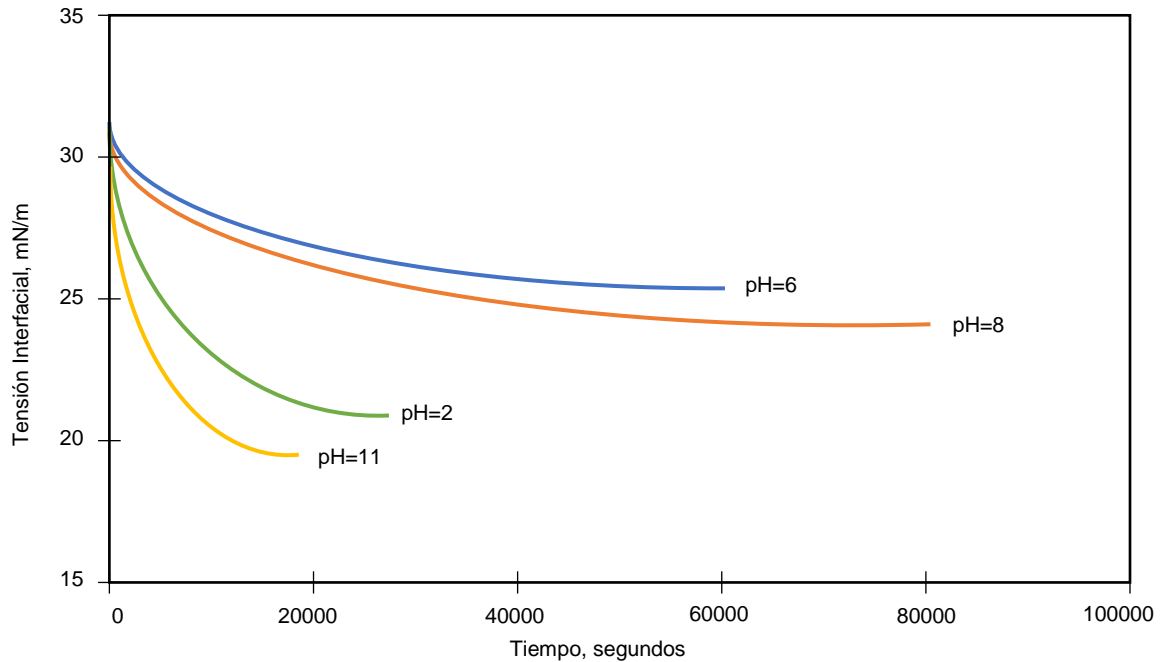
Por un lado, a altos pH sus grupos funcionales se cargan parcialmente, por lo cual disminuye la tensión interfacial y aumenta su actividad hidrofílica, permitiendo acumularse de manera simple.

Este efecto también se puede presentar a bajos pH, pero no con la misma intensidad dado que los asfaltenos poseen más grupos químicos ácidos que básicos. En la Figura 28 se evidencia este fenómeno. En relación con estas implicaciones, Poteau *et al.* (2005) comenta que el efecto de los asfaltenos es más notable en los rangos de alto pH.

¹⁰⁸ KOKAL. Op cit. Pág. 5.

¹⁰⁹ POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, PINCET Frederic, PEREZ Eric. En: Energy & Fuels, vol. 19. 2005. Pág. 1337.

Figura 28. Efecto del pH en la Tensión Interfacial según Poteau et al. (2005).



Fuente: POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, PINCET Frederic, PEREZ Eric. Energy & Fuels 19. 2005. Pag. 1337.

3.4.5 Ácidos Orgánicos: uno de los ácidos orgánicos más comunes en crudos pesados son los ácidos nafténicos. Es frecuente encontrarlos en crudos producidos en Venezuela, el Mar del Norte y el Oeste de África. La fórmula general de estos compuestos orgánicos es $RCOOH$ ¹¹⁰.

Cuando se producen estos crudos pesados, el agua de formación que los acompaña presenta una alta saturación de Dióxido de Carbono (CO_2) que usualmente se encuentra en equilibrio con aniones de Bicarbonato (HCO_3). Al producirse estas sustancias a superficie, se inicia un proceso de depleción que paulatinamente incrementa el pH debido a la desgasificación del CO_2 . Cabe resaltar que durante estos procesos se da lugar a la formación de *naftenatos* gracias a la interacción química de los ácidos nafténicos con iones de Calcio y Sodio.

¹¹⁰ "R" representa la cadena carbonada, generalmente derivada de ciclopentano y ciclohexano.

Los ácidos nafténicos y sus sales actúan como componentes surfactantes. Se ubican en la interfase agua-petróleo ayudando en la estabilidad de la emulsión.¹¹¹ Se ha identificado que la actividad interfacial de los grupos químicos $RCOOH$ depende del pH.¹¹² Sin embargo, Arla *et al.* (2007) menciona que esta familia carbonada no estabiliza emulsiones directas pero sus aniones ($RCOO^-$)¹¹³ si mejoran la estabilidad de emulsiones inversas por la repulsión electrostática.¹¹⁴

Para llegar a esta conclusión, los autores aislaron el efecto de los asfaltenos y las resinas, enfocándose únicamente en los ácidos nafténicos. La investigación la realizaron para una muestra de crudo ácido del Oeste de África. Es así como concluyeron que los ácidos nafténicos de menor peso molecular no estabilizan las emulsiones.

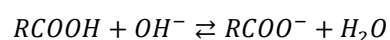
Además, encontraron que los naftenatos generados de la fracción intermedia si estabilizan emulsiones inversas a altos valores de pH. Finalmente, los autores resaltan que los ácidos contenidos en la fracción intermedia del crudo son los que determinan el tipo de emulsión que se forma.

3.4.6 Edad de la emulsión: este término hace referencia a la exposición al aire y a la luz, por parte de una muestra de crudo y agua emulsionada durante un periodo

¹¹¹ ARLA David, SINQUIN Anne, PALERMO Thierry, HURTEVENT Christian, GRACIAA Alain, DICHARRY Christophe. Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. Instituto Frances del Petróleo. En: Energy & Fuels, vol. 21. 2007. Pág. 1337.

¹¹² RUDIN J., WASAN D. En: Colloids and Surfaces. Edición. 68. 1992. Pág. 67.

¹¹³ La reacción viene dada por:



¹¹⁴ HAVRE T., SJOBLUM J. En: Colloids and Surfaces. Edición 228. 2003. Pág. 131.

de tiempo que va desde horas hasta meses.¹¹⁵ Durante la exposición pueden ocurrir tres fenómenos que resultan en una mayor estabilidad de la emulsión: la evaporación de componentes livianos, la precipitación de fracción pesada y las alteraciones químicas, como la oxidación de la muestra. Dentro de este marco, se presentan variaciones en las propiedades físicas de la emulsión, por ejemplo, aumento de la viscosidad interfacial. En el caso de los crudos asfálticos, la exposición prolongada al oxígeno aumenta la actividad interfacial.¹¹⁶

Rønningsen *et al.* (1994) analizaron el efecto de la edad sobre la estabilidad de la emulsión. Los autores estudiaron 201 muestras en botellas presurizadas provenientes de cinco campos del Mar del Norte, obtenidas de las corrientes de salida de los separadores de prueba de pozos exploratorios.

Las muestras fueron calentadas hasta 60 °C durante una noche y despresurizadas en una sola etapa a presión atmosférica. Posterior a la despresurización, se realizó un análisis de referencia, es decir, sin exposición. Luego, se almacenaron las muestras a una temperatura de 50 °C en botellas oscuras, con flujo natural de aire, durante periodos de tiempo variable. A continuación, fueron mezcladas con salmuera de propiedades similares a la del agua de producción. En la Tabla 20 y Tabla 21 se muestran las condiciones y características del estudio.

¹¹⁵ RØNNINGSEN Hans, SJÖBLOM Johan, MINGYUAN Li. Water-in-Crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. En: Colloids and Surfaces. Elsevier. 1994. Pág. 1.

¹¹⁶ TORT F., ANDERSON S.I. Primer Congreso Mundial de Emulsiones en Paris, Francia, 1993. Artículo 1-22-194.

Tabla 20. Condiciones del estudio de Rønningsen *et al.* (1994).

Propiedad	Magnitud	Unidades
Mezclado de emulsiones W/O	8000	rev/min
Tiempo de mezclado	1	min
Volumen de muestra	11	ml
Corte de Agua	50	%
Temperatura	50-70	°C

Fuente: RØNNINGSEN Hans, SJÖBLOM Johan, MINGYUAN Li. Water-in-Crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. En: Colloids and Surfaces. Elsevier, 1994.

Tabla 21. Resumen de las Características del estudio de Rønningsen *et al.* (1994).

Propiedad Medida	Método/Equipo
Numero de Ácido Total	ASTM D-664/89
Densidad	Densitómetro de Frecuencia DMA 40 a 15 °C
Viscosidad Cinemática	Tubos Capilares de vidrio Ubbelohde a 50 °C
Viscosidad Dinámica	Viscosímetro concéntrico Haake RV12
Tensión Superficial y Tensión Interfacial	Método Du Noüy using usando un Tensiómetro KSV Sigma 70 a 50°C
Espectro Infrarrojo	Espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer 1720 X
Contenido Total de Ceras	Método UOP 46-64
Contenido Asfaltenos	Precipitación con pentano a temperatura ambiente.

Fuente: RØNNINGSEN Hans, SJÖBLOM Johan, MINGYUAN Li. Water-in-Crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. En: Colloids and Surfaces. Elsevier, 1994.

Los autores dedujeron que la estabilidad de las emulsiones directas de crudo del *Mar del Norte* se relaciona principalmente con el contenido de compuestos orgánicos, como ceras y asfaltenos. No obstante, se evidenció que las muestras si sufrieron alteraciones químicas por la exposición al aire. Cuando se expone durante periodos prolongados puede ocurrir un efecto contrario al esperado, debido a que varían algunas propiedades de la interfase por la oxidación.

Cabe resaltar que los efectos de la edad de la emulsión se minimizan en presencia de un desemulsificante.

3.4.7 Tamaño de la Fase Dispersa: a menor tamaño de gota de la fase dispersa, mayor es la estabilidad de la emulsión.¹¹⁷ Lo anterior se debe a que existe mayor área total de contacto entre ambas fases. En la medida que las gotas coalescen, se van formando gotas más grandes que mejoran el efecto gravitacional sobre la separación.

Conocer el tamaño de gota es esencial. Los equipos de tratamiento se diseñan con base a un tamaño de gota por *romper* para alcanzar los requerimientos de fiscalización. Durante el tratamiento se emplean métodos que permitan romper la película que rodea las gotas de agua (*en el caso de emulsiones directas*). Existen diversas formas de calcularlo, como la Espectroscopia Infrarroja (*EIR*).¹¹⁸

Para la muestra, Araujo *et al.* (2008) evaluó el contenido de agua y el tamaño promedio de gota de una emulsión directa proveniente de una *Cuenca Brasileña* caracterizada aplicando normas ASTM. El contenido de asfaltenos fue determinado por medios gravimétricos, bajo la norma ASTM D-6560 (*precipitación con n-heptano de la fracción insoluble*). En la Tabla 22 se resumen otras propiedades que fueron estudiadas.

¹¹⁷ MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. En: Energy & Fuels, vol. 25. 2011. Pág. 260.

¹¹⁸ ARAUJO Augusto, SANTOS Leila, FORTUNY Montserrat, MELO Rosana, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. En: Energy & Fuels, vol. 22. 2008. Pág. 3450.

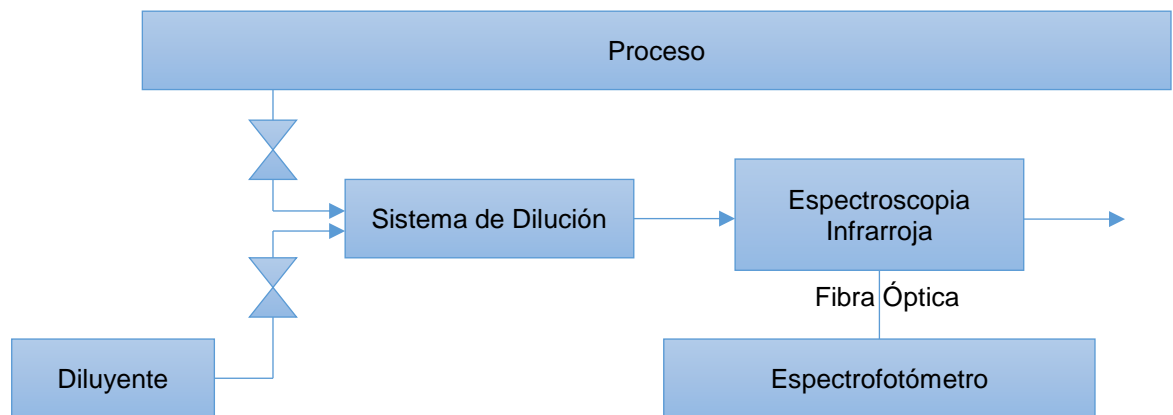
Tabla 22. Normas que guiaron el estudio de Araujo et al. (2008).

Propiedad	Norma
Número Acido Total	ASTM D-664
Contenido de Agua	ASTM D-1744
Salinidad	ASTM D-3230

Fuente: ARAUJO Augusto, SANTOS Leila, FORTUNY Montserrat, MELO Rosana, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. En: Energy & Fuels, vol. 22. 2008.

Los autores evaluaron detalladamente la emulsión empleando Espectroscopia Infrarroja, cuyo proceso es ilustrado en la Figura 29.

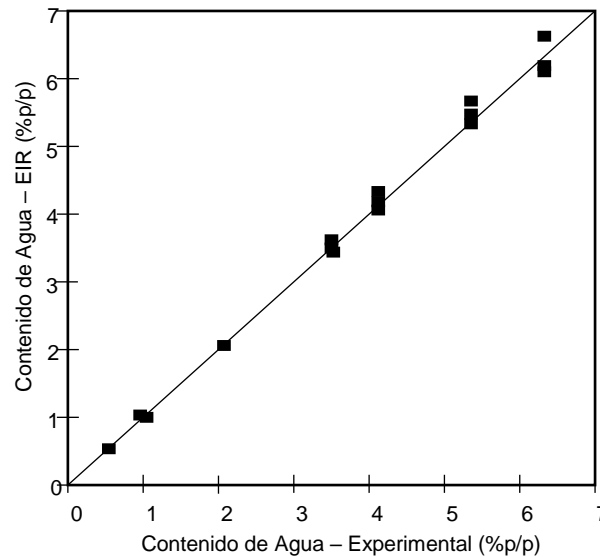
Figura 29. Proceso empleado en la Espectroscopia Infrarroja.



Fuente: ARAUJO Augusto, SANTOS Leila, FORTUNY Montserrat, MELO Rosana, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. En: Energy & Fuels, vol. 22. 2008.

Los resultados de *EIR* fueron alentadores: la correlación de los datos obtenidos y los datos esperados fue precisa. La relación de los datos usando *EIR* en comparación con los datos experimentales se muestran en la Figura 30.

Figura 30. Contenido de Agua experimental vs. Espectroscopia Infrarroja.



Fuente: ARAUJO Augusto, SANTOS Leila, FORTUNY Montserrat, MELO Rosana, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. En: Energy & Fuels, vol. 22. 2008.

3.4.8 Salinidad: el contenido de sales incide directamente en el pH del agua de producción. Diversas perspectivas son útiles a la hora de detallar el efecto de la salinidad en la estabilidad de la emulsión como la distribución del tamaño de gota (*DSD*). Como se mencionaba anteriormente, una emulsión es más estable cuando el tamaño de la fase dispersa es menor y mejor distribuido. Aunado a la situación, la salinidad influye directamente en el *DSD*.¹¹⁹

¹¹⁹ MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. En: Energy & Fuels, vol. 25. 2011. Pág. 260.

Moradi *et al.* (2011) estudiaron el efecto de la salinidad en una emulsión directa a través de la evolución del *DSD* en función del tiempo. El crudo fue obtenido de la cuenca *Raven Creek* en *Wyoming*. En la Tabla 23 se muestran sus propiedades.

Tabla 23. Propiedades del Crudo usado por Moradi et al. (2011).

Propiedad	Magnitud	Unidad
Viscosidad	15.8	cP
Densidad @22 °C	22	g/ml
Contenido de Asfaltenos	1.3	%

Fuente: MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. En: Energy & Fuels, vol. 25. 2011.

En la Tabla 24, se resumen las salinidades que emplearon los autores para formar las emulsiones que corresponden a valores entre el 1%, el 10% y el 50% de la salinidad original.

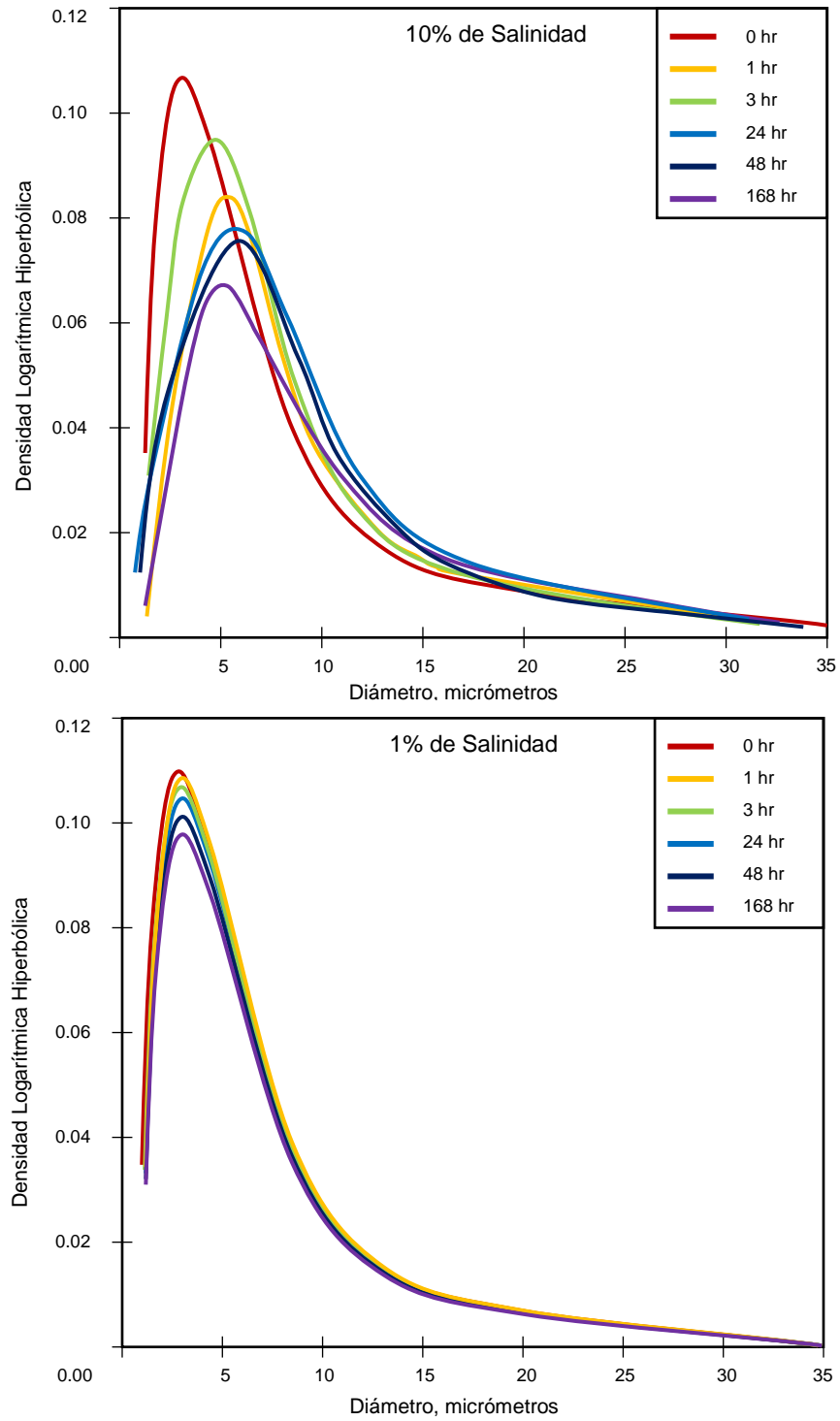
Tabla 24. Salinidad del crudo usado por Moradi et al. (2011).

Compuesto	Concentración, ppm
NaCl	29803
CaCl ₂	2104
Na ₂ SO ₄	5903
MgSO ₄	841
<i>Sólidos Totales Disueltos (TDS)</i>	38651

Fuente: MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. En: Energy & Fuels, vol. 25. 2011.

Los resultados mostraron que la presencia de grandes gotas de agua a alta salinidad (50% o más) formaba emulsiones inestables. En síntesis, concluyeron que bajo estas condiciones es más fácil la separación de las fases, ya que aumenta la velocidad de coalescencia de las gotas. Para una salinidad del 100% en ningún escenario se formaron emulsiones estables. En la Figura 31 se muestran los resultados del experimento.

Figura 31. Resultados del Experimento de Moradi et al. (2011).



Fuente: MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. En: Energy & Fuels, vol. 25. 2011.

En el primer gráfico (*10% de salinidad*), se resalta la separación entre las curvas. Esto implica una mejor tasa de coalescencia en comparación con el segundo gráfico (*1% de salinidad*). Cabe resaltar que los autores evidencian este fenómeno empleando la densidad hiperbólica logarítmica, usada para describir la densidad como una función de probabilidad y de la distribución del tamaño de gota:

$$f(x|\pi, \xi, \delta, \mu) = \frac{\exp\left(-\xi \left[\sqrt{1 + \pi^2} \sqrt{1 + \left(\frac{x - \mu}{\delta}\right)^2} - \pi \left(\frac{x - \mu}{\delta}\right) \right]\right)}{2\delta \sqrt{1 + \pi^2} K(\xi)} \quad (26)$$

Donde: x es el logaritmo natural del tamaño de la gota, $K(\xi)$ representa la función de Bessel en tercer grado, π es la asimetría de la distribución. ξ es la función de puntos máximos, μ es la ubicación del valor dependiente y δ el parámetro de escala.

3.4.9 Temperatura: la temperatura es una variable de monitoreo fundamental. Incide en las propiedades físicas de la interfase e igualmente sobre las fases agua y aceite. Un incremento en la temperatura disminuye la viscosidad del crudo, como se mostraba en la Figura 23, y facilita la coalescencia de la fase dispersa.

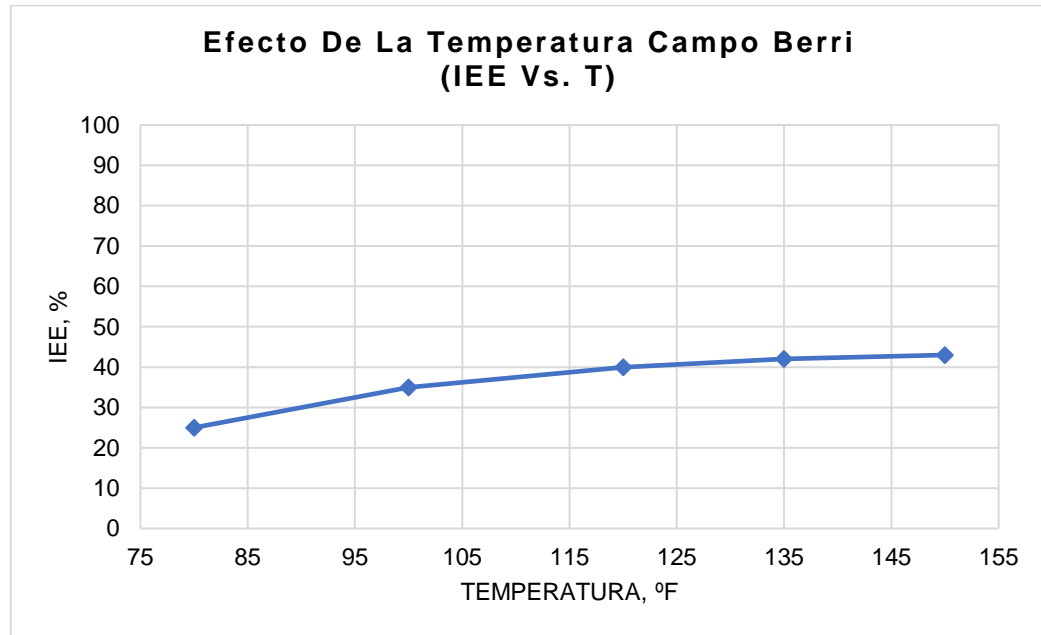
Además, la temperatura influye en la solubilidad del surfactante. Kokal *et al.* (1999)¹²⁰, estudiaron la influencia de la temperatura para las emulsiones del campo *Berri*. En la Figura 32 se presentan los resultados basados en el *IEE*. Los autores utilizaron un desemulsificante *tipo P*, a una concentración de 25 ppm, dado que las emulsiones del campo eran *apretadas*.

Se ha demostrado que a bajas temperaturas se incrementa la estabilidad de las emulsiones. Sin embargo, no necesariamente incrementar la temperatura para su

¹²⁰ KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. En: Society of Petroleum Engineers. 1999. SPE 56641. Pág. 8.

tratamiento ayude a romperlas por sí sola. En algunos casos se debe adicionar un desemulsificante que permita cumplir el objetivo (Ver Sección 5.1)

Figura 32. Efecto de la Temperatura Campo Berri.



Fuente: KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. En: Society of Petroleum Engineers. 1999. SPE 56641. Pág. 8.

3.4.10 Dilución: la dilución de crudos extrapesados puede repercutir en la estabilidad de la emulsión formada. Para cuantificar este fenómeno se requieren variables como la *Relación D/B (Diluyente/Bitumen)* que vincule la cantidad del diluyente con la del crudo. En otras palabras, este parámetro permite describir el comportamiento esperado de la emulsión formada. Existe un valor crítico en el cual se produce un cambio drástico en la rigidez de interfase debido a la variación de la composición de los surfactantes que mantienen estabilizada la emulsión.¹²¹

¹²¹ CZARNECKI Jan, MORAN Kevin. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems. En: Energy & Fuels, vol. 19. 2005. Pág. 2076.

Czarnecki y Moran (2005) establecieron dos regímenes: alta *Relación D/B* y baja *Relación D/B*. En la Tabla 25 se especifican las particularidades de ambos casos.

