

**FACTIBILIDAD DEL USO DE MEZCLAS DE SURFACTANTES QUE INCLUYEN
UN APG ETOXILADO COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN Y/O
REDUCTORES DE VISCOSIDAD MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DEL HLB EN
SISTEMAS TERNARIOS CRUDO/AGUA/SURFACTANTE**

DIANA CAROLINA CASTAÑEDA MONSALVE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**FACTIBILIDAD DEL USO DE MEZCLAS DE SURFACTANTES QUE INCLUYEN
UN APG ETOXILADO COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN Y/O
REDUCTORES DE VISCOSIDAD MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DEL HLB EN
SISTEMAS TERNARIOS CRUDO/AGUA/SURFACTANTE**

DIANA CAROLINA CASTAÑEDA MONSALVE

**Trabajo de Investigación para optar al título de *Magíster* en Ingeniería
Química**

DIRECTORES:

ZARITH DEL PILAR PACHÓN CONTRERAS

**Magíster en Química – Instituto Colombiano del Petróleo – ICP –
ECOPETROL**

ARLEX CHAVES GUERRERO

Doctor en Ingeniería Química – Universidad Industrial de Santander – UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

Dedicado a DIOS, por amarme tanto... esta es tu obra y no hubiese sido posible si tú no lo permites. Por escuchar mis ruegos. Por fortalecer mis debilidades. Por regalarme el discernimiento para tomar las mejores decisiones. A mi mami, porque con sus sabios consejos, siempre ha sabido orientar mi camino... aunque a veces no los oiga con la seriedad que merecen, al final, el tiempo me demuestra que tienes razón. A mi papá, por sus esfuerzos al ofrecirme la mejor educación, por su apoyo, paciencia y escucha cuando tengo dificultades... por brindarme lo mejor como padre. A mi ángel. Tú fuiste mi motivo para empezar. Con Dios estás. A mi abuela, Elvira Murillo de Monsalve, Q.E.P.D, porque vivir con ella cuidando su enfermedad hasta el día de su muerte, hace dos años, me enseñó sobre la fortaleza, la entereza, la paciencia, la humildad y el dolor en vida.

“Por eso les digo: No se inquieten por su vida, pensando qué van a comer, ni por su cuerpo, pensando con qué se van a vestir. ¿No vale acaso más la vida que la comida y el cuerpo más que el vestido? Miren los pájaros del cielo: ellos no siembran ni cosechan, ni acumulan en graneros, y sin embargo, el Padre que está en el cielo los alimenta. ¿No valen ustedes acaso más que ellos? ¿Quién de ustedes, por mucho que se inquiete, puede añadir un solo instante al tiempo de su vida? ¿Y por qué se inquietan por el vestido? Miren los lirios del campo, cómo van creciendo sin fatigarse ni tejer. Yo les aseguro que ni Salomón, en el esplendor de su gloria, se vistió como uno de ellos. Si Dios viste así la hierba de los campos, que hoy existe y mañana será echada al fuego, ¡cuánto más hará por ustedes, hombres de poca fe! No se inquieten entonces, diciendo: "¿Qué comeremos, qué beberemos, o con qué nos vestiremos?"

Son los paganos los que van detrás de estas cosas. El Padre que está en el cielo sabe bien que ustedes las necesitan. Busquen primero el Reino y su justicia, y todo lo demás se les dará por añadidura.

No se inquieten por el día de mañana; el mañana se inquietará por sí mismo. A cada día le basta su aflicción” Lc 12, 22-31.

“Libros, caminos y días dan al hombre sabiduría” Proverbio Árabe

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por darme la oportunidad de vivir... gracias, gracias, muchas, muchísimas gracias. Por darme el conocimiento y el discernimiento para vivir. Porque pusiste personas, circunstancias, momentos claves para que este proyecto empezara, se desarrollara y finalizara. Gracias Padre Celestial.

A la empresa venezolana Petroleum and Petrochemical Services, PPS, en especial a su dueño Flaminio Lunghi Durso, al Gerente General para Colombia, Juan Camilo Valencia y a al Director de la Planta en Venezuela, Rommel García, por apoyar y patrocinar técnica y económicamente este trabajo. Por su ayuda con la consecución de muestras e información importante para el desarrollo de este trabajo. Pero sobre todo, por su valiosa amistad, la cual seguiremos conservando aunque este trabajo haya finalizado. Son tres ángeles.

Al Instituto Colombiano de Petróleos ICP-ECOPETROL, en especial a Zarith del Pilar Pachón y Álvaro Villar García por su apoyo, los consejos, la paciencia, el tiempo dedicado y la confianza entregada para desarrollar este proyecto, pero sobre todo por su invaluable amistad.

Al profesor Dr. Arlex Chaves Guerrero, por sus enseñanzas, paciencia, apoyo y ayuda durante todo este tiempo. Por guiarme cuando lo necesitaba pero sobre todo por confiar incondicionalmente en este trabajo. Gracias profesor.

A Miguel José Rondón Antón, por su tutoría y ayuda en el desarrollo de las pruebas experimentales, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias en este tema del cual es completamente experto. Porque me ayudó a darle un giro importante a esta tesis en un momento crítico. ¡Gracias, viejo Migue!

Al Ing. Aníbal Ordoñez por la intermediación y el apoyo que nos brindó en su momento para el inicio de este proyecto.

Al Ing. Manuel Guillermo Jaimes por su apoyo para llevar este trabajo al Heavy Oil Latin-American Conference & Congress 2013 – HOLA, en Puerto Vallarta, México.

A mis compañeros del Laboratorio de Química de Producción, en especial a aquellos que trabajan conmigo en el área de Estimulación y Fracturamiento Hidráulico. A Alejandro, William, Luis Ernesto, Fernando y Luz Karime... ¡este fue mi propio parto! A todos quienes se interesaron en conocer el estado de mi maestría en cada momento, por “chisme” o por preocupación verdadera. Yo los estimo mucho, los valoro y por eso me devolví de Bogotá.

Al Laboratorio de Reología FIR del ICP, especialmente a Vicky, por su ayuda en el desarrollo de las pruebas finales de este trabajo.

Al Laboratorio SEM del ICP, especialmente a su líder María del Rosario Pérez, por permitirme un espacio en su laboratorio para poder trabajar por un mes mientras se adecuaba el Laboratorio de Química de Producción.

Al Grupo de Investigación de la Escuela de Ingeniería de Petróleos, Campos Maduros que fue fusionado luego en el Grupo Modelamiento de Procesos de Hidrocarburos, por acogerme, apoyarme, aconsejarme e instruirme en este proceso.

A la Universidad Industrial de Santander, mi “Alma Mater” por brindarnos su educación de alta calidad. A todos sus profesores, especialmente a los profesores Ramiro Martínez, Humberto Escalante, Darío Yesid Peña y Custodio Vásquez por

sus enseñanzas y consejos, a sus secretarias y personal del área administrativa, especialmente a Diana y Bleydi, las secretarias de posgrado porque me colaboraron siempre, entendiendo mi estado laboral y lo difícil que en muchos casos me fue desplazarme hasta la universidad.

A las contratistas GEMS S.A., y UT Pexlab por su apoyo con el tiempo que me brindaron para la asistencia a las clases y demás actividades, mientras trabajaba.

A MUEVE-T Sólo Grupales, porque me brindó su hospitalidad cuando necesité de herramientas para salir adelante con mi maestría. A la familia MUEVE-T compuesta por todos sus clientes y profesores, porque de una u otra forma han aportado a mi vida enseñanzas valiosas.

A Braulio Vargas Díaz. Gracias por tu apoyo emocional, por tu amor. Eres el soporte que Dios pone en mi vida en los momentos que más necesito de ti... el solo hecho de que nos hayamos conocido me hace feliz, al menos a mí. Y estaré feliz el tiempo que tenga el placer de tu compañía, así sean diez minutos, tres años, treinta años, o toda la vida. Gracias por existir.

A Nelson Gómez y Marcela Carvajal, por su hospitalidad en México, cuando estuve presentando este trabajo en Puerto Vallarta. A la organización Dánzika México por su compañía durante esos días. A Juliana Rueda, porque sin tu compañía nuestra estadía en el D.F. hubiese sido muy aburrida y monótona. ¡Gracias por todo!

A mis compañeros de maestría, algunos de ellos aún mis amigos, quienes vivieron conmigo este proceso en carne propia. A Libia Sofía Sandoval, Juliana Carolina

Vidal y Yuly Andrea López. A Liliana, Ximena, Kelly, Diana, Jose, Geoffrey y Oscar. Fue una experiencia enriquecedora junto a ustedes.

Finalmente, a ti, por tu interés en leer este documento. Muchas Gracias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	24
1. MARCO TEÓRICO	28
1.1. CRUDOS PESADOS.....	28
1.1.1. Asfaltenos y su efecto sobre la viscosidad del crudo	28
1.1.1.1. <i>Composición y estructura de los asfaltenos</i>	<i>28</i>
1.1.1.2. <i>Fenómenos de agregación y deposición de asfaltenos</i>	<i>30</i>
1.2. EMULSIÓN.....	32
1.2.1. Determinación experimental del tipo de emulsión	35
1.3. SURFACTANTES, TENSOACTIVOS Y OTROS	36
1.3.1. Tensión superficial e interfacial.....	38
1.3.2. Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)	39
1.3.3. El concepto de HLD en formulación de macro y micro-emulsiones.....	41
1.3.3.1. <i>Principios de formulación</i>	<i>42</i>
1.3.3.2. <i>Formulación óptima.....</i>	<i>43</i>
1.3.3.3. <i>Comportamiento de fase de Winsor</i>	<i>44</i>
1.3.3.4. <i>Eficiencia de la formulación óptima</i>	<i>48</i>
1.3.3.5. <i>Método de barrido unidimensional de formulación.....</i>	<i>51</i>
1.3.4. Influencia de la formulación sobre la estabilidad de la emulsión.....	54
1.3.5. Influencia de la formulación sobre la inversión de la emulsión y reducción de viscosidad.....	54
1.4. ALQUIL GLUCÓSIDOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS (APG) ETOXILADOS.....	57
2. ESTADO DEL ARTE	59
2.1. ROMPIMIENTO DE EMULSIÓN	59
2.2. REDUCTORES DE VISCOSIDAD	62
3. OBJETIVOS.....	70

3.1.	OBJETIVO GENERAL	70
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	70
4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	71
4.1.	CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE APG, ADITIVOS Y MEZCLAS	72
4.2.	PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS	74
4.3.	EVALUACIÓN DE MEZCLAS COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN 74	
4.3.1.	Composición de las fases	74
4.3.1.1.	<i>Fase oleica</i>	74
4.3.1.2.	<i>Fase acuosa</i>	76
4.3.1.3.	<i>Método de evaluación: Barrido unidimensional de formulación</i>	76
4.3.1.4.	<i>Definición de regiones de mejor desempeño como rompedores de emulsión</i>	77
4.4.	VERIFICACIÓN DE MEZCLAS COMO REDUCTORES DE VISCOSIDAD	81
4.4.1.	Preparación de las emulsiones W/O	82
4.4.1.1.	<i>Método de preparación de las emulsiones</i>	82
4.4.2.	Medición de viscosidad	82
4.4.2.1.	<i>Evaluaciones preliminares: bajas velocidades de deformación</i>	82
4.4.2.2.	<i>Evaluaciones complementarias: altas velocidades de deformación</i>	84
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	86
5.1.	CARACTERIZACIÓN	86
5.1.1.	Alquilpoliglucósido (APG), aditivos y mezclas	86
5.1.1.1.	<i>Espectros Infrarrojo</i>	86
5.1.1.2.	<i>Balance hidrofílico-lipofílico relativo del APG y sus mezclas</i>	89
5.1.1.3.	<i>Caracterización de pH e índice de refracción del APG etoxilado y sus mezclas</i>	91
5.1.2.	Caracterización del crudo utilizado: Ch-97	93
5.2.	INFLUENCIA DE LA RELACIÓN APG-ADITIVO SOBRE EL ROMPIMIENTO DE EMULSIÓN	94

5.3.	INFLUENCIA DEL WOR SOBRE LA ESTABILIDAD DE EMULSIÓN	101
5.4.	INFLUENCIA DE LA SALINIDAD SOBRE LA ESTABILIDAD DE EMULSIÓN.....	104
5.5.1.	Caracterización del crudo utilizado: Ch-64.....	107
5.5.2.	Resultados evaluaciones preliminares	108
5.5.2.1.	<i>Comportamiento de emulsiones agua-crudo</i>	<i>108</i>
5.5.2.2.	<i>Efectividad de las mezclas de surfactante.....</i>	<i>111</i>
5.5.2.3.	<i>Construcción de mapas bidimensionales de porcentaje de reducción..</i>	<i>120</i>
6.	CONCLUSIONES.....	122
7.	RECOMENDACIONES	124
8.	EVENTOS CIENTÍFICOS	125
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
10.	ANEXOS.....	132

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Escala de valores de Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).	41
Tabla 2. Composición de la salmuera sintética equivalente al agua de formación del campo Chichimene.	73
Tabla 3. Relación de nombres comerciales para las cinco mezclas de surfactante.	74
Tabla 4. Condiciones experimentales para barridos de relación de mezcla.	78
Tabla 5. Condiciones experimentales para barridos de concentración total de mezcla.	78
Tabla 6. Condiciones experimentales para barridos de WOR.	80
Tabla 7. Condiciones experimentales para barridos de Salinidad.	81
Tabla 8. Espectros IR del APG y sus aditivos.	87
Tabla 9. Salinidad Óptima del APG y sus mezclas a relación de mezcla comercial (fase aceitosa: n-heptano, 1% de mezcla total de surfactante a relación comercial, WOR=3, co-surfactante: 3% de pentanol).	90
Tabla 10. Caracterización de pH e índice de refracción del APG y las mezclas de este con cada aditivo a la relación comercial de venta por parte del proveedor.	92
Tabla 11. Caracterización del crudo Chichimene-97.	93

Tabla 12. Estabilidad de emulsión como función del porcentaje de aditivo a 200 ppm de concentración total de mezcla (50°C, WOR=1, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente).	99
Tabla 13. Caracterización del crudo Chichimene-64 en comparación con el crudo Chichimene-97.	107
Tabla 14. Viscosidad de emulsiones de crudo Chichimene-64 con diferentes contenidos de fase acuosa para 30, 50 y 80°C.	108
Tabla A1. Ubicación geográfica de los principales campos productores de crudo pesado en Colombia	133
Tabla B1. Registro fotográfico de los barridos de salinidad a 22°C.	134
Tabla B2. Registro fotográfico de los barridos de salinidad a 52°C.	135
Tabla C1. Estabilidad de las mezclas – barridos de relación de mezcla y concentración total de mezcla (T=50°C, WOR=1 - 50%-50% v/v y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).	137
Tabla C2. Estabilidad de las mezclas – barridos de WOR para FL-EF-02N (T=50°C, relación de mezcla óptima: 45%-55% APG-Aditivo A y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).	138
Tabla C3. Estabilidad de las mezclas – barridos de WOR para FL-EF-02NQ (T=50°C, relación de mezcla óptima: 60%-40% APG-Aditivo C y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).	138
Tabla C4. Estabilidad de las mezclas – barridos de salinidad para FL-EF-02N (T=50°C, WOR=1, relación de mezcla óptima: 45%-55% APG-Aditivo A).	139

Tabla C5. Estabilidad de las mezclas – barridos de salinidad para FL-EF-02NQ (T=50°C, WOR=1, relación de mezcla óptima: 60%-40% APG-Aditivo C).	139
Tabla D1. Viscosidad de emulsiones agua-crudo Ch-64 a 60 y 75°C – ALTOS valores de velocidad de deformación (40% de fase acuosa, salinidad=8000 ppm).	140
Tabla D2. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 20% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF- 02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).	141
Tabla D3. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF- 02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).	142
Tabla D3. Continuación. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF-02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).	143
Tabla E1. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 a 500 ppm de mezcla (C_{total}) AGP + aditivo A (FL-EF-02NQ) y APG + aditivo C (FL-EF-02NQ). a. 20% fase acuosa. b. 40% de fase acuosa.	144
Tabla E2. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa a diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}) a. AGP + aditivo A (FL-EF- 02NQ) b. APG + aditivo C (FL-EF-02NQ).	145

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructuras clásicas de algunos asfaltenos.	29
Figura 2. Fenómenos de agregación y deposición de asfaltenos. a. Asfaltenos en estado coloidal peptizados por resinas. b. Abandono de resinas al inyectar un solvente ionizador (gris). c. Agregación. d. Deposición orgánica.	31
Figura 3. Representación de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes del crudo.	34
Figura 4. Formación de una película de asfaltenos en la interfase agua-crudo.	34
Figura 5. Tipos de emulsiones presentes en la producción y transporte de crudo	35
Figura 6. Clasificación de los surfactantes	37
Figura 7. Determinación de la CMC de un surfactante en solución acuosa.	39
Figura 8. Resumen del cambio de las propiedades de una emulsión durante un barrido de HLD.....	44
Figura 9. Definición de la relación R de Winsor en términos de las energías de interacción hidrofílicas y lipofílicas.	46
Figura 10. Comportamiento de fases para un sistema agua-aceite-surfactante. ...	46
Figura 11. Mecanismos para mejorar la interacción con la fase oleica por medio de cambios en la estructura del surfactante.	49
Figura 12. Arreglo en la interfase de un surfactante extendido.	51

Figura 13. Mapa bidimensional de estabilidad de emulsión versus la naturaleza y concentración del surfactante.	53
Figura 14. Contornos de iso-estabilidad como una función de la concentración de demulsificante para sistemas con varios surfactantes no-iónicos a concentración de asfalteno constante.	53
Figura 15. Mapa bidimensional ilustrativo de la frontera de inversión estándar.	55
Figura 16. Estructura del azúcar. a. D-glucosa. b. Hemiacetal cíclico de D-glucosa.	57
Figura 17. Glicosidación de Fischer.	58
Figura 18. Síntesis de alquilpoliglucósidos.	58
Figura 19. Salinidad óptima (%NaCl) en función de la temperatura.	90
Figura 20. Mapas bidimensionales de estabilidad para cinco mezclas de surfactante APG + aditivos (50°C, WOR=1, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. FL-EF-02N. b. FL-EF-02NA. c. FL-EF-02NQ. d. FL-ESTP-01. e. FL-EF-02 modificado.	95
Figura 21. Mapas bidimensionales de estabilidad en función del % volumen de fase acuosa (50°C, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. FL-EF-02N (APG + aditivo A – 45-55 %p/p). b. FL-EF-02NQ (APG + aditivo C – 60-40 %p/p).	102
Figura 22. Mapas bidimensionales de estabilidad en función de la salinidad. a. FL-EF-02N (APG + aditivo A – 45-55 %p/p). b. FL-EF-02NQ (APG + aditivo C – 60-40 %p/p).	106

Figura 23. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs. valores BAJOS de velocidad de deformación (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente) a. 30°C b. 50°C c. 80°C.....	109
Figura 24. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs. valores ALTOS de velocidad de deformación (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente) a. 60°C b. 75°C.	109
Figura 25. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs ALTOS valores de esfuerzos de corte (salinidad=8000 ppm NaCl equivalente) a. 60°C b. 75°C	110
Figura 26. Viscosidad de emulsiones agua-crudo vs. contenido de fase acuosa (80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente)	111
Figura 27. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 con 20% de contenido de fase acuosa (50 y 80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente).....	112
Figura 28. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 con 40% de contenido de fase acuosa (50 y 80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente).....	113
Figura 29. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 (60 y 75°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente). a. 20% fase acuosa. b. 40% fase acuosa.	115
Figura 30. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados a diferentes Ctotal en emulsión de Ch-64 (60 y 75°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente).	117

- Figura 31. Porcentaje de reducción de viscosidad vs velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C ($C_{total}=500$ ppm, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. 50-60°C. b. 75-80°C. 119
- Figura 32. Mapas bidimensionales de porcentaje de reducción para emulsiones de crudo Ch-64 con la mezcla APG + aditivo C (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. 50°C. b. 80°C..... 121

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA	132
ANEXO B: BARRIDOS DE SALINIDAD PARA EL APG Y LAS CINCO MEZCLAS DE SURFACTANTE A DIFERENTES TEMPERATURAS	134
ANEXO C: DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE MAPAS BIDIMENSIONALES DE ESTABILIDAD EN LA EVALUACIÓN COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN.....	136
ANEXO D: DATOS DE VISCOSIDAD PARA EMULSIONES CRUDO/AGUA CON LAS MEZCLAS DE SURFACTANTE SELECCIONADAS A BAJAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN.....	140
ANEXO E: DATOS DE VISCOSIDAD PARA EMULSIONES CRUDO/AGUA CON LAS MEZCLAS DE SURFACTANTE SELECCIONADAS A ALTAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN.....	144

LISTA DE SIGLAS Y NOMENCLATURAS

%v/v	Porcentaje en volumen.
%p/p	Porcentaje en peso.
%BS&W	Basic sediment and water percentage (Porcentaje básico de agua y sedimentos).
°API	Grados API
°C	Grados Celsius.
°F	Grados Fahrenheit.
APG	Alquilpoliglucósido.
Ch	Chichimene.
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance o Balance Hidrofílico-Lipofílico.
HLD	Hydrophilic-Lipophilic Deviation o Desviación Hidrofílica-Lipofílica.
min	minutos.
ml	mililitros.
pH	Potencial Hidrógeno o Potencial de Hidrogeniones.
ppm	Partes por millón.
rpm	Revoluciones por minuto.
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.
T	Temperatura.
TDS	Total Dissolved Solids o Sólidos Disueltos Totales.
WOR	Water-Oil Ratio o Relación agua-aceite.

RESUMEN

TÍTULO: “FACTIBILIDAD DEL USO DE MEZCLAS DE SURFACTANTES QUE INCLUYEN UN APG ETOXILADO COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN Y/O REDUCTORES DE VISCOSIDAD MEDIANTE LA MODIFICACIÓN DEL HLB EN SISTEMAS TERNARIOS CRUDO/AGUA/SURFACTANTE” *

AUTOR: CASTAÑEDA MONSALVE, Diana Carolina **

PALABRAS CLAVE: APG, HLD, HLB, barridos de formulación, rompedor de emulsión, reductor de viscosidad, crudo pesado, Chichimene.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se evaluó la factibilidad técnica del uso de cinco mezclas de surfactantes con un alquilpoliglucósido (APG) etoxilado, como rompedores de emulsión y/o reductores de viscosidad mediante el mejoramiento del HLB (balance hidrofílico-lipofílico) en sistemas ternarios crudo/agua/surfactante. Estos surfactantes tienen ventajas con respecto a los demás surfactantes comerciales debido a su menor costo y biodegradabilidad, debido a las materias primas usadas para su fabricación.

Un estudio sistemático lleva a las condiciones fisicoquímicas más favorables para surfactantes o mezcla de estos utilizados como rompedores de emulsión y reductores de viscosidad. Se observó que el APG en mezcla con diferentes aditivos, presenta varios grados de sensibilidad en función de la variable modificada en la mezcla ternaria (relación agua-aceite, salinidad, temperatura, concentración total de surfactante o mezcla, relación de mezcla APG-aditivo), la estructura molecular y la función de los aditivos de cada mezcla de surfactantes. Así, fue posible definir el desempeño más adecuado de cada mezcla, para descartar aquellas que no tienen un efecto significativo o que causarán consecuencias desfavorables como rompedores de emulsión, y seleccionar dos alternativas, para las condiciones del campo Chichimene (crudo pesado, 7-8°API).