Tabla 25. Concentración de Bitumen y sus características.

Alta Concentración de Bitumen (<i>Baja D/B</i>)	Baja Concentración de Bitumen (<i>Alta D/B</i>)
Formación sencilla de emulsiones directas	Interfase Agua-Aceite Rígida
Interfase Agua-Aceite Flexible	Forma arrugada de las gotas
El tratamiento de la espuma se realiza con Nafta.	El tratamiento es más viable con diluyentes Parafínicos.

Fuente: CZARNECKI Jan, MORAN Kevin. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems. *Energy & Fuels* 19. 2005. Pag. 2076.

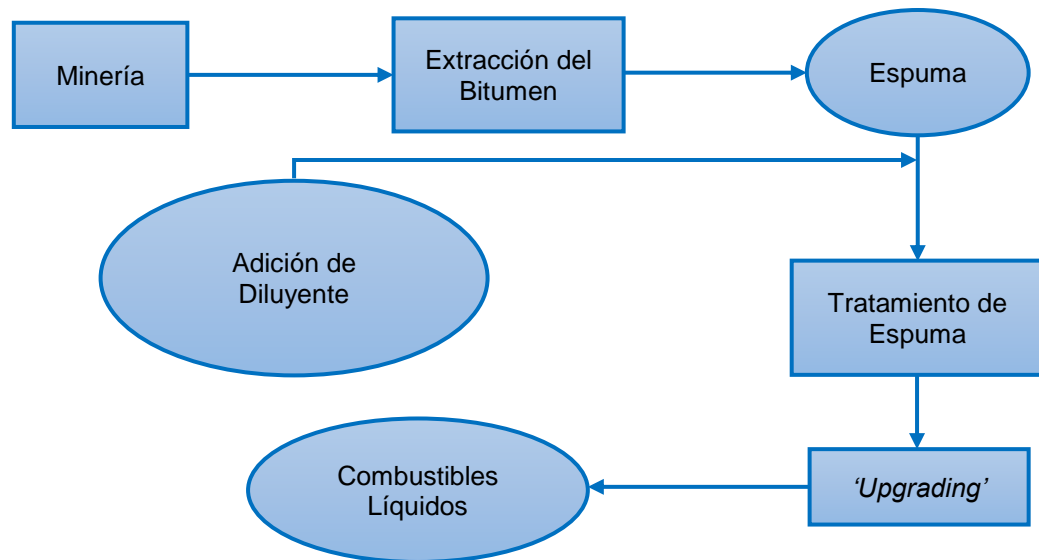
Los autores se basaron en la producción de arenas bituminosas de *Athabasca*. En la Figura 33 es mostrado su proceso básico operativo. El bitumen de esta zona es extraído por medio de un proceso de *flotación modificado* que conlleva a producir una espuma compuesta por un 60% de bitumen, 30% de agua y 10% de sólidos.¹²² Empleando Nafta como diluyente, su propósito fue reducir la densidad del aceite y facilitar la separación de las fases.

El análisis de los autores arrojó que la estabilidad de las emulsiones disminuye cuando el crudo es diluido con tolueno. Este fenómeno se debe a dos factores: primero, al efecto combinado de la disolución de los agregados de asfaltenos estabilizadores y segundo, a la reducción de la densidad y la viscosidad del aceite.¹²³

¹²² CZARNECKI. Op cit. Pág. 2074.

¹²³ CIVAN Faruk, ALARCON Ludy, CAMPBELL Samuel. Laboratory Confirmation of new emulsion stability model. En: *Journal of Petroleum Science & Engineering*, vol. 43, Elsevier. 2004. Pág. 29.

Figura 33. Proceso básico operativo de la producción de bitumen en Athabasca.

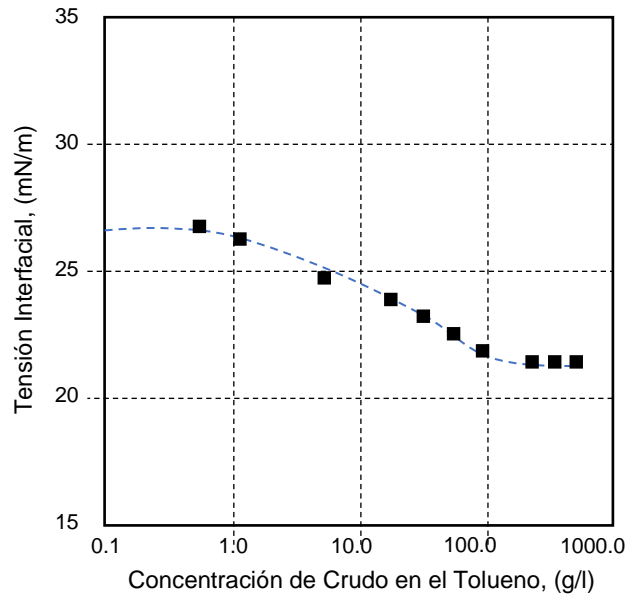


Fuente: CZARNECKI Jan, MORAN Kevin. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems. En: Energy & Fuels, vol. 19. 2005.

Por otro lado, Álvarez *et al.* (2008)¹²⁴ indagaron sobre el efecto de la dilución en los cambios estructurales de la interfase para un crudo extrapesado de 9 °API extraído de un campo venezolano. El aspecto más relevante del estudio fue establecer una relación entre la tensión interfacial y el grado de concentración de diluyente. En la Figura 34 se evidencia este fenómeno. En virtud de los resultados concluyeron que existe un punto de quiebre en la tendencia de la curva que tiene lugar cuando colapsa la capa de asfaltenos ubicados en la interfase.

¹²⁴ ALVAREZ Gabriela, POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, SALAGER Jean-Louis. Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. En: Energy & Fuels, vol. 23. 2009. Pág. 294.

Figura 34. Relación general de tensión interfacial vs. Concentración de crudo en Tolueno para el caso aplicado.

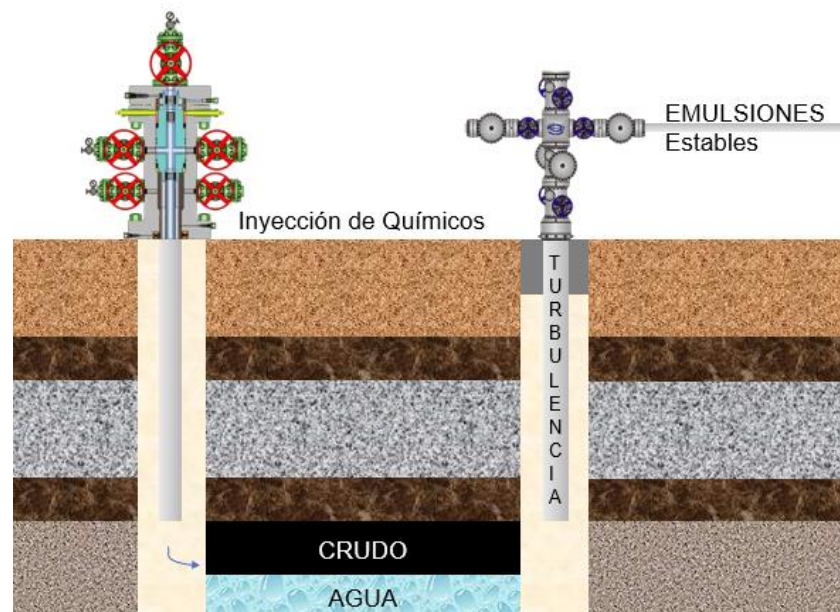


Fuente: ALVAREZ Gabriela, POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, SALAGER Jean-Louis. Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. En: Energy & Fuels, vol. 23. 2009. Pág. 294.

3.4.11 Inyección de Químicos: para mejorar el Factor de Recobro (*FR*) de yacimientos maduros, o altamente depletados, se emplean técnicas EOR (*Enhanced Oil Recovery*), como es el caso de la inyección de soluciones AS (*Álcali y Surfactante*), el cual suele estar acompañada de un bache de *Polímero* para mejorar la eficiencia de barrido del crudo hacia el pozo productor.

En la Figura 35 se esquematiza este proceso de Recobro Mejorado conocido como Inyección ASP.

Figura 35. Inyección de químicos como Recobro Mejorado.



Fuente: Cabezales de pozo inyector y productor, disponibles en: www.msp-drilex.us.com/product.html - www.qualityenergy.net/services/Wellhead--Production-Valve-Services [en línea].

Kumar *et al.* (2012) evaluaron la inyección ASP en crudos viscosos,¹²⁵ para los cuales la inyección de agua no es una opción viable por su desfavorabilidad en la relación de movilidad¹²⁶. Como se mencionaba en el capítulo 2, su análisis se basó en pruebas de desplazamiento de *sand packs* representativos de la Pendiente Norte de Alaska (*Alaska North Slope*). Emplearon Carbonato de Sodio como álcali y Poliácridamida Parcialmente Hidrolizada (*HPAM*) como polímero. Las conclusiones de los autores fueron exitosas al alcanzar una recuperación de crudo de casi el 35% del OOIP (*Original Oil In Place*), lo que demuestra el potencial de esta técnica.

¹²⁵ KUMAR R., DAO E., MOHANTY K.K. Heavy-Oil Recovery by In-Situ Emulsion Formation. University of Texas at Austin. En: Society of Petroleum Engineering. 2012. Pág. 326.

¹²⁶ Es la relación existente entre la permeabilidad de la formación y la viscosidad del crudo.

Lei *et al.* (2008)¹²⁷ menciona algunas ventajas de la emulsificación en la inyección ASP, de las cuales resalta el aumento en la recuperación de crudo al brindar control sobre el entrapamiento. Sin embargo, la inyección ASP se constituye como una fuente de surfactantes agregados de alta concentración, que a su vez repercuten en la estabilización de las emulsiones producidas en superficie. Además, el álcali inyectado reacciona con compuestos ácidos del crudo formando componentes interfacialmente activos y facilitando la formación de emulsiones inversas.¹²⁸ Asimismo, la formación de emulsiones *in-situ* se debe a los esfuerzos a los que se someten las fases, junto con la baja tensión interfacial de las mismas.¹²⁹

Asimismo, la compatibilidad del Álcali determina el éxito de la técnica. Li *et al.* (2004)¹³⁰ estudiaron la viabilidad de emplear Hidróxido de Sodio (*NaOH*) como Álcali para dos campos chinos: *Gudong* y *Daqing*. En la Tabla 26 se resumen algunas características importantes de los crudos de los campos mencionados. Los autores mencionan que el uso de Hidróxido de Sodio, para recuperar crudos con alto contenido de parafinas, conduce a la formación de emulsiones inversas y estables por dos razones: la presencia de ácidos carboxílicos y la formación de Sales de Sodio durante el tiempo de remojo (o *de residencia*) en el yacimiento. Cabe resaltar que los ácidos carboxílicos pueden ser producto de la disolución del crudo *in-situ* o pueden formarse como resultado de procesos de oxidación.

¹²⁷ LEI Zhengdong, YUAN Shiyi, SONG Jie, et al. A Mathematical Mode for Emulsion Mobilization and Its Effect on EOR during ASP Flooding. Research Institute of Petroleum Exploration and Development. En: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 113145.

¹²⁸ JIXIANG Guo, QING Liu, MINGYUAN Li, ZHAOLIANG Wu, CHRISTY Alfred. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. University of Petroleum Beijing, Agder University College, en: Elsevier. 2006. Pág. 213

¹²⁹ LEI. Op cit. Pág. 1.

¹³⁰ LI Mingyuan, LIN Meiqin, WU Zhaoliang, CHRISTY Alfred. The Influence of NaOH on the stability of Paraffinic Crude Oil Emulsion. En: Energy & Fuels, vol. 84. 2004. Pág. 183.

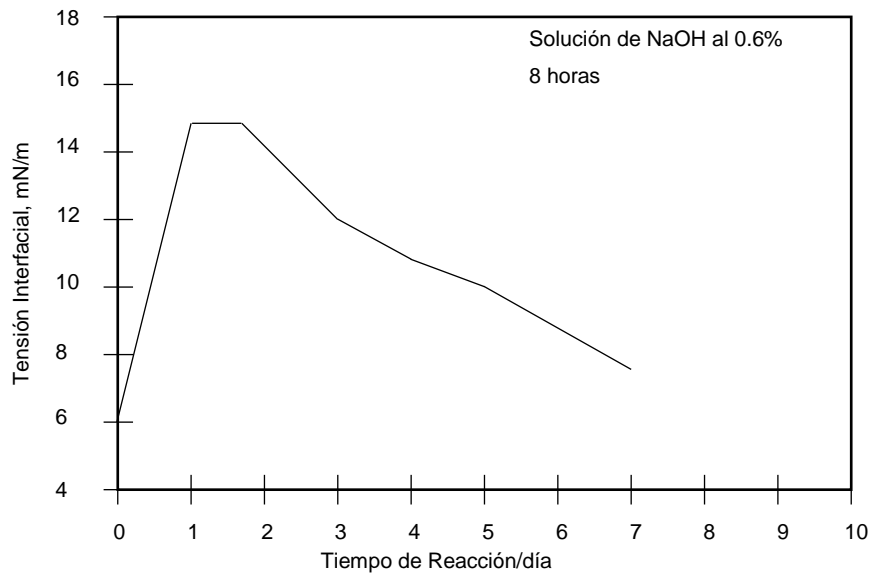
Tabla 26. Componentes de los crudos de los Campos Gudong y Daqing.

Componente	Crudo Gudong	Crudo Daqing
Saturados (%p/p)	41.62	18.6
Aromáticos (%p/p)	26.76	-
Resinas (%p/p)	14.42	12.1
Asfaltenos (%p/p)	11.72	0.1
Número de Acido	3.217	0.183

Fuente: LI Mingyuan, LIN Meiqin, WU Zhaoliang, CHRISTY Alfred. The Influence of NaOH on the stability of Paraffinic Crude Oil Emulsion. En: Energy & Fuels, vol. 84. 2004.

En la Figura 36 se diagrama finalmente el perfil de reactividad del Hidróxido de Sodio para un tiempo de análisis de 8 horas con el propósito de evidenciar las variaciones de tensión interfacial que conllevan las reacciones del *NaOH*.

Figura 36. Tensión Interfacial en función del tiempo en una Solución NaOH.



Fuente: LI Mingyuan, LIN Meiqin, WU Zhaoliang, CHRISTY Alfred. The Influence of NaOH on the stability of Paraffinic Crude Oil Emulsion. En: Energy & Fuels, vol. 84. 2004.

4. EFECTO DE LOS SURFACTANTES NATURALES Y AGREGADOS EN LA FORMACIÓN Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES

En el capítulo 3 se presentaba una revisión sistemática de información de los principales factores que pueden estabilizar una emulsión a lo largo de la cadena de producción de hidrocarburos. No obstante, es evidente que los principales efectos estabilizadores se presentan desde el yacimiento hasta la cabeza de pozo, o *well head*, dado los altos índices de turbulencia. En las facilidades de superficie se pueden estabilizar las emulsiones si la configuración de líneas de flujo y válvulas propicia la perturbación del fluido. Su diseño juega un papel primordial, y ahí se hace necesario identificar la relación del efecto de los surfactantes naturales y agregados sobre la estabilidad de las emulsiones desde la perspectiva de su comportamiento químico.

4.1 SURFACTANTES NATURALES

Los surfactantes naturales son aquellos compuestos orgánicos presentes originalmente en el crudo que poseen propiedades tensoactivas o que son resultado de reacciones químicas con sustancias agregadas al yacimiento. Los asfaltenos, las resinas y las ceras han sido ampliamente estudiados en la literatura. Existen otras sustancias que son responsables de la estabilización de emulsiones, como los ácidos orgánicos. Estos compuestos causan diversos fenómenos químicos involucrados en la formación de emulsiones apretadas. Algunos de los ácidos orgánicos resaltados por Kilpatrick (2012)¹³¹ son los ácidos alquil-carboxílicos, ácidos alquil-benceno carboxílicos, ácidos nafténicos, ácidos fusionados de anillos aromáticos (*como el naftaleno, C₁₀H₈*) y combinaciones entre algunas de estas familias químicas. Su comportamiento químico se debe a su naturaleza ácida que

¹³¹ KILPATRICK Peter. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. University of Notre Dame, en: Energy & Fuels, mayo de 2012. Pág. 4017.

les permite formar iones en la interfase agua-petróleo. En esencia, les permite formar el anión de su ácido y reducir la tensión interfacial, estabilizando la película.¹³²

En adición a los ácidos carboxílicos, otras sustancias químicas también se ven involucradas especialmente en la estabilización de emulsiones directas. Los *tetra ácidos orgánicos* de más de 80 Carbonos (Conocidos como *Ácidos ARN*) propician la precipitación de especies ácidas de alto peso molecular que pueden formar surfactantes basados en elementos como el Calcio. Asimismo, los sólidos inorgánicos como finos de arcillas, compuestos de Silicio y óxidos de Hierro exhiben procesos de adsorción con especies polares del crudo, como las resinas y los asfaltenos para dar lugar a partículas inorgánicas modificadas con propiedades surfactantes.

4.1.1 Asfaltenos: no son los únicos compuestos que estabilizan la interfase agua-petróleo, pero sin lugar a duda si son los más estudiados en la literatura. La definición de asfaltenos se especificaba en la sección 3.4.1, sin embargo, Kilpatrick (2012) adiciona algunos elementos fundamentales a la definición, considerando que los asfaltenos se caracterizan por ser coloides agregados molecularmente *auto ensamblados* con una preferencia por el aceite (*lipofílicos*) cuando se encuentran en mezclas orgánicas, como Tolueno y Heptano (*T/H*). Su agrupación puede variar desde agregados oligoméricos (*unas cuantas moléculas*) hasta grandes micropartículas (*cientos de miles de moléculas unidas*) en función de las condiciones del solvente y la concentración.

En general, los asfaltenos deben sus propiedades tensoactivas a su composición química. Dentro de los grupos funcionales presentes en los asfaltenos encontramos

¹³² KILPATRICK. Op cit. Pág. 4017.

fracciones altamente aromáticas¹³³, heteroátomos¹³⁴, un amplio número de grupos funcionales capaces de formar enlaces tipo *Puentes de Hidrogeno*, y trazas¹³⁵ de Vanadio (V), Níquel (Ni) y Hierro (Fe). Además de cantidades reducidas de *Porfirina* y grupos funcionales relacionadas con esta sustancia orgánica. En la Tabla 27 se especifican las fórmulas químicas, y se muestra la estructura de estos compuestos orgánicos. De igual forma, se puede destacar que el comportamiento químico de los asfaltenos se debe a su composición y formación de enlaces e interacciones intermoleculares como *Puentes π* entre grupos aromáticos, *Puentes de Hidrógeno*, interacciones de *Transferencia de Cargas*, *Fuerzas Multipolares* e interacciones de Van der Waals.

Como se ha mencionado anteriormente, no todas las subfracciones de asfaltenos tienden a ubicarse en la interfase y estabilizar las emulsiones. No obstante, la fracción de asfaltenos que se involucra en la formación de películas interfaciales lo logra gracias a que se organizan a nivel molecular e intermolecular en función del tiempo (*entre horas y días*). Además, si la cantidad de asfaltenos es suficiente se puede formar una película elástica del orden de 8 nm a 20 nm de espesor, cuya reología interfacial se aproxime a la de un sólido elástico. De esta manera, la estabilidad de la emulsión se correlaciona con el módulo de dilatación elástico (E),¹³⁶ el cual se ha expresado matemáticamente en función de la tensión interfacial (γ) y el logaritmo neperiano del área superficial ($\ln A$):

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln(A)} \quad (27)$$

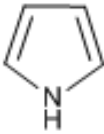
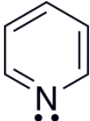
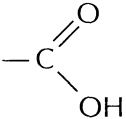
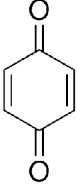
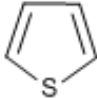

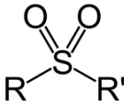
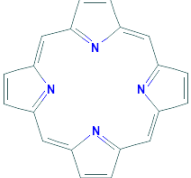
¹³³ En otras palabras, la relación de número de Hidrógenos por cada Carbono es de 1 a 1.2

¹³⁴ Como el Nitrógeno, el Azufre y el Oxígeno cuyas cantidades varían entre 2%p/p y el 10%p/p.

¹³⁵ Medidas en partes por trillón o ppt.

¹³⁶ KILPATRICK. Op cit. Pág. 4019.

Tabla 27. Familias y Grupos Funcionales en los Asfaltenos.

Familias y Grupos Funcionales en los Asfaltenos	Formula Química	Imagen del Grupo Funcional
Pirrol	C_4H_5N	a) 
Piridina	C_5H_5N	b) 
Carboxilo	$R-COOH$	c) 
Quinona	$C_6H_4O_2$	d) 
Tiofeno	C_4H_4S	e) 
Sulfhidrilos o <i>tioles</i>	$R-SH$	f) 
Sulfonilo	$R-S(=O)_2-R'$	g) 
Porfirina	$C_{20}H_{12}N_4$	h) 

R y R' son cadenas carbonadas.

Fuente: KILPATRICK Peter. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. University of Notre Dame, en: Energy & Fuels, mayo de 2012. Pág. 4019.

Varadaraj y Brons (2012) determinaron que existe una correlación entre la estructura molecular de los asfaltenos, el módulo elástico de la interfase y la estabilidad de la emulsión.¹³⁷

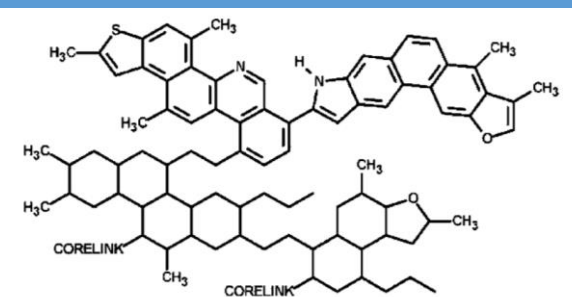
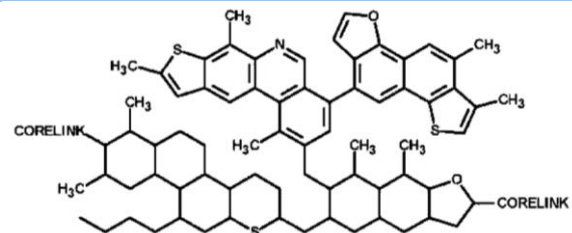
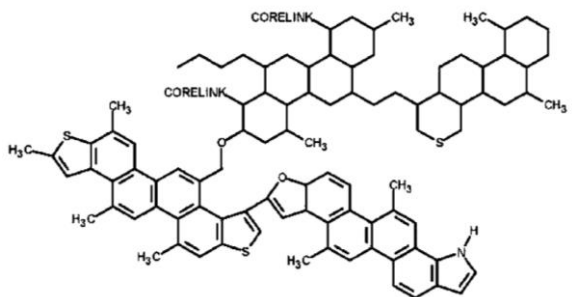
En síntesis, la conclusión de los autores consistió en que los asfaltenos con alto contenido de Nitrógeno y Níquel poseen la estructura molecular óptima para adsorberse en la interfase agua-petróleo, formar películas interfaciales elásticas y estabilizar las emulsiones directas, que son el principal reto de tratamiento de crudo en superficie. Para su análisis, los autores estudiaron seis tipos de crudo de los siguientes campos: *Tulare*, *Hamaca*, *Hoosier*, *Cold Lake*, *Celtic* y *Talco*; de los cuales consiguieron identificar tres tipos de asfaltenos según su estructura molecular, contenido de Azufre, Nitrógeno y Níquel.

En la Tabla 28 se presentan los tres tipos de asfaltenos. Cabe resaltar que los asfaltenos Tipo I son aquellos con las características adecuadas para estabilizar una emulsión. Es por esta razón que se deben considerar numerosas variables y, asumir mayores costos para tratar emulsiones compuestas por crudos cuyo contenido sea de asfaltenos Tipo I.

Como se puede inferir, el efecto estabilizador de los asfaltenos se debe a su actividad interfacial. De lo anteriormente expuesto, este parámetro depende de su composición química además de las condiciones del medio, como el número de resinas, la aromaticidad del solvente y el número de grupos funcionales que contenga.

¹³⁷ VARADARAJ Ramesh, BRONS Cornelius. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity. Part 4: Oil-Water Interface Elasticity and Crude Oil Asphaltene Films. En: *Energy & Fuels*, vol. 26. 2012. Págs. 7164-7169.

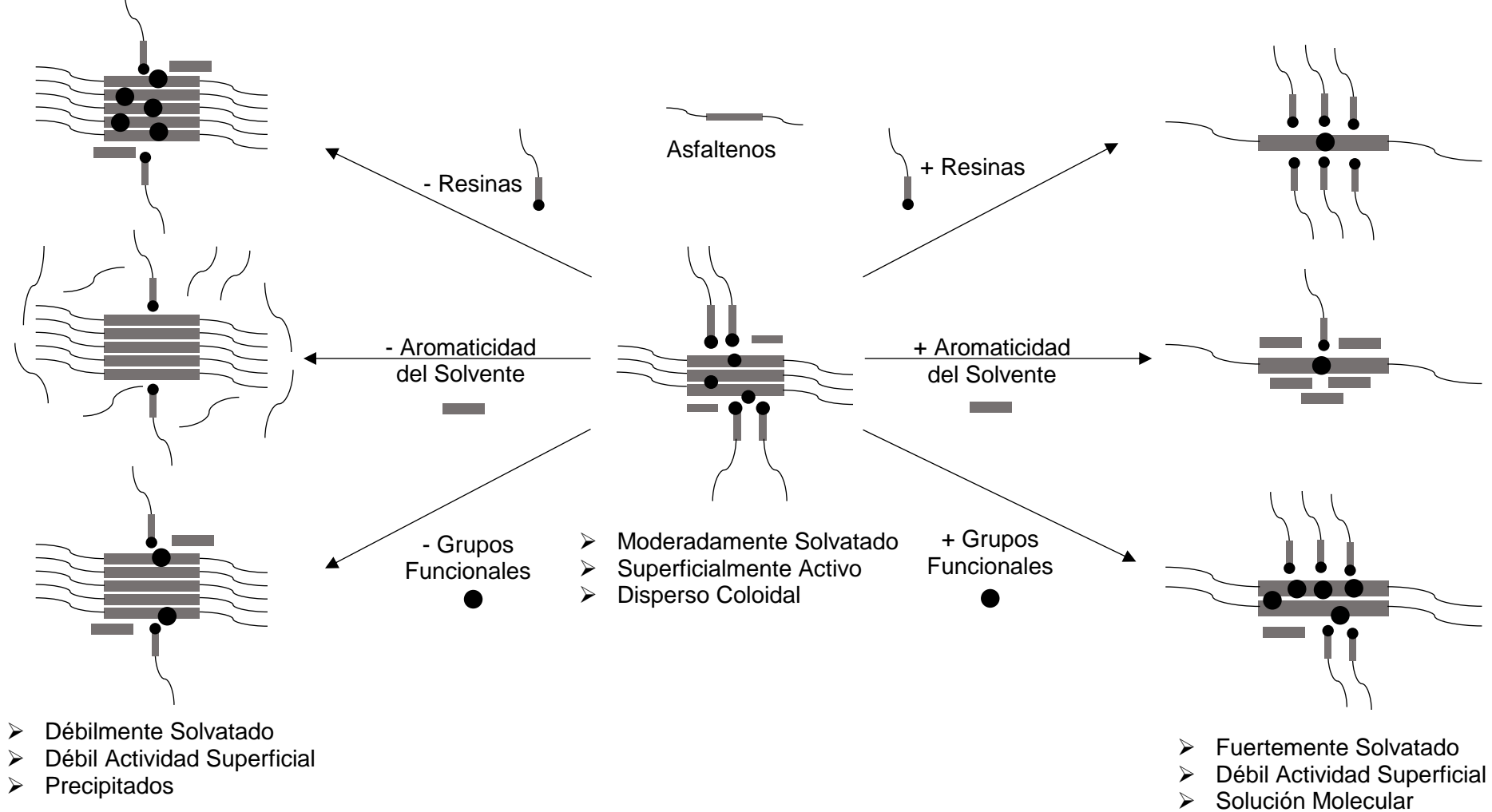
Tabla 28. Tipos de Asfaltenos.

Tipo de Asfalteno	Cont. Azufre, %p/p	Cont. Nitrógeno, %p/p	Cont. Níquel, ppm.	Esquema de la Estructura Molecular
Tipo I	<2	>2	>400	
Tipo II	>5	~1	200 - 400	
Tipo III	~0.5	~0.5	<70	

Fuente: VARADARAJ Ramesh, BRONS Cornelius. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity. Part 4: Oil-Water Interface Elasticity and Crude Oil Asphaltene Films. En: Energy & Fuels, vol. 26. 2012. Pág. 7167.

Dentro de este marco, los asfaltenos presentan un comportamiento químico dependiente de su solubilidad y de su estado de agregación. En la Figura 37 se esquematizan seis escenarios bajo los cuales se pueden encontrar los asfaltenos en un solvente teniendo en cuenta las variables mencionadas. En cada caso se hace especial énfasis en la tensoactividad superficial. Como se puede evidenciar, las resinas forman agregados con los asfaltenos.

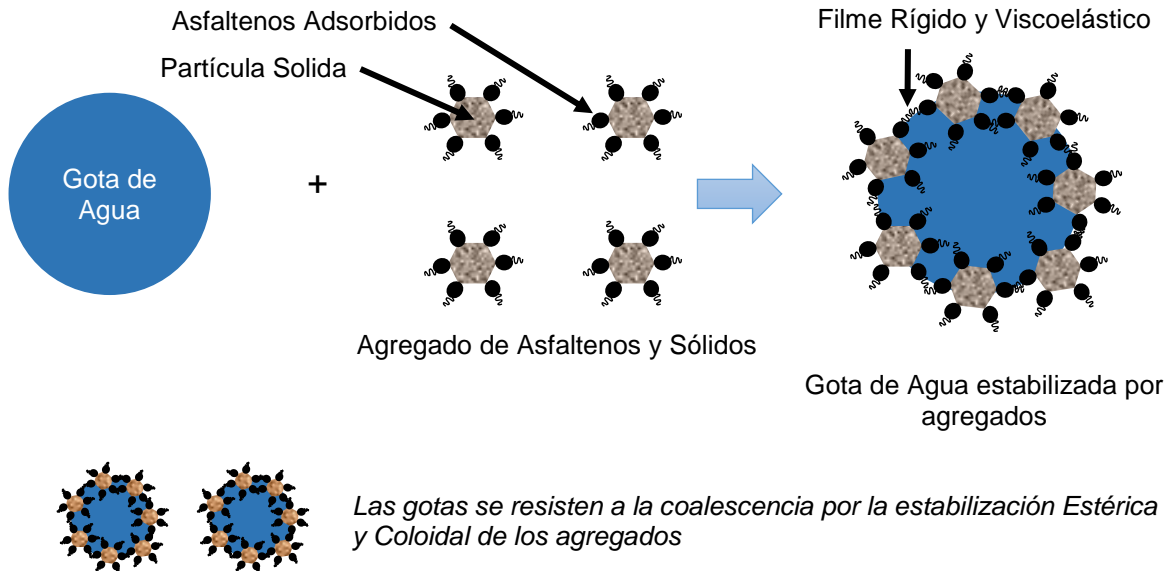
Figura 37. Asfaltenos vs. Resinas, Aromaticidad y Grupos Funcionales.



Fuente: BOURREL Maurice. PASSADE-BOUPAT Nicolas. Crude Oil Surface Active Species: Consequences for Enhanced Oil Recovery and Emulsion Stability. 18th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. En: Energy & Fuels. 2017. Pág. E.

4.1.1.1 Agregados de Asfaltenos y Sólidos: los sólidos y los asfaltenos pueden interactuar entre sí ubicándose en la interfase, afectando sus propiedades químicas y físicas, especialmente de naturaleza reológica, si se tiene en cuenta que forman un filme viscoelástico. En la Figura 38 se resume su mecanismo de estabilización.

Figura 38. Mecanismo de Estabilización por Agregados de Sólidos y Asfaltenos.



Fuente: KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Reducing Emulsion Problems by Controlling Asphaltene Solubility and Precipitation. Saudi Aramco. En: Society of Petroleum Engineers. 1998. SPE 48995. Pág. 12.

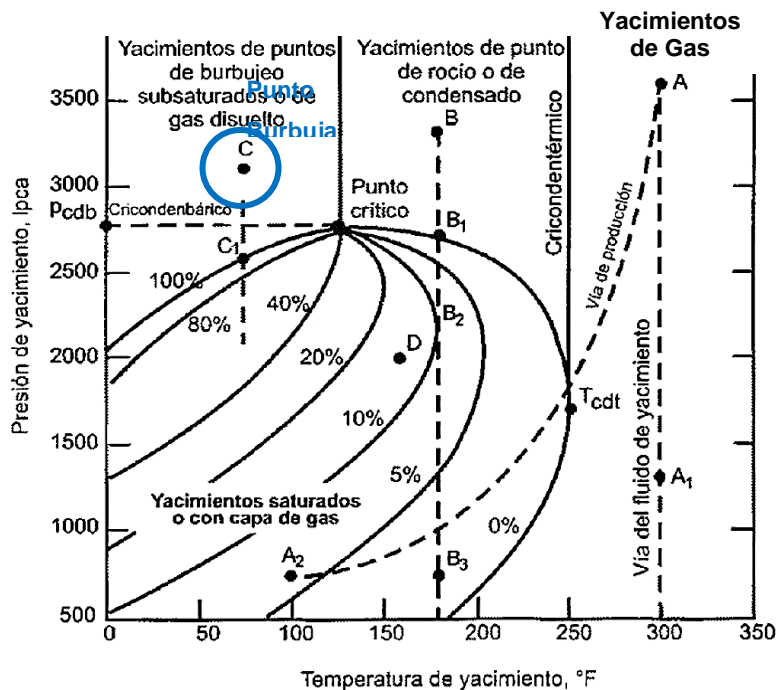
Kokal y Al-Juraid (1998) explican el rol de los asfaltenos y los sólidos en conjunto desde el punto de vista químico en la estabilización de emulsiones en superficie para un crudo árabe. A partir de un análisis detallado de los asfaltenos, concluyeron que pueden contener capas de aromáticos con numerosas cadenas de alcanos que poseen grupos funcionales orgánicos que exhiben propiedades tanto ácidas como básicas por lo cual incrementa su rol en la interfase agua-petróleo.¹³⁸ En síntesis, a mayor cantidad de asfaltenos en el crudo, más apretada será la emulsión.

¹³⁸ KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Reducing Emulsion Problems by Controlling Asphaltene Solubility and Precipitation. Saudi Aramco. En: Society of Petroleum Engineers. 1998. SPE 48995. Pág. 12.

Los asfaltenos constituyen un problema cuando se precipitan y se acumulan en la interfase, para tal efecto, mantenerlos disueltos es un propósito operacional durante la producción, cuyas dos variables principales de monitoreo son la presión y la temperatura.

Es esencial evitar acercarse a la región del punto de burbuja en la envolvente de fase del fluido. Según los autores, la solubilidad de los asfaltenos se reduce considerablemente en esta zona, en otras palabras, es más probable que se precipiten los asfaltenos. En la Figura 39 se esquematiza una envolvente de fases haciendo énfasis en el punto de burbuja.

Figura 39. Envolvente de Fases haciendo énfasis en el punto de burbuja.



Fuente: Envolvente fases crudo, en: yacimientosdehidrocarburos.blogspot.com.co/2014/09/yacimientos-de-hidrocarburos.html [en línea].

4.1.2 Ácidos Carboxílicos: los ácidos carboxílicos y sus aniones estabilizan las emulsiones gracias a su capacidad de adsorción en la interfase agua-petróleo, en función del pH del medio, lo cual les permite disminuir drásticamente la tensión interfacial.¹³⁹

El efecto de los ácidos carboxílicos se ha aprovechado en Recobro Mejorado para regir diferentes procesos, especialmente involucrados en la inyección de químicos como soluciones álcali-surfactante-polímero. Aunque pueden reducir el valor de la tensión interfacial inicialmente en un orden decimal, por ejemplo, de 10^{-2} a 10^{-3} mN/m, la tensión interfacial vuelve a incrementar.

Kilpatrick (2012) explica el comportamiento químico de los ácidos carboxílicos en el crudo al entrar en contacto con una fase acuosa por medio de “*la transferencia de material interfacialmente enlazado*”¹⁴⁰, es decir, del anión del ácido carboxílico o el mismo ácido que ha sido absorbido en la interfase. Este comportamiento se debe al efecto *buffer*¹⁴¹ de la *transferencia interfacial* sobre la fase acuosa emulsionada en el crudo.

4.1.3 Ácidos Nafténicos y Naftenatos: son más comunes en crudos pesados que los ácidos carboxílicos. Se caracterizan por estar constituidos al menos de un grupo funcional *cicloalcano* y por absorberse fuertemente en la interfase agua-petróleo de emulsiones directas e inversas. Su mecanismo de estabilización se debe a la formación de capas de películas cristalinas líquidas lamelares.

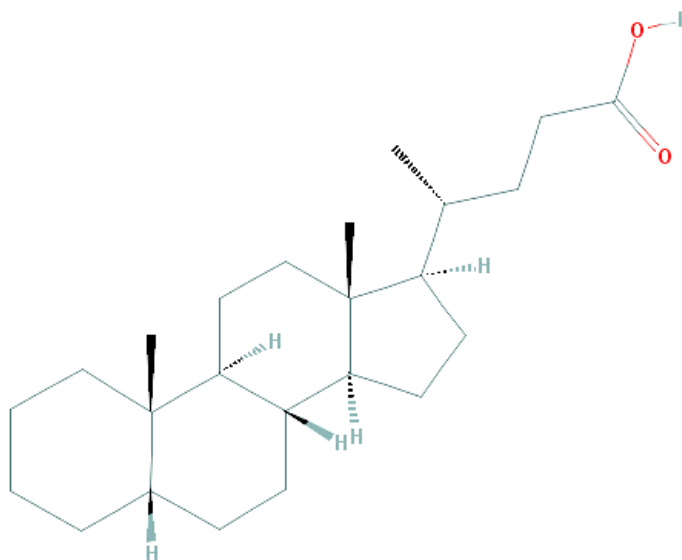
¹³⁹ KILPATRICK. Op cit. Pág. 4020.

¹⁴⁰ *Ibíd.*, Pág. 4020.

¹⁴¹ El efecto Buffer hace referencia a la resistencia en los cambios de pH del medio. Lo que permite mantener las condiciones de Potencial de Hidrogeno en la interfase. Tomado de *Renneboog, Richard M., MSc. Chemical Buffers. Salem Press Encyclopedia of Science, 2015. Pág. 5.*

Kilpatrick (2012)¹⁴² presenta algunos estudios sobre ácidos nafténicos en las emulsiones. Junto a Ese (2004)¹⁴³ estudiaron un análogo de un ácido nafténico conocido como β -ácido colánico y demostraron que puede estabilizar tanto emulsiones directas como inversas. En la Figura 40 se muestra una representación de este ácido ($C_{24}H_{40}O_2$).

Figura 40. β -ácido colánico.



Fuente: 5- β -ácido colánico. En: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imagefly.cgi?cid=92803&width=500&height=500 [en línea]

Cuando los ácidos nafténicos interactúan con iones metálicos, como el Calcio, forman naftenatos. Estos compuestos también son capaces de estabilizar emulsiones, principalmente directas. Como se indicaba, este fenómeno se debe a la formación de capas de películas cristalinas líquidas lamelares, en función del pH y la concentración. Un ejemplo es el Naftenato de Sodio y los naftenatos formados

¹⁴² KILPATRICK. Op cit. Pág. 4020.

¹⁴³ ESE M., KILPATRICK P. Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: Model compounds, role of pH, and soap:acid ratio. En: Journal of Dispersion Science Technology. Edición 25. 2004. Pág. 253.

de la interacción de bitumen con soluciones alcalinas, estudiado por Horvath-Szabo, Masliyah y Czarnecki (2001)¹⁴⁴. Las emulsiones también pueden ser estabilizadas por naftenatos gracias a la formación de tensoactivos alcalinos, como el Naftenato de Calcio, originados a partir de ácidos polivalentes, como los ácidos ARN¹⁴⁵, que se adsorben en la interfase. Cabe mencionar que se adsorbe el compuesto alcalino de Calcio, así como su ácido.

En consecuencia, el mecanismo de estabilización de este tipo de ácidos ARN es la formación de una película cohesiva que puede anclarse fuertemente a la interfase a través de la unión de cationes divalentes como el Calcio.¹⁴⁶ Adicionalmente, la interacción entre los ácidos y los asfaltenos puede darse en la interfase bajo condiciones propicias, ocasionando la formación de una película elástica. Sin embargo, bajo condiciones alcalinas de pH, los ácidos forman aniones, acarreado un efecto desestabilizante de la película interfacial compuesta en su mayoría por asfaltenos.

4.2 SURFACTANTES AGREGADOS

Por definición son aquellas sustancias tensoactivas que se encuentran en múltiples fluidos involucrados en las operaciones de producción y procesos de Recuperación Mejorada de hidrocarburos inyectados al yacimiento.

En el yacimiento no se forman emulsiones dado que la velocidad de desplazamiento es tan reducida (*aproximadamente 1 ft/día en las zonas lejanas al pozo*) que no se genera la energía suficiente para que se emulsione el agua y el aceite. En el caso

¹⁴⁴ HORVATH-SZABO G., MASLIYAH J., CZARNECKI J. Phase behavior of sodium naphthenates, toluene, and water. En: Journal of Colloid Interface Science. Edición 242. 2001. Pág. 247.

¹⁴⁵ Anteriormente se daba su definición. Los ácidos ARN son tetra-ácidos de alto peso molecular. De 1230 unidades atómicas de masa o más.

¹⁴⁶ KILPATRICK. Op cit. Pág. 4020.

de la inyección ASP, provee esta energía y, adicionalmente, proporciona sustancias tensoactivas. La afirmación anterior sugiere que gracias a la inyección de químicos se suministra a los fluidos *in-situ* de sustancias capaces de estabilizar las emulsiones en su recorrido hacia la cara del pozo, donde se alcanza la energía de activación requerida para su formación.

En el caso de Recobro Mejorado por inyección ASP, las emulsiones son fundamentales para llevar a cabo un proceso eficiente. Su formación se da fácilmente gracias a la alta concentración de Álcali-Polímero y a las bajas tensiones interfaciales.

Las emulsiones ASP mejoran la movilidad en el yacimiento y, asimismo, mejoran la eficiencia del proceso dado que taponan las zonas más permeables de la formación, permitiendo que el hidrocarburo atrapado, en los poros de menor tamaño, pueda ser producido. Para alcanzar las ventajas mencionadas, la inyección debe estar acompañada de un surfactante. Por consiguiente, la co-inyección de químicos ASP consta de un álcali y, un *surfactante sintético*¹⁴⁷, que no es más que aquel tensoactivo obtenido a partir de reacciones químicas como la sulfonación de grupos aromáticos o la síntesis orgánica de alquil/aril-sulfonatos. El propósito de inyectar primeramente un bache de surfactante es *“alcanzar tensiones interfaciales ultra bajas que permitan movilizar el aceite residual y crear un banco de aceite donde el agua y el petróleo puedan fluir como fases continuas”*.¹⁴⁸

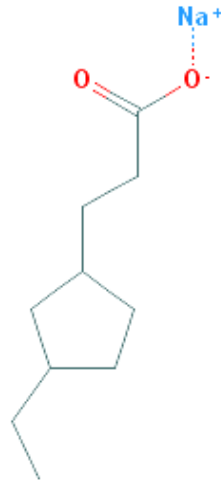
Además, el álcali reacciona con los ácidos nafténicos al entrar en contacto con el crudo, formando surfactantes naturales *in-situ*. El álcali saponifica el ácido nafténico

¹⁴⁷ HIRASAKI George, MILLER Clarence, PUERTO Maura. Recent Advances in Surfactant EOR. Rice University. En: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 115386. Pág. 1.

¹⁴⁸ *Ibíd.*, Pág. 3.

generando Naftenato de Sodio ($C_{10}H_{17}NaO_2$). En la Figura 41 se muestra la estructura química de esta sustancia.

Figura 41. Estructura química del Naftenato de Sodio.



Fuente: Naftenato de Sodio, en: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imgsrv.fcgi?cid=23687326&t=1 [en línea].

Gracias a los surfactantes naturales, producto de reacciones químicas con surfactantes agregados, el requerimiento en superficie de estos últimos se reduce notoriamente. No obstante, es de especial cuidado determinar la cantidad óptima de surfactantes sintéticos para no incurrir en resultados adversos, teniendo en cuenta que estos dos tipos de tensoactivos se pueden mezclar, en función de su *hidrofobicidad* y su Número de Ácido Total.¹⁴⁹

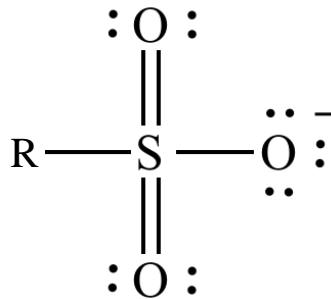
Cuando se aplica en crudo extrapesado, las emulsiones se caracterizan por ser básicamente inversas. Los crudos asfálticos, que contienen suficientes agentes emulsificantes, forman este tipo de emulsiones durante su producción a superficie

¹⁴⁹ HIRASAKI. Op cit. Pág. 2.

cuando se adiciona álcali basado en *Hidróxidos Metálicos*, como el Hidróxido de Sodio ($NaOH$), Hidróxido de Potasio (KOH) o Hidróxido de Litio ($LiOH$).¹⁵⁰

En cuanto a la aplicación en crudos pesados, existe una amplia variedad de surfactantes sintéticos que pueden ser adicionados con el álcali. Al respecto, los sulfonatos¹⁵¹ permiten obtener buenos resultados en crudos de alta gravedad específica (*cercana a 1*) durante los procesos de recobro químico a altas temperaturas (*mayores a 60°C*). En la Figura 42 se muestra su estructura, donde R representa la cadena carbonada.

Figura 42. Estructura típica de los Sulfonatos.



Fuente: Sulfonatos, en: www.chem.ucla.edu/~harding/IGOC/S/sulfonate04.png [en línea].

Según el tipo de formación, los sulfonatos presentan un comportamiento diferente. Si se trata de una arenisca su desempeño puede ser óptimo. Sin embargo, presentan ciertas desventajas en yacimientos de *Carbonatos* donde prevalece un ambiente rico en iones divalentes, ocasionando que se absorban excesivamente o formen sales de Calcio o Magnesio que se precipitan en la fase oleosa.

¹⁵⁰ McAULIFFE Clayton. Oil-in-Water Emulsions and Their Flow Properties in Porous Media. Chevron Oil Field Research Co. Journal of Petroleum Technology. En: Society of Petroleum Engineers. 1973. SPE 4369. Pág. 728.

¹⁵¹ Los sulfonatos se caracterizan por poseer un grupo funcional SO_3^- .

Estudios recientes sobre ASP, como el de Sun *et al.* (2017),¹⁵² han examinado diferentes tipos de álcali y surfactantes sintéticos con el propósito de conocer su formulación óptima, para formar emulsiones estables durante el recobro químico. En la Tabla 29 se presentan las propiedades del crudo del campo *Tahe, China*.

Tabla 29. Propiedades del Crudo del Campo Tahe, China.

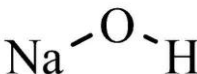
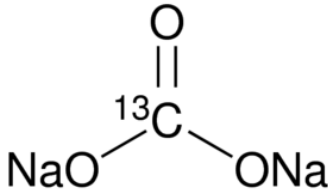
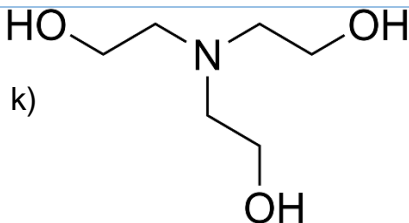
Propiedad	Valor	Unidades
Contenido de Resinas	22.31	%p/p
Contenido de Asfaltenos	14.59	%p/p
Numero de Acido Total (TAN)	1.35	Mg KOH/g
Contenido de Azufre	2.14	%p/p
Contenido de Agua	0.10	%p/p
Densidad	0.98	g/cm ³

Fuente: SUN Nana, JING Jiaqiang, JIANG Huayi, AN Yunpeng, WU Cheng, ZHENG Sijia, QI Hongyuan. Effects of Surfactants and Alkalis on the Stability of Heavy-Oil-in-Water Emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 2017. SPE 181742. Pág. 121.

Los autores emplearon Hidróxido de Sodio (*NaOH*), Carbonato de Sodio (*Na₂CO₃*) y Trietanolamina (*TEA*) como álcali. Asimismo, emplearon como surfactantes las siguientes sustancias: Éter Nonilfenol-Polioxietilénico (*OP-10*), Dodecilsulfato Sódico (*SDS*) y Dodecil-dimetil Betaína (*BS-12*). En la Tabla 30 y 31 se muestran algunas características relevantes de estas sustancias.

¹⁵² SUN Nana, JING Jiaqiang, JIANG Huayi, AN Yunpeng, WU Cheng, ZHENG Sijia, QI Hongyuan. Effects of Surfactants and Alkalis on the Stability of Heavy-Oil-in-Water Emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 2017. SPE 181742. Pág. 121.

Tabla 30. Álcalis usados por Sun *et al.* (2017).

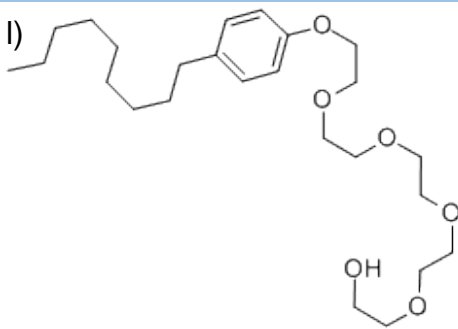
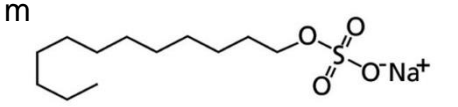
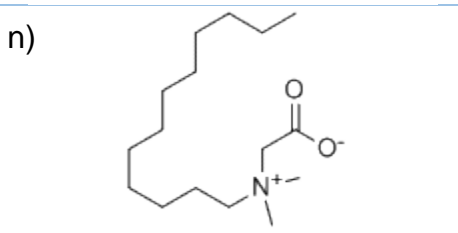
Álcali	Tipo	Peso Molecular, g/mol	Estructura Química
NaOH	Inorgánico	39.99	i) 
Na ₂ CO ₃	Inorgánico	105.99	j) 
TEA	Orgánico	149.19	k) 

Fuente: SUN Nana, JING Jiaqiang, JIANG Huayi, AN Yunpeng, WU Cheng, ZHENG Sijia, QI Hongyuan. Effects of Surfactants and Alkalis on the Stability of Heavy-Oil-in-Water Emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 2017. SPE 181742. Pág. 121.

Bajo sus parámetros de estudio, las conclusiones de los autores respecto a los surfactantes fueron determinantes dado que la emulsión más estable la consiguieron con el surfactante *BS-12*, que es aquel que posee menor cantidad de material activo, pero se caracteriza por ser *Anfótero*. En cuanto a los álcalis, el efecto sobre la estabilidad de las emulsiones estudiadas es mayor para la *Soda Cáustica (NaOH)*, seguido del Carbonato de Calcio y finalmente, la Trietanolamina.¹⁵³

¹⁵³ SUN. Op cit. Pág. 128.

Tabla 31. Surfactantes empleados por Sun *et al.* (2017).

Surfactante	Tipo	Peso Molecular, g/mol	% de Material Activo	Estructura Química
OP-10	No iónico	646.86	99	l) 
SDS	Aniónico	288.38	94	m) 
BS-12	Anfótero	356.54	32	n) 

La representación del Surfactante BS-12 corresponde a un compuesto de su misma familia química: *Lauryl Betaine*.

Fuente: SUN Nana, JING Jiaqiang, JIANG Huayi, AN Yunpeng, WU Cheng, ZHENG Sijia, QI Hongyuan. Effects of Surfactants and Alkalis on the Stability of Heavy-Oil-in-Water Emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 2017. SPE 181742. Pág. 121.