Después de establecer las condiciones de mejor desempeño para las dos mejores mezclas como rompedores de emulsión, éstas fueron verificadas como reductores de viscosidad, encontrando similitudes en los comportamientos de los mapas bidimensionales para las dos aplicaciones. Finalmente, se concluye que el surfactante alquilpoliglucósido etoxilado (APG) puede usarse como rompedor de emulsión mezclado en relaciones 45-55%p/p y 60-40%p/p (APG-aditivo) con los aditivos A y C, dosificados a 2500 ppm y 500 o 1750 ppm, respectivamente, a 50°C, 60% de fase acuosa y 6000 ppm de salinidad. Para reducción de viscosidad el APG + aditivo C, en igual relación de mezcla, se comportó mejor a 500 y 1750 ppm de concentración total de mezcla.

* Trabajo de grado, Modalidad Investigación

** Facultad de ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Posgrado en Ingeniería Química. Directores: MSc. Zarith del Pilar Pachón Contreras (ECOPETROL - ICP S.A.). Dr. Arlex Chaves Guerrero (UIS).

ABSTRACT

TITLE: "FEASIBILITY OF USING SURFACTANT MIXTURES INCLUDING AN ETHOXYLATED APG AS EMULSION BREAKER AND / OR VISCOSITY REDUCER BY HLB MODIFICATION IN THE TERNARY SYSTEMS CRUDE / WATER / SURFACTANT" *

AUTOR: CASTAÑEDA MONSALVE, Diana Carolina. **

KEY WORDS: APG, HLD, HLB, formulation sweeps, emulsion breaker, viscosity reducer, heavy oil, Chichimene.

CONTENT:

In this work, the technical feasibility for using five different surfactants mixed with an ethoxylated alkylpolyglucoside (APG), as emulsion breakers and/or viscosity reducers was evaluated, by means of its hydrophilic lipophilic balance enhancement (HLB) within ternary systems of crude oil/water/surfactant. These surfactants perform advantages in contrast to other surface active agents thanks to their lower cost and biodegradability, because of the raw material employed in their preparation.

A systematic study affords the favorable physicochemical conditions for the surfactants or a combination of these compounds employed as emulsion breakers and viscosity reducers. It was observed that the APG mixed with different additives, present several sensibility degrees as a function of a adjusted variable within the ternary system (water-oil ratio, salinity, temperature, total concentration of surfactant or mixture, APG-Additive mixing ratio), the molecular structure and, the additives activity in each surfactant mixture. Thus, it was possible to define the more truthful performance for each surfactant mixture, and to discard those with a non-substantial effect or those that may cause an unfavorable consequence as emulsion breaker and to select two alternatives, for the Chichimene oilfield conditions (heavy crude oil, 7-8 °API).

After establishing the best emulsion breaking performance conditions for the two better emulsion breakers, these were verified as viscosity reducers finding a relative equivalency between the performances displayed on the two-dimension maps for both applications. Finally, it was concluded that the ethoxylated alkylpolyglucoside (APG) may be used as a emulsion breaker in ratios of 45-55% and 60-40% (APG-additive) with additives A and C, dosed in 2500 ppm and 500 or 1750 ppm, respectively, 50°C, 60% aqueous phase and 6000 ppm salinity. For viscosity reduction, the APG + additive C, in equal ratios, performed a better activity when the deformation ratio was established to 500 and 1750 ppm.

* Degree work, research mode

** Physicochemical engineering faculty, Chemical Engineering School, Chemical Engineering Magister. Advisors: M. Sc. Zarith del Pilar Pachón Contreras (ECOPETROL - ICP S.A). Dr. Arlex Chaves Guerrero (UIS).

INTRODUCCIÓN

En el siglo pasado, especialmente en sus últimos 25 años, la demanda global de crudo creció a una velocidad promedio anual del 1%. Adicionalmente, los estudios prevén que en los próximos 20 años al menos 80% de los requerimientos de energía en el mundo vendrán del petróleo, gas natural y carbón y, entre estos, el petróleo crudo pesado se convertirá en el recurso de energía dominante para la próxima mitad de siglo. De acuerdo con algunos estimados de la Agencia Internacional de Energía, las reservas de crudo pesado, extra pesado y de bitumen conforman aproximadamente el 70% de los recursos totales de petróleo del mundo, que oscilan entre 9 y 13 x 10¹² (trillones) de barriles (1,4 a 2,1 trillones de m³) [32].

Con la disminución de las reservas de crudo liviano, se ha suscitado un gran interés por la explotación de crudo pesado y extra-pesado (crudo con gravedad API menor a 20 grados y viscosidad mayor a 1000000 cP o 1000 Pa·s), llevando a muchos países a revisar las estimaciones de reservas, investigar e implementar nuevas tecnologías e invertir en infraestructura que le permitan transportar y refinar dicho crudo. Hoy en día campos como Alberta en Canadá con 90% de las existencias de bitumen natural del mundo y el cinturón del Orinoco en Venezuela con 90% del crudo extra pesado del mundo son buenos ejemplos de regiones productoras de crudo pesado, extra pesado y bitumen además de otras zonas como el Golfo de México y Nororiente de China [15, 32].

En Colombia, se estima que el 47% de la producción es crudo pesado y extra-pesado y todo indica que en el 2018, cuando el país sobrepase la barrera del millón de barriles por día, representarán el 60% del total. De las reservas estimadas en el país, se calcula que el 40% corresponde a crudos pesados,

presentes en 6 de las 16 cuencas existentes, principalmente en la de los Llanos Orientales. Hasta agosto de 2012, esta región tenía una participación del 73,5% del total de la producción de petróleo de Colombia. En refinación, particularmente empresas operadoras como Ecopetrol, tienen implementado un plan Maestro de expansión para las refinerías de Cartagena (hacia 2015) y Barrancabermeja (hacia 2020) de forma que queden adaptadas para procesar crudos pesados y extra-pesados producidos en todo el país [10].

Dos de los campos con mayores reservas de crudo pesado y extra pesado, son Castilla y Chichimene, ubicados en la cuenca de los Llanos Orientales, con características aproximadas de 13 y 8 °API en promedio, respectivamente. En el Anexo A se presenta la ubicación geográfica de estos campos junto con otros ejemplos de campos productores de crudo pesado y extra pesado en Colombia.

Históricamente, la demanda de crudo pesado y extra pesado ha sido marginada por sus características de alta viscosidad y compleja composición, que lo hacen difícil y costoso de producir, transportar y refinar. Esta viscosidad es debido principalmente a dos factores: 1) la formación de emulsiones crudo-agua causadas durante la producción, por la mezcla y cizalladura durante el bombeo y el transporte por tuberías y 2) por el alto contenido de compuestos aromáticos sobretodo del tipo asfaltenos, los cuales floculan en el seno del crudo aumentando su viscosidad. Sin lugar a dudas, el factor tecnológico es la pieza clave en este reto de convertir los crudos pesados en una fuente importante de energía.

Entre las soluciones tecnológicas para producir y transportar el crudo pesado desde el yacimiento hasta la superficie se encuentra la dilución con solventes como la nafta, usada actualmente en Chichimene en concentraciones hasta del 20-30 %v/v, la cual se recupera y se recicla al campo de producción. Este método tiene un alto costo por el procesamiento final del diluyente y aunque es efectivo

disminuyendo la viscosidad, podría favorecer, a altas concentraciones, la desestabilización de los asfaltenos.

Una opción para reemplazar el método de dilución usado actualmente, es la adición de productos químicos que actúan como reductores de viscosidad base agua. Estos son agentes surfactantes o sustancias anfífilas con partes polares afines al agua y partes apolares afines a fases orgánicas.

El estudio de sistemas ternarios crudo/agua/surfactante involucra la manipulación de variables de composición (proporciones entre los componentes del sistema ternario), variables de formulación (temperatura, presión y naturaleza química de los componentes del sistema como salinidad, número equivalente de alcano del crudo y balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de los surfactantes) y variables fluido-mecánicas (velocidad de agitación, viscosidad de los fluidos, etc.)[35, 46].

En este trabajo se evaluó la factibilidad técnica del uso de cinco *mezclas de surfactantes que contenían un alquilpoliglucósido (APG) etoxilado*, como rompedores de emulsión y/o reductores de viscosidad por emulsificación mediante el mejoramiento del HLB (balance hidrofílico-lipofílico) en sistemas ternarios crudo pesado/agua/surfactante usando el método de “*barrido unidimensional de formulación*” y el concepto de HLD para formulación fisicoquímica. Como consecuencia se hallaron las condiciones fisicoquímicas de mejor desempeño para las variables estudiadas (concentración de mezcla de surfactante, relación agua-crudo, salinidad y relación de mezcla de los surfactantes) a una temperatura específica.

Este tipo de mezclas de surfactantes poseen una visible ventaja competitiva con respecto a los demás surfactantes comerciales debido a su menor costo y biodegradabilidad, originada por las materias primas usadas para su fabricación.

Este libro está dividido en 5 capítulos principales, donde se describe el desarrollo de este trabajo. En el capítulo 1 se presentan los fundamentos teóricos necesarios para el entendimiento de esta investigación. El capítulo 2 presenta un recuento del estado del arte relacionado con métodos de aplicación para rompimiento de emulsión y reducción de viscosidad. El capítulo 3 presenta los objetivos, general y específicos, que se plantearon para el desarrollo de este trabajo. El capítulo 4 presenta el procedimiento experimental utilizado para evaluar técnicamente la factibilidad de uso de las mezclas de surfactante con APG etoxilado, como rompedores de emulsión en sistemas ternarios crudo/agua/surfactante y posterior verificación del desempeño de las dos mejores mezclas como reductores de viscosidad de emulsiones de un crudo colombiano, específicamente del campo Chichimene.

En el capítulo 5 se presenta el estudio sistemático realizado a las cinco mezclas APG - aditivo con el objetivo de identificar las condiciones fisicoquímicas necesarias para su acción como rompedores de emulsión. De ellas se seleccionaron las dos de mejor desempeño que fueron evaluadas también como reductores de viscosidad identificando las condiciones fisicoquímicas necesarias para que actúen con este propósito. En los capítulos 6 y 7, se presentan las conclusiones y recomendaciones de esta investigación, respectivamente. Este trabajo fue presentado en dos eventos, uno local y uno internacional, referenciados en el capítulo 8. Finalmente, en el capítulo 9 se presentan las referencias bibliográficas.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. CRUDOS PESADOS

Los crudos pesados son matrices complejas de cadenas de hidrocarburos con 25 a 200 átomos de carbono y un alto contenido de hetero-elementos (sulfuro, nitrógeno y oxígeno) y metales (níquel y vanadio). Son definidos como cortes de petróleo cuyo punto de ebullición es mayor a 350°C y con una densidad igual o menor que 20-22°API. Estas características de la estructura química, atribuida mayoritariamente a su contenido elevado de asfaltenos, hacen que la viscosidad de estos crudos pesados (entre 10 y 20°API) y extra pesados (<10°API) pueda estar en el orden de entre 20 y más de 1000000 cP (0,02 y 1000 Pa·s) lo que genera problemas y altos costos durante su transporte [22, 28, 32, 48].

Por otro lado, durante la operación de producción se forman emulsiones con el agua que proviene del mismo yacimiento (agua connata), de las diferentes operaciones de recuperación mejorada (inyección de agua) y/o de la ruptura de las tuberías en los procesos de producción. Ésta es indeseable no sólo porque se considera una impureza sin valor por su contenido de sales inorgánicas que pueden provocar corrosión en las instalaciones de transporte y refinación, sino porque constituye una de las causas que ocasiona aumento de viscosidad en los crudos [29].

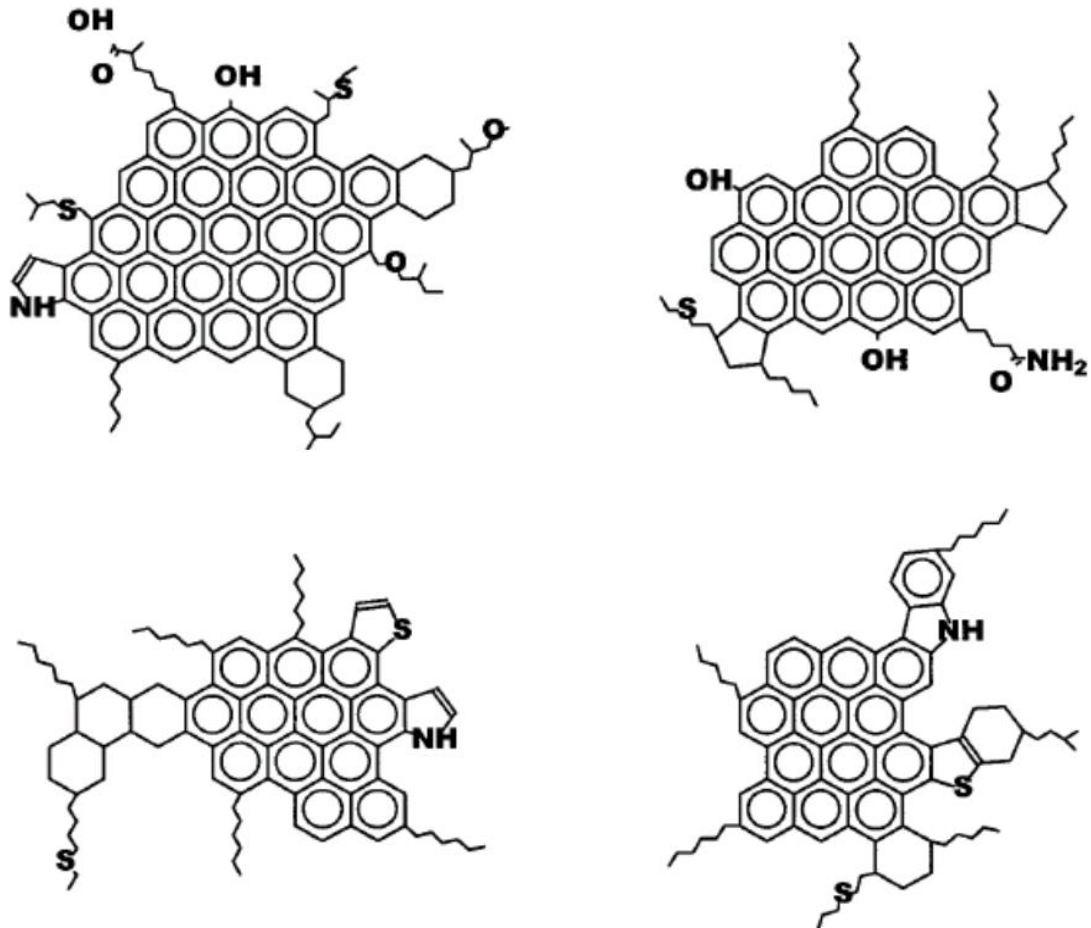
1.1.1. Asfaltenos y su efecto sobre la viscosidad del crudo

1.1.1.1. *Composición y estructura de los asfaltenos*

En general, se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas y hetero-átomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas; el sistema aromático condensado puede tener

desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. En la figura 1 se presentan algunas de las estructuras clásicas de los asfaltenos [9].

Figura 1. Estructuras clásicas de algunos asfaltenos.



Fuente: DELGADO, Jose Gregorio. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Versión #1. Cuaderno FIRP S369-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2006.

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. Sin embargo, el alto contenido de hetero-átomos permite

establecer ciertas similitudes entre los asfaltenos. La determinación de su estructura molecular se realiza mediante diversas técnicas analíticas como espectrometría de masa por ionización o desorción de campo (FD-FI-MS), ionización por desorción láser (LDI), difusión magnética nuclear, entre otras [9].

1.1.1.2. Fenómenos de agregación y deposición de asfaltenos

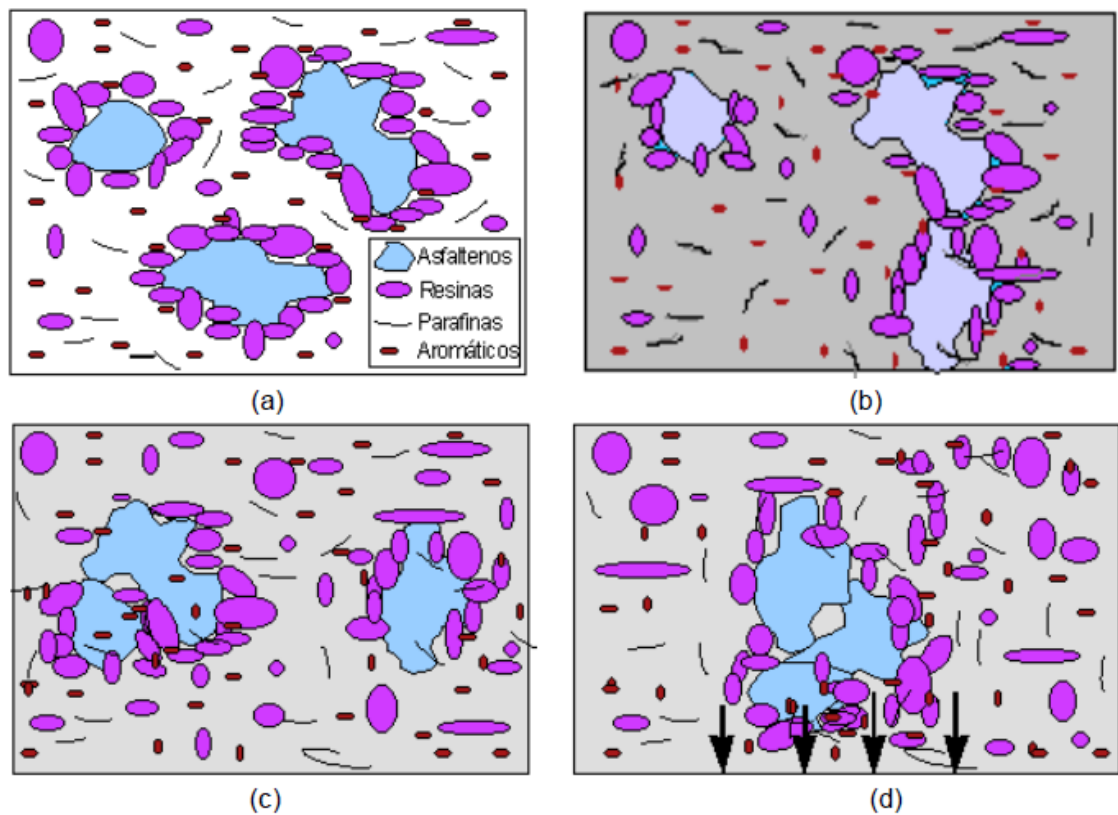
Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del petróleo crudo, se encuentran en suspensión coloidal, debido a que la superficie de las partículas asfálticas, dispersas en una fase continua como lo es el aceite, está totalmente rodeada de resinas en forma micelar (figura 2a).

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad. Sin embargo, si se inyecta un solvente ionizador como n-pentano o existe alguna perturbación fisicoquímica como las que suceden en la producción de los pozos (cambios de temperatura, presión o composición del petróleo), se altera dicha estabilidad provocando interacción mutua entre asfaltenos, por el abandono de las resinas en la micela (figura 2b). Por lo tanto, cuando dos asfaltenos en movimiento Browniano se unen y difunden en el sistema, existe la probabilidad de seguirse uniendo a otras. A este fenómeno se le conoce como *agregación* (figura 2c).

Conforme el proceso de agregación se difunde en el tiempo, el número de partículas individuales disminuye formando agregados más grandes y pesados que, por efecto de elementos externos como la gravedad, tienden a precipitarse y pegarse a las paredes de las tuberías en un fenómeno que se conoce como *deposición orgánica* (figura 2d). El modelo utilizado para predecir el comportamiento de precipitación de los asfaltenos, considerando que se encuentran formando micelas rodeadas por resinas adsorbidas en la superficie de los agregados, se conoce con el nombre de "Modelo termodinámico de

micelización”. Este modelo permite calcular el tamaño de las micelas de los asfaltenos.

Figura 2. Fenómenos de agregación y deposición de asfaltenos. a. Asfaltenos en estado coloidal peptizados por resinas. b. Abandono de resinas al inyectar un solvente ionizador (gris). c. Agregación. d. Deposición orgánica.



Fuente: DELGADO, Jose Gregorio. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Versión #1. Cuaderno FIRP S369-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2006.

1.2. EMULSIÓN

Es un sistema disperso constituido por dos fases líquidas no miscibles llamadas simbólicamente agua (W) y aceite (O) [28, 31]. A la fase externa se le llama fase continua; a la fase interna se le llama fase dispersa. El diámetro de gotas de las emulsiones producidas en campo excede el micrómetro (puede ser $> 50 \mu\text{m}$). La distribución del tamaño de gota que determina la estabilidad de una emulsión, depende de factores como la tensión interfacial, la velocidad de deformación, la presencia de sólidos y las propiedades de las fases. Como regla del dedo gordo, cuanto más pequeño es el promedio de tamaño de las gotas de agua dispersas, mayor es la viscosidad de la emulsión y más difícil será separar las fases [24, 31].

Las emulsiones no son termodinámicamente estables por lo que se requiere proporcionarle energía externa para su formación, la cual es suministrada en los pozos por las operaciones de producción y transporte (bombas y tuberías de producción). Los efectos mecánicos como la turbulencia y agitación, están constituidos por el movimiento del crudo a través de las líneas de producción y debido a los accesorios involucrados (válvulas, restricciones, etc.) [32].

Se conoce que la estabilidad de las emulsiones de agua en crudo es de origen estérico [29], es decir, dependerá a nivel microscópico del tamaño de las moléculas de hidrocarburo que separan las moléculas de agua entre sí, las cuales finalmente se unirán con menor o mayor facilidad una con otra para formar una de mayor tamaño. Si el tamaño de las moléculas del hidrocarburo es mayor que las moléculas del agua, entonces será más difícil que las gotas de agua se unan.

La separación de las fases que forman la emulsión se conoce como demulsificación e involucra los mecanismos de floculación (acercamiento de las gotas), agregación (drenaje de la película) y coalescencia. La floculación es el primer paso y consiste en la formación de grupos de gotas de agua, *agregados* o

“flóculos”. Estas gotas aunque se tocan unas con otras no se unen, sin embargo cuando la capa delgada que las separa es muy débil, ocurre la unión de varias gotas de agua para formar otras más grandes que finalmente por efecto de la gravedad precipitan, separándose y formando una fase homogénea junto al crudo, conocida como el fenómeno de *coalescencia*, la segunda etapa de la demulsificación [24, 30].

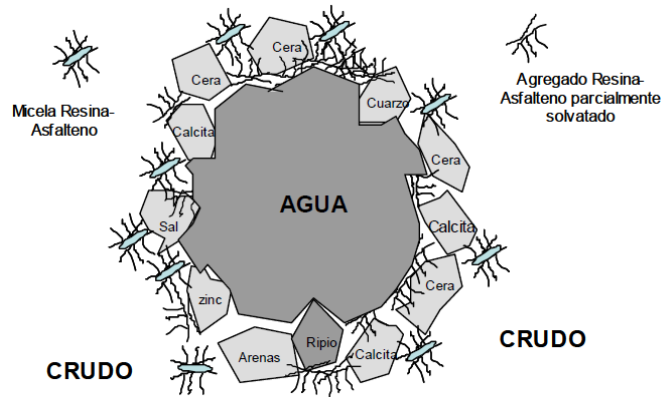
La estabilización de las gotas de agua se debe a que ésta se rodea de una especie de película envolvente, formada con una o varias de las especies presentes en el crudo tales como parafinas (ceras), asfaltenos y resinas, ácidos nafténicos, ácidos y bases orgánicas, compuestos de azufre, fenoles, finos sólidos suspendidos como arena, lodos de perforación, fluidos de estimulación, incrustaciones minerales (calcita), productos de la corrosión (óxidos), entre otros, en una proporción que depende del tipo y el origen del crudo (figura 3). Estos compuestos impiden la unión de las gotas evitando el fenómeno de coalescencia.

Adicionalmente, existen otros factores que afectan a la estabilidad de una emulsión como son: salinidad de la fase acuosa, volumen y pH del agua, tamaño de las gotas y la forma como se encuentran dispersas, temperatura, tipo y concentración de surfactante, si lo tiene, energía de mezclado, entre otros [24, 30].

En la figura 4 se muestra cómo específicamente los asfaltenos forman una película rígida alrededor de las gotas en la interfase aceite-agua, dificultando la separación de la emulsión.

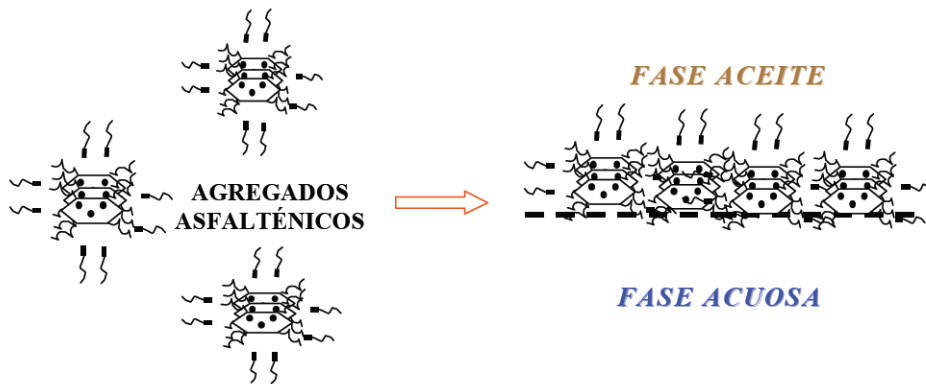
La aromaticidad, la disminución de la longitud de cadenas alquílicas y la reducción de las ramificaciones en las cadenas alifáticas están asociadas a la formación de emulsiones estables [9].

Figura 3. Representación de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes del crudo.



Fuente: MARFISI Shirley y SALAGER Jean Louis. Deshidratación de crudo, principios y tecnología. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S853-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, p. 6. Mayo 2004.

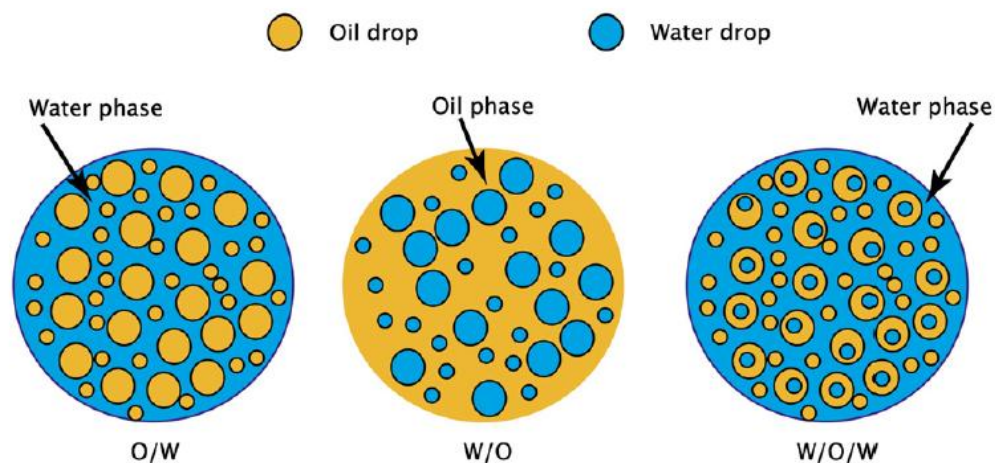
Figura 4. Formación de una película de asfaltenos en la interfase agua-crudo.



Fuente: DELGADO, Jose Gregorio. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Versión #1. Cuaderno FIRP S369-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2006.

En la figura 5 se muestra un esquema comparativo de cómo se presentan los tipos de emulsiones según la fase que se encuentre dispersa en la fase continua: O/W (*oil in water* - gotas de aceite dispersas en agua) – W/O (*water in oil* - gotas de agua dispersas en aceite) – W/O/W (*water in oil in water* - gotas de agua dispersas en aceite a su vez dispersas en agua) [13, 32, 40]. Otra clasificación de las emulsiones que tiene en cuenta el tiempo de separación de las fases, divide a las emulsiones en sueltas (separan en pocos minutos), medias (separan en 10 minutos o más) y apretadas (separan en horas o incluso días) [24, 30].

Figura 5. Tipos de emulsiones presentes en la producción y transporte de crudo



Fuente: MARTINEZ-PALOU Rafael *et al.*, Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. En: Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011. Vol 75, no, p. 276.

1.2.1. Determinación experimental del tipo de emulsión

Existen diversos métodos experimentales para determinar el tipo de emulsión. Entre ellos, la medición de la conductividad electrolítica es el más utilizado. La presencia de electrolitos en la fase acuosa hace que ésta posea una conductividad

elevada (del orden de mili-siemens por centímetro); por otra parte una fase oleica por su naturaleza apolar se caracteriza por su baja capacidad conductora (del orden de micro-siemens por centímetro). Así las emulsiones con alta conductividad tendrán por fase externa el agua y serán del tipo O/W y aquellas con baja conductividad serán emulsiones W/O [37].

Un método rápido y práctico para determinar el tipo de emulsión experimentalmente es por medio de la observación del comportamiento de la emulsión en medio acuoso. De esta manera, si la emulsión dispersa en pequeñas gotas apreciables, entonces se considera que contendrá como fase continua mayoritariamente agua es decir es del tipo O/W. En caso contrario será del tipo W/O.

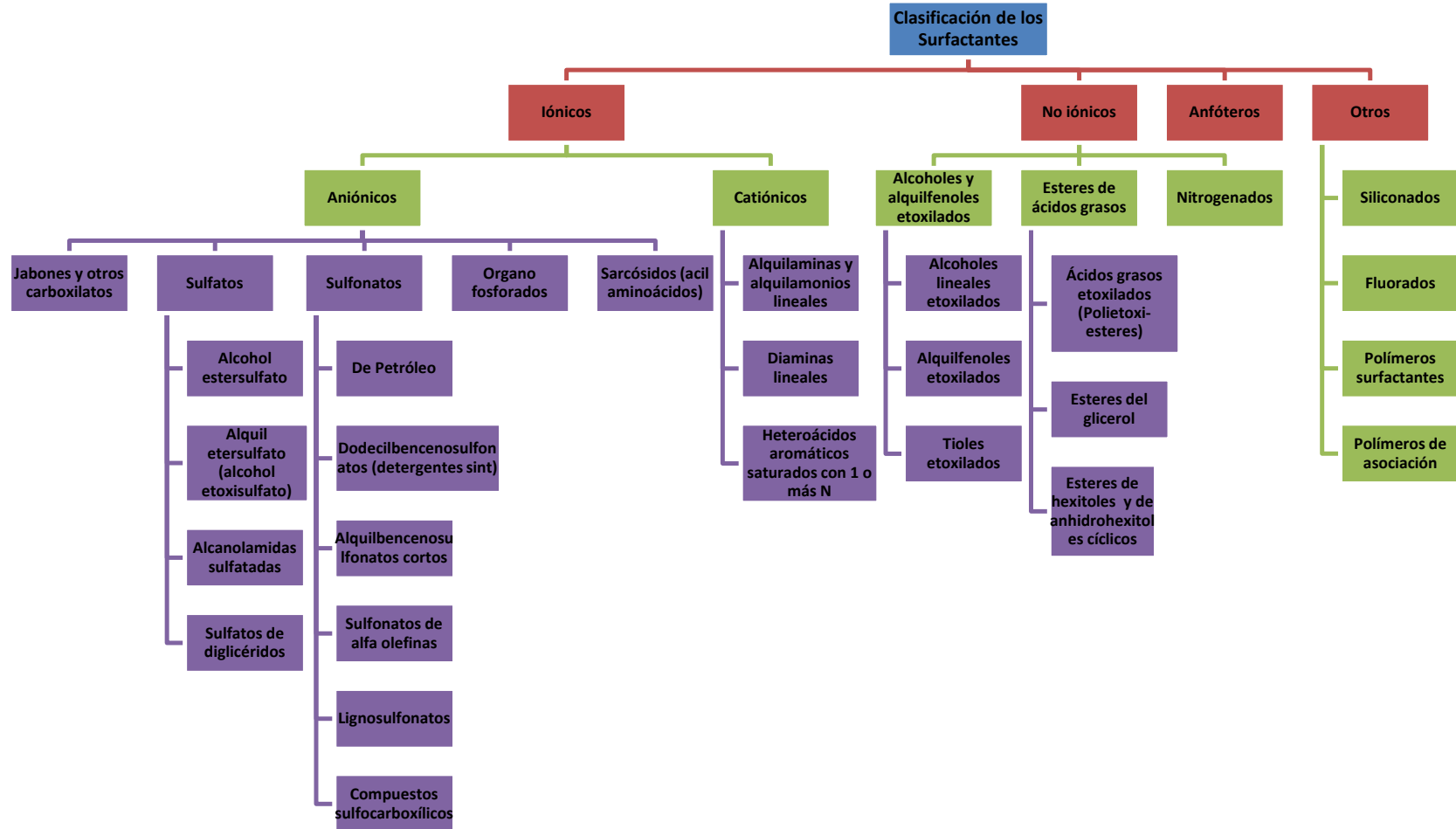
1.3. SURFACTANTES, TENSOACTIVOS Y OTROS

Los surfactantes son compuestos que poseen una doble afinidad. Una parte es afín a sustancias polares como el agua (hidrofílica) y otra afín a sustancias apolares como el aceite (lipofílica), por consiguiente, pueden estabilizar o desestabilizar una interfase agua-aceite, ubicando espacialmente una parte de su estructura dentro del agua y otra dentro del aceite.

Dentro de las materias primas usadas para fabricar surfactantes están las materias primas naturales como los aceites y grasas naturales (triglicéridos), carbohidratos (azúcares), aceites de madera y lignina, entre otros. Sin embargo, los de mayor uso son la materia prima de origen petrolera [43, 45].

En la figura 6 se muestra un diagrama que reúne la clasificación de los surfactantes según su tipo de molécula, más particularmente en base al tipo de disociación de su molécula en solución.

Figura 6. Clasificación de los surfactantes



Fuente: Autora, basado en SALAGER Jean Louis y FERNANDEZ Alvaro. Surfactantes. Generalidades y materias primas. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formación, Interfases, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S301-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2004.

1.3.1. Tensión superficial e interfacial

Las moléculas de un líquido se encuentran sometidas a fuerzas de atracción de diferente magnitud dependiendo de la zona del líquido considerada. En el interior del líquido, las moléculas están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable. Por el contrario, las moléculas de la zona superficial no están rodeadas completamente por otras moléculas del líquido y, por lo tanto, se puede decir que están desequilibradas con un efecto neto hacia el interior del líquido. Esta fuerza neta sobre la superficie del líquido, será más baja mientras más pequeña sea dicha superficie. Para una superficie mínima se cumple una energía mínima, por lo tanto podemos decir que la superficie de un líquido tiende a contraerse y el efecto resultante de estas fuerzas de contracción es lo que da origen a la tensión superficial (γ), permitiendo que la superficie sea estable [2, 42].

Cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles, el sistema considerado estará formado por dos fases líquidas y la interfase de contacto entre ellas. En este caso, las moléculas de la interfase estarán sometidas a fuerzas de magnitudes diferentes ejercidas por el interior de cada líquido y a fuerzas de Van der Waals con las moléculas del otro líquido. Esto conlleva a que la tensión en la interfase o tensión interfacial tenga un valor intermedio entre las tensiones superficiales de los dos líquidos individuales [2, 42].

No obstante, la adsorción de un surfactante en una superficie o interfase produce una reducción en la γ hasta que ocurre un fenómeno de formación de “*micelas*”, conocido como “Concentración Micelar Crítica” (CMC – figura 7). La CMC es la concentración de transición entre la disminución de γ de una solución acuosa de surfactante y el momento en que una mayor adición del surfactante no produce cambio en el valor de γ , pues cualquier molécula adicional de dicho surfactante que se adicione se encuentra encima de su límite de “saturación”.

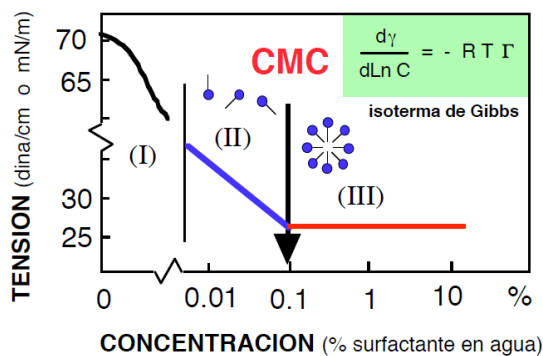


Figura 7. Determinación de la CMC de un surfactante en solución acuosa.

En solución acuosa, a partir del valor de referencia para el agua pura, $\gamma=72$ dina/cm, al aumentar la concentración de un surfactante se observa una disminución de la tensión superficial. Inicialmente, ocurre un aumento de la adsorción del surfactante en la superficie

(zona I) hasta que γ decrece linealmente con el logaritmo de la concentración según la isoterma de Gibbs (zona II). Aquí, la concentración superficial permanece constante, porque se encuentra “saturada”, forzando a las moléculas de surfactante que no están en la superficie a solubilizarse en la fase acuosa. Luego, se alcanza la CMC, y la tensión interfacial permanece constante (zona III). Moléculas de surfactante adicionales estarán por encima del límite de saturación en fase acuosa, obligando a formar agregados coloidales conocidos como “micelas”.

Fuente: SALAGER Jean Louis. Surfactantes en solución acuosa. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Versión #2, Cuaderno FIRP S201-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 1993, p. 2.

La CMC depende en gran parte de las características lipofílicas e hidrofílicas del surfactante. Cuando más lipofílico, más fuerte es la tendencia a formar micelas y por ende más baja es la CMC. Por el contrario, cuando más hidrofílico, menor es la tendencia a formar micelas y por ende mayor es la CMC. Esta propiedad se puede determinar a partir de la variación de la tensión superficial versus la concentración del surfactante de interés (figura 7) [2, 42].

1.3.2. Balance hidrofílico-lipofílico (HLB)

En 1949, Griffin notó que existía una relación entre la naturaleza de un surfactante y sus propiedades como agente tensoactivo y/o emulsionante e introdujo el concepto de HLB (Balance Hidrofílico-Lipofílico). Éste se basa en atribuir un cierto número a los surfactantes en el rango de valores de 0 a 20 basado en su comportamiento de solubilidad en agua, a partir de datos relativos a la estabilidad

de una emulsión. Este número representa el balance hidrofílico-lipofílico del sistema por lo que se considera un concepto esencialmente fisicoquímico [41].

Para surfactantes polietoxilados fue definido como 20 veces el peso de la fracción de la parte polioxietileno. Como estas especies tienen exactamente el mismo peso en sus partes hidrofílica y lipofílica, una regla del dedo gordo aproximada es que a $HLB < 8$ y $HLB > 12$, indican un surfactante lipofílico e hidrofílico, respectivamente. Lo anterior, produciría una emulsión W/O ó O/W de acuerdo a la regla de Bancroft desarrollada en 1913, la cual indica que la fase externa o continua de la emulsión contendrá la mayoría del surfactante [46].

En la tabla 1 se presenta la escala de valores de HLB de 0 a 20 y su aplicación. Esta escala es usada aún hoy en día, debido a su extrema simplicidad y a que sólo es válida para comparar sustancias en la misma familia de surfactantes. Sin embargo, se debe anotar que la escala HLB no tiene en cuenta variables fisicoquímicas del sistema como concentración de surfactante, presencia de alcoholes y electrolitos o temperatura, entre otros [23, 41, 46].

Desde 1949 se ha evolucionado en diferentes conceptos relacionados con las características de los surfactantes, desde **HLB**, pasando por la relación **R de Winsor** en 1954, **PIT de Shinoda** en 1964-1969 (Phase Inversion Temperature), **SAD** (Surfactant Affinity Difference) en 1980, para finalmente llegar al concepto de **HLD** en 2000 (Hydrophilic Lipophilic Deviation) [46].

El aporte cuantitativo de todos los efectos a través del llamado SAD o su expresión adimensional HLD, fue esencialmente un equivalente más preciso del concepto de HLB, que toman en cuenta las contribuciones de todas las variables de formulación (salinidad, parámetros característicos de la fase aceitosa, concentración y tipo de alcohol presente, parámetros característicos del

surfactante) para lograr el estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para las fases W (agua) y O (aceite), temperatura y presión [23, 30, 41, 46, 47]

Tabla 1. Escala de valores de Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).

Solubilidad del surfactante/Comportamiento en agua	Número HLB	Aplicación
No dispersable en agua	0	-
	2	
Pobre dispersabilidad	4	Emulsionante de emulsiones W/O
	6	
Dispersión lechosa, inestable	8	Agente humectante
Dispersión lechosa, estable	10	
Solución translúcida y transparente	12	Detergente: Emulsionante de emulsiones O/W
Solución clara	14	
	16	Solubilizante: Emulsionante de emulsiones O/W
	18	
	20	

Fuente: Traducida y adaptada de KANICKY James *et al.*, Surface chemistry in the petroleum industry. Chapter 11. Handbook of applied surface and colloid chemistry. Editado por Krister Holmberg. 2001, p. 257.

1.3.3. El concepto de HLD en formulación de macro y micro-emulsiones

Una macro-emulsión o simplemente emulsión corresponde al concepto hasta el momento mencionado. Por otro lado, las micro-emulsiones no son emulsiones constituidas de pequeñas gotas, sino que son sistemas de una sola fase en los cuales el surfactante permite la coexistencia tanto de crudo como de agua [46, 47].

Las micro-emulsiones se caracterizan por presentar micro-dominios del orden de nanómetros, oscilando rápidamente en el tiempo y espacio. A diferencia de las macro-emulsiones, las micro-emulsiones son termodinámicamente estables [46, 47]

Dependiendo de las condiciones fisicoquímicas los sistemas crudo/agua/surfactante pueden formar una, dos o tres fases, una de las cuales contiene casi la totalidad del surfactante. El tipo (O/W, W/O etc.) y propiedades de las macro-emulsiones, están relacionadas con el comportamiento de fase de las micro-emulsiones correspondientes [46, 47].

Es por esto que el concepto de HLD (“Hydrophilic Lipophilic Deviation”) permite no sólo analizar el comportamiento y formular micro emulsiones, sino además es una herramienta útil para el entendimiento y fabricación de macro-emulsiones [46, 47].

1.3.3.1. Principios de formulación

En la formulación de micro-emulsiones se consideran dos grupos de variables [46, 47]:

1.3.3.1.1. Variables de composición, relacionadas con los componentes del sistema, en este caso crudo, agua y surfactante. Cuando son puros, pueden representarse en un diagrama de tres fases o escribirse en función de dos variables independientes: la relación en volumen de agua y crudo conocida como WOR, del inglés Water in Oil Ratio y la concentración del surfactante. Otra variable de composición, por ejemplo, en mezclas de surfactantes, es la relación volumétrica entre ellos.

1.3.3.1.2. Variables de formulación fisicoquímica, incluyen los demás parámetros como son: físicos como la temperatura y presión, y químicos como la naturaleza de los componentes principales. Como los sistemas contienen tres componentes (agua, crudo y surfactante), se requiere al menos una variable para describir cada uno de ellos. A continuación se describen las variables químicas que se consideran para cada componente:

- Agua: se considera el contenido de electrolitos o la salinidad (como gramos de NaCl).
- Crudo: es el más difícil de describir porque se deben indicar la longitud de la cadena hidrocarbonada, grupos funcionales y demás. En algunos casos se considera el EACN (Equivalent Alkane Carbon Number), como el número de carbono de la molécula del n-alcano equivalente, pero en el estudio de macro-emulsiones se puede tomar el contenido de asfaltenos como característica del crudo.
- Surfactante: se define por la naturaleza química de su grupo hidrofílico y la longitud de su cadena lipofílica.

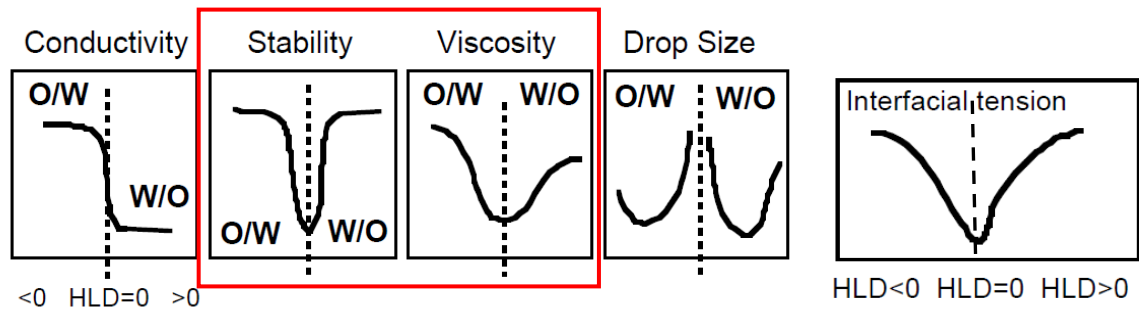
En el caso de la formulación de micro-emulsiones, se consideran además ciertos alcoholes que actúan como ayudantes de los surfactantes conocidos como co-surfactantes, en cuyo caso se considera una función que tiene en cuenta el efecto del alcohol y que depende a su vez del tipo y su concentración [46, 47].

1.3.3.2. Formulación óptima

Estudios exhaustivos realizados durante 1970 de sistemas aceite/agua/surfactante en donde se analizó la equivalencia entre las variables de formulación, llevó a destacar el concepto de **formulación óptima**, definida como un estado en el cual, el conjunto de valores de las variables de formulación produce un mínimo en los valores de estabilidad y viscosidad, tal y como se observa en la figura 8. En todos los casos se coincide que en el punto medio (línea punteada), los valores son mínimos a excepción del tamaño de gota, en donde el valor es el más alto. Se coincide además que dicho punto divide las gráficas en dos planos, uno en donde se manifiesta la emulsión de tipo O/W y el otro donde es de tipo W/O. Esto indica que en la condición de equilibrio ($HLD=0$), ocurre un cambio de tipo de emulsión (inversión de la emulsión), la emulsión tiene la menor viscosidad, la menor tensión

interfacial, el mayor tamaño de gota y, por ende, es inestable (menor estabilidad), situación deseada para el rompimiento de dicha emulsión [46, 47].

Figura 8. Resumen del cambio de las propiedades de una emulsión durante un barrido de HLD.



Fuente: Adaptada de SALAGER Jean Louis *et al.*, Principles of Emulsion Formulation Engineering; en *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*. Mittal K. L., Shah D. O., Eds., Chap. 24, M. Dekker New York, p. 506, 2003.

Entre los fenómenos característicos de la formulación óptima se destacan [46, 47].:

- La relación *R de Winsor* que define el **comportamiento de fases**, es igual a la unidad, el HLD es igual a cero y se conoce como Winsor Tipo III o WIII (Figura 5).
- La solubilización del surfactante en agua y aceite pasa por un máximo.
- Las tensiones interfaciales micro-emulsión/agua y micro-emulsión/aceite son ultra bajas.