5. TECNOLOGIAS PARA EL TRATAMIENTO DE EMULSIONES

En síntesis, los compuestos tensoactivos encontrados en los hidrocarburos, como asfaltenos, resinas, ceras, ácidos orgánicos y sólidos finos influyen las propiedades físicas y químicas de la película interfacial, al igual que el pH y la salinidad. Por consiguiente, ocasionan problemas con la coalescencia de las gotas, ya sea incrementando la interacción entre moléculas en la interfase o aumentando la viscosidad interfacial.

Aunado a la situación, el crudo debe cumplir especificaciones de calidad para su fiscalización y transporte dentro del marco de las operaciones *midstream*¹⁵⁴, que es aquella etapa de la cadena de producción en la cual se trata el crudo para que cumpla los requerimientos,¹⁵⁵ como contenido de agua y sales.

En el caso del crudo colombiano, su contenido de agua y sedimentos (%SW) debe ser máximo de 0.5% de acuerdo con estándares internacionales ASTM D-4377 y API Capítulo 10 Sección VII. Asimismo, el contenido de sales no debe sobrepasar los 20 PTB (por sus siglas en inglés, *Pounds per Thousand Barrels* o libras por cada mil barriles) según la norma ASTM D-3230.¹⁵⁶ Es así como en la industria petrolera se han aplicado convencionalmente técnicas de desemulsificación para remover el

¹⁵⁴ Esta área de la industria petrolera envuelve aquellas operaciones de deshidratación, almacenamiento y transporte de crudo, al igual que separación de gas y tratamiento de agua, es decir, gran parte de las Facilidades de Superficie.

¹⁵⁵ Estas especificaciones, como el contenido máximo de agua, buscan evitar la corrosión en los equipos aguas abajo, el envenenamiento por catalización y los sobrecostos por los incrementos de volumen y viscosidad. Cabe resaltar que la viscosidad de un crudo emulsionado suele ser mucho mayor en comparación con ese mismo crudo con un porcentaje muy bajo de contenido de agua.

¹⁵⁶ MOSCOSO ACERO Oscar David. Estudio de Factibilidad Técnica para el uso de Nano compuestos en el proceso de separación de sólidos durante el tratamiento de crudo en Superficie. Universidad Industrial de Santander. Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniero de Petróleos. 2016. Pág. 68.

agua,¹⁵⁷ como adición de químicos, calentamiento, asentamiento gravitacional, variación del pH, filtración, separación por membranas, entre otras. Si bien es cierto que estas técnicas han dado buenos resultados, presentan ciertas limitaciones cuando el tamaño de las gotas de la fase dispersa es muy pequeño,¹⁵⁸ demandando tiempos de retención considerables.

Para tal efecto, se ha requerido de la optimización de procesos para reducir los costos y los tiempos de tratamiento empleados. Gracias a los desarrollos tecnológicos, se ha recurrido a nuevas técnicas de tratamiento de emulsiones que cumplan el mismo objetivo bajo las nuevas condiciones¹⁵⁹.

Tecnologías como la desemulsificación por microondas, ultrasonido, centrífugas, campos magnéticos y desemulsificación electrostática son algunos de los desarrollos que han sido considerados para separar el agua y el crudo. En este último capítulo, se ahondará en las técnicas mencionadas para brindar una idea sólida del avance tecnológico en el tratamiento del crudo y, asimismo, en el tratamiento químico y térmico para brindar un panorama de lo que se realiza generalmente en la actualidad.

¹⁵⁷ FORTUNY Monsterrat, OLIVEIRA Cesar, MELO Rosana, NELE Marcio, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and Ph on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, vol. 21. 2007. Pág. 1358.

¹⁵⁸ MHATRE, S., VIVACQUA, V., GHADIRI, M., ABDULLAH, A. M., AL-MARRI, M. J., HASSANPOUR, A., HEWAKANDAMBY, B., AZZOPARDI, B., KERMANI, B. Electrostatic Phase Separation: A Review. En: *Chemical Engineering Research and Design*. 2015. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.02.012>

¹⁵⁹ De acuerdo *Mhatre et al.* (2015), las nuevas tecnologías tienen como principio físico mejorar la estimulación del movimiento de las gotas al suministrar una fuerza externa, bien sea mecánica, térmica, electrostática y química o una combinación de las anteriores.

5.1 TRATAMIENTO CONVENCIONAL

Como se ha señalado, las emulsiones se forman en puntos turbulentos del sistema de producción. Su estabilidad se debe a la formación de una película alrededor de las gotas que encapsula la fase dispersa. En general, el objetivo de romper esta capa y desestabilizar las emulsiones, se puede lograr:

- Incrementando la temperatura de la emulsión, desestabilizando la película gracias a la reducción de la viscosidad interfacial.
- Reduciendo la turbulencia del sistema por medio de la disminución de la velocidad de flujo para que pueda darse separación gravitacional.
- Incrementando el tiempo de retención y remoción de sólidos.
- Controlando los agentes emulsificantes mediante la adición de químicos.
- Aplicando un campo eléctrico que promueva la coalescencia y en general, la aplicación de Nuevas Tecnologías.

5.1.1 Tratamiento Químico: la adición de químicos, llamados desemulsificantes o rompedores, es de lejos el método más utilizado para tratar las emulsiones.¹⁶⁰ Se pueden implementar simultáneamente con métodos térmicos para mejorar los resultados. Cuando se adiciona un desemulsificante, este busca desintegrar las capas de la película.¹⁶¹ Actúa desplazando los componentes estabilizadores de la interfase, variando sus propiedades, como la viscosidad interfacial.

Los desemulsificantes son formulaciones de químicos que contienen solventes como el *Benceno*, el *Xileno*, y el *Tolueno*, pequeñas cadenas de alcoholes, Nafta

¹⁶⁰ KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A-State-of-The-Art-Review. SPE Production & Facilities. En: Society of Petroleum Engineers. 2005. SPE 77497. Pág. 9.

¹⁶¹ JONES Trevor, NEUSTADTER Ernst, WHITTINGHAM Paul. Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. BP Research Centre. En: The Journal of Canadian Petroleum. 1978. JCPT78-02-08. Pág. 100.

altamente aromática, floculantes y surfactantes. Son típicamente formulados con cadenas poliméricas de *Óxidos de Etileno*, *Óxidos de Polipropileno del Alcohol*, *Fenoles Etoxilados*, *Alcoholes Etoxilados* y *Aminas*, *Resinas Etoxiladas*, *Nonilfenoles Etoxilados*, *Alcoholes Polihídricos*, y sales de *Ácido Sulfónico*.¹⁶²⁻¹⁶³

Los desemulsificantes se diferencian de surfactantes naturales por su elevado peso molecular. Cuando son adicionados, tienden a desplazar los agentes emulsificantes y adsorberse en la interfase. De esta forma, se facilita el drenaje de la película y favorece la coalescencia de las gotas. La adsorción y el desplazamiento depende de tres variables fisicoquímicas: el pH, la salinidad y la temperatura.¹⁶⁴

Avances recientes han considerado la modificación de los desemulsificantes tradicionales con nanopartículas. Nikkha *et al.* (2015)¹⁶⁵ analizaron la incidencia de *CHIMEC 2642D*, como desemulsificante, modificado con partículas de nanotitanio para el crudo del campo Sarvestán, Irán, y mejorar su desempeño.

Como cada tipo de crudo, y de emulsión, posee unas características particulares, asimismo la formulación del rompedor es particular. Se hace necesario resaltar que escoger la dosificación correcta es esencial. Subdimensionar la cantidad puede dejar una cantidad elevada de emulsión sin tratar y, paradójicamente, sobredimensionarla puede acarrear un efecto contraproducente al formar emulsiones estables, teniendo en cuenta que los desemulsificantes también son tensoactivos. Kokal (2005) menciona que convencionalmente las dosis pueden

¹⁶² El término "etoxilado" hace referencia a la adición de Óxido de Etileno (C_2H_4O) a compuestos como fenoles, resinas y nonilfenoles.

¹⁶³ KOKAL. Op cit. Pág. 10.

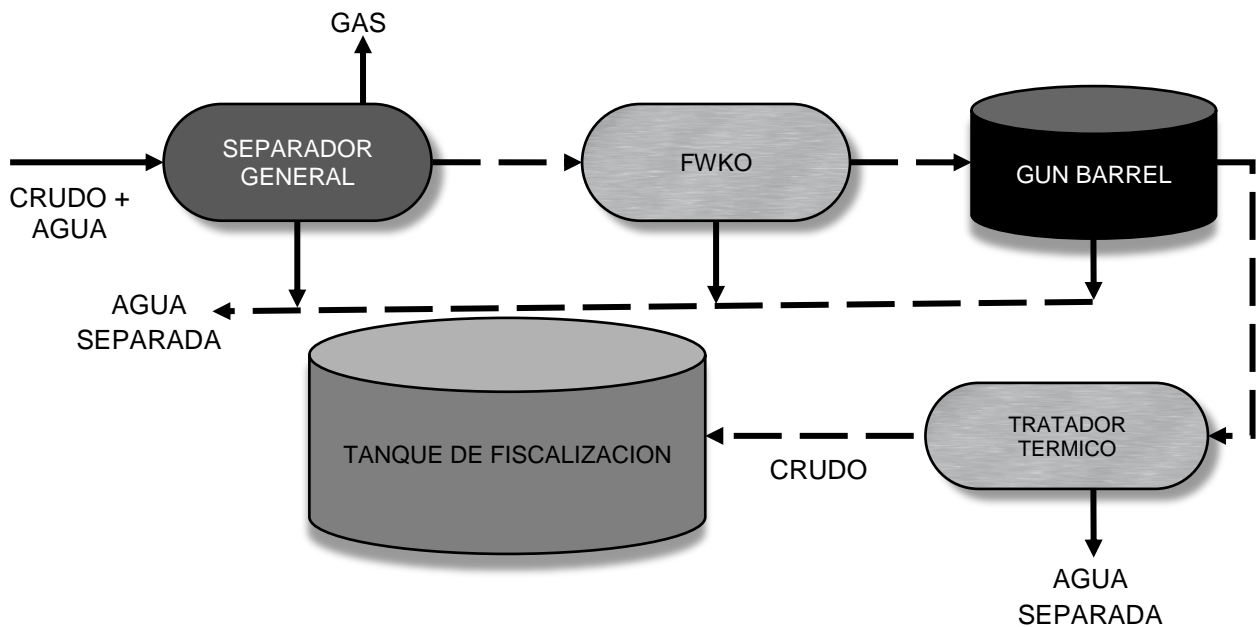
¹⁶⁴ *Ibíd.*, Pág. 11.

¹⁶⁵ NIKKHAH Mohammad, TOHIDIAN Tahere, REZA Mohammad, JAHANMIRI Abdolhossein. Efficient Demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier. Shiraz University. En: Chemical Engineering Research and Design, vol. 94. 2015. Págs. 164-172.

oscilar entre 10 ppm y 100 ppm, pero pueden alcanzar valores superiores a 1000 ppm para tratar emulsiones provenientes de Recobro Químico.

En el esquema convencional, inicialmente tiene lugar el tratamiento gravitacional del cual se obtiene el agua, el gas y el aceite por separado (*Separador General*). El crudo continúa al FWKO (*Free Water Knock Out*) para retirar el agua libre y residuos de gas. Luego, el petróleo es almacenado en el *Gun Barrel* donde se aplica la química de tratamiento para retirar agua emulsionada. Después, el aceite continúa hacia un tratador térmico, o *termoelectrostático* (ver sección 5.2) para terminar de separar el agua remanente y finalmente se almacena en el tanque de fiscalización donde se dispone para transporte y comercialización. En la Figura 43 se presenta el esquema convencional de tratamiento de emulsiones.

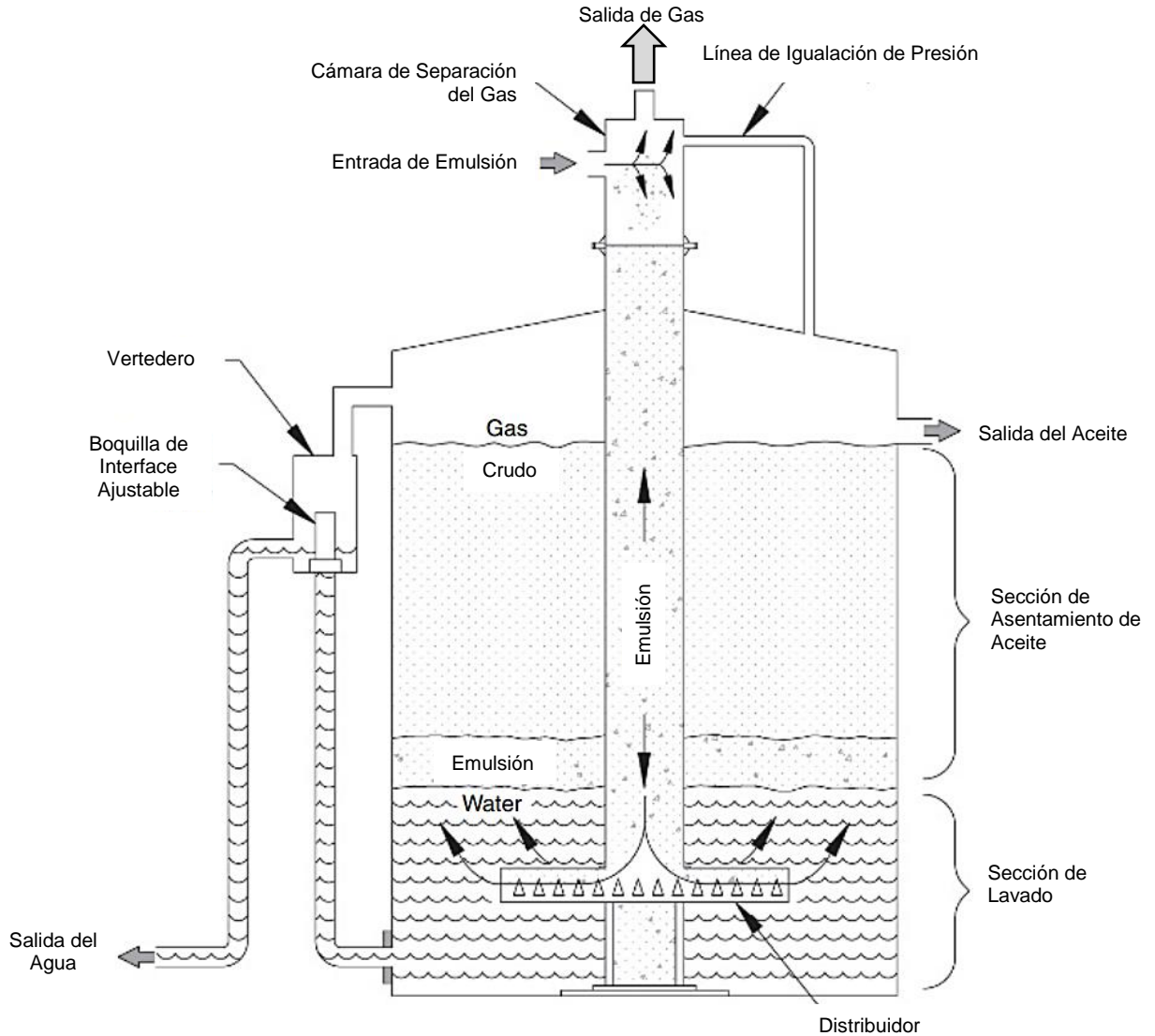
Figura 43. Esquema Convencional de Tratamiento de Emulsiones.



Fuente: adaptado de ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, 3era Edición. 2008.

5.1.1.1 Gunbarrels: Como se mencionaba, los *Gunbarrels* son tanques empleados para el tratamiento de emulsiones que se caracterizan por disminuir sustancialmente los tiempos de retención convencionales gracias a la química de rompimiento de emulsiones. En Figura 44 se presenta el prototipo general de un Gun Barrel con bota de gas interna.

Figura 44. Gun Barrel (con bota de gas interna).

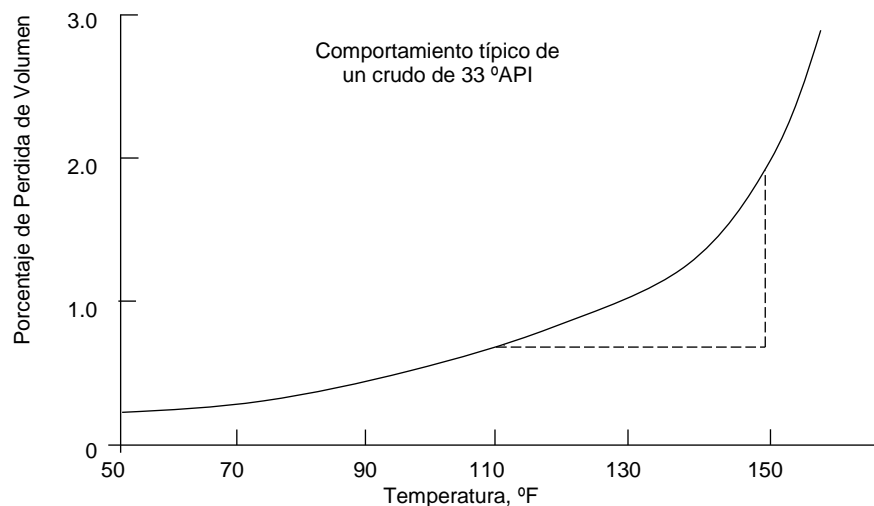


Fuente: ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, 3era Edición. 2008. Pág. 353.

Cuando la emulsión ingresa al tanque, posteriormente se desplaza a un distribuidor que se encuentra por debajo del nivel agua-petróleo cuyo propósito es promover la coalescencia de las gotas al pasar por un colchón de agua (emulsiones W/O). Por diferencia de densidad, el crudo continúa hasta la parte superior donde se va acumulando y es desalojado por la salida de aceite.

5.1.2 Tratamiento Térmico:¹⁶⁶ su aplicación se extiende esencialmente en las emulsiones directas teniendo en cuenta que reduce la viscosidad del aceite e incrementa la tasa de asentamiento del agua. Incrementar la temperatura desestabiliza las películas rígidas que encapsulan las gotas a partir de la reducción de su viscosidad interfacial. Asimismo, mejora la tasa de coalescencia dado que aumenta la energía térmica de la fase dispersa. No obstante, la principal desventaja del tratamiento térmico es la pérdida de componentes livianos del crudo. En la Figura 45 se evidencia este fenómeno para un crudo de 33°API.

Figura 45. Pérdida de volátiles en función de la temperatura para un crudo liviano.



Fuente: ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Ed. GPP, 3era Edición. 2008. Pag. 406.

¹⁶⁶ KOKAL. Op cit. Pág. 11.

5.2 NUEVAS TECNOLOGÍAS

Nuevos desarrollos han permitido optimizar los procesos de tratamiento. A continuación, se presentan los aspectos más relevantes de cada uno.

5.2.1 Tratamiento con Microondas: aunque el descubrimiento de las microondas ocurrió a mediados del Siglo XX, su implementación en la industria petrolera es reciente y aún es objeto de desarrollo, sin embargo, la prospección de esta técnica es favorable puesto que brinda un método económico, de poco consumo energético y una gran eficiencia de separación, que incluso puede llegar a ser mayor a la de unidades convencionales que emplean gas natural.

5.2.1.1 Funcionamiento: el principio de funcionamiento de la desemulsificación con microondas se basa en dos mecanismos paralelos: el primero es el calentamiento de la emulsión, que ocurre a causa de los millones de rotaciones por segundo de las moléculas en función de la frecuencia aplicada, y, en segundo lugar, a la alteración del equilibrio químico de las moléculas de agua al excitarlas para que rompan las partículas ubicadas en la interfase.

Por un lado, los fluidos logran disipar la energía irradiada por las microondas gracias a la rotación de los *dipolos*, teniendo en cuenta que las moléculas se alinean con el campo eléctrico, y a la *conducción iónica* que tiene lugar en la migración de iones disueltos de acuerdo con las oscilaciones del campo eléctrico.¹⁶⁷

Por otra parte, la eficiencia de la radiación por microondas, en el tratamiento de emulsiones, se logra físicamente como consecuencia de la reducción de viscosidad de la fase continua (*en el caso de emulsiones directas se trata de aceite*), en función del aumento en la temperatura del fluido.

¹⁶⁷ FORTUNY. Op cit. Pág. 1359.

De igual forma, se logra reducir la estabilidad de las emulsiones porque la rotación inducida de las moléculas de agua neutraliza su *Potencial Z* y, paralelamente, ocasiona el rompimiento de los *Puentes de Hidrogeno* que las mantienen unidas con los surfactantes.

Además, la irradiación por microondas logra aumentar la presión interna de las gotas de agua, reduciendo el espesor de la película interfacial. Estos efectos varían según las propiedades dieléctricas de los fluidos tratados. En otras palabras, las microondas proveen un efecto térmico sobre las gotas de agua directamente y no tanto sobre el aceite (*de naturaleza apolar*).

La ecuación de calentamiento dieléctrico describe el requerimiento energético necesario para alcanzar una temperatura óptima de separación de fases, que se encuentra indirectamente relacionada con el contenido de agua: en la medida que este valor disminuya, se requerirá más energía para alcanzar la temperatura deseada. En contraste, cuanto mayor sea el contenido de agua en la emulsión, mayor será la potencia disipada por unidad de volumen y por ende el efecto del calentamiento. De esta manera:

$$p = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 = \sigma E^2 \quad (28)$$

Donde: p es la potencia disipada por unidad de volumen, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, ϵ'' es un factor de pérdida, f es la frecuencia del campo eléctrico. Las anteriores variables representan la conductividad eléctrica σ , y, E es la intensidad del campo eléctrico.

Generalmente, las microondas implementadas en el tratamiento de emulsiones comprenden un espectro de longitudes de onda (λ) que oscila entre 1 y 300 milímetros. En consecuencia, permite reducir el tiempo de retención, y los costos.

De acuerdo con Fortuny *et al.* (2007), se han realizado múltiples esfuerzos por aprovechar la irradiación por microondas con propósitos de desemulsificación. El primero fue Nicholas Wolf, de Conoco Inc., quien patentó *el uso de microondas para separar emulsiones y dispersiones de hidrocarburos y agua* en 1986.¹⁶⁸ El autor manifiesta que el agua y el aceite pueden ser separados más rápidamente cuando se exponen a radiación electromagnética, como aquella producida por las microondas. Cabe mencionar que la tecnología de las microondas también puede ser usada en la remoción de sólidos.

Algunas particularidades de este método se mencionan a continuación:

- Puede usarse principalmente en emulsiones directas, es decir en emulsiones con un porcentaje de aceite entre 50% y 99%, pero no se descarta su uso en emulsiones inversas, cuyo porcentaje varía entre 1% y 50%.
- Emplea una potencia que oscila entre 1 *Watt* y 500 *Watts* por galón de emulsión, si el tratamiento es por un periodo de tiempo prolongado. De lo contrario, se puede alcanzar una separación más rápida al aumentar la potencia hasta un valor máximo recomendado de 50.000 *Watts*.
- Si se adiciona desemulsificante, es recomendable que no exceda el 1 %*p/p* de concentración y que sean surfactantes principalmente de naturaleza *no-iónica* o *catiónica*.
- Es recomendable emplear frecuencias que varíen entre 2000 y 3000 *MHz*.
- La temperatura óptima de funcionamiento depende de la temperatura inicial del fluido, sin embargo, se suele alcanzar una separación ideal de las fases entre 50 °C y 65 °C.

¹⁶⁸ WOLF Nicholas. PATENTE USA # 4'582.629: "Use of Microwave Radiation in Separating Emulsions and Dispersions of Hydrocarbons and Water.", del 15 de Abril de 1986. Disponible en: patft.uspto.gov/ [Recurso electrónico].

El principio de funcionamiento de los tratadores de microondas viene dado por el uso de magnetrones. Fortuny *et al.* (2007) investigaron experimentalmente el uso de esta tecnología en el tratamiento de emulsiones, para lo cual emplearon un reactor comercial Anton Paar Synthos 3000. En la Figura 46 se muestra este reactor. Particularmente, este dispositivo está equipado con 2 magnetrones capaces de proveer 1400 *Watts* de potencia de manera continua y una capacidad volumétrica total de 640 ml, divididos en 8 recipientes de 80 ml cada uno.

Figura 46. Reactor Anton Para Synthos 3000.



Fuente: Sistema de un reactor por Microondas de la Marca Anton Paar, modelo Synthos 3000, en: metrohmsiam.com/petrochemist/MetrohmSiam_PETROCHEMIST_08.html

El tratamiento con microondas presenta la ventaja que puede ser empleado en las facilidades de superficie en conjunto con otros equipos de tratamiento como los *skimmers*¹⁶⁹ y *gunbarrels*, calentadores convencionales, entre otros. Asimismo,

¹⁶⁹ Los Skimmers son tanques de tratamiento primario basados en proveer tiempos de retención extensos para que los efectos gravitacionales puedan incidir en la coalescencia de las gotas. Su principal aplicación es para el tratamiento de agua en el cual se busca retirar grasas y aceite de tamaño de gota entre 100 y 150 micrómetros. Existen dos tipos de Skimmers: el Skim Tank y el Skim Vessel cuya diferencia sustancial es que los primeros trabajan a presiones iguales a la presión atmosférica. Ver ANEXO G.

tiene la ventaja de aprovechar la salinidad del agua presente en la emulsión, teniendo en cuenta que es una de las variables que más impacta la irradiación con microondas. Lo anterior se debe a la existencia de especies iónicas en el medio acuoso que mejoran la eficiencia de calentamiento de la mezcla. En otras palabras, la presencia de sales influencia las propiedades dieléctricas de la emulsión.¹⁷⁰

A su vez, el pH incide en la eficiencia de desemulsificación. Se hace necesario resaltar que, en el caso de emulsiones directas, los surfactantes presentan mayor afinidad por el aceite, por lo tanto, un incremento de la afinidad del medio por el agua reducirá su estabilidad. Esta variación se alcanza al aumentar el pH, que propicia la producción de especies iónicas surfactantes que, en síntesis, modifican la afinidad hacia las fases.

Recientemente se han realizado estudios sobre la irradiación de microondas para la desemulsificación de crudos, fundamentalmente W/O. Santos *et al.* (2017)¹⁷¹ se basaron en la distribución del tamaño de gota (*DSD*) para estudiar esta técnica. Determinaron que el calentamiento por microondas es un método efectivo para la desemulsificación de emulsiones directas.

En la Tabla 32 se resumen algunas propiedades de los crudos estudiados. Los autores emplearon dos tipos de microondas: unimodales y multimodales. Las primeras son generadas por un solo magnetrón, promoviendo un campo de alta densidad sobre la muestra. Las microondas multimodales son generadas por varios

¹⁷⁰ FORTUNY. Op cit. Pag. 1362

¹⁷¹ SANTOS Denisson, DA ROCHA Eloá, SANTOS Robson, CANCELAS Aarón, FRANCESCHI Elton, SANTOS Alexandre, FORTUNY Montserrat, DARIVA Cláudio. Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. En: Separation and Purification Technology, vol. 189. Elsevier. 2017. Págs. 347-356.

magnetrones y distribuidas al azar sobre la muestra, generando zonas de alta y baja intensidad magnética.

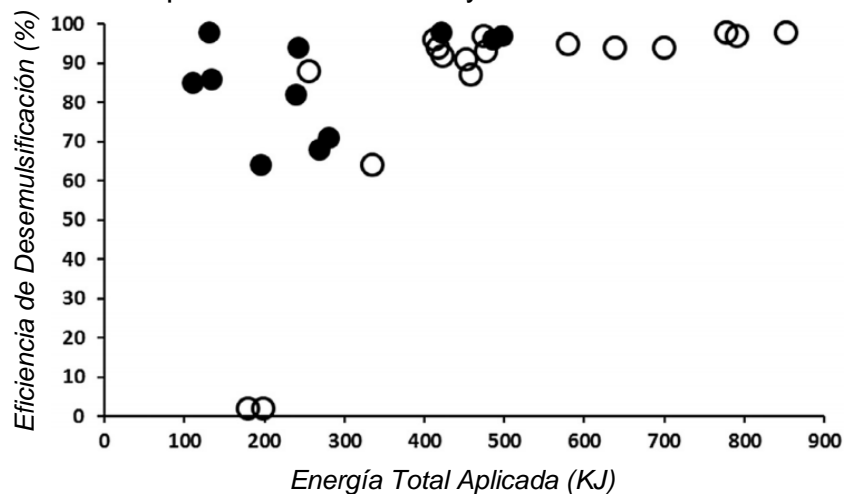
Tabla 32. Propiedades de los crudos analizados por Santos *et al.* (2017).

Propiedad	Análisis	Error	Aceite		
			BR1	BR2	BR3
Contenido de Agua (%)	ASTM D4377-00	<1%	0.67	0.80	0.43
API	ASTM D5002-99	<0.01	25.0	23.4	22.0
Viscosidad Cinemática (25°C, cSt)	Reología Rotacional	<1%	100.0	136.0	280.0

Fuente: SANTOS Denisson, DA ROCHA Eloá, SANTOS Robson, CANCELAS Aarón, FRANCESCHI Elton, SANTOS Alexandre, FORTUNY Montserrat, DARIVA Cláudio. Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. En: Separation and Purification Technology, vol. 189. Elsevier. 2017. Pág. 347.

En la Figura 47 se detallan los resultados de los autores para dos tipos de crudos BR1 y BR2 aplicando microondas unimodales y multimodales. (●) representa los datos unimodales y (○), los multimodales.

Figura 47. Resultados para los crudos BR1 y BR2



Fuente: SANTOS Denisson, DA ROCHA Eloá, SANTOS Robson, CANCELAS Aarón, FRANCESCHI Elton, SANTOS Alexandre, FORTUNY Montserrat, DARIVA Cláudio. Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. En: Separation and Purification Technology, vol. 189. Elsevier. 2017. Pág. 347.

Como se puede evidenciar, las microondas unimodales alcanzaron eficiencias de desemulsificación aproximadamente del 100% bajo suministros energéticos menores a 500 KJ. Asimismo, la repetitividad del experimento realizado por los autores demuestra que implementar microondas unimodales en el tratamiento de crudo es una alternativa viable.

5.2.2 Tratamiento con Ultrasonidos: el ultrasonido es una onda longitudinal (*mecánica*) que se caracteriza por requerir de un medio para propagarse. La principal diferencia con el sonido es la alta frecuencia a la cual es transmitida.¹⁷² Su uso, particularmente en el tratamiento de agua (*rompimiento de emulsiones inversas*) ha tenido buenos resultados, ya que acelera la coalescencia de las gotas de crudo, al proveer las fuerzas adicionales requeridas para que esto suceda.¹⁷³

5.2.2.1 Uso y Funcionamiento: el uso de ultrasonido en conjunto con rompedores de emulsión genera un efecto combinado óptimo al incrementar la eficiencia de separación.¹⁷⁴ Y a su vez repercute en los costos directos de operación al reducir los requerimientos de química de tratamiento.

Van den Tempel (1958)¹⁷⁵ ha estudiado ampliamente el comportamiento eléctrico de las emulsiones desde diferentes perspectivas. Inicialmente estudió las

¹⁷² SUSLICK Kenneth. Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects. VCH Publishers. En: Journal of Acoustic Society of America. Edición 87. 1990. Pág. 919.

¹⁷³ ISLAM M., GENYK R., MALIK Q. Experimental and Mathematical Modelling of Ultrasonic Treatments for Breaking Oil-Water Emulsions. University of Regina. En: Society of Petroleum Engineers. 2000. PETSOC-2000-87.

¹⁷⁴ SCHOEPEL R., HOWARD A. Effect of Ultrasonic Irradiation on coalescence and separation of Crude-Oil emulsions. En: Society of Petroleum Engineers.

¹⁷⁵ VAN DEN TEMPEL M. En: Journal of Colloid Science, vol. 13. 1958. Pág. 125.

características de la doble capa eléctrica en gotas de aceite, su resultado fue un modelo de floculación y coalescencia expuesto a continuación:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = at \quad (29)$$

Donde: n_0 es el número inicial de gotas presentes en la emulsión para un tiempo inicial t_0 , n es el número de gotas presentes en la emulsión para un tiempo t , y, a es la constante de floculación, cuyo valor, según Islam *et al.* (2000), es de aproximadamente $10^{11} \text{ cm}^3/\text{sec}$.

La conclusión más resaltada del estudio incluye el hecho que los efectos gravitaciones mejoran la tasa de colisión entre las gotas, y, que las gotas de tamaños microscópicos exhiben una fuerza de atracción neta, aún a largas distancias. Dentro de este marco, la irradiación ultrasónica da lugar a determinados fenómenos en un líquido, como variaciones de densidad y temperatura, en función del movimiento oscilatorio que ocasiona la transferencia molecular de pulsos de presión, de manera que se producen vibraciones en el sentido de propagación de la onda, desencadenando periodos de alta y baja presión, que repercuten en compresiones y dilataciones en el fluido.¹⁷⁶

Islam *et al.* (2000) presenta casos aplicados a campo del uso de ultrasonido para el tratamiento de crudo que emplean las vibraciones como fuerzas coaguladoras. Uno de los más destacados mencionado por el autor, consistió en un flujo continuo de emulsión inversa, en una *vasija* de 500 barriles de capacidad.

Se utilizó un *magnetostrictor* de Níquel de alta permeabilidad magnética, cuyo consumo de energía era bajo, al requerir 1900 *Watts* de potencia de un generador y con el cual se podía producir una frecuencia de 22500 *Hz*. Los resultados fueron

¹⁷⁶ GOLDMAN R. Ultrasonic Technology. En: Reinhold Publishing Corporation. 1962.

alentadores: se logró remover entre el 99.0% y el 99.7% de agua del aceite emulsionado.¹⁷⁷

Recientemente, se ha examinado en mayor detalle la implementación de ultrasonido como método de desemulsificación. Pedrotti *et al.* (2018)¹⁷⁸ investigaron la relación entre la eficiencia de separación del agua con base a la distribución del campo acústico. La intensidad acústica de su estudio variaba entre 0.1 y 0.6 W/cm². Los autores mencionan que la zona justo sobre los transductores es la más intensa y adecuada para la desemulsificación. Asimismo, destacan que, a mayor amplitud y mayor tiempo de exposición al sonido, mayor es la eficiencia de desemulsificación, la cual alcanzó un valor de 93%, al cabo de 15 minutos de exposición a una amplitud del 100%.

De igual forma, Wang *et al.* (2018)¹⁷⁹ centraron la aplicación del ultrasonido a altas temperaturas en crudos extrapesados. En virtud de los resultados, los autores concluyeron que la tasa de deshidratación del crudo aumenta cuando se incrementa la intensidad del sonido. Además, observaron que disminuirá cuando la intensidad del sonido alcance cierto nivel crítico. Finalmente, mencionan que la tasa de deshidratación disminuye con el aumento de la frecuencia ultrasónica, es decir, mayores tiempos de exposición al ultrasonido no necesariamente conllevan una mejor eficiencia de desemulsificación. No obstante, aumentar la temperatura si mejora el proceso de deshidratación ultrasónica.

¹⁷⁷ SKRIPNIK E. DOLGANOV V. SIMILEISKII A. Demulsification of crude oil by means of ultrasonic. En: Neft Khoz. 1963.

¹⁷⁸ PEDROTTI Matheus, ENDERS Michele, PEREIRA Leticia, MESKO Marcia, Flores Erico, BIZZI Cezar. Intensification of ultrasonic-assisted crude oil Demulsification based on acoustic field distribution data. En: Ultrasonics – Sonochemistry, vol. 40. Elsevier. 2018. Pág. 53.

¹⁷⁹ WANG Zhenjun, GU Simin, ZHOU Long. Research on the static experiment of super heavy crude oil Demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures. En: Ultrasonics – Sonochemistry, vol. 40. Elsevier. 2018. Pág. 1014.

Nuevamente Wang y Gu (2018)¹⁸⁰ estudiaron la viabilidad del ultrasonido en la deshidratación de crudos. Concluyeron que el mejor efecto en el tratamiento emulsiones viene dado por la combinación entre desemulsificantes químicos con ultrasonido, sin embargo, su investigación no solo se limitó al tratamiento de emulsiones, también se ha considerado la aplicación en técnicas de recobro mejorado. Desde el 2006, Li y Zhou (2006)¹⁸¹ concibieron la idea de emplear el ultrasonido como una forma de mejorar la producción de petróleo, al prevenir la formación de escamas y la reducción de la viscosidad del fluido. Para lograr lo anterior, introducían un cable especial en el pozo que transmitía la energía que suministra un generador de ultrasonido.

5.2.3 Tratamiento por Métodos Centrífugos: el tratamiento centrífugo se considera un método gravitacional aumentado puesto que las fuerzas producidas por la rotación permiten aprovechar el diferencial de densidad de las fases, optimizando la separación.

Es uno de los tratamientos que ha recibido más atención recientemente en la industria petrolera colombiana, su aplicación en campo se ha realizado en Rubiales, Castilla y Jazmín.¹⁸² Es utilizado en numerosos campos *Costa Afuera* gracias al poco espacio que ocupa. Suele estar acompañado generalmente del tratamiento químico con desemulsificantes.

¹⁸⁰ WANG Zhenjun, GU Simin. State-of-the-art on the development of ultrasonic equipment and key problems of ultrasonic oil production technique for EOR in China. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 82. Elsevier. 2018. Pág. 2401.

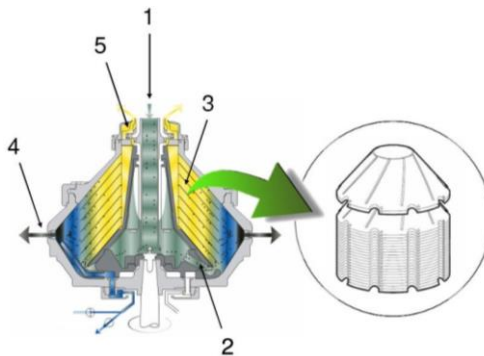
¹⁸¹ LI Congyun, ZHOU Pingling. A device for preventing scaling and reducing viscosity. CN 2771475y. 2006.

¹⁸² MONTES Erik. Tecnologías para el tratamiento de emulsiones en Campos Petroleros. Universidad Industrial de Santander. Monografía presentada como requisito para optar por el título de Especialista en Producción de Hidrocarburos. 2010. Pág. 72.

5.2.3.1 Funcionamiento: la separación por centrifugación ocurre en tres etapas: inicialmente, se forma una capa de nata en función de la diferencia de densidad del aceite y el agua, durante la aceleración de la centrifuga; luego, tiene lugar el estado estable, que corresponde a la línea cuya pendiente es cercana a cero en un diagrama de tamaño de gota promedio, en función del tiempo de centrifugación; y finalmente, se diferencia la fase oleosa si se tiene en cuenta que desciende la doble capa de surfactantes hasta la fase acuosa.¹⁸³

En la Figura 48 se muestra el esquema de funcionamiento básico de los tratadores centrífugos. Montes (2010) explica el funcionamiento de la centrifuga: la emulsión ingresa por el tubo estático de alimentación (1), y alcanza el fondo del dispositivo a través de los bujes (2), para pasar posteriormente a la pila de discos (3) que se encuentran rotando a un número de revoluciones por minuto conveniente para el tipo de emulsión y así favorecer la separación de los componentes más pesados (*el agua y los sólidos*) desplazándolos radialmente hacia la pared de la centrifuga. Estos son retirados finalmente por las boquillas (4) y el crudo ya tratado es extraído del equipo a través del tubo de descarga (5).

Figura 48. Esquema de funcionamiento de un tratador centrifugo.



Fuente: MONTES Erik. Tecnologías para el tratamiento de emulsiones en Campos Petroleros. Universidad Industrial de Santander. 2010. Pág. 69.

¹⁸³ VOLD Marjorie. Mechanism for the Ultracentrifugal Demulsification of O/W Emulsions. En: Langmuir, vol. 1. 1985. Pág. 74.

En el caso del tratamiento de emulsiones inversas, las centrifugas permiten aplicar una fuerza que ayuda a que las gotas de aceite puedan entrar en contacto, formando estructuras poliédricas distorsionadas.¹⁸⁴ Los factores que determinan la distancia entre las gotas de la fase dispersa, y su tendencia a coalescer, son: la velocidad de centrifugación, las fuerzas eléctricas y entrópicas de la película de surfactante en la interfase, y la viscosidad de la fase continua. La centrifugación ha sido ampliamente usada en el laboratorio para acelerar las pruebas de estabilidad de las emulsiones, no obstante, su desarrollo tardó varias décadas en consolidarse dado que tan sólo a mediados del Siglo XX se adelantaron los primeros estudios sobre esta tecnología aplicada a la desemulsificación del petróleo.

Hahn y Mittal (1979)¹⁸⁵ fueron pioneros en el estudio de la centrifugación como método de separación de fases. Su investigación se basó en medir directamente la distribución del tamaño de las gotas en la capa de aceite separado en una celda de centrifugación como función del tiempo de centrifugado. Esta información permitió determinar la eficiencia de esta tecnología.

Su estudio se centró en emulsiones *OW* formadas a partir de Nujol¹⁸⁶, agua destilada y surfactantes como Gantrez AN119 (*es un polímero de cadena larga de Ácido Maleíco de metil-vinil Éter de 250.000 unidades de masa molecular*), Tween 80 (*Surfactante no iónico, cuyo nombre químico es Monooleato de Polioxietilen [20] sorbitano o conocido como Polisorbato 80*), y Sponto 221 (*es una mezcla de emulsificantes no-iónicos y aniónicos: de Polioxietileno Éter de alquil-fenoles con Sulfonatos especiales*). Las emulsiones fueron preparadas con 60 ml de Nujol y 140 ml de solución con los surfactantes mencionados en concentraciones que variaban

¹⁸⁴ HAHN A., MITTAL K. Mechanism of Demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge. Stauffer Chemical Company. En: Colloid & Polymer Science, ed. 257. 1979. Págs. 959.

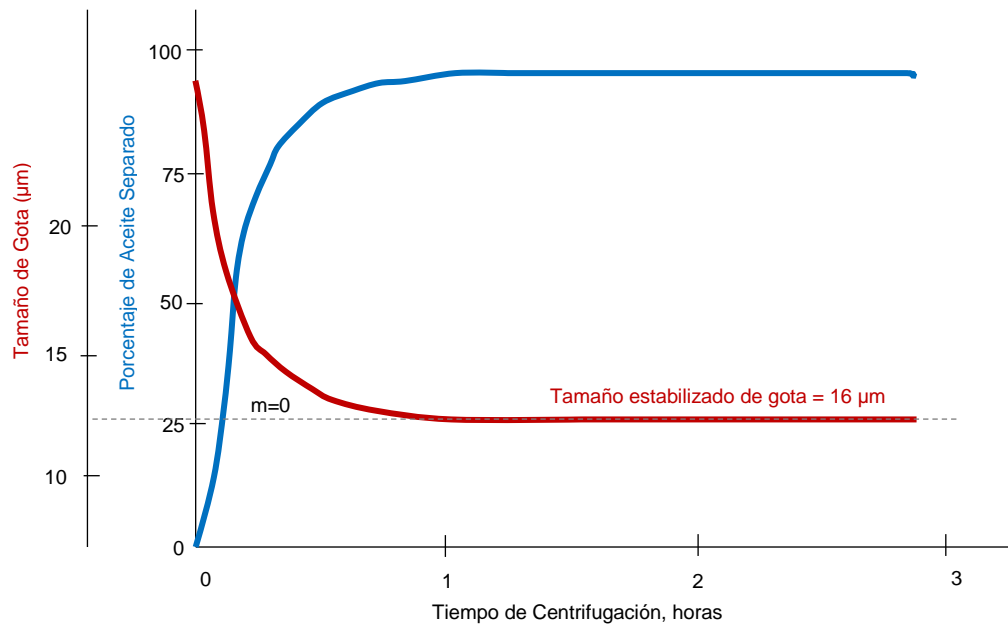
¹⁸⁵ *Ibíd.*, Pág. 960.

¹⁸⁶ Es una parafina líquida de alto peso molecular de la compañía Plough Inc.

entre 0.01% y 1.0%, sin embargo, el Polisorbato 80 fue el surfactante de mayor uso durante la experimentación. La centrifugación fue realizada a 2000 rpm a temperatura ambiente, con una centrifuga modelo UV de la empresa Van Waters and Rogers.

En la Figura 49 se presentan los resultados basados en el porcentaje de aceite separado para el caso de las emulsiones formadas con 30% de Nujol, 70% de Agua y 0.01% de Tween 80. Los autores determinaron que efectivamente las gotas coalescen a lo largo del cuerpo de la nata de aceite, pero a pesar del tiempo de centrifugado, se alcanza un tamaño estabilizado de gota y se debe a la presencia de la película cristalina alrededor de las gotas distorsionadas de aceite que evita que se reduzca más allá de este valor.

Figura 49. Resultados de Hahn y Mittal (1979).



Fuente: adaptado de HAHN A., MITTAL K. Mechanism of Demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge. Stauffer Chemical Company. En: Colloid & Polymer Science, ed. 257. 1979. Pág. 964.

Mittal y Vold (1972)¹⁸⁷ correlacionaron la cantidad de aceite separado una vez se alcanza el estado estable durante la centrifugación, como se muestra a continuación:

$$t/S = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}t \quad (30)$$

Donde: S es el porcentaje de aceite separado a un tiempo t . a y b son constantes; a es el valor aproximado de S a periodos largos de tiempo, y el producto ab es la tasa inicial de separación del aceite.

En general, las ventajas de tratadores centrífugos son: alta capacidad volumétrica del equipo, menor requerimiento de espacio, de calor y dilución para llevar a cabo la deshidratación, permiten apartar sólidos de un tamaño reducido, y aceptan amplios rangos de cortes de agua.

En contraste, las centrifugas presentan algunas desventajas con el manejo del gas. Asimismo, presentan altos porcentajes de erosión en el manejo de contenidos considerables de sólidos y su consumo de energía eléctrica es elevado.¹⁸⁸

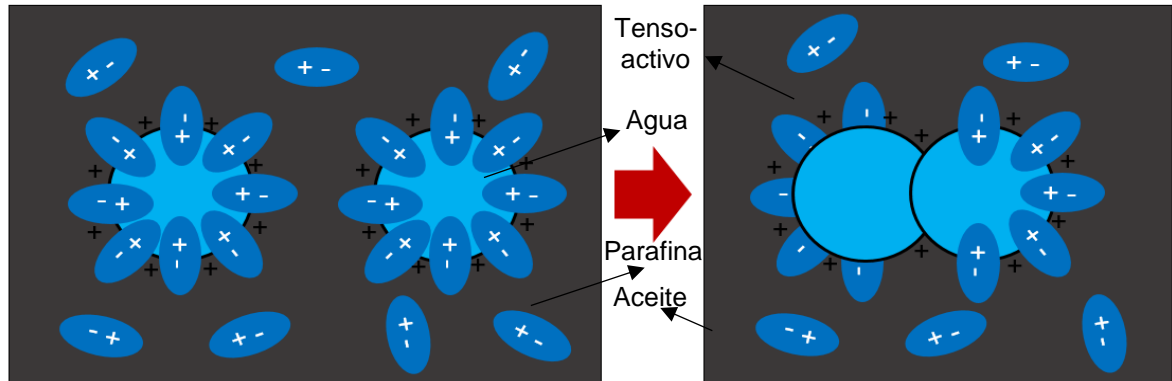
5.2.4 Tratamiento usando Campos Magnéticos: en la deshidratación con campos magnéticos, el propósito es orientar las parafinas presentes en el crudo para que se trasladen a la interfase y neutralicen el efecto de los agentes emulsificantes.¹⁸⁹ En la Figura 50 se esquematiza este proceso.

¹⁸⁷ VOLD, R. MITTAL K. En: Journal of Colloid Interface Science. Edición 38. 1972. Pág. 451.

¹⁸⁸ MONTES. Op cit. Pág. 72.

¹⁸⁹ *Ibíd.*, Pág. 75.

Figura 50. Emulsión bajo el efecto de un campo magnético.



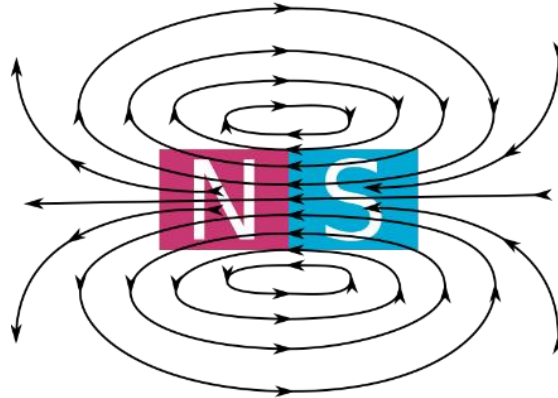
Fuente: MONTES Erik. Tecnologías para el tratamiento de emulsiones en Campos Petroleros. Universidad Industrial de Santander. Monografía presentada como requisito para optar por el título de Especialista en Producción de Hidrocarburos. 2010. Pág. 75.

La desemulsificación magnética se diferencia de la deshidratación electrostática debido a que tiene como fin usar un campo eléctrico de intensidad conocida para interactuar con las moléculas de agua, polarizarlas, orientarlas y favorecer la coalescencia. En Colombia ha tenido aplicaciones exitosas en campos representativos de crudo mediano como La Cira-Infantas (23 °API) y Dina Terciario (18.2 °API).

5.2.4.1 Principio físico: un campo magnético es el espacio influenciado por una corriente magnética o eléctricomagnética. Es creado por el movimiento de cargas eléctricas, como el de los electrones, alrededor del núcleo de un átomo, y a partir de las propiedades primarias de determinadas partículas.¹⁹⁰ El campo magnético (\vec{B}) es un vector, es decir, se compone de magnitud, dirección y sentido. En la Figura 51 se representa el campo magnético haciendo énfasis en las líneas de campo.

¹⁹⁰ JORDAN, Douglas. Magnetic field. En: Salem Press Encyclopedia of Science. 2014. Pág. 2.

Figura 51. Ilustración del campo magnético en un imán.



Fuente: Campo magnético, en: www.mesoatomic.com/es/fisica/electromagnetismo/electromagnetismo/campo-magnetico [en línea].

Es una de las variables involucradas en el cálculo del flujo magnético o también conocido como la intensidad magnética (\vec{F}_{mag}), cuya formula se muestra a continuación en la forma escalar, asumiendo que una partícula en movimiento de carga eléctrica (q) se desplaza a una velocidad (v) perpendicular al campo magnético:

$$F_{mag} = qvB \quad (31)$$

La unidad del flujo magnético más empleada es el Tesla (T) y su equivalencia en unidades del Sistema Internacional (S) es:

$$1T = 1 \frac{kg}{s^2 \cdot A} \quad (32)$$

5.2.4.2 Tratadores Magnéticos: los tratadores magnéticos están diseñados principalmente para el tratamiento de agua, es decir, para la remoción del crudo remanente en el agua de producción, bien sea para propósitos de reinyección o pozos *disposal*. Se ubican aguas abajo de los separadores generales, o de acuerdo con el esquema de producción del campo.

Presentan ciertas ventajas estratégicas como la reducción de los requerimientos de desemulsificante para romper emulsiones apretadas y, asimismo, de requerimientos térmicos, dado que alcanza una eficiencia de separación óptima a temperatura ambiente (*entre 30 °C y 40 °C*).

5.2.4.3 Avances recientes: el uso del magnetismo se ha desarrollado exponencialmente. No solo se ha limitado a la aplicación de un campo magnético. Estudios recientes llevados a cabo por Liang *et al.* (2015)¹⁹¹ concluyeron que la adición de nanopartículas de *magnetita cubierta de una capa de ácido oleico* ($Fe_3O_4@OA$), como desemulsificante, permitía incrementar la eficiencia del campo magnético sobre el tratamiento de emulsiones.

Su investigación se basó en emulsiones inversas. La muestra *madre* fue formada con 10%p/p de crudo diluido en ciclohexano, 10%p/p de Tween 60¹⁹² y 80%p/p de agua desionizada a 9500 *rpm* durante 20 minutos; a partir de esta muestra se diluyó de nuevo en agua ionizada a una proporción de 1:30 para conocer en detalle el comportamiento de las nanopartículas magnéticas, cuya cantidad varió entre 0.1 y 1 gramo.