1.3.3.3. Comportamiento de fase de Winsor

En 1950 Winsor empezó a publicar estudios relacionados con el comportamiento de fases de sistemas ternarios crudo/agua/surfactante e introdujo la conocida

relación R que relaciona las interacciones del surfactante adsorbido en la interfase tanto con la fase acuosa (A_{CW}) como con la fase oleica (A_{CO}) como lo describe la ecuación 1 [46, 47].

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CW}} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Posteriormente, de una manera más precisa la relación de las interacciones netas de la parte hidrofílica y lipofílica del surfactante adsorbido en la interfase con las fases acuosa y oleica adicionalmente incluyó las interacciones entre sí como lo describe la ecuación 2 [46, 47].

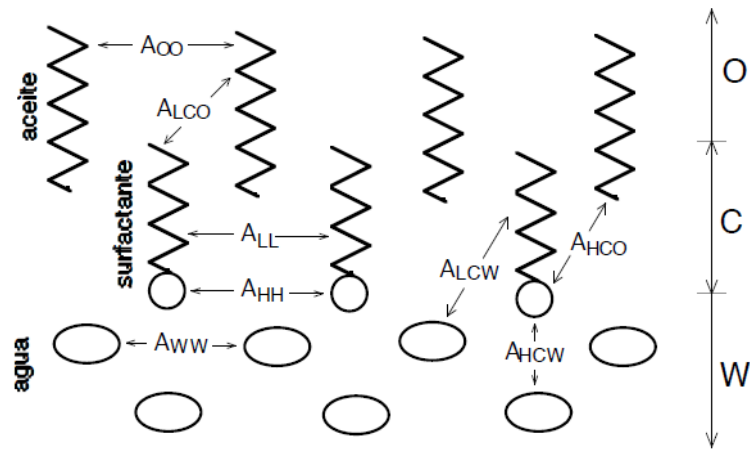
$$R = \frac{\left(A_{CO} - \frac{1}{2} A_{OO} - \frac{1}{2} A_{LL} \right)}{\left(A_{CW} - \frac{1}{2} A_{WW} - \frac{1}{2} A_{HH} \right)} \quad \text{Ecuación 2.}$$

En la figura 9 se muestra la fase acuosa (W), oleica (O) y la interfase (C), de un sistema ternario y en ella se representan cada una de las interacciones o términos de la ecuación 2. El subíndice L se refiere a la cola lipofílica del surfactante y H representa la cabeza hidrofílica. El término $\frac{1}{2}$ indica una molécula de cada especie.

Dependiendo de las interacciones hidrofílicas (H) y lipofílicas (L), reflejadas en los valores del numerador y denominador de la ecuación 2 el comportamiento de fase sufre una transición ya sea por incremento de la salinidad, la longitud del surfactante, temperatura, o cualquier variable de composición o formulación fisicoquímica. Por ejemplo, en la figura 10 se muestra el resultado típico cuando se varía la salinidad para hallar la condición óptima (S^*), mediante la transición del comportamiento de fases. La zona rayada corresponde a aquella fase que

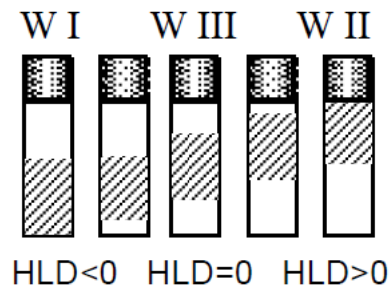
contiene la mayor cantidad del surfactante. Se observa que además de la condición óptima (WIII, HLD=0) existen otros dos estados en los que HLD es menor y mayor que cero [46, 47].

Figura 9. Definición de la relación R de Winsor en términos de las energías de interacción hidrofílicas y lipofílicas.



Fuente: SALAGER, Jean Louis, et al. Formulación de micro emulsiones por el método del HLD. Traducido de: Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés, artículo J2 157, p. 1-20. 2001.

Figura 10. Comportamiento de fases para un sistema agua-aceite-surfactante.



Fuente: SALAGER Jean Louis *et al.*, Principles of Emulsion Formulation Engineering; en *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*. Mittal K. L., Shah D. O., Eds., Chap. 24, M. Dekker New York, p. 506, 2003.

Un valor alto de S^* indica que el surfactante o mezcla requiere cantidades altas de sal en la fase acuosa. En otras palabras, su afinidad a la fase acuosa es tan alta que requiere elevadas cantidades de electrolitos para desplazarse hasta $HLD=0$. En consecuencia el surfactante es hidrofílico (WI). Por el contrario, una baja S^* indica que la afinidad por la fase acuosa es baja, se requiere poca cantidad de sal para desplazarse hasta $HLD=0$ y el surfactante se clasifica como lipofílico o poco hidrofílico (WII) [46, 47].

En este sentido y a partir de numerosas experiencias, se definió una relación cuantitativa que expresa la desviación respecto a la formulación óptima (indicada generalmente y como se ha visto hasta el momento en este documento con un asterisco, *), conocida como HLD (“Hydrophilic Lipophilic Deviation”). Es un número adimensional que se rige por las ecuaciones 3 y 4 para surfactantes iónicos y no iónicos, respectivamente [46, 47].

$$HLD = \sigma + \ln Sal - k ACN + t \Delta T + a A \quad \text{Ecuación 3}$$

$$HLD = \alpha - EON + b S - k EACN + t \Delta T + a A \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde α, σ, k y t son parámetros característicos del surfactante considerado, Sal es la salinidad del agua en porcentaje másico de NaCl dentro de la fase acuosa; ACN representa el número de átomos de carbono de la molécula de n-alcano; ΔT es la diferencia de temperatura con respecto a la referencia (25 °C); a es una constante característica del alcohol y del tipo de surfactante; A representa el porcentaje de alcohol añadido (si es el caso); EON es el número de grupos “óxidos de etileno” por molécula de surfactante no iónico y b es la constante característica de la sal eventualmente añadida.

En otras palabras, la expresión de HLD toma en cuenta no sólo el surfactante como lo hace el HLB, sino además todas las contribuciones fisicoquímicas: fase acuosa, fase oleica, temperatura, surfactante y co-surfactante (alcohol) si lo llegase a tener [46, 47].

1.3.3.4. Eficiencia de la formulación óptima

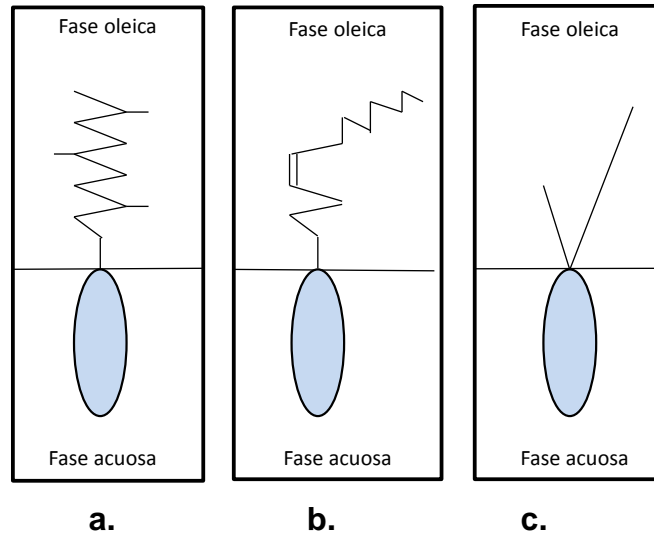
Después de introducir la relación R para relacionar las interacciones de las fases acuosa y oleica, Winsor estableció que la condición para lograr una eficiencia máxima es asegurar que R sea igual a la unidad. Para lograrlo propuso las tres opciones que se describen a continuación [46, 47].

1.3.3.4.1. Incrementar la interacción sobre ambas fases

Este efecto se logra por medio de alguno de los siguientes dos fenómenos [46, 47].

- Cambiando las características de ambas fases por ejemplo incrementando la interacción con el agua y la fase oleica al mismo tiempo por disminución de la salinidad compensado por la disminución del ACN del crudo.
- Cambiando las características de ambas fases por variaciones en las características del surfactante, por medio de los siguientes tres mecanismos, sin producir su precipitación: a) ramificando la cola lipofílica (figura 11a) de forma que aumente la interacción con la fase oleica b) ramificando la cola lipofílica incluyendo un doble enlace en su estructura (figura 11b) c) ubicando una cola lipofílica adicional de menor tamaño, que en medio acuoso se comporte como una sola y en medio oleico se divida en dos (figura 11c).

Figura 11. Mecanismos para mejorar la interacción con la fase oleica por medio de cambios en la estructura del surfactante.



Fuente: Modificada de SALAGER, Jean Louis, et al. Recent advances in attaining ultralow tensión for EOR with surfactant formulation, Versión #1, Laboratorio de formulación, interfases, Reología y procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química (2012).

1.3.3.4.2. Mezclas intermoleculares de diferentes sustancias en la interfase

Otra manera de evitar problemas de precipitación es utilizando una mezcla de moléculas anfífilas en la interfase que se compensen dando como resultado una mejor interacción por unidad de área, reduciendo la repulsión estérica entre los grupos hidrofílicos vecinos y permitiendo así un mejor empaquetamiento molecular en la interfase. Es por esto que se dice que entre más compleja la mezcla, mejor será el rendimiento de la formulación óptima. Las mezclas son una manera muy general de mejorar el rendimiento, a menudo referida como “**sinergia entre las especies de la mezcla**”.

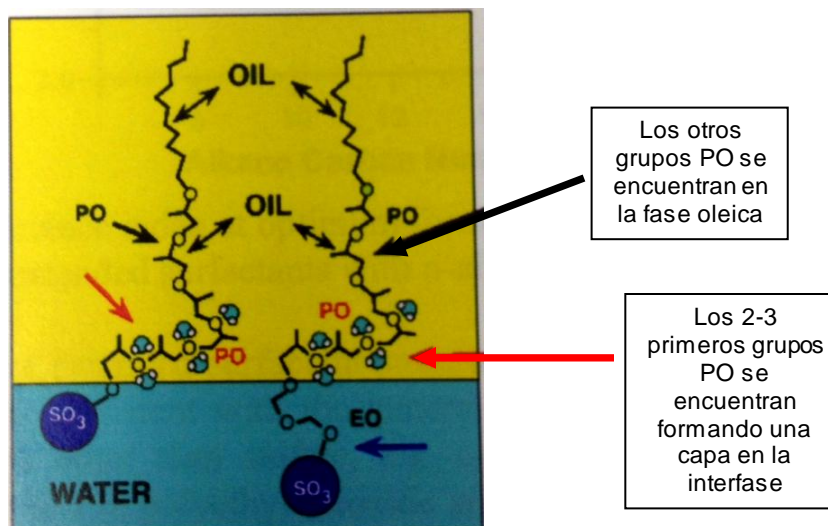
Existen diferentes maneras para mejorar el rendimiento de una formulación con mezclas intermoleculares: 1) mezclando especies hidrofílicas y lipofílicas, para

incrementar la interacción con ambas fases, y producir un empaquetamiento denso que aumente el desempeño. 2) usando mezclas de amplio rango que mejoran el empaquetamiento y al mismo tiempo el desempeño. 3) con pequeñas cantidades de un co-polímero que adsorbido en la interfase aumente las interacciones. 4) disminuyendo la repulsión entre los grupos o cabezas de los surfactantes vecinos para mejorar el empaquetamiento. Las anteriores opciones deben manejarse con precaución ya que algunos efectos que tienden a reducir la precipitación del surfactante tales como las derivaciones, ramificaciones y dobles enlaces disminuyen al mismo tiempo la densidad de empaquetamiento perjudicando la eficiencia. Aunque los alcoholes son efectivos para mejorar el comportamiento de fase, tienden a apartar las moléculas de surfactante adsorbidos en la interfase reduciendo igualmente la densidad de empaquetamiento.

1.3.3.4.3. Mezclas intramoleculares y surfactantes extendidos

Si se requiriera una fuerte tolerancia de un surfactante a la sal se podría pensar en usar cationes divalentes de largas cadenas polietoxiladas. Los surfactantes que contienen pequeños grupos de óxido de propileno, eventualmente con pequeños grupos de óxido de etileno, aumentan las características no iónicas de los surfactantes, reduciendo la precipitación, evitando el uso de alcoholes. Generalmente, un espaciador polar lipofílico como la cadena de óxido de polipropileno (PPO), se ubica en medio de los convencionales grupos hidrofílico y lipofílico del surfactante. Eventualmente, se adiciona una cadena de 1,3-óxido de etileno para facilitar la conexión y facilitar el empaquetamiento sobretodo en el caso de los surfactantes del tipo sulfato. A este tipo de surfactantes se les conoce con el nombre de “*surfactantes extendidos*” (figura 12). Esta elongación extrema de la cola del surfactante, la cual podría ser 3 o 4 veces más grande que C12, produce buenos resultados de eficiencia hasta 20 veces mejores que con un surfactante convencional y sin evidencia de precipitación.

Figura 12. Arreglo en la interfase de un surfactante extendido.



Fuente: SALAGER, Jean Louis, et al. Recent advances in attaining ultralow tensión for EOR with surfactant formulation, Versión #1, Laboratorio de formulación, interfaces, Reología y procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química (2012).

1.3.3.5. Método de barrido unidimensional de formulación

Por medio de este método se modifica de manera controlada la formulación de un sistema ternario crudo/agua/surfactante. Consiste en preparar una serie de sistemas donde se modifica gradualmente una de las variables de formulación llamada *variable de barrido*, dejando las demás constantes, con el objetivo de alterar la afinidad del surfactante ya sea por la fase acuosa o por la fase oleica, es decir, que se mueva desde una WI pase por una WIII y llegue a la WII [46, 47].

La variable de barrido puede ser cualquiera, pero se prefiere utilizar aquellas variables que provocan los mayores cambios en el valor de HLD.

Después de preparados los sistemas en los tubos correspondientes se dejan equilibrar a temperatura constante durante uno o dos días, para favorecer todos los fenómenos de transferencia de masa que puedan ocurrir. Los procesos de

equilibrio pueden acelerarse aumentando el contacto entre las fases inclinando cada tubo una o dos veces o emulsificando según el interés [46, 47].

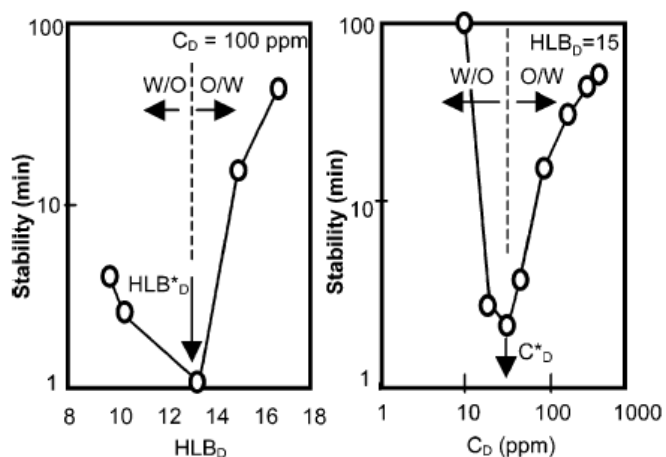
En los estudios de deshidratación o rompimiento de emulsión, una variable de barrido es la mezcla de surfactante compuesta por el demulsificante agregado (hidrofílico) que se combina con los asfaltenos del crudo (lipofílicos). Cuando se adiciona el surfactante-demulsificante, se espera que el sistema varíe de lipofílico a hidrofílico a una concentración óptima (C^*) [46, 47].

Otra variable es la salinidad, ya que puede balancear la afinidad del surfactante en la interfase y, por ende, afectar el valor de concentración del demulsificante. De la misma manera, el WOR (relación agua-crudo) afecta el HLD por dos razones: primero porque la cantidad de mezcla de asfalteno-surfactante que se adsorbe en la interfase cambiaría alterando la formulación y segundo porque otras variables como tipo de emulsión, tamaño de gota y estabilidad también cambiarían [35].

Al realizar un barrido de formulación y obtener resultados de estabilidad, medida como la mitad del volumen total de agua separada en el tiempo, para un sistema ternario crudo/agua/surfactante, se pueden realizar mapas bidimensionales como los de la figura 13, en donde se relaciona cada variable en análisis con la estabilidad, en este caso HLB y concentración del demulsificante (C_D) [35].

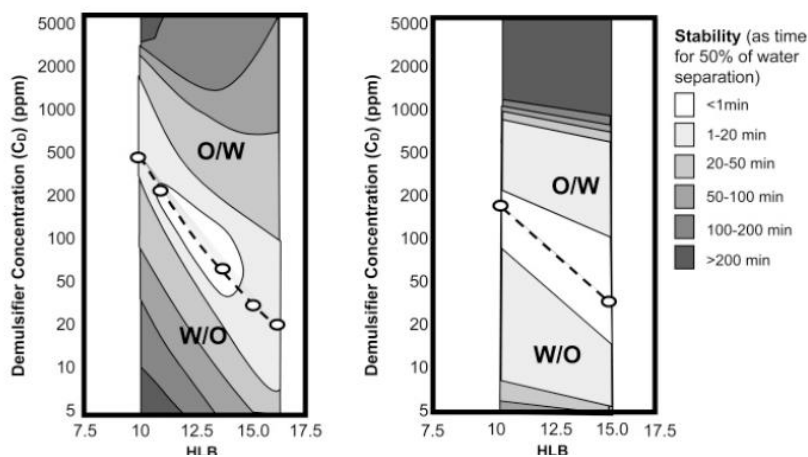
Otra forma de representar los datos obtenidos de estabilidad es por medio de mapas de contornos o “mapas iso”, uniendo varios mapas bidimensionales, para obtener regiones definidas de estabilidad como se observa en la figura 14, en donde el valor de HLB se representa en el eje de las abscisas (como parámetro característico de la naturaleza del surfactante) y en el eje de las ordenadas se representa la concentración de demulsificante [35].

Figura 13. Mapa bidimensional de estabilidad de emulsión versus la naturaleza y concentración del surfactante.



Fuente: RONDÓN Miguel *et al.*, Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. En: Energy and Fuels 20, p. 1603. 2006.

Figura 14. Contornos de iso-estabilidad como una función de la concentración de demulsificante para sistemas con varios surfactantes no iónicos a concentración de asfalto constante.



Fuente: RONDÓN Miguel *et al.*, Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. En: Energy and Fuels. 20. p. 1604. 2006.

1.3.4. Influencia de la formulación sobre la estabilidad de la emulsión

Como se mencionó anteriormente los compuestos naturales del crudo son considerados agentes que pueden contribuir a formar emulsiones estables [30]. Bajo esta condición en donde el crudo está estabilizado por surfactantes naturales lipofílicos, el $HLD > 0$ produce una emulsión W/O y la demulsificación consiste en agregar un segundo surfactante que mueva la formulación al $HLD = 0$. Preferentemente, deberá ser un surfactante hidrofílico y su contribución es tal que mezclado con el surfactante natural producirá una mezcla en la interfase con $HLD = 0$. Esta contribución puede expresarse como una regla de mezcla entre el surfactante natural y la especie demulsificante. Si el sistema contiene varios surfactantes, el HLB de la mezcla (HLB_m) puede expresarse como una función de las hidrofílicidades de los diferentes componentes (HLB_i) y su proporción en la mezcla interfacial (X_i) (Ecuación 5) [36].

$$HLB_m = \sum X_i HLB_i \quad \text{Ecuación 5}$$

En el caso donde $T=25^\circ\text{C}$, la salinidad y contenido de alcohol son cero y la naturaleza del crudo es constante, las ecuaciones 3 y 4 indican que el HLD es una función de la naturaleza de la mezcla de surfactantes en la interfase [36].

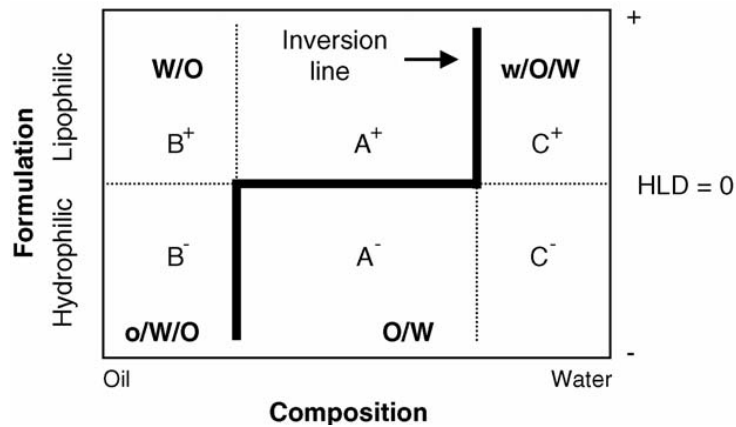
1.3.5. Influencia de la formulación sobre la inversión de la emulsión y reducción de viscosidad

Un método efectivo para lograr disminuir la viscosidad de un crudo pesado consiste en el cambio de la morfología de una emulsión de tipo W/O a una O/W ó viceversa. Existen dos tipos de inversión: inversión transicional la cual es inducida por el cambio de afinidad del surfactante para las fases líquidas y la inversión catastrófica la cual es inducida por el cambio en la composición o factores físicos del sistema como, por ejemplo, proporción agua-crudo (WOR), viscosidad de las

fases o protocolo de agitación [9, 38]. La más utilizada es esta última, mediante la adición de una cantidad considerable de la fase externa de la emulsión, afectando el WOR.

La figura 15 muestra un mapa bidimensional en donde se ubican los tipos de emulsión y la línea de inversión. La formulación óptima (HLD=0) coincide con la línea horizontal de la línea de inversión estándar, la cual siempre permanece en el mismo lugar.

Figura 15. Mapa bidimensional ilustrativo de la frontera de inversión estándar.



Fuente: RONDÓN GONZÁLEZ Marianna *et al.*, Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition - Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio. En: Colloids and surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects 288 (2006), p. 152.

El traspaso de la línea horizontal produce una inversión de transición; el cruce de un lado a otro sobre las líneas verticales produce una inversión catastrófica. Las líneas verticales, a diferencia de la horizontal, se pueden mover hacia el centro o los lados del mapa dependiendo de variables como la viscosidad de las fases o concentración del surfactante.

Todos los efectos pueden ser tenidos en cuenta en diagramas tridimensionales introducidos por Salager, *et al* [47]. En muchas ocasiones la reducción de viscosidad se logra no necesariamente invirtiendo la emulsión (pasando de W/O a O/W) sino sólo acercando el valor de HLD hacia el valor de cero (óptimo) [35, 37].

Un factor que influye en la viscosidad de las emulsiones es la composición de la interfase, límite entre la fase continua y las gotas dispersas, la cual determina el valor de la tensión interfacial y que depende de las condiciones fisicoquímicas presentes, a saber, la concentración y tipo de agentes surfactantes, la temperatura, la salinidad del agua y la composición del crudo.

En este último, los agentes surfactantes naturales presentes de tipo lipófilos, asfaltenos, tienden a favorecer la persistencia o estabilidad de las emulsiones W/O, particularmente cuando hay una baja fracción de agua en el sistema.

La adición de surfactantes sintéticos desplaza parcialmente los asfaltenos de la interfase [9], disminuyendo la tensión interfacial, lo que normalmente desestabiliza la emulsión, a la vez que modifica la propiedad de deformabilidad de las gotas de agua en presencia de cizallamiento en diferente grado, según su hidrofiliidad y dosificación, con lo cual se obtendrá una disminución en viscosidad.