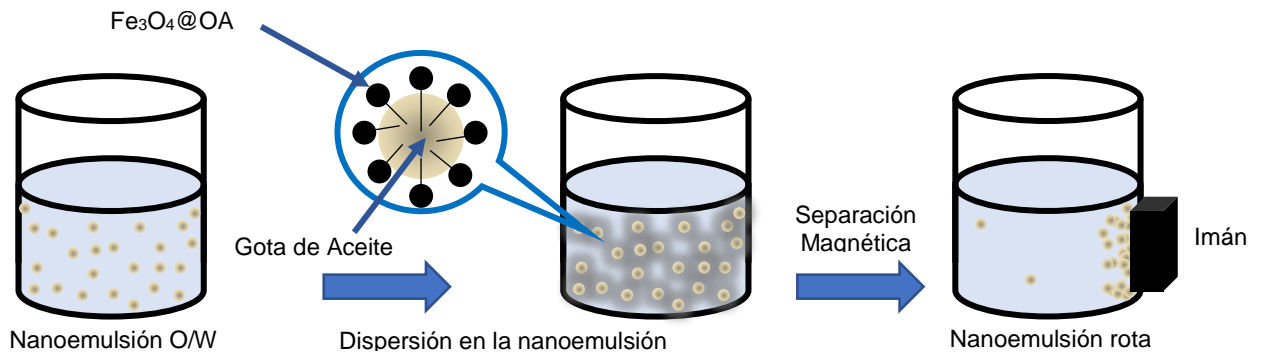
Se extrajeron 10 ml de emulsión y se mezclaron con la magnetita, el resultado fue una nanoemulsión con un tamaño de gota promedio de 76 nm. El campo magnético fue formado con un imán. Los autores alcanzaron una eficiencia de desemulsificación¹⁹³ cercana al 90%. En la Figura 52 se esquematiza el proceso.

¹⁹¹ LIANG Jiling, DU Na, SONG Shue, HOU Wanguo. Magnetic Demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsiones using oleic acid-coated magnetic nanoparticles. En: Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 466. 2015. Pág. 197.

¹⁹² Conocido como Polisorbato 60 o monoestearato de Polioxietilen (20) sorbitano.

¹⁹³ Viene dada por la cantidad de aceite inicial en la emulsión versus el aceite residual después del tratamiento.

Figura 52. Proceso de Separación Magnética



Fuente: LIANG Jiling, DU Na, SONG Shue, HOU Wanguo. Magnetic Demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsiones using oleic acid-coated magnetic nanoparticles. En: Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 466. 2015.

Estudios similares fueron realizados en crudos bituminosos. Peng *et al.* (2012)¹⁹⁴ estudiaron la aplicación de un desemulsificante magnético para remover agua de una emulsión de crudo bituminoso diluido con nafta. Se trata de nanopartículas de *magnetita con injertos de etilcelulosa (MEC)*. El procedimiento era similar al de Liang *et al.* (2015). Los autores concluyeron que con la adición de 1.5%p/p de MEC y separación magnética, el contenido de agua del bitumen diluido puede reducirse hasta 93% en comparación a su valor inicial.

5.2.5 Tratamiento Electrostático: aunque su implementación en la industria ha tenido una amplia implementación, su principio físico y funcionamiento es relativamente reciente. Se considera una nueva tecnología, pero con el transcurso del tiempo ha llegado a ser parte esencial del tratamiento convencional, como se mostraba en la *sección 5.1*.

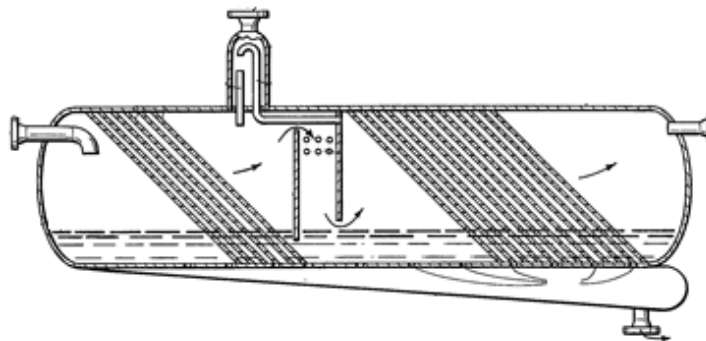
El primer antecedente del uso de un *precipitador electrostático* data de 1911, cuando Frederick Cottrell logró la separación de fases gracias a las fuerzas

¹⁹⁴ PENG Junxia, LIU Qingxia, XU Zhenghe, MASLIYAH Jacob. Novel Magnetic Demulsifier for Water Removal from Diluted Bitumen Emulsion. University of Alberta. En: Energy & Fuels, vol. 26. 2012. Págs. 2705.

electrostáticas de este equipo.¹⁹⁵ El tratamiento electrostático se caracteriza por ser el método de desemulsificación de agua en aceite (W/O) más eficiente adaptado a operaciones en superficie y a operaciones de desalado,¹⁹⁶ aprovechando al máximo la Ley de Stokes (21).

Hubo diversos desarrollos posteriores empleando campos eléctricos para el tratamiento de emulsiones como el de Forrest Murdock¹⁹⁷ quien diseñó un separador horizontal caracterizado por poseer un enmallado que generaba un campo eléctrico para favorecer la coalescencia. En la Figura 53 se muestra el esquema de diseño, donde las líneas transversales representan las rejillas que generan el campo eléctrico.

Figura 53. Diseño de Murdock (1981).



Fuente: MURDOCK Forrest. Low gravity crude oil and water separator. 1981. Patente US4257895A.

5.2.5.1 Efecto sobre la estabilidad de la emulsión: la coalescencia ocurre cuando las gotas de agua son expuestas a un campo eléctrico de alto voltaje. De esta forma,

¹⁹⁵ MHATRE. Op cit. Pag. 3

¹⁹⁶ NOÏK Christine, CHEN Jiaqing, DALMAZZONE Christine. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A-State-Of-The-Art Review. Instituto Frances del Petróleo. En: Society of Petroleum Engineers. 2006. SPE 103808.

¹⁹⁷ MURDOCK Forrest. Low Gravity crude oil and water separator. 1981. Patente US4257895A.

si un líquido conductor (*agua*) se encuentra inmerso en un líquido no conductor (*aceite*), las gotas de la fase dispersa se combinarán por el efecto de uno de los siguientes fenómenos físicos expuestos por Arnold *et al.* (2008):¹⁹⁸

1. Las gotas se polarizan y tenderán a alinearse de acuerdo con la dirección del campo eléctrico. De esta manera, los polos positivos y negativos adyacentes facilitan la atracción eléctrica y, por ende, la coalescencia. La fuerza de atracción de dos gotas iguales en un campo eléctrico (F) viene dada por la siguiente fórmula:

$$F = \frac{K_S \varepsilon^2 (d_m)^6}{S^4} \text{ Siendo } S \geq d_m \quad (33)$$

Donde: K_S es la constante del sistema eléctrico, ε es el gradiente de voltaje, d_m es el diámetro de las dos gotas, y S es la distancia entre las mismas.

2. Las gotas son atraídas hacia un electrodo gracias al efecto de una carga inducida. En el caso de un campo de Corriente Alterna (AC), la inercia de las gotas más pequeñas ocasiona su vibración, lo cual les permite alcanzar mayores distancias en comparación con las gotas más grandes, favoreciendo la coalescencia. En el caso de un campo de Corriente Continua (DC) las gotas tienden a aglomerarse en el electrodo formando gotas cada vez más grandes y acentuando los efectos gravitacionales.
3. El campo eléctrico tiende a debilitar la película interfacial. Cuando las gotas de agua son expuestas a un campo sinusoidal de corriente alterna, van a ocurrir elongaciones y relajaciones de la película que propician la disminución de la tensión interfacial, especialmente durante los periodos de bajo voltaje,

¹⁹⁸ ARNOLD. Op cit. Pág. 411.

favoreciendo una forma esférica en las gotas. En consecuencia, la película debilitada puede viabilizar la coalescencia de las gotas.

5.2.5.2 Fenómenos de Electrocoalescencia: la coalescencia se ve favorecida por determinados fenómenos que ocurren gracias a la interacción de las cargas de las moléculas. Una vez se ha generado un campo eléctrico se pueden presentar *interacciones dipolo-dipolo, electroforesis y dielectroforesis*.

1. *Interacción Dipolo-Dipolo:* una vez se generó el campo eléctrico, las gotas que se encontraban descargadas naturalmente se polarizarán y se formarán dipolos inducidos. Cuando dos dipolos inducidos adyacentes se acercan, ocasionan que dos gotas experimenten el campo no homogéneo de su homólogo y gracias a esto, puedan atraerse o repelerse. Sin embargo, Noïk *et al.* (2006) menciona que las fuerzas de un solo dipolo inducido son iguales y opuestas, por lo cual la gota permanece en su lugar inicial y difícilmente logra elongarse. En relación con estas implicaciones, la interacción *dipolo-dipolo* suele estar presente en campos homogéneos de Corriente Continua y de Corriente Alterna.
2. *Electroforesis:* quizás uno de los términos relevantes en esta materia es la *electroforesis*, que se entiende como el movimiento de una gota de agua cargada, por acción de un campo eléctrico. Por esta razón, se ve influenciada por variables como el Voltaje (V) y la Intensidad del Campo Eléctrico (E), involucradas en la Ley de Ohm, y a su vez por la polaridad de las cargas.

Noïk *et al.* (2006) resalta que, a pesar de no depender de las propiedades de las fases, puede existir una fuga de cargas hacia el aceite circundante. Para facilitar las matemáticas, se asume que, si el tiempo de interacción de la gota con el campo eléctrico del electrodo es corto, no existirá fuga. Es un fenómeno recurrente en campos eléctricos de corriente continua, si se tiene en cuenta que es uno de los mecanismos que permiten la coalescencia de

las gotas al promover su colisión. También ocurre en campos AC, pero en este caso, las gotas oscilan en lugar de exhibir un desplazamiento neto.

3. *Dielectroforesis*: “Es la tendencia de las gotas con una permitividad¹⁹⁹ mayor que la del medio de suspensión, como el caso de gotas de agua en aceite, de moverse hacia la zona de mayor intensidad de Campo Eléctrico (E)”²⁰⁰. Las gotas de agua son arrastradas hacia el electrodo que posea la carga opuesta, generando colisión entre las gotas y favoreciendo la coalescencia. Noïk et al. (2006) menciona que este fenómeno ocurre en campos no homogéneos, bien sean de corriente continua o alterna. Mas adelante la fuerza dielectroforética se expresa matemáticamente en función de otras variables eléctricas.

5.2.5.3 Mecanismos que permiten la Coalescencia: los principales mecanismos que favorecen el acercamiento y coalescencia de las gotas de agua, en emulsiones directas, son los efectos *hidrodinámicos*, *electrostáticos*, las fuerzas *dipolares*, *electroforéticas* y *dielectroforéticas*.²⁰¹

1. Los efectos *hidrodinámicos* están presentes aun cuando no exista un campo eléctrico, por lo cual es posible que haya coalescencia de gotas bajo ciertas condiciones de flujo como régimen laminar.
2. Los efectos *electrostáticos* están presentes cuando la emulsión se expone a un campo eléctrico, ya que varían las cargas del sistema. Aún cuando una gota de agua de carga neutra se encuentra en un medio cuya constante

¹⁹⁹ También recibe el nombre de Constante Dieléctrica.

²⁰⁰ NOÏK. Op. cit. Pág. 3.

²⁰¹ *Ibíd.*, Pág. 2.

dieléctrica es baja. Esta se polarizará, reorientando sus moléculas dipolares en dirección del campo eléctrico, formando a su vez un *dipolo inducido*.

3. Las fuerzas dipolares o *dipolo-dipolo*, se han estudiado desde varias perspectivas. Tres modelos han sido propuestos para estudiar este fenómeno: el modelo *punto-dipolo*, el modelo *dipolo-dipolo inducido (DID)* y el modelo *analítico*. El modelo *DID* ha permitido estudiar adecuadamente la interacción *dipolo-dipolo*, dado que permite considerar varios escenarios. En el caso de dos gotas esféricas alineadas con un campo eléctrico, la fuerza electrostática viene dada por:²⁰²

$$F_{Dipolo} = \frac{12\pi\beta^2\epsilon_c E^2 r_1^3 r_2^3}{\delta^4} (3K_1 - 1) \quad (34)$$

Donde: ϵ_c es la constante dieléctrica de la fase continua, E es la intensidad del campo eléctrico aplicado, r_1 y r_2 son los radios de las gotas respectivamente; δ es la distancia entre los centros de las gotas y β es el Factor *Clausius-Mossotti*, que viene dado por la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{\epsilon_d - \epsilon_c}{\epsilon_d + 2\epsilon_c} \quad (35)$$

En la fórmula anterior, ϵ_d es la constante dieléctrica de la fase dispersa. Cabe resaltar que cuando la distancia δ tiende a cero, el coeficiente K_1 tiende a 1, por ende, se reduce al modelo de *punto-dipolo*.

4. Las *fuerzas electroforéticas* inducidas vienen dadas por la fórmula (36):

$$F_{ele} = qE = \frac{2}{3}\pi^3 r^2 \epsilon_c E^2 \quad (36)$$

²⁰² *Ibíd.* Pág. 3.

Donde: r es el radio de la gota en contacto con el electrodo, ϵ_c es la constante dieléctrica de la fase continua, y E , es la intensidad del campo eléctrico aplicado. Como se puede inferir de la ecuación, se asume que no hay una fuga de cargas, por lo cual no se tienen en cuenta las variables eléctricas de la gota de agua, teniendo en cuenta que el tiempo de contacto de las gotas con el electrodo es bajo, en comparación con el *tiempo de relajación*²⁰³ de la fase continua.

5. Las *fuerzas dielectroforéticas* dependen de las propiedades eléctricas de las fases, del tamaño de gota y la frecuencia del campo eléctrico. La magnitud de la Fuerza Dielectroforética (F_{diele}) para una sola gota inmersa en un campo eléctrico externo no-homogéneo viene dada por:

$$F_{diele} = 2\pi r^3 \epsilon_c \beta \cdot \nabla(\vec{E} \cdot \vec{E}) = 2\pi r^3 \epsilon_c \beta \nabla |\vec{E}|^2 \quad (37)$$

Donde: r es el radio de la gota, ϵ_c es la constante dieléctrica de la fase continua, β es el factor de Clausius-Mossotti y, E es el vector campo eléctrico.

5.2.5.4 Tipos de Campos Eléctricos que favorecen la Electrocoalescencia:

para generar la electrocoalescencia de las gotas existen al menos cuatro tipos de campos eléctricos primarios: Corriente Alterna (AC), Corriente Continua o Directa (DC), Combinado AC/DC y Pulso de Corriente Directa (P-DC). En la Tabla 33 se resaltan las características de cada uno.

²⁰³ En este caso se entiende como tiempo de relajación a la cantidad que tardaría la carga en dispersarse por la fase continua, disminuyendo el total de cargas de la gota con el electrodo.

Tabla 33. Tipos de Campos Eléctricos.

Tipo de Campo	Características
AC	<ul style="list-style-type: none">➤ Tolera altos cortes de agua.➤ Es de naturaleza no-electrolítica.
DC	<ul style="list-style-type: none">➤ Presenta gran eficiencia con gotas pequeñas de agua.➤ Puede ocasionar corrosión electrolítica por lo cual solo se usa para deshidratar destilados con baja conductividad.
AC/DC	<ul style="list-style-type: none">➤ Presenta las ventajas del AC y del DC, ya que tolera altos cortes de agua y presenta una alta eficiencia.
P-DC	<ul style="list-style-type: none">➤ Sus principales usos se encuentran en la industria alimenticia, su uso en la industria petrolera todavía es objeto de investigación y desarrollo.

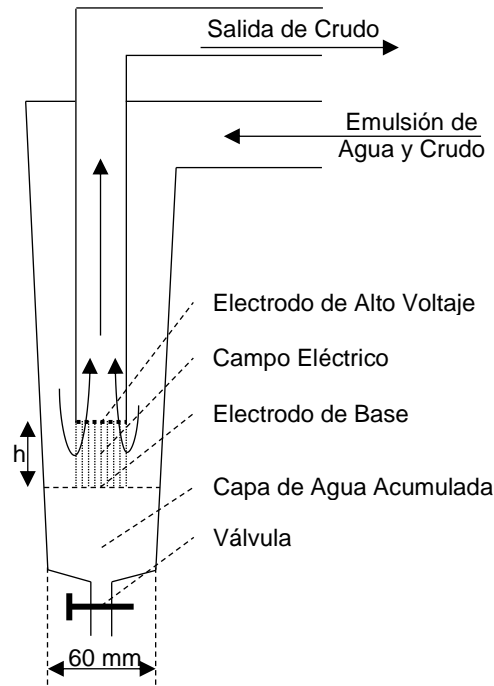
Fuente: NOÏK Christine, CHEN Jiaqing, DALMAZZONE Christine. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A-State-Of-The-Art Review. Instituto Frances del Petróleo. En: Society of Petroleum Engineers. 2006. SPE 103808.

5.2.5.5 Tipos de Tratadores Electrostáticos: los primeros tipos de tratadores electrostáticos se basaron en los estándares de separadores gravitacionales al adicionar únicamente electrodos de tal forma que proveyeran un campo eléctrico perpendicular a la dirección del flujo.²⁰⁴ En la Figura 54 se muestra un electrocoalescedor diseñado por Eow (2002).

Aunque las configuraciones pueden varias según el fabricante, algunas características son comunes actualmente. En la Figura 55 se presenta un tratador electrostático moderno de Corriente Alterna visto desde un corte transversal, haciendo énfasis en las zonas donde ocurre la coalescencia.

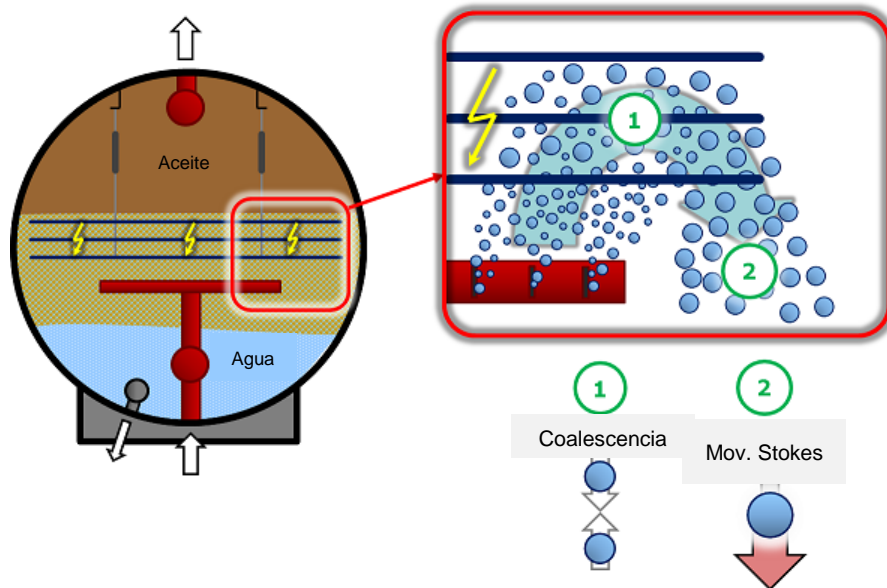
²⁰⁴ KOKAL. Op. cit. Pág. 10.

Figura 54. Electrocoalescedor diseñado por Eow (2002).



Fuente: EOW J. S. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil. Tesis Doctoral, University of Surrey. 2002. Pág. 1.

Figura 55. Tratador Electrostático de la Compañía Frames.



Fuente: Frames Group, en: www.frames-group.com/Products/Electrostatic-Coalescers. [en línea].

La industria se caracteriza por la amplia disponibilidad de opciones en el mercado para satisfacer las necesidades de tratamiento. Como se mencionaba anteriormente, los tratadores electrostáticos también cumplen funciones de desalado en ciertas ocasiones.

En la Tabla 34 se presenta el compendio realizado por Noik *et al.* (2006) sobre los tipos de tratadores electrostáticos ofrecidos en el mercado por las compañías más reconocidas.

Tabla 34. Tratadores Electrostáticos.

Tratador	Aplicación	Campo Eléctrico	Características			
De Corriente Continua	Alta Eficiencia en tratamiento de destilados en Refinería	Corriente Continua de Alto Voltaje (de 20 a 40 Kv)	Lleva un variador de voltaje instalado en el panel de control.	El diseño del electrodo se encuentra patentado.	Mejora la distribución del flujo	
De Doble Polaridad	Funciona para deshidratación y para desalado	Campo Combinado entre Corriente Continua y Alterna	Poseen un Controlador Sensible a la Carga basado en PC	Electrodos de Platos Compuestos	Mezclado hidráulico o mecánico con agua de dilución para desalado.	
Desalador Electrodinámico	Únicamente para desalado				Dilución con agua en contraflujo y mezclado electrostático	
Electromax®	Deshidratación de emulsiones apretadas				Medio de Coalescencia tipo Performax®	
De Doble Frecuencia	Deshidratación				Posee un controlador de Frecuencia y Voltaje Variable	-

TriGrid® Y TriGridmax®	Deshidratación o Desalado <i>Offshore</i> para una producción inferior a 50.000 barriles por día.	Corriente Alterna de Alto Voltaje	100% de Reactancia en la Unidad de Suministro de Energía	Sistema de 3 celdas eléctricas horizontales	Mezclado hidráulico o mecánico con agua de dilución para desalado
TriVolt® Y TriVoltmax®	Deshidratación o Desalado <i>Offshore</i> para una producción superior a 50.000 barriles por día			Sistema de 3 o 4 celdas eléctricas horizontales	
Metercell	Puede ser usado para el tratamiento de destilados y para deshidratación	Corriente Continua de Alto Voltaje	Consta de una zona de pretratamiento con múltiples electrodos circulares		Flujo de tipo ascendente en pretratamiento y las células electrolíticas

Fuente: NOÏK Christine, CHEN Jiaqing, DALMAZZONE Christine. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A-State-Of-The-Art Review. Instituto Frances del Petróleo. En: Society of Petroleum Engineers. 2006. SPE 103808.

5.2.5.6 Parámetros de aplicación: de acuerdo con Arnold *et al.* (2008), para utilizar tratadores electrostáticos junto a otras tecnologías como el tratamiento térmico, se deben cumplir ciertos parámetros de aplicación. En la Tabla 35 se presentan estos parámetros.

Tabla 35. Parámetros de aplicación según Arnold *et al.* (2008) para Tratamiento Electrostático.

Parámetro	Valor	Unidad
Viscosidad de la emulsión	<50	cP
Diferencia de Gravedad Especifica Agua-Aceite	0.001	-
Conductividad del Aceite	10 ⁻⁶	mho/cm

Fuente: ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Ed. GPP, 3era Edición. 2008. Pág. 378.

5.2.5.7 Estudios recientes: recientemente, se ha estudiado el efecto de la electrocoalescencia. Srivastava *et al.* (2018)²⁰⁵ estudiaron la coalescencia de gotas estabilizadas por un surfactante no iónico bajo un régimen de bajo voltaje. Notaron que aún cuando el campo eléctrico se encuentra por encima de su valor crítico, el esfuerzo eléctrico permite la coalescencia de las gotas.

5.3 OTRAS TECNOLOGIAS

Además de las tecnologías presentadas, existe una serie de alternativas que también pueden ser implementadas en el tratamiento de emulsiones.

5.3.1 Desemulsificación biológica: desde 1980 se ha considerado emplear desemulsificantes biológicos o *bio-desemulsificantes* y microorganismos para el rompimiento de emulsiones como una forma de reemplazar los químicos sintéticos empleados convencionalmente. Al igual que otros rompedores de emulsiones, buscan adsorberse en la interfase agua-aceite y desplazar a los agentes emulsificantes Su implementación conlleva tres ventajas sobre los desemulsificantes químicos:²⁰⁶

- Baja toxicidad de compuestos biológicos.
- Fácil biodegradación de estos compuestos.
- Propiedades exclusivas de estos productos naturales que no poseen los desemulsificantes sintéticos.

²⁰⁵ SRIVASTAVA A., KARTHICK S., JAYAPRAKASH K., SEN A. Droplet Demulsification Using Ultralow Voltage-Based Electrocoalescence. Indian Institute of Technology Madras. En: Langmuir, ed. 34. 2018. Pág. 1520.

²⁰⁶ ZOLFAGHARI Reza, FAKHRU'L-RAZI Ahmadun, ABDULLAH Luqman, ELNASHAIE Said, PENDASHTEH Alireza. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in water emulsions in petroleum industry. En: Separation and Purification Technology, vol. 170. Elsevier. 2016. Pág. 392

Por un lado, los *biodesemulsificantes* se benefician del crecimiento microbiano, gracias a la presencia de hidrocarburos en las emulsiones. De esta forma, el crecimiento de microorganismos y la desemulsificación tienen lugar al mismo tiempo. Además, los *biodesemulsificantes* pueden ser aplicados en cabeza de pozo, ahorrando costos de operación en transporte y equipos.²⁰⁷

Potencialmente, puede ser implementada con otras tecnologías. Huang *et al.* (2017)²⁰⁸ emplearon nanopartículas magnéticas para ajustar la hidrofobicidad y la carga de las bacterias usadas como agentes desemulsificantes para que influyera en la ubicación de las células en la interfase y mejorara la coalescencia.

Por otra parte, son *considerablemente* dependientes de las condiciones del medio, es decir, de variables como el pH, la salinidad, la temperatura, la concentración de células y la disponibilidad de *nitrógeno*, *carbono* y un sustrato. Dentro de este marco, el *biodesemulsificante* óptimo será aquel que sea competente en un amplio rango de pH, temperatura, y salinidad.

Desde inicios de la década pasada ya se adelantaban los primeros estudios sobre microorganismos en la desemulsificación de crudos. Park *et al.* (2000)²⁰⁹ estudiaron la viabilidad de emplear esporas de un *Streptomyces*, obteniendo un proceso rápido de separación de fases en emulsiones de largas cadenas alifáticas. De acuerdo con Zolfaghari *et al.* (2016)²¹⁰ se han realizado estudios exitosos con organismos como

²⁰⁷ *Ibíd.*, Pág. 392.

²⁰⁸ HUANG Xiangfeng, XIONG Yongjiao, LU Liju, LIU Jia, PENG Kaiming. Manipulation of Surface Hydrophobicity and Charge of Demulsifying Bacteria Using Functional Magnetic Nanoparticles: A Mechanistic Study of Demulsification Performance. En: *Energy & Fuels*, vol. 31. 2017. Págs. 3295-3304.