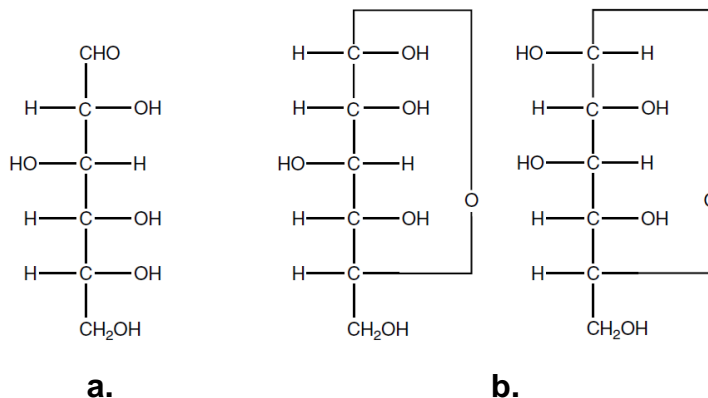
Según sea la tensión interfacial, bajo un esfuerzo de cizallamiento, las gotas de una emulsión tenderán a deformarse en diferente grado. A menor tensión interfacial, mayor deformación.

En otras palabras, la posibilidad de deformar las gotas hace que la emulsión manifieste una menor viscosidad.

1.4. ALQUIL GLUCÓSIDOS Y ALQUILPOLIGLUCÓSIDOS (APG) ETOXILADOS

La producción de alquilpoliglucósidos (APG) nace de la producción de alquil glucósidos a partir de azúcares. Los alquilpoliglucósidos son surfactantes no iónicos, que combinan propiedades de no iónicos y aniónicos convencionales. Son preparados por la condensación en medio ácido de un alcohol o mezcla de alcoholes de alto peso molecular sobre un sacárido, generalmente D-glucosa (figuras 16a y 16b) u otro azúcar de otro origen como la galactosa, el cual contenga el grupo funcional aldehído [39, 50].

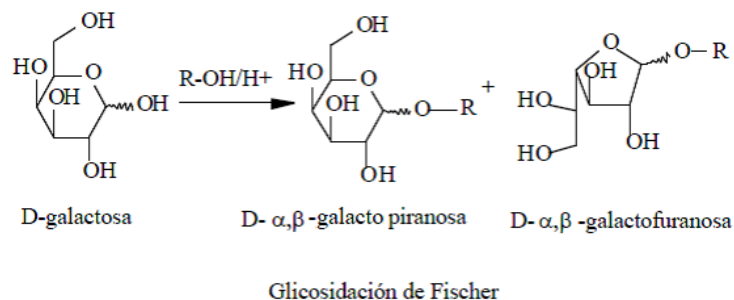
Figura 16. Estructura del azúcar. a. D-glucosa. b. Hemiacetal cíclico de D-glucosa.



Fuente: ZOLLER U y SOSIS E., Eds. Handbook of Detergents. – Part F. Production CRC, Taylor and Francis Group, 2009. Cap. 4, p. 72.

Los primeros alquil glucósidos fueron sintetizados por Emil Fischer hace más de 100 años y la primera patente de aplicación fue como detergente producida en los años 60. Los trabajos pioneros de Fischer consagraron el principal y aún más aplicado método de obtención de glucósidos o glicósidos conocido como glicosidación de Fischer (figura 17) [11, 39].

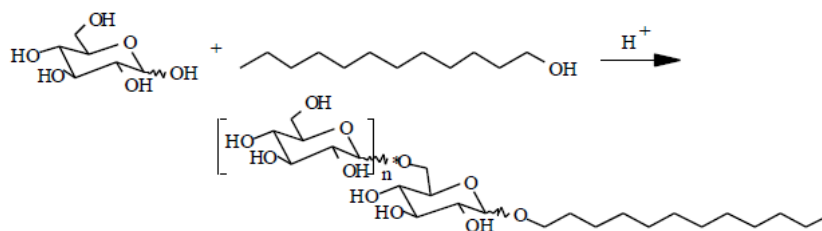
Figura 17. Glicosidación de Fischer.



Fuente: FERNANDEZ Álvaro, SALAGER Jean Louis y SCORZZA César. *Surfactantes, IV. Surfactantes no iónicos*. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Cuaderno FIRP S303-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, p. 17, 2004.

El carácter poli funcional de los azúcares conlleva a la formación de di y tri oligoglucósidos, de allí la denominación de *alquilpoliglucósidos* (figura 18) [11]. La producción de alquilglucósidos a partir de alcohol y glucosa requiere además de un catalizador ácido fuerte. Dentro de los más usados se encuentran aquellos que incluyen sulfúrico [50]. A partir de los surfactantes alquilpoliglucósidos puede obtenerse una gran variedad de derivados, tales como reacciones a ésteres, etoxilados, sulfatos y fosfatos, usando métodos simples tales como sustitución nucleófila [39].

Figura 18. Síntesis de alquilpoliglucósidos.



Fuente: FERNANDEZ Álvaro, SALAGER Jean Louis y SCORZZA César. *Surfactantes, IV. Surfactantes no iónicos*. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Cuaderno FIRP S303-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, p. 17, 2004.

2. ESTADO DEL ARTE

Como ya se ha mencionado, los métodos convencionales (calentamiento e inyección de diluyentes) para mejorar la producción de crudos pesados, requieren de un gran consumo de combustible y energía, incrementando los costos de producción, además de que pueden generar la precipitación de asfaltenos. Esto ha motivado la búsqueda de nuevas tecnologías basadas en el rompimiento de emulsión y reducción de viscosidad por emulsificación [32]. En las próximas secciones se resumen los principales avances en este tema y que están reportados en la literatura.

2.1. ROMPIMIENTO DE EMULSIÓN

En la práctica, para romper las emulsiones en los pozos, se utiliza una combinación de métodos químicos y físicos. Los métodos físicos, tales como eléctricos (deshidratadores electrostáticos), térmicos (calentamiento) y gravitacionales (por ejemplo: hidrociclones, ultrasonido), tienen como finalidad incrementar la frecuencia en la colisión entre las gotas, mientras que los métodos químicos (inyección de demulsificantes), intentan hacer la estabilidad de la película entre gotas suficientemente débil para disminuir la resistencia a la coalescencia. Se considera que dependiendo del tipo de crudo, del agua de formación y de la disponibilidad de recursos se pueden combinar cualquiera de los métodos de deshidratación antes mencionados [30, 32, 46, 48].

Para el caso específico de tratamientos químicos, que es el foco de este trabajo, autores como Kokal y Al-Juraid [25] han estudiado las emulsiones desde el punto de vista del contenido de asfaltenos, analizando el efecto de las cadenas alquílicas y los grupos aromáticos sobre la estabilización de las emulsiones, logrando demostrar que existe un fuerte efecto entre los asfaltenos y la estabilidad de las emulsiones. Kokal y Al-Juraid también demostraron que hay un efecto sinérgico

entre las sales inorgánicas (tipo carbonato de calcio) y los asfaltenos que afectan el proceso de estabilización. Finalmente, consideran que la inyección en continuo de un demulsificante junto con otros aditivos como agentes humectantes y dispersantes, previa evaluación y selección en laboratorio mediante “pruebas de botella”, permite mejorar estos problemas en campo.

En 1999, estos mismos autores, Kokal y Al-Juraid [26], evaluaron un surfactante catiónico como demulsificante, encontrando que además actúa como mejorador de mojabilidad, alterando las características de los asfaltenos y sólidos presentes, ayudando de esta manera a la demulsificación. Adicionalmente, estudiaron el efecto de la temperatura, el contenido de agua del crudo, el contenido de asfaltenos, la velocidad de deformación, la dosificación del demulsificante y la mezcla de diferentes crudos, como factores protagonistas en la formación de emulsiones en el campo Berri en Arabia Saudita.

En 2004, López G. [29], realizó un trabajo en donde estudió la influencia de diversas variables sobre la estabilidad de emulsiones, aplicando el concepto de formulación generalizada HLD, a partir de emulsiones W/O estables. Para esto, simuló el proceso de deshidratación con sistemas compuestos por queroseno, agua, sal y surfactantes no-iónicos. Evaluó el efecto de la adición de un alcohol y el uso de diferentes mecanismos de agitación sobre la emulsión inicial. Como conclusión, afirma que en todos los casos se logra desestabilizar la emulsión de partida obteniendo sistemas trifásicos menos estables por medio del método de la “*formulación óptima*” y que el uso de agitación luego de agregar el demulsificante produce los mejores resultados.

Kokal (2005) [24] concluye que las emulsiones pueden desestabilizarse aumentando la temperatura con agitación moderada que permita el asentamiento de las fases, retirando los sólidos y/o con los demulsificantes cuya concentración

típica deberá encontrarse entre 10 y 100 ppm durante la recuperación primaria y secundaria de crudo y un poco mayor para etapas posteriores.

Rondón *et al.*, (2007 y 2008) [35, 36] y Borges *et al.*, (2008) [6], en una serie de trabajos consecutivos, analizaron la influencia de las variables de formulación (concentración del surfactante, salinidad, relación agua-crudo y contenido de asfaltenos) sobre el desempeño de diferentes surfactantes. Para ello utilizaron el método de “barrido unidimensional de formulación”, preparando una serie de sistemas idénticos crudo/agua/surfactante, a excepción de una variable de formulación, para finalmente con los datos experimentales obtenidos realizar mapas de contorno y determinar las condiciones de formulación óptima.

En el primer trabajo, evaluaron diferentes surfactantes no iónicos del tipo nonilfenol etoxilados con diferentes números de grupos funcionales etoxilo conocidos como grados de etoxilación (EON) y, adicionalmente, del tipo tribloque polietoxilados. Encontraron que entre más hidrofílico es el surfactante, menos cantidad se requiere de éste para lograr la formulación óptima [35].

En el segundo trabajo, evaluaron el mismo tipo de surfactante y adicionalmente el Tween 80 (Polisorbato 80 o Monooleato de Polioxietileno Sorbitan, C₆₄H₁₂₄O₂₆), variando el porcentaje de asfaltenos presente en el crudo, diluyéndolo con ciclohexano, para determinar su influencia sobre la acción del demulsificante [36]. En las conclusiones se explica que en cada mapa de condiciones fisicoquímicas encontradas, se presentan al mismo tiempo tres tipos de ramas que dividen el comportamiento del surfactante: horizontal, vertical e inclinada. Las tres se unen en un punto en común el cual permite la estimación de la eficiencia del demulsificante. Las ramas horizontal y vertical especialmente, corresponden a algunas condiciones o estados sobredosificados en el cual una de las especies surfactantes (asfaltano y/o demulsificador) está en exceso con respecto a la cantidad requerida para que se adsorba en la interfase.

En el tercer trabajo evaluaron un sólo surfactante (iso-tridecanol etoxilado) en un rango de concentración de 20 a 2000 ppm, variando la relación volumétrica crudo-agua y luego la salinidad hasta 20% de NaCl. Concluyen que, al aumentar la salinidad, el efecto del demulsificante se potencia probablemente porque la proporción del surfactante que se adsorbe en la interfase se aumenta. De la misma manera, encuentran que a mayor contenido de fase acuosa, menor es la concentración requerida del demulsificante [6].

Hirasaki, G. *et al.*, (2010) [20], evaluaron varios demulsificantes por medio de pruebas de botella, incluidos algunos productos comerciales, para separar las emulsiones O/W producidas luego de los procesos de inyección de Surfactante-Polímero como técnica de recobro químico de crudo. Por medio de microscopía óptica estudiaron el tamaño de gota y el tiempo de coalescencia. Encontraron que para esta aplicación específica, con 200 ppm del surfactante catiónico bromuro de n-octiltrimetilamonio se presentan los mejores resultados luego de 6 horas de prueba. Adicionalmente, algunos surfactantes anfotéricos como la cocobetaina fueron igualmente efectivos en la separación de las emulsiones.

2.2. REDUCTORES DE VISCOSIDAD

Debido a la alta viscosidad, alta densidad y pobre fluidez del crudo pesado, reducir la viscosidad ha llegado a ser la llave de éxito en el proceso de explotación y producción de crudo pesado. Muchas tecnologías para reducir viscosidad han sido aplicadas obteniendo resultados satisfactorios, sin embargo, a nivel mundial las más utilizadas son recuperación térmica, dilución, reducción de viscosidad por emulsificación (reductores de viscosidad base agua) y reductores de viscosidad base aceite (Martinez-Palou *et al* [32]).

La **RECUPERACIÓN TÉRMICA** es un método relativamente maduro, el segundo más usado para producción y transporte de crudo cuyo principio consiste en

mantener el crudo a alta temperatura, preferiblemente a la cual es producido hasta la cabeza del pozo. Su desventaja es el alto consumo eléctrico y, en consecuencia, elevado costo económico [32].

El método de **DILUCIÓN** es usado desde 1930 como el preferido para reducir viscosidad. Consiste en realizar mezclas con hidrocarburos líquidos livianos, típicamente condensados de la producción de gas natural. Generalmente, se utiliza en proporciones de 20 a 30% v/v máximo, para mejorar la movilidad en tuberías y suficiente para evitar elevadas caídas de presión o la necesidad de altas temperaturas. Diluir el crudo adicionalmente facilita los procesos posteriores de deshidratación y desalinización. Su desventaja es el gran consumo del hidrocarburo liviano, la desestabilización de asfaltenos y/o parafinas ocasionando precipitación y, por ende, el taponamiento de las tuberías y la producción de residuos de dicho hidrocarburo al final del proceso productivo, lo que requiere de post-tratamiento de la mezcla, el cual tiene un costo elevado por requerir del diseño de filtros y separadores [32].

En este método, mejorar la eficiencia de dilución beneficia el proceso y reduce la cantidad de solvente necesario para disminuir la viscosidad, permitiendo transportar grandes cantidades de crudo pesado, por lo que igualmente se ha investigado en solventes más eficientes, como lo hicieron Gateau *et al.*, (2004) [13], quienes propusieron el pentanol, doblemente efectivo en reducir la viscosidad de crudos pesados en comparación con el queroseno. Por otro lado, Hénaut *et al.*, (2007) [19], propusieron el uso de dimetil éter (DME) como un solvente que permite no sólo mejorar la viscosidad sino además reducir las caídas de presión y recuperarlo más fácilmente en refinería comparado con otros solventes. En nuestros días, la nafta y otros aceites livianos, son una alternativa interesante debido a su elevado °API y significativa eficiencia en la dilución de crudo pesado, convirtiéndose en el método actualmente utilizado en campos como Chichimene en Colombia [48].

No obstante, en algunas locaciones, los diluyentes como crudos livianos son limitados. A cambio se dispone de agua fresca, agua de mar o incluso agua de formación para lograr una emulsificación con el crudo y así disminuir la viscosidad (Zaki, 1997) [49]. Este método se conoce como **REDUCCIÓN DE VISCOSIDAD POR EMULSIFICACIÓN**. Según Ashrafizadeh y Kamran (2010) [4], las emulsiones del tipo O/W, utilizando agua o salmuera, pueden ser una alternativa para el transporte de crudo pesado. Las emulsiones que se forman naturalmente en la producción y transporte de crudo, son del tipo W/O y en casos muy complejos del tipo O/W/O ó W/O/W. Tales emulsiones van en detrimento de la producción ya que elevan la viscosidad del crudo y desmejoran otros aspectos y propiedades. Las emulsiones O/W reducen la viscosidad de los crudos pesados y bitumen, proporcionando una alternativa al uso de diluyentes o al calentamiento de tuberías (Langevin *et al.*, 2004) [27].

En China para crudos con valores de viscosidad de 2×10^4 cP aproximadamente, a temperatura de fondo de yacimiento, la producción del crudo mejoró utilizando reductores de viscosidad base agua que formaran una emulsión O/W. Para viscosidades del orden de 1×10^5 cP a temperatura de reservorio, combinan la inyección de vapor y los reductores de viscosidad sobretodo del tipo base aceite, ya que son los más convenientes a altas temperaturas cuando se utiliza vapor [21].

La mayor aplicación de emulsiones O/W la realizó PDVSA (Petróleos de Venezuela) en los ochenta, comercializada por Bitúmenes Orinoco S.A (BITOR, Salager *et al.*, 2001) [44] con el proceso de Orimulsion®. Consiste en una tecnología de emulsión de bitumen en agua, desarrollada para facilitar el transporte del bitumen Cerro Negro. Desde entonces la dilución con gasoil comenzó a ser económicamente poco atractiva. Hasta finales de los 90's este producto fue claramente exitoso y PDVSA obtuvo beneficios de las exportaciones venezolanas de crudo extra pesado y bitumen, vendiendo el crudo mezclado con

producto Orimulsión®. En 2003 PDVSA anunció el cierre de BITOR, manteniendo los contratos a largo plazo con países como Canadá, Dinamarca, Italia y Japón (Rodríguez, 2004) [34].

Por otro lado, Langevin *et al.* (2004) [27] consideran que la ionización de los grupos ácidos grasos y ácidos nafténicos así como asfaltenos con un álcali fuerte, puede hacer de estos compuestos considerados como surfactantes naturales, más hidrofílicos lo cual permitiría la reducción de la tensión interfacial. Se ha propuesto el uso de moléculas naturales presentes en el bitumen activadas con aminas, como surfactantes naturales para formar emulsiones del tipo bitumen en agua u Orimulsion® [32]. El trabajo de Langevin *et al.*, también se refiere al uso de surfactantes naturales presentes en el crudo tales como partículas de sílice, arcilla, óxidos de hierro, etc.

Gregoli *et al.*, (1992) [14] desarrollaron un proceso para preparar una emulsión O/W estable usando un mezclador estático compuesto por baffles que permiten la dispersión del crudo en el agua. Fournanty *et al.*, (2008) [12] propusieron una tecnología de emulsificación del tipo O/W para reducir la viscosidad del crudo usando un mezclador con cilindro excéntrico que permitía flujo laminar. Zaki (1997) [49] estudió la estabilidad y viscosidad de una emulsión O/W con el uso de un surfactante en un crudo egipcio. El estudio reveló que la viscosidad y estabilidad de la emulsión aumenta con la concentración del surfactante aniónico usado, que reduce la tensión interfacial de la emulsión O/W y el tamaño de las gotas dispersas debido a una cobertura más elevada del tensoactivo en la interface aceite-agua.

El uso de surfactantes aniónicos junto a no iónicos, producen un efecto sinérgico que permite la más baja viscosidad y estabilidad de la emulsión O/W. Ahmed *et al.*, (1999) [1] encontraron que usar agua de formación en lugar de agua fresca para la preparación de la emulsión produce la más baja tensión interfacial entre el

crudo y el agua de formación, pero aumenta la viscosidad de la emulsión O/W por la formación de gotas de crudo aún más pequeñas.

Otros autores como Hayes *et al.*, (1988) [18] han propuesto el uso de paquetes de surfactantes que incluyan un surfactante soluble en agua solo o combinado con un co-surfactante biológico junto a un bioemulsificador (surfactante de origen biológico). Estos autores afirman que es posible el transporte de hidrocarburos por ductos a través de la formación de una emulsión O/W de baja viscosidad estabilizada con un biotensioactivo cuyos microorganismos residen en la interfase crudo-agua cubriendo la superficie de las gotas de hidrocarburo, protegiéndolas de la coalescencia y manteniendo la reducción de viscosidad a través del tiempo.

Como tensoactivos no iónicos solubles en agua para crudos viscosos se encuentran los comercialmente disponibles alquil fenoles etoxilados y alcoholes etoxilados, mientras como tensoactivos aniónicos solubles en agua se usan frecuentemente los alcoholes sulfato etoxilados. Entre los biosurfactantes preferidos están los biopolímeros heteropolisacáridos producidos por bacterias del género *Acinetobacter* (particularmente por la cepa *Acinetobacter calcoaceticus*) y *Arthrobacter*. Gutnick *et al.*, (1983) [16] y Gutnick y Bach (2003) [17] investigaron más a fondo sobre biosurfactantes a partir de este género de bacterias.

En general, ha habido varios avances científicos en los últimos 40 años relacionados con la formación y estabilización de emulsiones O/W para reducir viscosidad. Sin embargo, todavía hay muchos interrogantes por resolver relacionados con el comportamiento peculiar de estas emulsiones proveniente de la estructura compleja de los hidrocarburos, los valores de HLB (Balance hidrofílico-lipofílico) de los surfactantes, las múltiples interacciones entre crudo-agua-surfactante y los posibles reordenamientos moleculares en la interfase crudo-agua [32].

El otro método para reducir viscosidad es mediante el uso de **REDUCTORES DE VISCOSIDAD BASE ACEITE**, que modifican la estructura original del crudo. El aumento de viscosidad de los crudos, como se dijo anteriormente, se debe a la formación de complejos de alto peso molecular del tipo aromático como las resinas y asfaltenos [46]. Sin embargo, se considera que los reductores de viscosidad base aceite adicionalmente pueden cumplir funciones de depresores del punto de fluidez o “pour point”, modificando el punto de cristalización de las parafinas presentes en un crudo y, en consecuencia, incidiendo en la depresión de su punto de fluidez, viscosidad y tensión de fluencia apreciable, facilitando su transporte (Chanda *et al.*, 1998) [8].

Huizhuan *et al.*, (2003) [21] adicionalmente al trabajo realizado con los reductores de viscosidad por emulsificación, sintetizaron y evaluaron un reductor de viscosidad base aceite, principalmente para los crudos de los campos Liaohe, Shengli y Jidong en China. Consideran que dicho reductor debilita la habilidad de los compuestos aromáticos-asfálticos del crudo para formar enlaces de hidrógeno con grupos carboxilo o hidroxilo impidiendo así el aumento del peso molecular por efecto de resinas y asfaltenos, e imposibilitando el aumento de la viscosidad del crudo. El reductor de viscosidad base aceite sintetizado está compuesto por polímeros de alto peso molecular, surfactantes y otros aditivos. Concluyeron que presenta un buen efecto sobre la reducción de viscosidad a dosificaciones de 100 a 300 mg/kg (100-300 ppm) reduciendo entre 60-80% la viscosidad y presentando al mismo tiempo una reducción significativa en el punto de fluidez del crudo donde fue evaluado.

Muchos compuestos poliméricos han sido descritos como depresores del punto de fluidez de los crudos. Por ejemplo, Pedersen y Ronningsen, en el 2003 [33] realizaron un estudio de la viscosidad, punto de fluidez y apariencia de las ceras de un crudo con 12 diferentes productos comerciales depresores del punto de fluidez. Estas eran sustancias capaces de alterar el crecimiento y las

características de la superficie de los cristales de cera reduciendo la tendencia a formar cristales de mayor tamaño. Como resultado se observó una gran reducción de la viscosidad del crudo a temperaturas entre 10 y 20°C para todos los aditivos evaluados.

Argillier *et al.*, (2006) [3] desarrollaron un método alternativo de transporte modificando la estructura original del crudo, para lo cual precipitaron los asfaltenos con alcanos y los reincorporaron al crudo para obtener un slurry como una suspensión no coloidal de partículas con baja viscosidad que permitieran fluidizar el crudo. Lo anterior, considerando que la estructura de los crudos pesados se comporta como una suspensión coloidal viscosa. De esta manera, rompiendo el sistema coloidal a partir de la precipitación de los asfaltenos, se logró obtener un efecto sobre la viscosidad del crudo.

Castro y Vázquez (2008) [7] evaluaron el desempeño de un depresor del punto de fluidez sobre las propiedades reológicas de crudos pesados y livianos de origen mexicano, con diversos copolímeros basados en diferentes combinaciones de acetato de vinilo, estireno y acrilato de n-butilo a temperaturas entre 25 y 50°C. Como resultado, el punto de fluidez de los crudos pesados y livianos disminuyó aproximadamente en 20 y 10 ° C, respectivamente, con el uso de copolímeros. La viscosidad del crudo liviano se redujo únicamente a 40°C, mientras que para el crudo pesado, el efecto del depresor del punto de fluidez en la reducción de la viscosidad era perceptible a partir de 25°C.

Guo *et al.*, (2010) [15] sintetizaron y evaluaron un reductor de viscosidad base aceite para el campo Tahe (Xinjiang, China). Consiste en un copolímero polibásico soluble en aceite que resultó más efectivo que los reductores de viscosidad comerciales, logrando el 95% de reducción a 50°C. Cuando este producto es agregado al crudo las moléculas de éste interactúan con el reductor alterando la estructura intermolecular original, debilitando su habilidad para formar enlaces con

los grupos carboxilo e hidroxilo y, en consecuencia, reduciendo la viscosidad. El reductor fue aplicado en campo logrando buenos resultados.

El trabajo más cercano al que se realizará en este caso es el desarrollado por los autores Rondón *et al.*, (2007 y 2008) [35, 36] y Borges *et al.*, (2008) [6], como se enunció previamente en el capítulo 1 de este documento. Sin embargo, ellos no evaluaron mezclas de surfactantes sino surfactantes no-iónicos puros con diferentes grados de etoxilación (EON) y no tuvieron en cuenta la relación de mezcla de los surfactantes como variable de formulación. Además, la condición de temperatura siempre fue similar a la ambiente, entre 21-25°C, (69,8-77°F) y en este caso será a 50°C (122°F).

Con respecto a los surfactantes del tipo alquilpoliglucósido etoxilado, los autores no reportan el efecto de este tipo específico de surfactantes en mezclas, sobre el comportamiento de estabilidad de emulsiones en sistemas ternarios crudo/agua/surfactante. Tampoco se registra el estudio del efecto de las variables de formulación fisicoquímica en este tipo de mezclas de surfactantes como rompedores de emulsión o reductores de viscosidad. Como este comportamiento depende directamente de las condiciones específicas en que se formule, este trabajo se enfocó exclusivamente en ciertas condiciones con el crudo del campo Chichimene que, si llegaran a cambiarse, modificarían el resultado que aquí se obtuvo.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar mezclas de surfactantes que incluyan uno del tipo alquilpoliglucósido (APG) etoxilado como rompedores de emulsión y/o reductores de viscosidad por emulsificación, mediante la modificación del HLB (balance hidrofílico-lipofílico) de sistemas ternarios crudo/agua/surfactante.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la hidrofiliidad y caracterización general de cinco mezclas de surfactantes, que contengan uno del tipo alquilpoliglucósido etoxilado.
- Definir la concentración de mejor desempeño para cinco mezclas de surfactantes que contengan uno del tipo alquilpoliglucósido (APG) etoxilado, mediante barridos de concentración y relación de mezcla de surfactantes.
- Evaluar la estabilidad de sistemas crudo/agua/surfactante para las dos mezclas de surfactantes de mejor desempeño, que contengan uno del tipo alquilpoliglucósido (APG) etoxilado, mediante barridos de las variables de formulación fisicoquímica.
- Determinar por medio de mapas bidimensionales las condiciones fisicoquímicas a las que las dos mezclas de surfactantes evaluadas presentarán el mejor desempeño, como rompedores de emulsión y reductores de viscosidad.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente se realizó la caracterización básica de un APG (alquilpoliglucósido) etoxilado comercial, conocido como FL-EF-02, el cual fue proporcionado por la empresa venezolana Petroleum and Petrochemical Services (PPS). Este APG etoxilado no es un producto puro y fue tomado como base para la preparación de las cinco (5) mezclas de surfactante a evaluar, las cuales igualmente fueron caracterizadas. Cada mezcla contenía un aditivo de naturaleza química diferente en cada caso, en una relación de mezcla comercial específica entregada por el proveedor del APG etoxilado. En este documento los cinco aditivos son identificados con las letras A, B, C, D y E. Como control de calidad de los productos se realizó la toma del espectro infrarrojo al APG etoxilado y a cada aditivo por separado.

La caracterización consistió en la determinación de la tendencia de hidrofiliidad, medición de pH e índice de refracción. Posteriormente, se seleccionó una muestra de crudo pesado del campo Chichimene, de propiedad de ECOPETROL, de un pozo específico que tuviera un bajo contenido de agua original en emulsión y se caracterizó en °API y SARA (Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) para conocer sobre todo el contenido de asfaltenos. Como se enunció en el capítulo 3, el objetivo general de este estudio es determinar el desempeño de 5 mezclas de surfactantes para dos aplicaciones específicas, por lo que la fase experimental se dividió en 2 partes: evaluación como rompedores de emulsión y verificación como reductores de viscosidad. Del estudio como rompedores de emulsión se obtuvieron mapas bidimensionales de estabilidad para cada mezcla, se seleccionaron 2 a la relación de mezcla de mejor desempeño, para luego estudiar las variables de formulación WOR y salinidad, para obtener las condiciones óptimas para ambos casos. Por último, se verificó el comportamiento como reductores de viscosidad de las dos mezclas seleccionadas, para validar su desempeño en términos de porcentaje de reducción de viscosidad.

4.1. CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE APG, ADITIVOS Y MEZCLAS

La espectroscopía de absorción infrarroja es considerada un método preliminar efectivo para el control de calidad de productos o aditivos en cualquier evaluación, ya que por medio de él se identifica una “huella digital” característica de la composición química de la muestra a través de sus grupos funcionales. Para la toma del espectro infrarrojo del APG etoxilado y cada aditivo, se utilizó un volumen total de muestra de 0,2 ml aproximadamente y se usó el equipo FT-IR (ATR-Attenuated Total Reflection) marca Shimadzu (IR Prestige-21), operado en modo absorbancia, en un rango espectral de 4000 a 600 cm^{-1} y temperatura ambiente (18-20°C).

Por medio de la determinación de la tendencia de hidrofiliicidad se define la afinidad que el surfactante o mezcla presenta por una determinada fase (acuosa u oleica) en un sistema ternario dado. Para ello se realizaron barridos unidimensionales de formulación fisicoquímica, con el fin de hallar la salinidad óptima (S^*). Los barridos de salinidad se realizaron en el rango de 0,2 a 20% de salinidad (2000 a 200000 ppm) como NaCl, a partir de una salmuera sintética equivalente al agua de formación del campo Chichimene (ver tabla 2), cuya salinidad equivalente como NaCl es de 13760 mg/l (ppm). Esta salmuera corresponde a la unidad de producción de crudo o también conocidas como “arenas T2”, en la zona suroccidental del campo Chichimene, que muestra las salinidades más altas del campo (del orden de 13700 ppm como NaCl equivalente). Como fase oleica se utilizó un alcano de cadena larga representativo (n-heptano), para una misma condición de concentración de mezcla (1,0% v/v con relación a la fase acuosa). Las demás condiciones, elegidas según la experiencia de evaluaciones de hidrofiliicidad previas, fueron: WOR=3 ó 25% fase acuosa y 75% fase oleica, 22 y 50°C de temperatura y 3 %v/v de pentanol como co-surfactante. Una vez realizado los barridos, se midieron los porcentajes de salinidad en los cuales se obtuvo un comportamiento Will para cada producto.

Con esta información para 22 y 50°C, se realizó el cálculo de S^* para 90°C, temperatura a la cual no fue posible realizar la medición debido a que el n-heptano presenta un punto de ebullición cercano (98°C). Se utilizó la ecuación 3 del Capítulo 1, considerando que ambas ecuaciones de HLD (Ecuaciones 3 y 4, Capítulo 1) tienen términos similares y que específicamente en la ecuación 3 el comportamiento de $\ln S$ vs temperatura, es lineal. Se calculó el término aA , a partir de los dos puntos medidos a 22 y 50°C, como la pendiente de la recta en cada caso. Luego, se reemplazó en la ecuación 3 considerando que en la condición de S^* el valor de $HLD=0$ y que los dos primeros términos de la ecuación son nulos porque se utilizó el mismo alcohol como co-surfactante y la misma mezcla de surfactantes para la medición. Finalmente, se graficaron los resultados de porcentaje de salinidad vs temperatura para determinar la tendencia de hidrofiliidad.

Para la medición de pH e índice de refracción se utilizaron los equipos pH-metro Horiba F23 y refractómetro Mettler Toledo Refracto 30P, respectivamente, previamente calibrados y según los procedimientos técnicos de ensayo establecidos en el Laboratorio de Química de Producción del ICP.

Tabla 2. Composición de la salmuera sintética equivalente al agua de formación del campo Chichimene.

	<i>Concentración</i>	<i>Unidad</i>
NaCl	11,116	g/l
KCl	0,528	g/l
MgCl ₂ *6H ₂ O	1,136	g/l
CaCl ₂	1,816	g/l

Fuente: Laboratorio de Química de Producción – Instituto Colombiano del Petróleo ICP

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Las mezclas estaban constituidas por un surfactante alquilpoliglucósido etoxilado (APG) y un aditivo diferente en cada caso, que puede o no ser igualmente surfactante, el cual fue mezclado mediante agitación magnética o manual, siguiendo las recomendaciones del proveedor. Durante este documento cada mezcla es identificada además por su nombre comercial como lo indica la tabla 3.

En el caso de la mezcla APG + aditivo C ó FL-EF-02NQ, por recomendación del proveedor, se ajustó el pH a valores entre 9 y 10,5 utilizando el aditivo A, luego de mezclado. Es decir, la mezcla FL-EF-02NQ está compuesta por APG + aditivo C + aditivo A.

Tabla 3. Relación de nombres comerciales para las cinco mezclas de surfactante.

<i>Mezcla</i>	<i>Nombre comercial</i>
APG + aditivo A	FL-EF-02N
APG + aditivo B	FL-EF-02NA
APG + aditivo C	FL-EF-02NQ
APG + aditivo D	FL-ESTP-01
APG + aditivo E	FL-EF-02 modificado

4.3. EVALUACIÓN DE MEZCLAS COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN

4.3.1. Composición de las fases

4.3.1.1. Fase oleica

Como fase oleica se seleccionó el crudo del campo Chichimene, específicamente del pozo Chichimene-97, entre diferentes muestras posibles, por presentar un

valor bajo de %BS&W (porcentaje básico de agua y sedimentos). El %BS&W fue medido por centrifugación según la metodología establecida en la norma ASTM D4007 [5]. Se usaron tubos de ensayo de vidrio de fondo cónico de 35 ml, en donde se adicionaron 15 ml de xileno, 20 ml de crudo y dos gotas de un rompedor universal (mezcla de rompedores en bloque) para facilitar la separación del agua en emulsión. Se sellaron los tubos, se centrifugó a 2500 rpm por 10 min y luego se leyó el volumen (ml) de agua libre, agua en emulsión y sedimentos.

Para el estudio de las mezclas como rompedores de emulsión, el crudo Chichimene-97 se diluyó con ciclohexano (crudo-10%, ciclohexano-90%), con el objetivo de facilitar su manipulación y la lectura de los resultados. La selección del ciclohexano se tomó teniendo en cuenta el hecho de que es un disolvente con características aromáticas y parafínicas al mismo tiempo, que no causa una alteración considerable en el estado de los asfaltenos como surfactantes naturales. Así, se consideró que el uso del ciclohexano mantiene los surfactantes naturales (asfaltenos) en dispersión lo que significa que la concentración de mejor desempeño como rompedor de emulsión no se alterara [36].

Para conocer el contenido de asfaltenos del crudo elegido fue necesario realizar una caracterización por medio del análisis SARA. Con este análisis se conoce la composición de un crudo en sus cuatro fracciones más importantes: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. De igual forma, conocer la densidad del crudo y/o la gravedad API ($^{\circ}$ API), permite clasificar al crudo como pesado o extra-pesado. Para la caracterización SARA y $^{\circ}$ API se utilizaron métodos predictivos mediante la toma de espectro infrarrojo (IR) y estadística multivariable para correlacionar propiedades de la muestra con las intensidades del espectro que se obtenía. Este método se encuentra validado en el laboratorio de Química de Producción del ICP, implementado como un ensayo rápido y confiable, que permite predecir $^{\circ}$ API y SARA en crudos en un tiempo menor y a un menor costo al análisis tradicional (cromatografía líquida de columna abierta, en el caso del

SARA y densimetría en el caso de °API). La predicción de °API se realizó simultánea a la predicción del análisis SARA. Para la toma de los espectros IR, la cual se realizó por triplicado, se utilizó el mismo equipo y condiciones usadas en la caracterización del numeral 4.1.

4.3.1.2. Fase acuosa

Como fase acuosa se tomó la salmuera sintética equivalente al agua de formación del campo Chichimene (ver tabla 2). Como la unidad T2 presenta variación de salinidad del agua de formación entre 1000 ppm y 13500 ppm, esta salmuera fue utilizada en diferentes proporciones de dilución como el vehículo para la preparación de las soluciones que contenían las mezclas de surfactantes, las cuales fueron dosificadas con relación al volumen total de la fase acuosa. Para completar el volumen restante de la fase acuosa en cada prueba, se usó agua tipo I, es decir, destilada y desionizada.

4.3.1.3. Método de evaluación: Barrido unidimensional de formulación

Para la formación de la emulsión, las fases oleica y acuosa se dispusieron en tubos de vidrio, graduados y de fondo cónico. El volumen total de las dos fases para todos los sistemas fue de 10 ml. Inicialmente, los sistemas se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este tiempo de equilibrio los tubos de ensayo fueron precalentados a la temperatura de ensayo (50°C o 122°F) en un horno programable de calentamiento por convección durante al menos 30 minutos y luego se emulsionaron utilizando un agitador mecánico marca Ultra Turrax a 11000 rpm de velocidad, durante 30 segundos cronometrados. El agitador en todos los casos fue ubicado en el centro del tubo coincidiendo en algunos casos con la interfase de la mezcla. Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica. La estabilidad de la emulsión se cuantificó mediante el seguimiento del volumen de agua libre separado en función de tiempo. La medida

de la estabilidad de la emulsión para cada caso, se tomó como el tiempo en minutos que tardó en separar la mitad del volumen inicial de fase acuosa que fue agregada en el sistema. En todos los casos, se utilizó un máximo de 200 minutos como valor máximo para considerar una emulsión como "altamente estable" [40].

4.3.1.4. Definición de regiones de mejor desempeño como rompedores de emulsión

4.3.1.4.1. Barrido de variables de formulación

Para definir las regiones de mejor desempeño de las cinco mezclas de surfactante (APG + aditivo), se estudió la influencia de cuatro (4) variables de formulación fisicoquímica y composición (relación de mezcla APG + aditivo, concentración de mezcla, WOR y salinidad), manteniendo constantes en todos los casos la velocidad de agitación para formar la emulsión (11000 rpm), la temperatura (50°C ó 122°F, equivalente a la temperatura promedio en superficie de los pozos del campo Chichimene) y el contenido de asfaltenos (utilizando la misma muestra de crudo Chichimene-97).

La primera variable estudiada fue relación de mezcla APG-aditivo, en proporciones de 20-80, 40-60, 60-40 y 80-20. Posteriormente, se incluyó la relación 100-0, para complementar la información recolectada. Las demás variables (salinidad, WOR y concentración total de mezcla) se mantuvieron constantes en los valores reportados en la tabla 4. El valor de WOR fue seleccionado teniendo en cuenta que corresponde a la relación intermedia de aquéllas a estudiar. El valor de salinidad fue elegido teniendo en cuenta el valor medio de la zona, reportado en los análisis fisicoquímicos del campo*.

* Según los datos registrados en la base de datos del Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo – ICP.

Para lograr este valor en la mezcla, se tomaron proporciones de dilución a partir de la salmuera sintética equivalente al agua de formación de Chichimene con 13760 mg/l como NaCl equivalente (tabla 2). El valor de la concentración de mezcla corresponde al promedio del rango seleccionado para el estudio (entre 200 y 15000 ppm), el cual fue seleccionado teniendo en cuenta la revisión del estado del arte presentado en el Capítulo 2.

Tabla 4. Condiciones experimentales para barridos de relación de mezcla.

<i>Parámetro</i>	<i>Condición</i>
Relación de mezcla APG + aditivo	20-80, 40-60, 60-40, 80-20, 100-0
Concentración total de mezcla	7700 ppm
WOR	1 ó 50-50 %v/v
Salinidad	6000 ppm

Tabla 5. Condiciones experimentales para barridos de concentración total de mezcla.

<i>Parámetro</i>	<i>Condición</i>
Relación de mezcla APG + aditivo	Para cada relación: 20-80, 40-60, 60-40, 80-20, 100-0
Concentración total de mezcla	De 200 hasta 15000 ppm
WOR	1 ó 50-50 %v/v
Salinidad	6.000 ppm

La segunda variable modificada fue concentración total de mezcla, en el rango entre 200 a 15000 ppm, manteniendo constantes las demás variables en los valores reportados en la tabla 5. Este barrido de concentración total de mezcla fue realizado para cada relación de mezcla APG + aditivo evaluada en el primer

barrido (20-80, 40-60, 60-40, 80-20 y 100-0) con el fin de tener un volumen de datos tal que permitiera construir posteriormente los mapas bidimensionales.

4.3.1.4.2. Construcción de mapas bidimensionales para las cinco mezclas estudiadas

Con la información obtenida de los barridos de las dos primeras variables de formulación fisicoquímica se construyeron mapas bidimensionales de estabilidad (mapas de contorno) para cada una de las cinco mezclas en estudio.

De allí se obtuvieron, para cada caso, la relación de mezcla y la concentración total de mezcla de mejor desempeño u óptimas, basados en el siguiente criterio: *aquella relación de mezcla APG + aditivo que requirió la menor concentración total de mezcla de las evaluadas para lograr una rápida separación de fase acuosa o en otras palabras aquella relación que permitió una separación de fase acuosa en el menor tiempo de todos los obtenidos (baja estabilidad)*. Según este criterio y los resultados obtenidos, se seleccionaron las dos mezclas de mejor desempeño para continuar con el estudio, teniendo que en cuenta que la metodología seleccionada (barrido unidimensional de formulación) demanda un gran número de ensayos para cada mezcla.

4.3.1.4.3. Estudio del efecto de la proporción agua-crudo sobre el desempeño las dos mezclas seleccionadas

Continuando con los barridos de formulación sólo para las dos mezclas seleccionadas por su desempeño, se evaluó la variable WOR o relación agua-crudo, en proporciones de 10-90, 30-70, 40-60, 70-30 y 90-10, manteniendo constantes las demás variables en los valores reportados en la tabla 6.

Adicionalmente, se realizaron barridos variando la concentración total de mezcla en valores alrededor de la concentración de mezcla de mejor desempeño u óptima, según el caso, con el fin de complementar la información recolectada para la construcción de los mapas bidimensionales posteriores y analizar el comportamiento de los mismos alrededor del óptimo.

Tabla 6. Condiciones experimentales para barridos de WOR.

<i>Parámetro</i>	<i>Condición</i>
Relación de mezcla APG + aditivo	Valor óptimo según el caso
Concentración total de mezcla	Valor óptimo según el caso
WOR	10-90, 30-70, 40-60, 70-30 y 90-10
Salinidad	6000 ppm

4.3.1.4.4. Estudio del efecto de la salinidad sobre el desempeño de las dos mezclas seleccionadas

La última variable estudiada para las dos mezclas seleccionadas fue la salinidad, en el rango entre 0 y 1,3% (0-13000 ppm) como NaCl equivalente, a partir de la dilución de la salmuera sintética de referencia de 13760 mg/l como NaCl (tabla 2). Las demás variables se mantuvieron constantes en los valores reportados en la tabla 7.

Adicionalmente, se realizaron barridos variando la concentración total de mezcla en valores alrededor de la concentración de mezcla de mejor desempeño u óptima, según el caso, con el fin de complementar la información recolectada para la construcción de los mapas bidimensionales posteriores y analizar el comportamiento de los mismos alrededor de este punto.

Tabla 7. Condiciones experimentales para barridos de Salinidad.

<i>Parámetro</i>	<i>Condición</i>
Relación de mezcla APG + aditivo	Valor óptimo según el caso
Concentración de mezcla	Valor óptimo según el caso
WOR	1 ó 50%-50% v/v
Salinidad	Desde 0 hasta 13000 ppm (0-1,3% p/p)

Con la información recolectada de los barridos para las dos mezclas de mejor desempeño, se graficaron los mapas bidimensionales de las dos últimas variables modificadas (WOR y salinidad) vs concentración total de mezcla. Finalmente, se definieron las condiciones fisicoquímicas de mejor desempeño o que proporcionarán el funcionamiento adecuado de las mezclas de surfactante evaluadas como rompedores de emulsión para posteriormente ser verificadas como reductores de viscosidad.

4.4. VERIFICACIÓN DE MEZCLAS COMO REDUCTORES DE VISCOSIDAD

Debido a que la muestra de crudo Chichimene-97 se agotó con la evaluación como rompedores de emulsión, para la evaluación de las mezclas de surfactante como reductores de viscosidad fue necesario utilizar una muestra de crudo del pozo Chichimene-64, cuyo %BS&W, °API, análisis SARA, pero sobretodo contenido de asfaltenos, es similar a los reportados por el crudo Chichimene-97.

Adicionalmente, previo al uso del crudo Ch-64 para la verificación como reductores de viscosidad, se validó el resultado obtenido para las dos mezclas seleccionadas como rompedores de emulsión, a las relaciones de mezcla APG-aditivo y concentración total de mezcla de mejor desempeño en cada caso, siguiendo el mismo procedimiento usado con el crudo Ch-97 (50°C, WOR=1, salinidad=6000 ppm como NaCl equivalente).

4.4.1. Preparación de las emulsiones W/O

Como fase continua se utilizó el crudo Chichimene-64 precalentado a 50°C. La fase acuosa o fase dispersa, la cual fue preparada independientemente en balones de vidrio aforados de 250 ml, estaba compuesta por una dilución de salmuera sintética de 6000 y 8000 ppm a partir de la salmuera de referencia de 13760 mg/l como NaCl (tabla 2). Adicionalmente, la fase acuosa contenía la mezcla de surfactantes elegidos en la evaluación como rompedores de emulsión, dosificados a la concentración a evaluar (con respecto al volumen de fase acuosa) y un volumen remanente que era complementado con agua destilada.

4.4.1.1. Método de preparación de las emulsiones

Una vez el crudo estaba precalentado y la fase acuosa preparada, en un frasco de vidrio de 250 ml, se mezclaron ambas fases para preparar un volumen total de 200 ml de emulsión W/O. En un agitador mecánico marca Ultra Turrax a 11000 rpm se emulsificaron la fase acuosa y el crudo con la precaución de adicionar esta última sobre el hombro del crudo. La emulsión se agitó durante 5 minutos, luego se calentó a 50°C por 5 minutos, en un horno programable de calentamiento por convección, marca Binder y nuevamente se agitó a las mismas condiciones anteriores, para una mayor homogenización de la emulsión.

4.4.2. Medición de viscosidad

4.4.2.1. Evaluaciones preliminares: bajas velocidades de deformación

4.4.2.1.1. Método de medida

En esta etapa preliminar se utilizó un equipo Brookfield DV2T, provisto con un baño María para el calentamiento. Se dispuso de aproximadamente 50 ml de la

emulsión a medir en el porta-muestra y se esperó un tiempo de estabilización de la temperatura de 5 min aproximadamente. Luego, se realizó la medición de viscosidad a cada velocidad de deformación en orden ascendente. Una vez finalizada las lecturas se aumentó la temperatura al siguiente valor y se siguió el mismo procedimiento.