²⁰⁹ PARK Shin, LEE Jung-Hyun, KO Sung-Hwan, LEE Deuk-Soo, LEE Hong. Demulsification of oil-in-water emulsions by aerial spores of a *Streptomyces sp.* Korea Ocean Research & Development Institute. En: *Biotechnology Letters*, vol. 22. 2000. Págs. 1389-1395.

²¹⁰ ZOLFAGHARI. *Op cit.* Pág. 395.

Micrococcus, *Rhodococcus*, *Ochrobactrum anthropi*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptomyces*, *Bacillus mojavensis* y mezclas bacterianas²¹¹⁻²¹² obteniendo resultados alentados. En este último, la eficiencia de desemulsificación fue de 96% al cabo de 24 horas.

Estudios similares fueron realizados por Rocha *et al.* (2017)²¹³. Los autores llevaron a cabo una serie de pruebas de botella para conocer el comportamiento de biosurfactantes basados en bacterias y levaduras en el rompimiento de emulsiones. De su investigación se destacan los microorganismos utilizados como: *C. Sphaerica*, *C. Lipolytica*, *C. Guilliermondii*, *P. Cepacia*, *Bacillus sp.*, y *P. Aeroginosa*.

Asimismo, Sabati y Motamedi (2017)²¹⁴ analizaron la eficiencia de desemulsificación W/O de las *Stenotrophomonas*. Su resultado fue de 97.14%. En síntesis, la implementación de microorganismos en el rompimiento de emulsiones aún es objeto de estudio y desarrollo, pero su potencial es evidente.

5.3.2 Desemulsificación por membranas: desde 1973 se ha considerado la posibilidad de tratar las emulsiones empleando procesos de microfiltración y ultrafiltración a través de membranas que actúan como coalescedores. Sun *et al.*

²¹¹ NADARAJAH N., SINGH A., WARD O.P. De-emulsification of petroleum oil emulsion by a mixed bacterial culture. En: *Process Biochem*, vol. 37. 2002. Pág. 1135.

²¹² La mezcla de bacterias reportada consistía en *Acinetobacter calcoaceticus*, *A. calcoaceticus BVALC*, *Acinetobacter radioresistans*, *Alcaligenes latus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas carboxydohydrogena*, *Sphingobacterium thalophilum*, *Kingella denitrificans* y *Rhodococcus globerulus*.

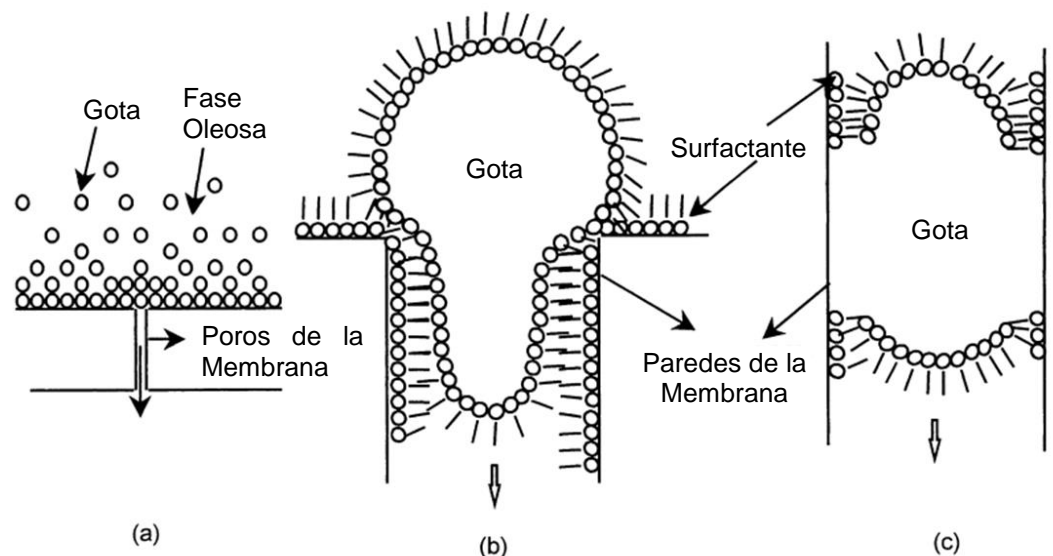
²¹³ ROCHA Fernanda, ROQUE Bruno, ROCHA Nathalia, RUFINO Raquel, LUNA Juliana, SANTOS Vladimir, BANAT Ibrahim, SARUBBO Leonie. Yeasts and bacterial biosurfactants as demulsifiers for Petroleum derivative in seawater emulsions. En: *AMB Express*, ed. 7. Springer. 2017. Pág. 202.

²¹⁴ SABATI Hoda, MOTAMEDI Hossein. Ecofriendly Demulsification of water in oil emulsions by an efficient biodemulsifier producing bacterium isolated from oil contaminated environment. En: *Biotechnology Letter*. Springer Nature. 2018.

(1998)²¹⁵ utilizaron una membrana hidrofílica de vidrio poroso para desemulsificación de emulsiones W/O. La eficiencia de desemulsificación superó el 96.2%. Sin embargo, los autores concluyeron que el tamaño de poro de la membrana determina la eficiencia de separación de fases: a menor tamaño, mayor eficiencia, pero menor flujo a través de la membrana y mayores diferenciales de presión para que esto ocurra.

En la Figura 56 se muestra el mecanismo de descrito por los autores. Inicialmente, las gotas en la emulsión son adsorbidas en la superficie de la membrana de vidrio poroso (a), luego, las gotas se deforman al pasar a través del poro (b), para ser absorbidas en las paredes de este, finalmente (c).

Figura 56. Proceso de desemulsificación por membranas.



Fuente: SUN Dezhi, DUAN Xiaodong, LI Wenxu, ZHOU Ding. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. Harbin Institute of Technology. En: Journal of Membrane Science, ed. 146. 1998.

²¹⁵ SUN Dezhi, DUAN Xiaodong, LI Wenxu, ZHOU Ding. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. Harbin Institute of Technology. En: Journal of Membrane Science, vol. 146. 1998. Págs. 65-72.

Zolfaghari *et al.* (2016)²¹⁶ resaltan otras variables que se involucran en la eficiencia de la desemulsificación por membranas. Los autores mencionan que la presión capilar de las gotas en los poros, y las propiedades del material permeable están íntimamente relacionados. En general, la eficiencia (R) de este proceso viene dado por las concentraciones ($[I]$) de fase dispersa en el alimento y el permeado, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$R (\%) = \frac{[I]_{alimento} - [I]_{permeado}}{[I]_{alimento}} \quad (38)$$

En general, la membrana debe ser hidrofílica para el tratamiento de emulsiones W/O e hidrofóbica para el tratamiento de emulsiones O/W. Existe una amplia gama de materiales como *fibra de celulosa*, *Dióxido de Zirconio*, *Polisulfona*, *compuestos poliméricos*, *cerámica modificada* con revestimientos de nanopartículas de *Dióxido de Titanio*, *Zeolita*, *Vidrio poroso*, entre otros.²¹⁷

5.3.3 Grafeno: su interés ha aumentado recientemente. Autores como Liu *et al.* (2017)²¹⁸ estudiaron la aplicación de óxido de grafeno como método eficiente de desemulsificación para el crudo y el agua estabilizados por *asfaltenos*. El análisis de las interacciones no-covalentes realizada por los autores demostró que las interacciones π - π y σ - π entre el Óxido de Grafeno y los asfaltenos son las fuerzas que permiten la desemulsificación.

5.3.4 Combinación entre el Tratamiento electrostático y microondas: el tratamiento electrostático se realiza posteriormente al tratamiento térmico. Se ha

²¹⁶ ZOLFAGHARI. Op cit. Pag. 397.

²¹⁷ *Ibíd.* Pág. 397.

²¹⁸ LIU Juan, WANG Huanjiang, LI Xiaocheng, JIA Weihong, ZHAO Yapu, REN Sili. Recyclable magnetic Graphene oxide for rapid and efficient Demulsification of crude oil-in-water emulsion. En: *Fuel*, vol. 189. 2017. Págs. 79-87.

estudiado la viabilidad de realizar el calentamiento por microondas, en lugar de calentar el crudo por métodos convencionales. Assenheimer *et al.* (2017)²¹⁹ estudiaron la viabilidad de esta técnica. Estudiaron el tratamiento electrostático en una planta piloto de manera continua considerando ambos métodos de calentamiento. Estudiaron el comportamiento de una muestra de crudo de Exxsol como fase continua y analizaron su contenido de agua, concentración de sal, tasa de flujo y el campo eléctrico entre los electrodos. La comparación de ambos arreglos concluyo que la electrocoalescencia junto con el calentamiento por microondas tiene un mejor desempeño en todas las condiciones experimentales evaluadas.

5.4 ESQUEMA DE LAS ALTERNATIVAS DE SOLUCIÓN

Durante el desarrollo del estudio se han presentado factores que estabilizan las emulsiones, asimismo como el comportamiento químico que poseen algunos surfactantes naturales y agregados, al igual que las nuevas tecnologías. En consecuencia, se plantea un esquema en donde se resumen las consideraciones que se deben tener en cuenta en la aplicación de estas alternativas de solución a los métodos convencionales de tratamiento de emulsiones, como el uso de desemulsificantes químicos, o emplear mecanismos térmicos. En la Tabla 36 se muestra un resumen de las ventajas y desventajas de los mecanismos más importantes de desemulsificación revisados a lo largo del capítulo.

Cabe resaltar que los métodos convencionales se encuentran vigentes, por lo cual la implementación de nuevas tecnologías no descarta necesariamente su utilización. Antes bien, estas tecnologías pueden ser empleadas de manera

²¹⁹ ASSENHEIMER Troner, BARROS Alessandro, KASHEFI Khalil, PINTO José C., TAVARES Frederico, NELÉ Marcio. Evaluation of Microwave and Conventional Heating for Electrostatic Treatment of a Water-in-Oil Model Emulsion in a Pilot Plant. En: *Energy & Fuels*, vol. 31. 2017. Págs. 6587-6597.

sinérgica para satisfacer las necesidades de desemulsificación y así cumplir con los requerimientos de venta y transporte.

El diagrama presentado (*Figura 57*) consta de un proceso de toma de decisiones que se deben tomar a la hora de seleccionar la tecnología más adecuada para tratar las emulsiones apretadas de un campo de crudo pesado.

La formación de emulsiones en yacimiento se debe a la inyección de químicos, por lo cual se requeriría la reformulación y así, poder tratar con mayor facilidad las emulsiones en superficie.

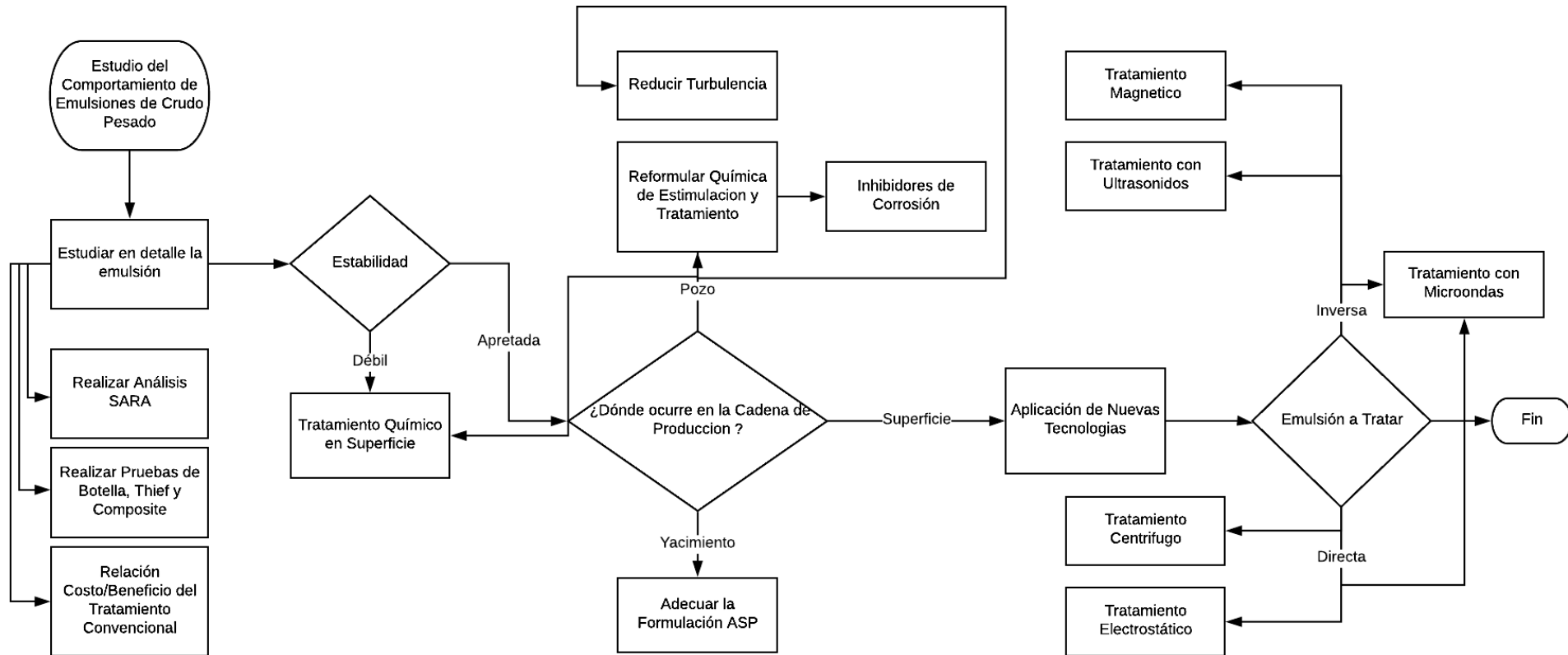
Finalmente, la aplicación de nuevas tecnologías debe tener en cuenta numerosos parámetros, pero a un macro nivel, su aplicación es función del tipo de emulsión a tratar, por lo tanto, es recomendable emplear el tratamiento centrífugo y electrostático para emulsiones directas y en contraste, utilizar el tratamiento magnético y ultrasonido para rompimiento de emulsiones inversas. El tratamiento con microondas puede ser empleado en ambos casos.

Tabla 36. Ventajas y Desventajas de algunos métodos de tratamiento estudiados.

Métodos	Ventajas	Desventajas
Químico	La estructura del desemulsificante puede ser formulado específicamente para cada emulsión	Contaminación química de la emulsión
	Separación rápida	Riesgoso para el ambiente y operarios Impide la emulsificación posterior si se requiere Los químicos pueden ser costosos
Eléctrico	No hay contaminación química de las emulsiones y es medioambientalmente amigable	Limitado a bajas concentraciones de agua en emulsiones W/O
	Menor consumo energético que unidades de calentamiento y centrifugación	Formación de gotas secundarias al tratamiento de emulsiones W/O
Microondas	Calentamiento rápido de la emulsión	Puede ser necesario agregar un desemulsificante químico para alcanzar la eficiencia de separación deseada
	Calentamiento volumétrico y selectivo de la fase dispersa	
	Disminuye el requerimiento energético en comparación con unidades convencionales de calentamiento	
	No hay contaminación química de las emulsiones No requiere altos voltajes eléctricos.	
Biológico	Compatible con el ambiente	Puede ser sensible a las condiciones operaciones de tratamiento
	Biodegradable	
	Propiedades únicas que no tienen los químicos	
	Reusable sin pérdida considerable de las propiedades	
Membranas	Puede separar gotas de pocas micras de tamaño	Pueden ocurrir cambios en la polarización electrolítica al pasar por la membrana
	No hay contaminación química de las emulsiones	Ensuciamiento
	Altamente eficiente para separar aceite de emulsiones O/W	Requiere periodos prolongados de limpieza Puede ser vulnerable a soluciones ácidas y alcalinas
	Menor costo energético que el tratamiento térmico	Flujo permeable relativamente bajo Alto costo de capital

Fuente: ZOLFAGHARI Reza, FAKHRU'L-RAZI Ahmadun, ABDULLAH Luqman, ELNASHAIE Said, PENDASHTAH Alireza. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in water emulsions in petroleum industry. En: Separation and Purification Technology, vol. 170. Elsevier. 2016. Pág. 403.

Figura 57. Esquema de las alternativas de solución aplicada.



6. CONCLUSIONES

- Se presentó una metodología sencilla que puede orientar la toma de decisiones en la implementación de una alternativa para el tratamiento de emulsiones, en función de su ubicación en la cadena productiva. Las consideraciones de cada una fueron estudiadas en detalle en el capítulo 5.
- El estudio de las emulsiones posee una amplia disponibilidad de información en bases de datos indexadas actualmente. Las emulsiones se han convertido en un tema relevante dado que el panorama de los hidrocarburos ha cambiado notoriamente en las últimas décadas, conllevando nuevos retos.
- El comportamiento de las emulsiones es función de la naturaleza del agente emulsificante y de las propiedades fisicoquímicas de las fases agua y aceite. Existe una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos que actúan como surfactantes, propiciando la estabilidad de los sistemas dispersos.
- El rompimiento de las emulsiones depende de las propiedades físicas y químicas de la película interfacial. Una de las prioridades en la producción de hidrocarburos es conocer en detalle la naturaleza del agente emulsificante con el objetivo de formular estrategias adecuadas para su tratamiento.
- Las emulsiones se han convertido en un problema operacional por la producción de crudos emulsionados de difícil separación y por la cantidad de factores que se involucran en la formación de emulsiones estables. De esta manera, se requiere de tecnologías modernas que permitan disminuir la viscosidad relativa del fluido, debilitar la interfase y romper la emulsión. Implementar nuevas tecnologías puede traer múltiples ventajas para el tratamiento de emulsiones.

7. RECOMENDACIONES

- Continuar estudiando la estabilidad de las emulsiones desde diferentes perspectivas aplicadas, empleando pruebas de botella, *Thief*, *Composite*, entre otras, para brindar una idea científica sobre la investigación realizada.
- Extender el estudio de los factores que estabilizan las emulsiones a más compuestos orgánicos e inorgánicos y, asimismo, tener en cuenta condiciones reales de flujo que puedan ser incluso validadas con información de un campo de crudo colombiano.
- Conocer en detalle las necesidades de la industria petrolera colombiana en la actualidad para proveer estrategias de solución empleando nuevas tecnologías aplicadas al tratamiento de emulsiones.
- Estudiar a escala de laboratorio otras características de las emulsiones, como el pH y la salinidad, haciendo énfasis en su influencia sobre la reología de las emulsiones.

BIBLIOGRAFÍA

- [Anónimo] BP Statistical Review of World Energy 2018. Edición #67. Publicado en junio de 2018.
- ALVAREZ Gabriela, POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, SALAGER Jean-Louis. Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. *Energy & Fuels* 23. 2009.
- ARAUJO Augusto, SANTOS Leila, FORTUNY Montserrat, MELO Rosana, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* 22. 2008.
- ARLA David, SINQUIN Anne, PALERMO Thierry, HURTEVENT Christian, GRACIAA Alain, DICHARRY Christophe. Influence of pH and Water Content on the Type and Stability of Acidic Crude Oil Emulsions. Instituto Francés del Petróleo. *Energy & Fuels* 21. 2007.
- ARNOLD Ken, STEWART Maurice. *Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities*. Editorial GPP, Tercera Edición. 2008.
- BINKS Bernard. DICKINSON Eric. Modern Aspects of Emulsion Science. En: Royal Society of Chemistry, University of Hull. 1998. Capítulo. 5.
- BOURREL Maurice. PASSADE-BOUPAT Nicolas. Crude Oil Surface Active Species: Consequences for Enhanced Oil Recovery and Emulsion Stability. 18th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling. En: *Energy & Fuels*. 2017.
- CIVAN Faruk, ALARCON Ludy, CAMPBELL Samuel. Laboratory Confirmation of new emulsion stability model. *Journal of Petroleum Science & Engineering* 43. Elsevier. 2004.
- CUBIDES L., PEÑA P. Sensibilidad de las Variables Operacionales en el Transporte de Crudo Pesado. Trabajo de Grado para optar por el título de Ingenieras de Petróleos. Universidad Industrial de Santander, 2009.

- CZARNECKI Jan, MORAN Kevin. On the Stabilization Mechanism of Water-in-Oil Emulsions in Petroleum Systems. *Energy & Fuels* 19. 2005.
- DA SILVA A.C., HARAGUCHI L., NOTRISPE F.R., LOH W., MOHAMED, R.S. Interfacial and colloidal behavior of Asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 32. 2001.
- DAVIES JT. *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*. Butterworths, Volumen 1. 1957. Pág. 440.
- EOW J. S. *Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil*. Tesis Doctoral, University of Surrey. 2002.
- ESE M., KILPATRICK P. Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: Model compounds, role of pH, and soap:acid ratio. *Journal of Dispersion Science Technology*. Edición 25. 2004.
- FORTUNY Monsterrat, OLIVEIRA Cesar, MELO Rosana, NELE Marcio, COUTINHO Raquel, SANTOS Alexandre. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and Ph on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels* 21. 2007.
- GOLDMAN R. *Ultrasonic Technology*. Reinhold Publishing Corporation. 1962.
- GOMEZ GUALDRON Max Bradley. *Análisis y Cuantificación de las Incertidumbres Geológicas de Ingeniería en un Sector del Campo Rubiales*. Universidad Industrial de Santander. Requisito para optar por el Título de Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga. 2009.
- GONZALEZ SALGADO Jorge Luis. *Efecto del Contenido Relativo de los Asfaltenos Sobre la Estabilidad de las Emulsiones W-O en el Crudo del Campo Colorado*. Universidad Industrial de Santander. Requisito para optar por el Título de Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga. 2014.
- HAHN A., MITTAL K. Mechanism of Demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge. Stauffer Chemical Company. En: *Colloid & Polymer Science* 257. 1979.

- HANNISDAL Andreas, ESE Marit-Helen, HEMMINGSGSEN Pål V., SJÖBLOM Johan. Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids. *Colloids and Surfaces* 276. 2006.
- HAVRE T., SJOBLOM J. *Colloids Surface*. Edición 228. 2003.
- HIRASAKI George, MILLER Clarence, PUERTO Maura. Recent Advances in Surfactant EOR. Rice University. En: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 115386.
- HORVATH-SZABO G., MASLIYAH J., CZARNECKI J. Phase behavior of sodium naphthenates, toluene, and water. *Journal of Colloid Interface Science*. Edición 242. 2001.
- ISLAM M., GENYK R., MALIK Q. Experimental and Mathematical Modelling of Ultrasonic Treatments for Breaking Oil-Water Emulsions. University of Regina. En: Society of Petroleum Engineers. 2000. PETSOC-2000-87.
- JANSSEN P. H., NOÏK C., DALMAZZONE C. Emulsion Formation in a Model Choke-Valve. En: Society of Petroleum Engineers. 2001. SPE 71473.
- JIXIANG Guo, QING Liu, MINGYUAN Li, ZHAOLIANG Wu, CHRISTY Alfred. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions. University of Petroleum Beijing, Agder University College, en: Elsevier. 2006.
- JONES Trevor, NEUSTADTER Ernst, WHITTINGHAM Paul. Water-in-crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. BP Research Centre. Disponible en: The Journal of Canadian Petroleum. 1978. JCPT78-02-08
- JORDAN, Douglas. Magnetic field. Disponible en: Salem Press Encyclopedia of Science. 2014.
- KILPATRICK Peter. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions. University of Notre Dame, en: Energy & Fuels, mayo de 2012.

- KOKAL Sunil, AL-DOKHI Mohammad. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. En: Society of Petroleum Engineers, Saudi Aramco. 2007.
- KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. En: Society of Petroleum Engineers. 1999. SPE 56641.
- KOKAL Sunil, AL-JURAIID Jamal. Reducing Emulsion Problems by Controlling Asphaltene Solubility and Precipitation. Saudi Aramco. Disponible en: Society of Petroleum Engineers. 1998. SPE 48995.
- KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. En: Society of Petroleum Engineers, Saudi Aramco, 2002. SPE 77497.
- KOKAL Sunil. Crude Oil Emulsions: A-State-of-The-Art-Review. SPE Production & Facilities. Disponible en: Society of Petroleum Engineers. 2005. SPE 77497.
- KUMAR R., DAO E., MOHANTY K.K. Heavy-Oil Recovery by In-Situ Emulsion Formation. University of Texas at Austin, en: Society of Petroleum Engineering. 2012.
- LEAL CALDERON Fernando, SCHMITT Véronique, BIBETTE Jerome. Emulsion Science: Basic Principles. Ed. Springer, Segunda Edición, 2007.
- LEI Zhengdong, YUAN Shiyi, SONG Jie, et al. A Mathematical Mode for Emulsion Mobilization and Its Effect on EOR during ASP Flooding. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, en: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 113145.
- LI Congyun, ZHOU Pingling. A device for preventing scaling and reducing viscosity. CN 2771475y. 2006.
- LI Mingyuan, LIN Meiqin, WU Zhaoliang, CHRISTY Alfred. The Influence of NaOH on the stability of Paraffinic Crude Oil Emulsion. Energy & Fuels 84. 2004.

- LIANG Jiling, DU Na, SONG Shue, HOU Wanguo. Magnetic Demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsiones using oleic acid-coated magnetic nanoparticles. En: Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects 466. 2015.
- LIU Juan, WANG Huanjiang, LI Xiaocheng, JIA Weihong, ZHAO Yapu, REN Sili. Recyclable magnetic Graphene oxide for rapid and efficient Demulsification of crude oil-in-water emulsion. En: Fuel, vol. 189. 2017.
- MANSOORI Ali. A Unified Perspective on the Phase Behavior of Petroleum Fluids. International Journal Oil, Gas and Coal Technology, vol. 2. 2009.
- MARFISI Shirley. Estabilidad de Emulsiones Relacionada con el Proceso de Deshidratación de Crudos. Tesis de grado para optar por el título de Doctor en Ciencias Aplicadas en Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2005.
- McAULIFFE Clayton. Oil-in-Water Emulsions and Their Flow Properties in Porous Media. Chevron Oil Field Research Co. Journal of Petroleum Technology. Disponible en: Society of Petroleum Engineers. 1973. SPE 4369.
- McLEAN J., KILPATRICK P. Journal of Colloid Interface Science. Edición 196. 1997.
- MHATRE, S., VIVACQUA, V., GHADIRI, M., ABDULLAH, A. M., AL-MARRI, M. J., HASSANPOUR, A., HEWAKANDAMBY, B., AZZOPARDI, B., KERMANI, B. Electrostatic Phase Separation: A Review. Chemical Engineering Research and Design. 2015.
- MONTES Erik. Tecnologías para el tratamiento de emulsiones en Campos Petroleros. Universidad Industrial de Santander. Monografía presentada como requisito para optar por el título de Especialista en Producción de Hidrocarburos. 2010.
- MORADI M., ALVARADO V., HUZURBAZAR S. Effect of Salinity on Water-In-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. Energy & Fuels 25. 2011.