4.4.2.1.2. Condiciones de medida

Los valores de viscosidad fueron leídos a seis condiciones de velocidad de deformación: 0,06; 0,12; 0,3; 0,6; 1,2 y 2,4 s^{-1} (0,3; 0,6; 1,5; 3; 6 y 12 rpm). Estos valores corresponden a aquéllos que el equipo puede detectar con la configuración geométrica utilizada. Las temperaturas de prueba fueron 30, 50 y 80°C, correspondientes a las condiciones ambiente, de superficie en el pozo y en donde generalmente se encuentra ubicada la bomba de succión de fluidos de producción en los pozos del campo Chichimene.

Inicialmente, se prepararon emulsiones de crudo Chichimene-64 sin mezcla de surfactante y con diferentes porcentajes de fase acuosa (0, 20 y 40 % v/v), las cuales fueron tomadas como blanco. Para el volumen total de emulsión que se preparó (200 ml) y el crudo Chichimene-64, solo fue posible obtener una emulsión homogénea sin presencia de fase acuosa libre hasta un máximo de 40% v/v, debido al aumento exponencial en la viscosidad de la emulsión al incrementar el contenido de agua, por lo que no se pudo realizar evaluaciones con contenidos superiores dentro de los que se encontraba el valor de WOR de mejor desempeño, obtenido en las evaluaciones como rompedores de emulsión (60% v/v).

Las condiciones de relación de mezcla APG-aditivo, concentración total de mezcla y salinidad para las dos mezclas de surfactantes evaluadas en esta etapa, fueron tomadas de los resultados obtenidos durante los barridos de formulación como

rompedores de emulsión. Los valores de concentración total de mezcla que se utilizaron corresponden a las condiciones de mejor desempeño, una condición mayor y una menor, para evaluar el efecto sobre la reducción de viscosidad al modificar esta variable. Los valores de salinidad y relación de mezcla APG-aditivo tomados igualmente corresponden a los de mejor desempeño y se mantuvieron constantes.

4.4.2.1.3. Etapa preliminar

Los valores de viscosidad de las emulsiones agua-crudo fueron comparadas a diferentes WOR y, adicionalmente, con estos valores obtenidos se calculó el porcentaje de reducción de viscosidad del crudo Ch-64, para las emulsiones con las dos mezclas de surfactante a las condiciones que fueron modificadas (temperatura, velocidad de deformación, concentración total de mezcla). Debido a que las condiciones de velocidad de deformación eran muy bajas, se desarrollaron evaluaciones complementarias con valores mayores para extender el análisis hasta el momento obtenido.

4.4.2.2. Evaluaciones complementarias: altas velocidades de deformación

4.4.2.2.1. Método de medida

Estas evaluaciones se realizaron con el objetivo de analizar el comportamiento de viscosidad a valores de velocidad de deformación superiores a los que se pudieron analizar en las evaluaciones preliminares y así complementar la información previamente obtenida, sobre todo para aquellas condiciones donde se evidenció una reducción positiva y significativa en viscosidad. Las emulsiones fueron nuevamente preparadas (Volumen total: 200 ml) a dichas condiciones, precalentadas a 50°C y analizadas en un equipo Viscosímetro del Laboratorio de

Reología y Fenómenos Interfaciales del ICP bajo la metodología validada en dicho laboratorio.

4.4.2.2.2. Condiciones de medida

Los valores de viscosidad fueron leídos a cuatro condiciones de velocidad de deformación: 10, 30, 50 y 100 s⁻¹. Las temperaturas de prueba fueron 60 y 75°C, elegidas debido a que no fue posible analizar las muestras a los mismos valores de temperatura de la evaluación preliminar (30, 50 y 80°C) por inconvenientes operacionales en la medida de las emulsiones agua-crudo tomadas como blanco (a 30 y 50°C el equipo no detectaba la medida y a 80°C se evidenciaba separación de fase acuosa como agua libre). Para estas mediciones se eligieron aquellas condiciones de las dos mezclas de surfactante evaluadas de mejores resultados en las evaluaciones preliminares.

4.4.2.2.3. Etapa final

Los valores de viscosidad de las emulsiones agua-crudo fueron comparadas a diferentes valores de WOR. Se complementaron los datos de la etapa preliminar y se calculó el porcentaje de reducción de viscosidad del crudo Ch-64, para las emulsiones con las dos mezclas de surfactante.

Finalmente, se eligió una de las dos mezclas por su mejor desempeño como reductor de viscosidad y se graficaron mapas bidimensionales de viscosidad de las variables modificadas, WOR y concentración total de mezcla, para dos temperaturas y dos valores de velocidad de deformación de la etapa preliminar. Con estos mapas se analizó el comportamiento de esta mezcla seleccionada como reductor de viscosidad, comparándolo con los resultados obtenidos como rompedor de emulsión.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN

5.1.1. Alquilpoliglucósido (APG), aditivos y mezclas

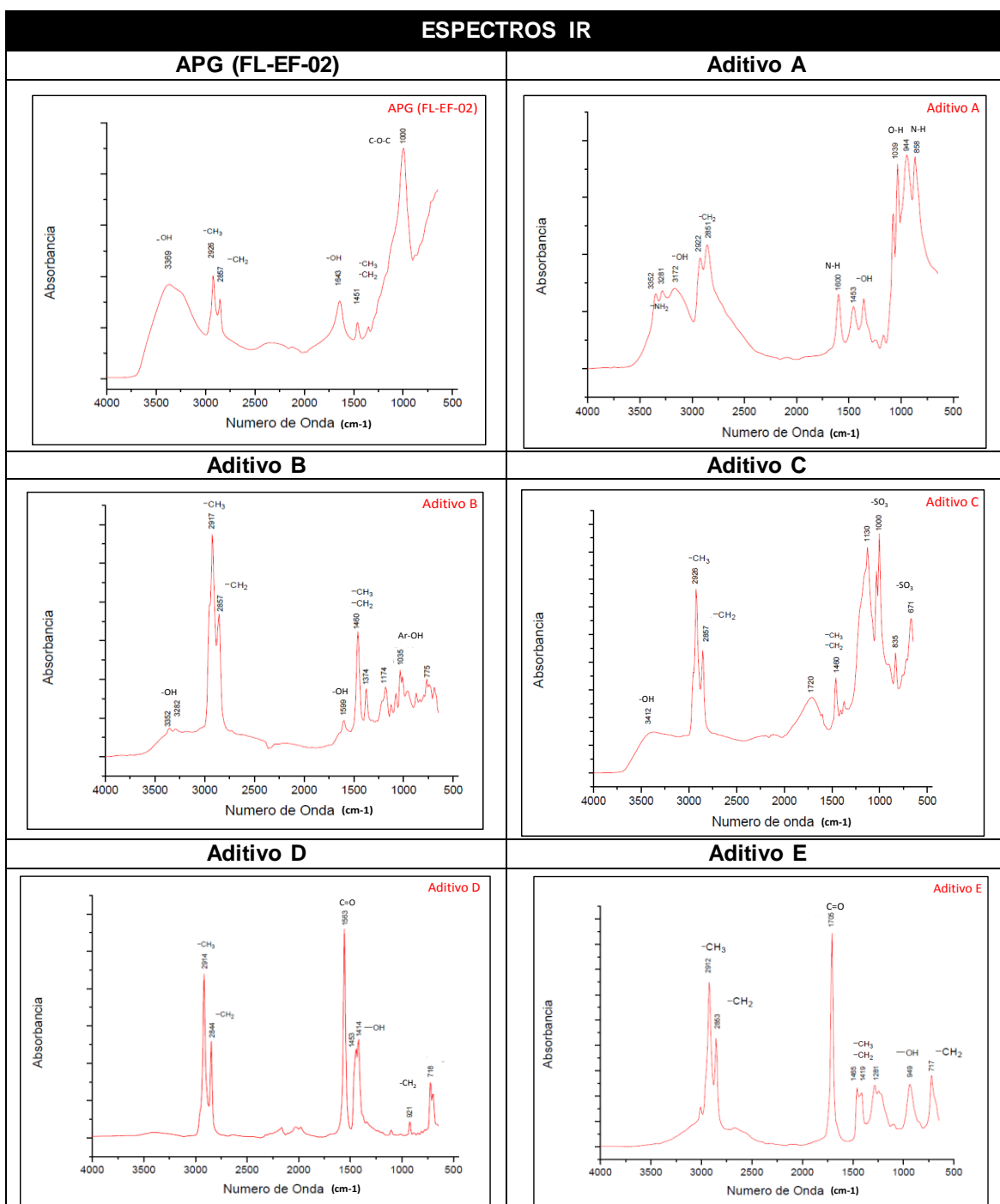
5.1.1.1. Espectros Infrarrojo

En la tabla 8 se muestran los espectros IR del alquilpoliglucósido (APG) etoxilado y de cada aditivo por separado, utilizados en la preparación de las mezclas de surfactante. En cada espectro se identifican las bandas más relevantes y el grupo funcional que representan.

El espectro IR del APG (FL-EF-02) etoxilado, es posible observar en el intervalo de longitud de onda entre 3700 y 3000 cm^{-1} una banda característica del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) correspondiente a las unidades de glucosa presentes en la estructura del APG, que igualmente se evidencia en 1643 cm^{-1} . Las bandas que se presentan en la región entre 3000 y 2800 cm^{-1} junto con las ubicadas alrededor de 1451 cm^{-1} representan las vibraciones y flexiones de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$).

Alrededor de 1000 cm^{-1} se observa una banda característica del grupo éter (C-O-C), formado entre las unidades de glucosa y un alcohol graso y que además podría estar presente como característica de la etoxilación efectuada sobre el APG durante su preparación. En términos generales, el APG contiene en su estructura características de alcoholes, grupos éter y cadenas de grupos metileno (Ver esquema de síntesis en la figura 17, Capítulo 1 de este libro).

Tabla 8. Espectros IR del APG y sus aditivos.



Fuente: La autora

Por su parte, en el espectro del aditivo A se observan bandas características del grupo funcional amina primaria (-NH_2) en la región entre 3500 y 3200 cm^{-1} . En las longitudes de onda 3172 y 1453 cm^{-1} , se presentan bandas características del grupo hidroxilo (-OH). Las bandas en la región entre 3000 y 2800 cm^{-1} se atribuyen a los enlaces de grupos metileno (-CH_2). En 1600 y 858 cm^{-1} , se presentan bandas de flexión entre el enlace N-H. Finalmente, en la región entre 1100 y 800 cm^{-1} se presentan bandas correspondientes a la interacción entre los enlaces nitrógeno-hidrógeno (N-H) y oxígeno-hidrógeno (O-H).

En el espectro infrarrojo del aditivo B se observan las siguientes bandas características: en la región entre 3500 y 3200 cm^{-1} correspondientes al grupo hidroxilo (-OH), el cual se evidencia igualmente en 1600 cm^{-1} . Las bandas observadas en la región entre 3000 y 2800 cm^{-1} son atribuidas a los enlaces de los grupos metilo (-CH_3) y metileno (-CH_2), el cual se evidencia igualmente entre 1500 y 1300 cm^{-1} ; por último en la región entre 1250 y 600 cm^{-1} se observan señales características de grupos aromáticos (Ar-OH).

El aditivo C presentó bandas características del grupo funcional hidroxilo (-OH) entre 3500 y 3000 cm^{-1} . Las bandas en la región entre 3000 y 2800 cm^{-1} se atribuyen a los grupos metilo (-CH_3) y metileno (-CH_2), las cuales se evidencian igualmente en la región alrededor de 1500 cm^{-1} . Finalmente, en la región entre 1100 a 600 cm^{-1} se observan bandas características del grupo funcional sulfonato (-SO_3).

Para el aditivo D se identificaron bandas características en la región entre 3000 y 2800 cm^{-1} correspondientes a los grupos metilo (-CH_3) y metileno (-CH_2), los cuales igualmente se observan en 921 cm^{-1} . En la longitud de onda de 1563 cm^{-1} , se observa una banda correspondiente al grupo carbonilo (C=O). Finalmente, alrededor de la región de 1600 cm^{-1} se observa una banda de flexión correspondiente al grupo hidroxilo (-OH).

Por último, el aditivo E presentó bandas características de los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂) en las regiones entre 3000 y 2800 cm⁻¹, 1500 y 1200 cm⁻¹ y alrededor de 700 cm⁻¹. Entre 3500 y 3000 cm⁻¹ se forma una banda del grupo hidroxilo (-OH), característica del grupo ácido carboxílico el cual se confirma con la presencia de una banda en 1705 cm⁻¹ característica del grupo carbonilo (C=O). Sin embargo, en conjunto, este aditivo no solo está compuesto por el grupo carboxilo, sino además por una cadena hidrocarbonada de longitud desconocida, cuyo aspecto físico general es grasoso.

Con lo anterior, únicamente se comprueban las características del APG etoxilado y se evidencia que cada aditivo utilizado para las mezclas posee una característica diferente, que lo puede o no clasificar como surfactante, como por ejemplo en el caso del aditivo C, por los grupos funcionales sulfonato.

5.1.1.2. Balance hidrofílico-lipofílico relativo del APG y sus mezclas

La salinidad óptima (S*) corresponde a la condición de salinidad en la cual un sistema presentará un comportamiento Winsor III (WIII). A través de la comparación entre las salinidades óptimas obtenidas se infiere la tendencia hidrofílica o lipofílica de los surfactantes evaluados. La adición de sal a la fase acuosa produce una reducción en la energía de interacción de la parte hidrofílica del surfactante con el agua y un aumento de la energía de interacción entre las partes hidrofílicas del surfactante, con lo cual la adición de sal produce la transición WI-WIII-WII, por lo tanto entre más salinidad se requiera para provocar la transición, más hidrofílico es el surfactante o mezcla de surfactantes [41]. En la tabla 9 se presentan los resultados de S*, expresada en %NaCl, para el APG y las cinco mezclas de surfactante, medidas a 22 y 50°C y calculadas para 90°C. El registro fotográfico de los barridos de salinidad realizados para encontrar S* a estas condiciones se reporta en el Anexo B. Estos datos son graficados en la figura 19, en donde se muestra la comparación relativa del balance hidrofílico-

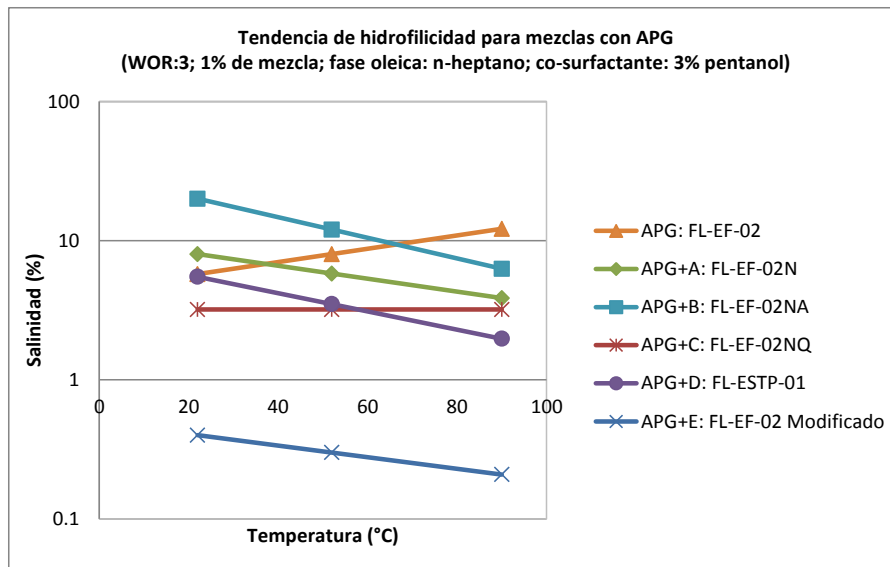
lipofílico tanto del APG etoxilado como de las mezclas a la relación comercial de venta por parte del proveedor.

Tabla 9. Salinidad Óptima del APG y sus mezclas a relación de mezcla comercial (fase aceitosa: n-heptano, 1% de mezcla total de surfactante a relación comercial, WOR=3, co-surfactante: 3% de pentanol).

Mezcla	Nombre comercial	Salinidad óptima-S* (%NaCl) / T (°C)		
		22	50	90
APG	FL-EF-02	5,75	8,0	12,2
APG+aditivo A	FL-EF-02N	8,0	5,8	3,9
APG+aditivo B	FL-EF-02NA	20	12	6,3
APG+aditivo C	FL-EF-02NQ	3,2	3,2	3,2
APG+aditivo D	FL-ESTP-01	5,5	3,5	2,0
APG+aditivo E	FL-EF-02 modificado	0,4	0,3	0,2

Fuente: La autora

Figura 19. Salinidad óptima (% NaCl) en función de la temperatura.



Fuente: La autora

Se observa que la tendencia de hidrofiliidad del APG etoxilado, que fue tomado como base para la preparación de las mezclas, aumenta con la temperatura. Para los surfactantes iónicos, un aumento de la temperatura tiende a aumentar el carácter hidrofílico del surfactante. En términos del HLB, se puede decir que el HLB del surfactante iónico aumenta con la temperatura, lo cual se ve reflejado en una pendiente positiva. Por lo anterior, se puede decir que el APG etoxilado se comporta como un surfactante de este tipo. A 22°C su mezcla con los aditivos A y B produce un aumento en la hidrofiliidad y con los aditivos C y E producen una disminución en la misma.

Con el aumento de la temperatura, el APG etoxilado con todos los aditivos excepto con el C, presenta disminución de la hidrofiliidad contrario a lo que le sucede al APG etoxilado solo. Los surfactantes no iónicos, muestran este comportamiento en el que la temperatura disminuye su solvatación y, en consecuencia, el carácter lipofílico de los mismos aumenta con la temperatura. Lo anterior se ve reflejado en una pendiente negativa como en el caso de las mezclas del APG etoxilado con los aditivos A, B, D y E, las cuales presentarían un comportamiento de este tipo.

Por otro lado, el aditivo C produce que la hidrofiliidad de la mezcla no cambie con la temperatura. Esta condición puede deberse a que en la mezcla estén presentes surfactantes con comportamientos contrarios (iónico-no iónico) que a ciertas condiciones se compensan entre sí produciendo como resultado final una insensibilidad a un cambio de una variable, en este caso la temperatura [41].

5.1.1.3. Caracterización de pH e índice de refracción del APG etoxilado y sus mezclas

En la tabla 10 se presentan los valores de pH e índice de refracción para el APG etoxilado y las cinco mezclas (APG + aditivo) a la relación comercial de venta por parte del proveedor.

Tabla 10. Caracterización de pH e índice de refracción del APG y las mezclas de este con cada aditivo a la relación comercial de venta por parte del proveedor.

<i>Muestra</i>	<i>Nombre comercial</i>	<i>pH / T(°C)</i>	<i>Índice de refracción (%°Brix) / 20°C</i>
APG	FL-EF-02	1,87 / 19,8	48,6
APG+aditivo A	FL-EF-02N	6,64 / 20,0	59,2
APG+aditivo B	FL-EF-02NA	8,85 / 19,7	70,4
APG+aditivo C	FL-EF-02NQ	8,19 / 19,7	69,4
APG+aditivo D	FL-ESTP-01	6,16 / 19,7	32,0
APG+aditivo E	FL-EF-02 modificado	1,78 / 19,2	58,5

Fuente: La autora

Según los resultados de la tabla 10, el APG etoxilado es ácido y algunos aditivos cumplen una función de neutralización (aditivos A y D) o alcalinización (aditivos B y C). El aditivo E es completamente inerte por lo que el pH del APG etoxilado se conserva ácido en la mezcla.

En cuanto a los resultados de índice de refracción, expresados en %°Brix, se observa que el APG + aditivo D presenta el menor valor (32,0%°Brix) entre todas las mezclas e inclusive menor que el APG solo (48,6%°Brix). Las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo E presentaron valores cercanos de 59,2 y 58,5%°Brix, respectivamente. Igualmente sucedió con las mezclas APG + aditivo B y APG + aditivo C que presentaron valores de 70,4 y 69,4 %°Brix, respectivamente.

Estos datos aportan información de referencia para control de calidad tanto del APG como de los aditivos en investigaciones posteriores o aplicaciones de campo.

5.1.2. Caracterización del crudo utilizado: Ch-97

El crudo Chichimene-97 seleccionado presentó un bajo %BS&W (2%), representado únicamente como agua en emulsión sin sedimentos. Para efectos de la preparación de las emulsiones en la evaluación como rompedores de emulsión, este contenido de agua se consideró despreciable, es decir, el crudo se tomó como si no tuviera agua en emulsión.

Su °API fue de 7,4 clasificándolo como un crudo extra-pesado con un contenido de asfaltenos de 18,1% o 181000 ppm (ver tabla 11). Al diluir el crudo con ciclohexano, (10% crudo – 90% ciclohexano), la concentración de asfaltenos se redujo 100 veces, en otras palabras, se considera que la fase oleica contendrá 1,81% o 18100 ppm de asfaltenos en ciclohexano.

Adicionalmente, en el crudo sin diluir según la tabla 11, el contenido de aromáticos y resinas es mayor con relación al contenido de saturados.

Tabla 11. Caracterización del crudo Chichimene-97.

No prueba	°API	%Saturados	%Asfaltenos	%Resinas	%Aromáticos	%BS&W
1	7,4	15,3	18,0	36,6	30,1	2,0
2	7,5	14,0	18,1	37,3	30,6	
3	7,3	14,0	18,1	37,0	30,9	
Promedio	7,4	14,4	18,1	37,0	30,5	

Fuente: La autora

Esta caracterización del crudo servirá como referencia a futuros investigadores e incluso al lector, para decidir sobre los crudos para los que los resultados aquí obtenidos puedan ser aplicados.

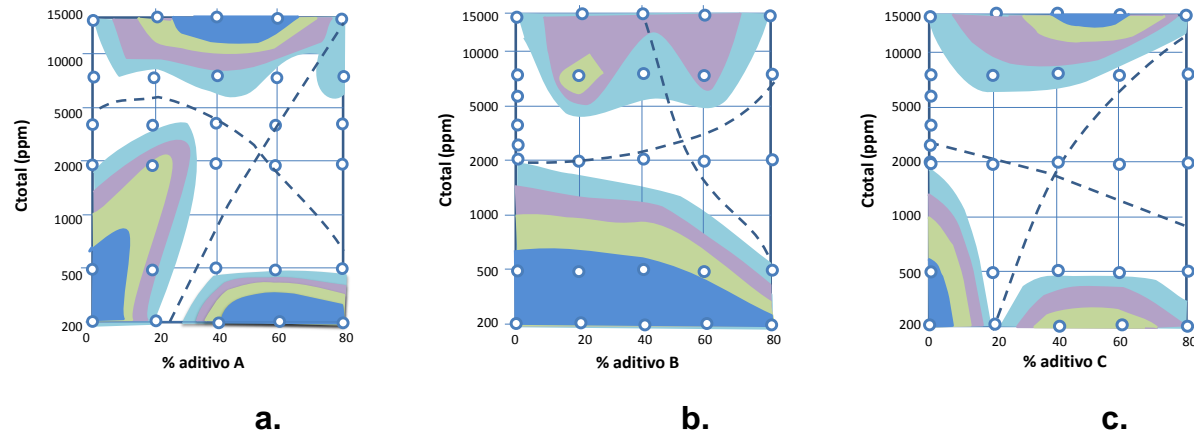
5.2. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN APG-ADITIVO SOBRE EL ROMPIMIENTO DE EMULSIÓN

Mediante la medición de la estabilidad de una emulsión, se evaluó la eficiencia de diferentes mezclas de APG con diferentes aditivos en su acción como rompedores de emulsión. La figura 20 muestra los mapas de estabilidad (tiempo necesario para que se separe el 50% del volumen de agua emulsionada) para cada mezcla de surfactante con dos variables simultáneas: porcentaje de aditivo (% aditivo) en la mezcla con el APG y concentración total de mezcla (C_{total} en ppm), manteniendo constantes otros parámetros ($T=50^{\circ}\text{C}$, 6000 ppm de salinidad con NaCl equivalente y $\text{WOR}=1$).