- MOSCOSO ACERO Oscar David. Estudio de Factibilidad Técnica para el uso de Nano compuestos en el proceso de separación de solidos durante el tratamiento de crudo en Superficie. Universidad Industrial de Santander. Trabajo de Grado para optar por el título de Ingeniero de Petróleos. 2016.
- MOURAILLE O., SKODVIN T., SJOBLUM J., PEYTAVY J. Journal of Dispersion Scientific Technology. Edición 19. 1998.
- MURDOCK Forrest. Low Gravity crude oil and water separator. 1981. Patente US4257895A.
- NADARAJAH N., SINGH A., WARD O.P. De-emulsification of petroleum oil emulsion by a mixed bacterial culture, Process Biochem. 37. 2002.
- NIKKHAH Mohammad, TOHIDIAN Tahere, REZA Mohammad, JAHANMIRI Abdolhossein. Efficient Demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier. Shiraz University. En: Chemical Engineering Research and Design 94. 2015. Págs. 164-172.
- NOÏK Christine, CHEN Jiaqing, DALMAZZONE Christine. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A-State-Of-The-Art Review. Instituto Frances del Petróleo. En: Society of Petroleum Engineers. 2006. SPE 103808.
- OPAWALE Adekunle. Oilfield Emulsion Control: A Major Issue During Heavy Crude Oil Production. En: Society of Petroleum Engineers. 2009. SPE 128352.
- PEDROTTI Matheus, ENDERS Michele, PEREIRA Leticia, MESKO Marcia, Flores Erico, BIZZI Cezar. Intensification of ultrasonic-assisted crude oil Demulsification based on acoustic field distribution data. En: Ultrasonics – Sonochemistry 40. Elsevier. 2018. Pág. 53
- PÉREZ MORENO, Carlos Alberto. Los problemas de emulsión y como afectan la productividad en un campo productor. Campo Jiba – Occidental de Colombia. Universidad Industrial de Santander, Occidental de Colombia. Trabajo de grado para optar por el título de ingeniero de petróleo, 2006.
- POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy

Services. En: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006.

- POINDEXTER Michael, MARSH Samuel. Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions. Nalco Energy Services, en: Energy & Fuels 23. 2009.
- POTEAU Sandrine, ARGILLIER Jean-François, LANGEVIN Dominique, PINCET Frederic, PEREZ Eric. En: Energy & Fuels, vol. 19. 2005.
- ROCHA Fernanda, ROQUE Bruno, ROCHA Nathalia, RUFINO Raquel, LUNA Juliana, SANTOS Vladimir, BANAT Ibrahim, SARUBBO Leonie. Yeasts and bacterial biosurfactants as demulsifiers for Petroleum derivative in seawater emulsions. En: AMB Express 7. Springer. 2017. Pág. 202.
- RØNNINGSEN Hans, SJÖBLOM Johan, MINGYUAN Li. Water-in-Crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. Colloids and Surfaces. Elsevier, 1994.
- RUDIN J., WASAN D. Colloids Surface. Edición. 68. 1992. Pág. 67.
- SABATI Hoda, MOTAMEDI Hossein. Ecofriendly Demulsification of water in oil emulsions by an efficient biodemulsifier producing bacterium isolated from oil contaminated environment. Disponible en: Biotechnology Letter. Springer Nature. 2018.
- SALAZAR Helmut. Evaluación de la Formación de Emulsiones en Procesos de Combustión In Situ Bajo Condiciones de Exceso de Oxígeno. Universidad Nacional de Colombia. Trabajo de Grado para optar por el Título de Magister en Ingeniería de Petróleos. 2016.
- SANGHVI Gautam, GARCIA David, CIVAN Faruk, SHAW Thomas, CAMPBELL Samuel, BARTRIP Keith. Large Scale Laboratory Investigation of Corrosion Inhibitor Containing Emulsion Placement in Wells. The University of Oklahoma, Baker Petrolite Corporation. Disponible en: Society of Petroleum Engineers. 2003. SPE 80905
- SANTOS Denisson, DA ROCHA Eloá, SANTOS Robson, CANCELAS Aarón, FRANCESCHI Elton, SANTOS Alexandre, FORTUNY Montserrat, DARIVA

- Cláudio. Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation. En: Separation and Purification Technology 189. Elsevier. 2017. Págs. 347-356.
- SANTOS R., LOH W. BANNWART A., TREVISAN O. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. Disponible en: Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 31, número 03. Sep. 2014.
 - SCHOEPEL R., HOWARD A. Effect of Ultrasonic Irradiation on coalescence and separation of Crude-Oil emulsions. Society of Petroleum Engineers.
 - SCHRAMM Laurier. Emulsions: Fundamentals and applications in Petroleum Industry. En: American Chemical Society, Petroleum Recovery Institute, 1992.
 - SJÖBLOM Johann, CLAEISSON Per, *et al.* Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Statoil A/S. En: Surface Forces and Emulsion Stability. Editorial Marcel Dekker, 2001.
 - SJÖBLOM Johann, KRÄGEL Miller, *et al.* Characterization of Water/Oil Interfaces. Statoil A/S. En: Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Editorial Marcel Dekker, 2001.
 - SKRIPNIK E. DOLGANOV V. SIMILEISKII A. Demulsification of crude oil by means of ultrasonic. Neft Khoz. 1963.
 - SOFFIAN, R. M., NIVEN T. L. Emulsion Treatment Program. En: Society of Petroleum Engineers. Feb 1993. SPE 25346.
 - SPEIGHT J. The Chemistry and Technology of Petroleum. Disponible en: Marcel Dekker, Inc. 1991.
 - SRIVASTAVA A., KARTHICK S., JAYAPRAKASH K., SEN A. Droplet Demulsification Using Ultralow Voltage-Based Electrocoalescence. Indian Institute of Technology Madras. En: Langmuir, vol. 34. 2018. Pág. 1520.
 - SUN Dezhi, DUAN Xiaodong, LI Wenxu, ZHOU Ding. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. Harbin Institute of Technology. En: Journal of Membrane Science 146. 1998. Págs. 65-72.

- SUN Nana, JING Jiaqiang, JIANG Huayi, AN Yunpeng, WU Cheng, ZHENG Sijia, QI Hongyuan. Effects of Surfactants and Alkalis on the Stability of Heavy-Oil-in-Water Emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. Feb. 2017. SPE 181742.
- SUSLICK Kenneth. Ultrasound: its Chemical, Physical and Biological Effects. VCH Publishers. 1988. En: Journal of Acoustic Society of America. Edición 87. 1990.
- TADROS Tharwat. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Primera Edición, 2009.
- TORT F., ANDERSON S.I. Primer Congreso Mundial de Emulsiones en Paris, Francia, 1993. Artículo 1-22-194.
- VAN DEN TEMPEL M. Journal of Colloid Science. Volumen 13. 1958. Pag. 125.
- VARADARAJ Ramesh, BRONS Cornelius. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity. Part 4: Oil-Water Interface Elasticity and Crude Oil Asphaltene Films. En: Energy & Fuels 26. 2012.
- VOLD Marjorie. Mechanism for the Ultracentrifugal Demulsification of O/W Emulsions. En: Langmuir, vol. 1. 1985. Págs. 74-78
- VOLD, R. MITTAL K. En: Journal of Colloid Interface Science. Edición 38. 1972. Pág. 451.
- W RAZAK Wan Nurul Adyani; Md ZAIN Zahidah; ZHANG Yong Sheng; MUTHIAH Chandramalar; TUSIMAN Fuziana; HAMDAN Victor Hugo; OHEN Henry. An Investigation of Various Factors affecting Emulsion Stability. En: Society of Petroleum Engineers. 2014. SPE 24780.
- WANG X. ALVARADO V. Effect of Salinity and pH on Pickering Emulsion Stability. En: Society of Petroleum Engineers. 2008. SPE 115941.
- WANG Zhenjun, GU Simin, ZHOU Long. Research on the static experiment of super heavy crude oil Demulsification and dehydration using ultrasonic wave and audible sound wave at high temperatures. En: Ultrasonics – Sonochemistry 40. Elsevier. 2018. Págs. 1014-1020.

- WANG Zhenjun, GU Simin. State-of-the-art on the development of ultrasonic equipment and key problems of ultrasonic oil production technique for EOR in China. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews 82. Elsevier. 2018. Págs. 2401-2407.
- WOLF Nicholas. PATENTE USA # 4'582.629: “*Use of Microwave Radiation in Separating Emulsions and Dispersions of Hydrocarbons and Water.*”, del 15 de Abril de 1986. Disponible en: patft.uspto.gov/ [Recurso electrónico].
- YANG Chen, LIANG Peng, AVGERIOU Paris. A systematic mapping study on the combination of software architecture and agile development. Journal of Systems and Software. Edición 111. Elsevier. 2016.
- YANG Xiaoli, HAMZA Hassan, CZARNECKI Jan. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. Energy & Fuels 18. 2004.
- YARRANTON Harvey, HUSSEIN Hisham, MASLIYAH Jacob. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. University of Calgary. En: Journal of Colloid and Interface Science. 2000.
- ZHANG J., CHEN D., YAN D., SHEN C., Pipelining of heavy crude oil as oil-in-water emulsions. En: Society of Petroleum Engineers. 1991. SPE 21733.
- ZOLFAGHARI Reza, FAKHRU'L-RAZI Ahmadun, ABDULLAH Luqman, ELNASHAIE Said, PENDASHTEH Alireza. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in water emulsions in petroleum industry. En: Separation and Purification Technology 170. Elsevier. 2016.

Referencias Electrónicas Adicionales

Figura 19. Esquema de los puntos de agitación durante la producción. Recursos Electrónicos disponibles en:

- Yacimiento, en: petrolatam.com/sites/all/themes/trican/img/home-banner-cube.png [en línea].
- www.hradaenergy.com/uploadfiles/image/2015/03/20150312173218_152.gif [en línea].

- En: www.pcm.eu/en/oil-and-gas/pcm-solutions/surface-transfer-products [en línea].
- [payaenergy.com/img/Products/OIL AND GAS MANIFOLDS/Manifold-new.png](http://payaenergy.com/img/Products/OIL_AND_GAS_MANIFOLDS/Manifold-new.png) [en línea].
- previews.123rf.com/images/tele52/tele521508/tele52150800008/44097171-isometric-icon-set-representing-oil-refinery.jpg [en línea].

Figura 20. Cadena de Producción de Hidrocarburos. Recursos Electrónicos disponibles en:

- En: pics.freeartbackgrounds.com/fullhd/Garden_Grass_Texture-679.jpg [en línea].
- En: www.deroveroffshore.com/de-20-subsea-wellhead-system [en línea].
- En: www.kingsa.com/products/wellhead/christmas-trees [en línea].
- En: www.3d-refinery.com/images/module-list/025_verticalseparator.png [en línea].

Figura 22. *Combustión In-Situ*. Recursos Electrónicos disponibles en:

- En: es.vexels.com/png-svg/vista-previa/146887/clipart-de-llama-de-fuego [en línea].
- En: www.flaticon.com/free-icon/oil-tower_62773 [en línea].

Imágenes Tercer Capítulo. Recursos electrónicos tomados de:

- a) En: www.quimicaorganica.net/pirrol-tiofeno-furano.html [en línea].
- b) En: www.wikiwand.com/es/Piridina [en línea].
- c) En: www.mariairanzobiotec.com/glossary/carboxilo/ [en línea].
- d) En: glosarios.servidor-alicante.com/quimica/quinona [en línea].
- e) En: www.quimicaorganica.net/pirrol-tiofeno-furano.html [en línea].
- f) En: www.esacademic.com/dic.nsf/eswiki/546690 [en línea].
- g) En: www.wikiwand.com/es/Sulfonilo [en línea].

- h) En: pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5481287#section=Top [en línea].
- i) En: www.hoffmanmfg.com/products/sodium-hydroxide/ [en línea].
- j) En: www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/structure6/194/mfcd00148872.eps/_jcr_content/renditions/mfcd00148872-medium.png [en línea].
- k) En: www.brugues.com/es/noticias/monogr%C3%A1fico-trietanolamina [en línea].
- l) En: www.chemicalbook.com/CAS/GIF/26264-02-8.gif [en línea].
- m) www.polysciences.com/media/catalog/product/cache/1/image/9df78eab33525d08d6e5fb8d27136e95/B/L/BLI3945.jpg [en línea].
- n) www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7426492_EN.htm [en línea].

ANEXOS

Anexo A. Número de artículos en Onepetro.org para el parámetro buscado.

Onepetro.org					
Búsqueda: <i>Emulsion</i>					
Año	# Publicaciones				
1915	2	1953	19	1987	126
1916	3	1954	13	1988	121
1919	3	1955	43	1989	117
1921	3	1956	19	1990	101
1924	4	1957	22	1991	110
1925	4	1958	15	1992	95
1926	5	1959	40	1993	98
1927	7	1960	22	1994	127
1929	4	1961	18	1995	135
1930	1	1962	23	1996	165
1931	3	1963	37	1997	104
1933	18	1964	13	1998	163
1934	1	1965	26	1999	172
1935	1	1966	27	2000	193
1936	2	1967	42	2001	213
1937	28	1968	27	2002	201
1938	4	1969	26	2003	205
1939	5	1970	31	2004	182
1940	3	1971	45	2005	278
1941	1	1972	45	2006	205
1942	3	1973	41	2007	269
1943	1	1974	58	2008	266
1944	4	1975	50	2009	302
1945	2	1976	35	2010	344
1946	3	1977	53	2011	319
1947	3	1978	42	2012	381
1948	2	1979	61	2013	396
1949	6	1980	62	2014	458
1950	2	1981	60	2015	477
1951	34	1982	94	2016	474
1952	11	1983	108	2017	433
		1984	72	2018	151
		1985	84	Total	9033
		1986	106		

Anexo B. Número de artículos en Onepetro.org para el parámetro buscado.

Onepetro.org	
Búsqueda: <i>Emulsion Stability</i>	
Año	# Publicaciones
1929	2
1930	0
1931	1
1933	0
1934	0
1935	7
1936	1
1937	7
1938	1
1939	0
1940	1
1941	1
1942	1
1943	1
1944	0
1945	0
1946	0
1947	0
1948	1
1949	0
1950	1
1951	17
1952	2
1953	4
1954	1
1955	10
1956	2
1957	2

1958	2
1959	16
1960	4
1961	5
1962	2
1963	8
1964	2
1965	8
1966	8
1967	11
1968	9
1969	7
1970	11
1971	18
1972	8
1973	14
1974	24
1975	17
1976	12
1977	16
1978	10
1979	21
1980	30
1981	20
1982	80
1983	25
1984	32
1985	42
1986	40
1987	50
1988	0
1989	50

1990	41
1991	38
1992	35
1993	46
1994	59
1995	47
1996	62
1997	35
1998	69
1999	77
2000	75
2001	103
2002	82
2003	88
2004	81
2005	116
2006	99
2007	127
2008	141
2009	143
2010	171
2011	156
2012	183
2013	208
2014	237
2015	240
2016	255
2017	251
2018	106
Total	4036

Anexo C. Información de los crudos estudiados por Poindexter *et al.* (2006).

Crudo	Abreviación	Viscosidad, Cp @25 °C	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	Número Acido, mgKOH/g	Contenido Sólidos, PTB	Temperatura Pruebas de Botella, °F
Alberta	CAN	47150	18.8	51.9	14.6	14.3	0.9	401	194
Alberta	SGD-1	8850	18.6	48.9	13.7	13.1	1.0	661	195
Alberta	SGD-2	7618	15.9	54.7	13.6	12.3	1.8	985	199
California (Offshore)	COF	235	14.8	43.9	16.7	11.4	1.1	257	180
California Midwest Sunset	MS-1	98979	10.7	57.4	24.1	7.9	3.3	156	190
California Midwest Sunset	MS-2	52200	14.6	53.1	25.0	8.3	5.3	634	190
Este de Venezuela	EV	4385	13.8	49.0	14.1	14.5	4.0	96	194
Golfo de México	GM-1	17	65.2	26.8	2.6	0	1.1	176	120
Golfo de México	GM-2	214	17.0	59.9	11.9	3.0	1.9	286	165
Montana	MT-1	38	38.6	28.6	4.3	8.1	1.1	664	125
Montana	MT-2	218	34.5	30.8	4.2	11.6	0.3	1090	125

Oeste de Venezuela	WV	90800	11.6	49.5	16.9	17.0	2.1	208	199
Wyoming	WY	179	24.2	49.3	9.9	7.6	0.3	157	132

Fuente: POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services. En: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006.

Anexo D. Resultados de Pruebas de Botella de Poindexter et al. (2006).

Crudo	Contenido de Agua, Final, %	Thief de Sedimentos, %	Thief de Slug, %	Composite de Sedimentos, %	Composite de Slug, %
CAN	50.2	2.0	5.7	3.0	13.4
SGD-1	60.7	9.6	14.4	20.4	25.5
SGD-2	25.6	22.0	30.0	22.9	42.3
COF	62.1	3.1	3.8	4.1	13.6
MS-1	48.3	2.1	2.7	2.5	14.4
MS-2	64.9	0.9	2.6	7.9	21.6
EV	54.8	1.1	3.1	2.4	6.0
GM-1	54.9	0.4	1.5	2.6	10.8
GM-2	56.9	0.2	1.7	3.8	10.8
MT-1	57.3	15.2	16.5	15.4	19.6
MT-2	53.9	28.5	24.0	27.5	27.7
WV	75.5	1.3	7.4	4.0	10.7
WY	80.3	0.6	1.1	1.0	5.5

Fuente: POINDEXTER Michael, CHUAI Shaokun, MARBLE Robert, MARSH Samuel. The key to Predicting Emulsion Stability: Solid Content. Nalco Energy Services. En: Society of Petroleum Engineers Production and Operations. 2006.

Anexo E. Información de los crudos estudiados por Poindexter *et al.* (2009).

Crudo	Abreviación	API	Viscosidad, cP	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos	Número Acido, mgKOH/g	Contenido Solidos, PTB
Alberta	AB-1	10.0	53300	18.8	51.9	14.6	14.3	0.9	401
Alberta	AB-2	13.5	6200	18.6	48.9	13.7	13.1	1.0	661
Alberta	AB-3	12.3	7200	15.9	54.7	13.6	12.3	1.8	985
California Midwest Sunset	MS-1	10.5	166500	10.7	57.4	24.1	7.9	3.3	156
California Midwest Sunset	MS-2	11.1	65400	14.6	53.1	25.0	8.3	5.3	634
Montana Este	MT-1	30.6	17	38.6	28.6	4.3	8.1	1.1	664
Montana Este	MT-2	27.8	76	34.5	30.8	4.2	11.6	0.3	1090
Este de Venezuela	EV	13.6	8100	13.8	49.0	14.1	14.5	4.1	96
Golfo de México	GM-1	28.7	17	65.2	26.7	2.6	0	1.1	176
Golfo de México - Profundo	GM-2	18.3	220	20.8	54.0	11.7	3.4	1.5	205
Costa Oeste	WC-1	19.7	258	14.8	43.9	16.7	11.4	1.1	257

Costa Oeste	WC-2a	24.2	40	21.8	65.6	5.8	1.2	0.4	156
Costa Oeste	WC-2b	24.4	48	28.6	59.7	6.6	1.4	0.1	112
Costa Oeste	WC-3	19.4	165	17.4	66.4	8.9	2.5	0.5	83
Costa Oeste	WC-4a	23.6	48	27.6	48.7	7.3	3.1	0.3	486
Costa Oeste	WC-4b	23.3	49	22.6	56.9	7.1	3.3	0.4	494
Costa Oeste	WC-5	22.8	60	27.8	51.3	7.7	2.7	0.2	254
Costa Oeste	WC-6	19.5	112	14.5	63.2	9.0	2.9	0.6	189
Costa Oeste	WC-7	21.5	79	25.8	52.2	6.4	5.7	0.1	168
Costa Oeste	WC-8	22.8	60	25.0	54.6	7.2	2.6	0.6	67
Costa Oeste	WC-9a	21.0	84	18.4	61.4	7.8	4.4	0.3	170
Costa Oeste	WC-9b	20.9	88	21.2	59.2	7.8	4.9	0.2	179
Oeste de Venezuela	WV	11.2	59000	12.1	49.4	17.1	16.8	1.6	297
Oeste de Wyoming	WY	19.5	165	24.2	49.3	9.9	7.6	0.3	157

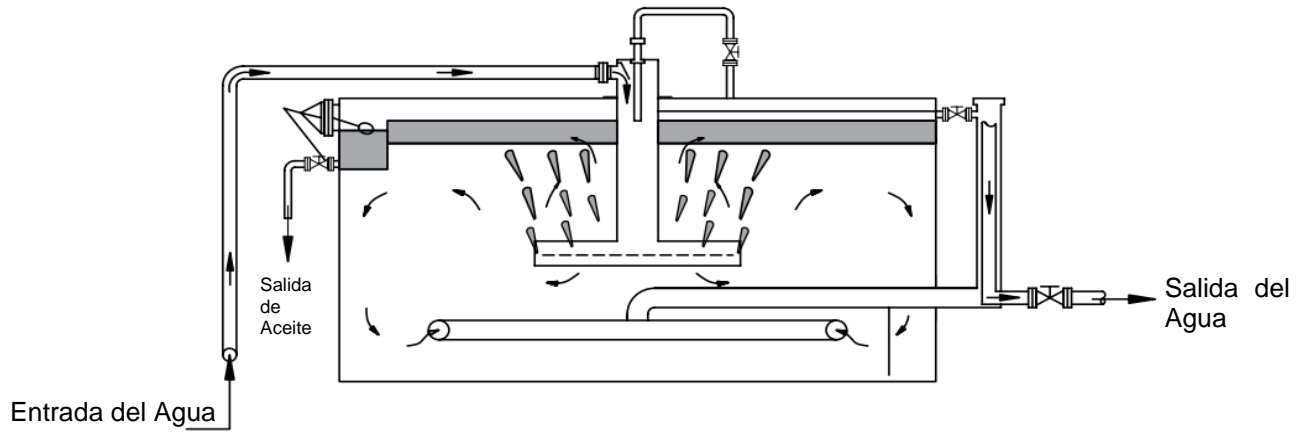
Fuente: POINDEXTER Michael, MARSH Samuel. Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions. Nalco Energy Services, en: Energy & Fuels 23. 2009.

Anexo F. Resultados de Pruebas de Botella de Poindexter et al. (2009).

Crudo	Contenido de Agua, Final, %	Thief de Sedimentos, %	Thief de Slug, %	Composite de Sedimentos, %	Composite de Slug, %
AB-1	59	7.7	9.2	6.4	13.6
AB-2	36	17.6	21.7	29.9	37.1
AB-3	23	27.8	36.5	31.1	45.6
MS-1	54	2.8	3.6	3.5	15.0
MS-2	52	10.2	10.8	11.7	27.3
MT-1	54	30.9	28.0	28.5	27.8
MT-2	44	40.9	32.8	37.2	31.6
EV	50	2.1	5.6	2.5	6.7
GM-1	70	1.4	4.3	1.6	7.7
GM-2	56	0.2	5.5	1.3	9.3
WC-1	55	10.3	11.5	11.7	17.8
WC-2a	96	2.2	2.1	2.2	4.5
WC-2b	92	2.1	2.7	2.7	4.7
WC-3	83	2.3	8.4	3.1	11.7
WC-4a	56	9.5	13.3	12.0	18.8
WC-4b	63	18.2	13.2	15.5	18.1
WC-5	78	6.3	7.4	7.5	13.1
WC-6	66	0.4	8.7	0.6	9.6
WC-7	56	18.3	15.6	18.0	18.2
WC-8	88	0.1	0.6	0.5	3.6
WC-9a	81	0.4	1.9	0.4	3.4
WC-9b	76	0.5	2.8	1.1	6.1
WV	68	1.3	7.0	0.7	7.5
WY	86	0.9	3.7	1.4	5.8

Fuente: POINDEXTER Michael, MARSH Samuel. Inorganic Solid Content Governs Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Predictions. Nalco Energy Services, en: Energy & Fuels 23. 2009.

Anexo G. Representación de un Skim Tank.



Fuente: adaptado de ARNOLD Ken, STEWART Maurice. Surface Production Operations: Design of Oil Handling Systems and Facilities. Editorial GPP, Tercera Edición. 2008. Pág. 508.

Anexo H. Resumen del Artículo Publicable.

Emulsiones: tecnologías de tratamiento e influencia en la cadena de producción de crudo pesado y extrapesado.

GUZMÁN L., Daniel J.*, ARIZA L. Emiliano, GARCÍA N., Edison O.

Universidad Industrial de Santander.

Resumen:

Las emulsiones se encuentran a lo largo de la cadena productiva de los hidrocarburos. Una emulsión puede tener un impacto positivo o negativo sobre la producción y sobre los costos asociados a su tratamiento con el propósito de cumplir los requerimientos de entrega, los cuales son exigidos por los dueños de oleoductos. Las emulsiones apretadas se caracterizan por su dificultad de separación de fases, dada la interacción íntima entre el crudo y el agua en la interfase.

La presente investigación se centra en el análisis del comportamiento de las emulsiones, de acuerdo con la naturaleza del agente emulsificante que determina la interacción entre las fases. Se ha identificado que la unión del petróleo y el agua se debe a múltiples fenómenos fisicoquímicos en función de las características de los tensoactivos, de los que se destacan los asfaltenos, las resinas, las ceras y los sólidos finos. Igualmente, el pH, la salinidad y la edad de la emulsión son algunos factores que influyen en su estabilidad.

Dado que el desarrollo tecnológico se ha aplicado recientemente a los procesos de desemulsificación, se plantea una metodología sencilla que busca ubicar al lector en el estudio de las alternativas de tratamiento en función de su ubicación en la cadena de producción de hidrocarburos.

* Correo electrónico: danielguzmanuis@gmail.com