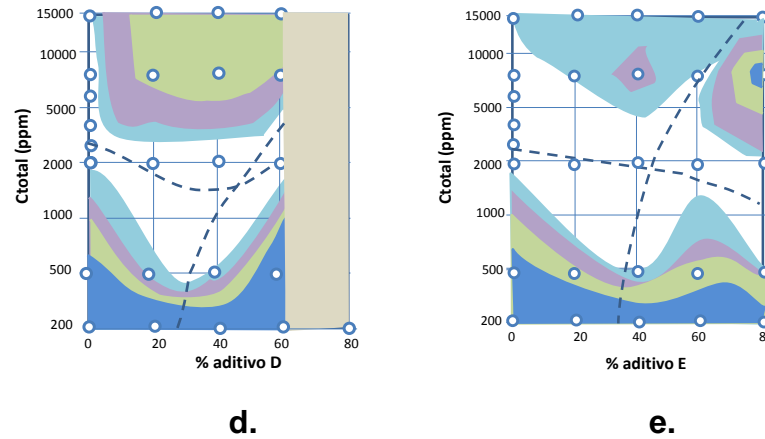
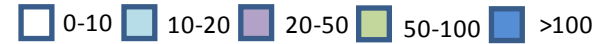
Estos mapas fueron contruidos a partir de los datos de estabilidad recolectados durante los barridos de formulación, que son presentados en las tablas del Anexo C y permiten analizar lo que sucede cuando se varía la relación de mezcla APG-aditivo al incrementarse el porcentaje de aditivo en la mezcla a una C_{total} constante o variando la C_{total} manteniendo el porcentaje de aditivo constante. Los datos de estabilidad de emulsión fueron recolectados en un amplio rango de relación de mezcla APG-aditivo, con el fin de analizar la influencia de los diferentes aditivos a diferentes porcentajes, sin embargo, el aditivo D sólo pudo dosificarse hasta 60%, debido a que no fue posible obtener una mezcla homogénea con el APG, por lo que en la figura 20d se presenta una zona sombreada correspondiente a porcentajes superiores a éste que no pudieron ser estudiados.

En todos los mapas la zona blanca representa la región de más baja estabilidad (entre 0-10 min para el rompimiento de la emulsión o separación de fases, condición deseada desde el punto de vista práctico). Las zonas coloreadas representan diferentes regiones de estabilidad según el tiempo de separación observado y los puntos blancos representan datos experimentales.

Figura 20. Mapas bidimensionales de estabilidad para cinco mezclas de surfactante APG + aditivos (50°C, WOR=1, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. FL-EF-02N. b. FL-EF-02NA. c. FL-EF-02NQ. d. FL-ESTP-01. e. FL-EF-02 modificado.



Escala de estabilidad (tiempo transcurrido para la separación del 50% del contenido de agua como agua libre (minutos):



Fuente: La autora

Los mapas de las mezclas APG con los aditivos B, D y E, presentan similitud en su morfología a bajos valores de C_{total} , pues la estabilidad aumenta a medida que se disminuye C_{total} , para cualquier porcentaje de aditivo. En el caso de los aditivos A y C, se observa un corredor de zona blanca a bajos valores de C_{total} , que se vuelve más estrecho cerca de 20-30% de aditivo.

Cuando el porcentaje de aditivo varía a una concentración total de mezcla constante, se encuentra un mínimo de estabilidad para cada una de las cinco mezclas. De la misma forma ocurre cuando se hace inversamente, es decir, cuando se varía la concentración total de mezcla a porcentaje de aditivo constante. En cada mapa estos mínimos son representados con líneas discontinuas las cuales al intersectarse dividen cada mapa en cuatro secciones bien definidas: dos secciones a relativamente baja concentración y dos a relativamente alta concentración total de la mezcla APG-aditivo. Este tipo de comportamientos fue igualmente observado en los trabajos desarrollados por Rondón, *et al* [35, 36] y Borges, *et al* [6], en los cuales se estudiaron otro tipo de surfactantes, fase acuosa y fase oleica.

Se infiere que los sistemas que se encuentran en las condiciones que coinciden con una ubicación de las líneas, corresponden a la obtención del balance adecuado hidrofílico-lipofílico de la mezcla de especies interfacialmente activas presente en el sistema a nivel de la interfase de manera que se obtienen fuerzas que aplanan la interfase agua-crudo, acelerando la cinética de separación de las fases cuando se encuentren emulsionadas.

A bajos valores de C_{total} y porcentaje de aditivo, que a su vez significa que la mezcla es rica en APG, se cree que puedan favorecerse las emulsiones de tipo W/O por la predominancia de los asfaltenos (surfactante lipofílico) en la interfase. A medida que la mezcla se empobrece en APG y se enriquece en un aditivo más hidrofílico, eventualmente se logra acercar el sistema lo más posible al balance

adecuado a nivel de la interfase para favorecer la coalescencia de las gotas de la emulsión. Si la relación se hace muy rica en el aditivo se pierde ese balance, volviéndose a encontrar condiciones que ralentizan la separación de las emulsiones.

Similarmente, cuando se incrementan los valores de C_{total} , se van desplazando de la interfase a los asfaltenos, reconocidos estabilizadores de las emulsiones de agua en aceite, obteniéndose eventualmente la mezcla asfaltenos – APG + aditivo ideal para la rápida separación de las emulsiones. Una sobredosificación de cualquier mezcla, produciría emulsiones estables de O/W por volverse la interfase curva con tendencia cóncava hacia el aceite debido a las mayores interacciones de la mezcla APG-aditivo, que ahora cubre mayoritariamente la interfase, con la fase acuosa.

Es importante hacer notar que en los mapas, la intersección de estas líneas punteadas corresponde a un punto alrededor del cual hay un amplio rango del valor de las dos variables que se presentan en los ejes de la gráfica, en el cual se obtiene una baja estabilidad o rápida separación de fases. Para las mezclas bajo estudio, a las condiciones fijadas, esto ocurre en una concentración entre 1500 y 3000 ppm de C_{total} , a diferentes relaciones de mezcla dependiendo del tipo de aditivo. Este punto es de interés, desde un punto de vista práctico, ya que corresponde a una excelente opción si se quiere tener robustez en el proceso de separación de fases debido a que una desviación en la dosificación o la proporción de uno de los componentes de la mezcla (APG-aditivo) producirían, de todas maneras, una separación rápida de la emulsión.

Es igualmente importante hacer notar que la variación de parámetros como la temperatura, salinidad, composición del crudo o aceite, van a desplazar la ubicación relativa de estas líneas hacia arriba o abajo, izquierda o derecha en mayor o menor grado, probablemente siguiendo las reglas observadas por los

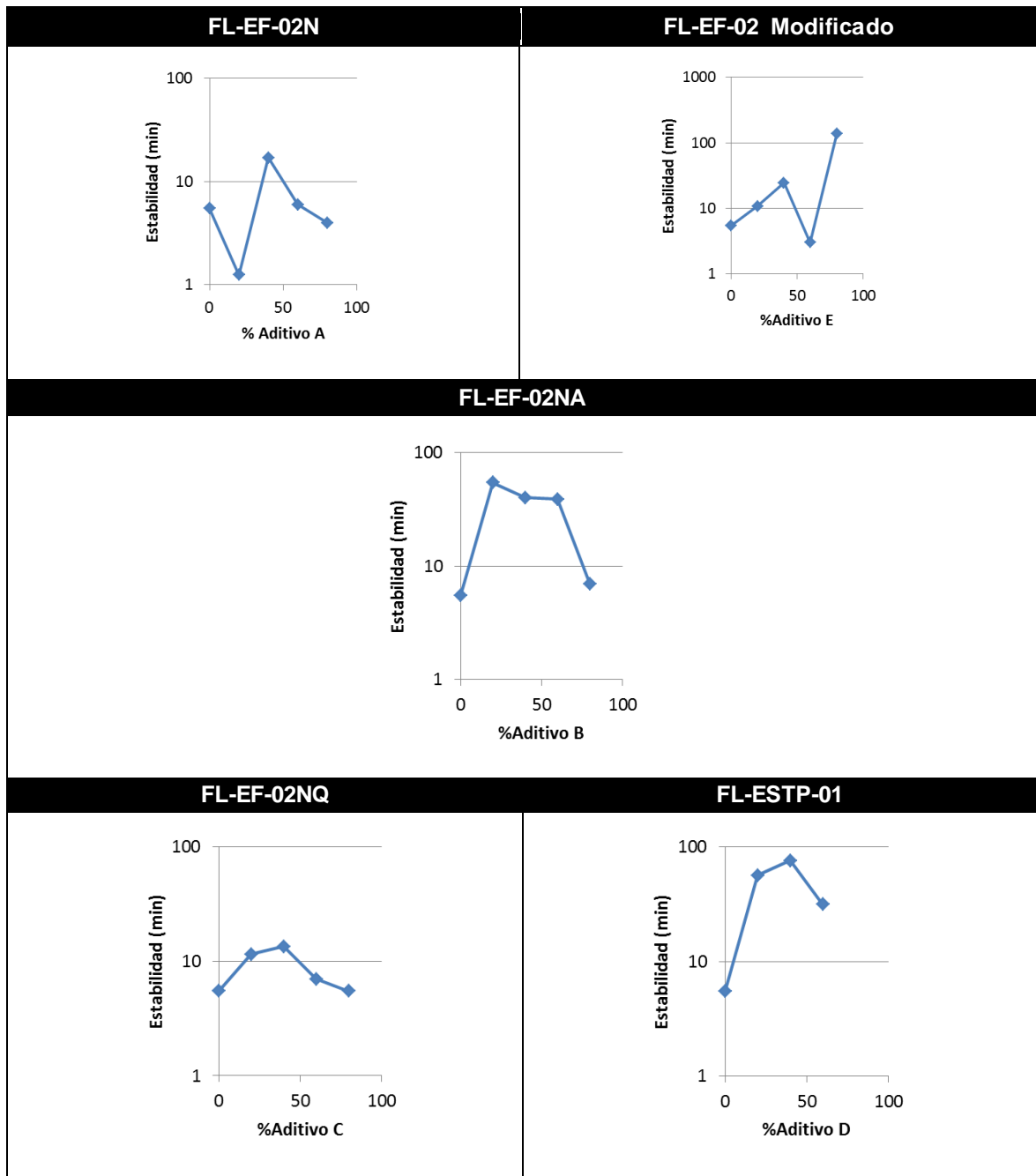
coeficientes de la ecuación HLD, pero se espera que no se modifique la morfología que hipotéticamente podría generalizarse, a saber, la presencia de cuatro secciones que se forman por la intersección de dos líneas, sobre las cuales se consiguen las condiciones ideales para acelerar la cinética de separación de emulsiones.

Al seleccionar una línea vertical u horizontal en los mapas de las cinco mezclas de la figura 20, se pueden presentar distintos escenarios. Por ejemplo, si se toma una línea horizontal cuando C_{total} es 7700 ppm (primera concentración evaluada durante los barridos de relación de mezcla de surfactante), en la cual varían los porcentajes de aditivo, puede ocurrir, como se ilustra en la tabla 12 que:

- Se observe un mínimo de estabilidad como en el caso de las mezclas FL-EF-02N-Aditivo A y FL-EF-02 modificado-Aditivo E.
- Se observen dos mínimos de estabilidad como en el caso de la mezcla FL-EF-02NA-Aditivo B.
- Se presente un comportamiento de la mitad de la V que generalmente reportan los autores, como en el caso de las mezclas FL-EF-02NQ-Aditivo C y FL-ESTP-01-Aditivo D.

A partir de lo anterior se puede inferir que cambios en las variables de formulación (porcentaje de aditivo o C_{total}) ubicará al sistema ternario crudo/agua/mezcla de surfactantes en una condición distinta, con una relación asfalteno/mezcla de surfactante particular para cada caso. Cuando dicha relación asfalteno/mezcla esta balanceada en la interface se logra la más rápida separación de fases en el sistema [6, 37, 46]

Tabla 12. Estabilidad de emulsión como función del porcentaje de aditivo a 200 ppm de concentración total de mezcla (50°C, WOR=1, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente).



Fuente: La autora

Las mezclas APG + aditivo A (FL-EF-02N) y APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) presentaron la más baja C_{total} requerida para lograr una separación de fases menor de 10 minutos, por lo que fueron seleccionadas para realizar los barridos de las variables de formulación fisicoquímica WOR y salinidad, manteniendo constante la relación de mezcla de mejor desempeño. La relación APG + aditivo elegida corresponde al punto de intersección de las dos líneas punteadas de cada mapa (**45-55 %p/p APG-aditivo A (FL-EF-02N) y 60-40 %p/p APG-aditivo C (FL-EF-02NQ)**).

Como se explicó en el numeral 4.2 del procedimiento experimental, a la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) se le ajustó el pH a valores entre 9-10 con aditivo A, según recomendaciones del proveedor, lo que significa que la mezcla está compuesta realmente por APG + aditivo C + aditivo A. Un mayor número de componentes tensoactivos en mezclas intermoleculares favorecería su interacción con ambas fases (acuosa y oleica) como lo propone la relación de Winsor [41].

Como consecuencia, en este caso la mezcla FL-EF-02NQ tiene una cinética de separación de fases superior a la mezcla FL-EF-02N, como se observa en las figuras 20a y 20c, ya que según lo establecido por Winsor, en los sistemas ternarios que contenían la mezcla APG + Aditivo C (FL-EF-02NQ) ocurrió alguno de los tres fenómenos fisicoquímicos que se mencionan en el numeral 1.3.3.4 del Capítulo 1 y que mejoran considerablemente la eficiencia de la formulación óptima: aumento de la interacción de ambas fases, mezcla intermolecular de surfactantes en la interfase y/o mezcla intramolecular de surfactantes (formación de “surfactantes extendidos”).

Independientemente del fenómeno ocurrido, como se mencionó en el Capítulo 1, entre más compleja sea la mezcla o entre mayor número de componentes tenga, mejor será la eficiencia de la formulación óptima.

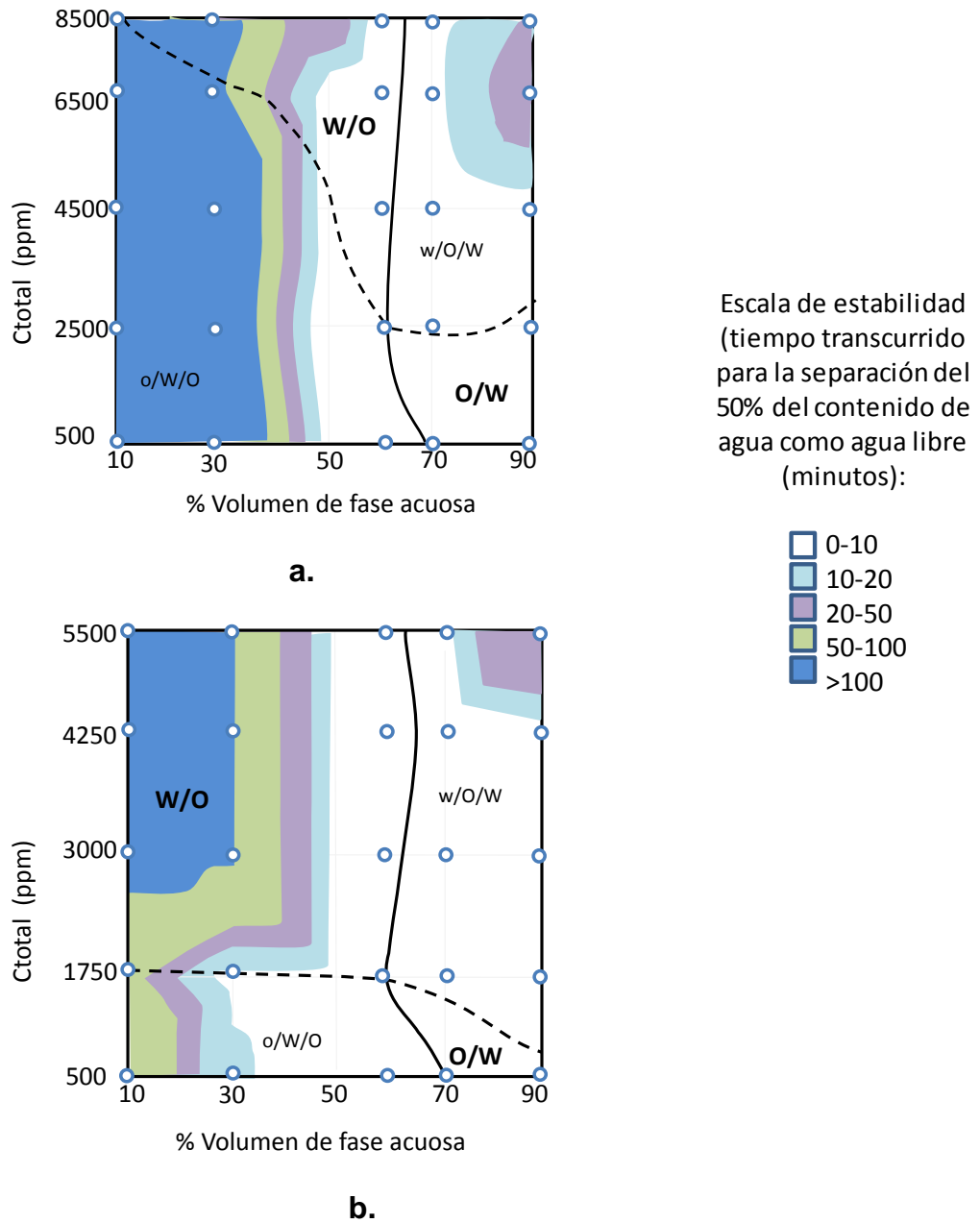
5.3. INFLUENCIA DEL WOR SOBRE LA ESTABILIDAD DE EMULSIÓN

En la figura 21 se muestran los resultados de estabilidad de emulsión para las dos mezclas seleccionadas como una función del volumen de la fase acuosa (%volumen de fase acuosa) y de la concentración total de mezcla (C_{total} – ppm), manteniendo constantes la relación de mezcla de mejor desempeño (45-55 %p/p APG-aditivo A (FL-EF-02N) y 60-40 %p/p APG-aditivo C (FL-EF-02NQ), 50°C, 6.000 ppm de salinidad. Estos mapas fueron construidos a partir de los datos de estabilidad recolectados durante los barridos de formulación, que son presentados en las tablas del Anexo C.

Igual que en los mapas de la figura 20, en este caso la zona blanca representa la región de más baja estabilidad, las zonas coloreadas representan diferentes regiones de estabilidad según el tiempo de separación de fases observado y los puntos blancos en ambos mapas representan datos experimentales. La morfología de los mapas de la figura 21 se relaciona con la figura 14 que fue presentada en el Capítulo 1. Con la disminución del contenido de la fase acuosa en la emulsión los tiempos de separación de fases por acción de las mezclas seleccionadas se hacen mayores, lo cual indica que cambios en las variables de composición afecta la cinética del sistema.

Al comparar el comportamiento de las mezclas en la figura 21, se observa que con la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ), las emulsiones manifiestan una disminución en el tiempo de separación de fases de valores >100 min a valores <100 min, según la C_{total} y contenido de agua de la emulsión. Lo anterior ocurre específicamente a C_{total} entre 500 y 2000 ppm y porcentaje de fase acuosa entre 10 y 30%. Igualmente ocurre para valores de porcentaje de fase acuosa entre 30 y 45% aproximadamente, en el mismo rango de valores de C_{total} , en donde el tiempo de separación de fases o estabilidad puede disminuir a valores incluso entre 0-10 min.

Figura 21. Mapas bidimensionales de estabilidad en función del % volumen de fase acuosa (50°C, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. FL-EF-02N (APG + aditivo A – 45-55 %p/p). b. FL-EF-02NQ (APG + aditivo C – 60-40 %p/p).



Fuente: La autora

Específicamente alrededor de 1750 ppm de C_{total} se observa un camino estrecho de zona blanca hasta un poco menos de 30% de fase acuosa, que aumenta de esta manera la amplitud de esta área representativa de bajos tiempos de estabilidad, extendiéndose hasta casi 500 ppm de C_{total} . Esto indica que el aditivo C presenta un efecto positivo sobre la separación de fases y, por ende, un mejor desempeño que el aditivo A, en las mezclas con el APG.

Para ambas mezclas se observa un corredor de zona blanca más o menos paralelo al eje de C_{total} . La línea continua une los puntos que representan la más rápida velocidad de separación que se obtiene modificando el volumen de fase acuosa y manteniendo C_{total} constante.

Se puede decir que la línea continua está relacionada con la que se llama frontera de inversión de emulsión catastrófica, donde el tipo de emulsión cambia porque una de las fases no puede contener grandes volúmenes de la otra fase dispersa. La posición de la línea en la zona de baja estabilidad depende de la cantidad de mezcla de surfactante presente en el sistema o en otras palabras de C_{total} .

Por otro lado, cuando se mantiene constante el porcentaje volumen de fase acuosa y se varía C_{total} , se encuentra un mínimo de estabilidad el cual se denota con la línea discontinua. La intersección de las líneas continua y discontinua, al igual que en la figura 20, dividen los mapas de la figura 21 en cuatro zonas y corresponde al punto en donde hay un amplio rango de las dos variables que produce una baja estabilidad o rápida separación de fases en términos de tiempo, lo cual es precisamente lo deseado.

De las cuatro zonas se identifican en ambos casos, tres coloreadas que si se analizaran en mapas de tres dimensiones, formarían montañas donde los picos corresponderían a la más lenta separación de fases (>100 min) y los valles la más rápida (entre 0-10 min, zona blanca).

Para ambas mezclas la condición de cruce de las líneas continua y discontinua ocurre en **60% de volumen de fase acuosa y a una concentración C_{total} de 2.500 ppm para FL-EF-02N y 1.750 ppm para FL-EF-02NQ**. Las cuatro zonas, análogas a la figura 14 corresponde a un tipo de emulsión W/O, O/W, w/O/W y o/W/O, según el caso.

Es importante observar que alrededor de la intersección de las dos líneas hay una zona amplia que indica que pequeños cambios en las variables mantendrá la condición de rápida velocidad de separación. En este caso, se repite lo dicho para la figura 20: cualquier cambio en las variables de composición (WOR o C_{total}) ubica al sistema ternario crudo/agua/mezcla de surfactantes en una condición distinta con una relación asfalto/mezcla de surfactante particular para cada caso. Cuando dicha relación asfalto/mezcla está balanceada en la interfase se logra la más rápida separación de fases en el sistema [6, 37, 46].

5.4. INFLUENCIA DE LA SALINIDAD SOBRE LA ESTABILIDAD DE EMULSIÓN

En la figura 22 se muestran los resultados de estabilidad de emulsión para las dos mezclas seleccionadas como una función de la salinidad (TDS%) y de la concentración total de mezcla (C_{total} – ppm), manteniendo constantes la relación de mezcla de mejor desempeño (45-55 %p/p APG-aditivo A (FL-EF-02N) y 60-40 %p/p APG-aditivo C (FL-EF-02NQ)) en cada caso, 50°C, WOR=1. Estos mapas fueron construidos a partir de los datos de estabilidad recolectados durante los barridos de formulación que son presentados en las tablas del Anexo C.

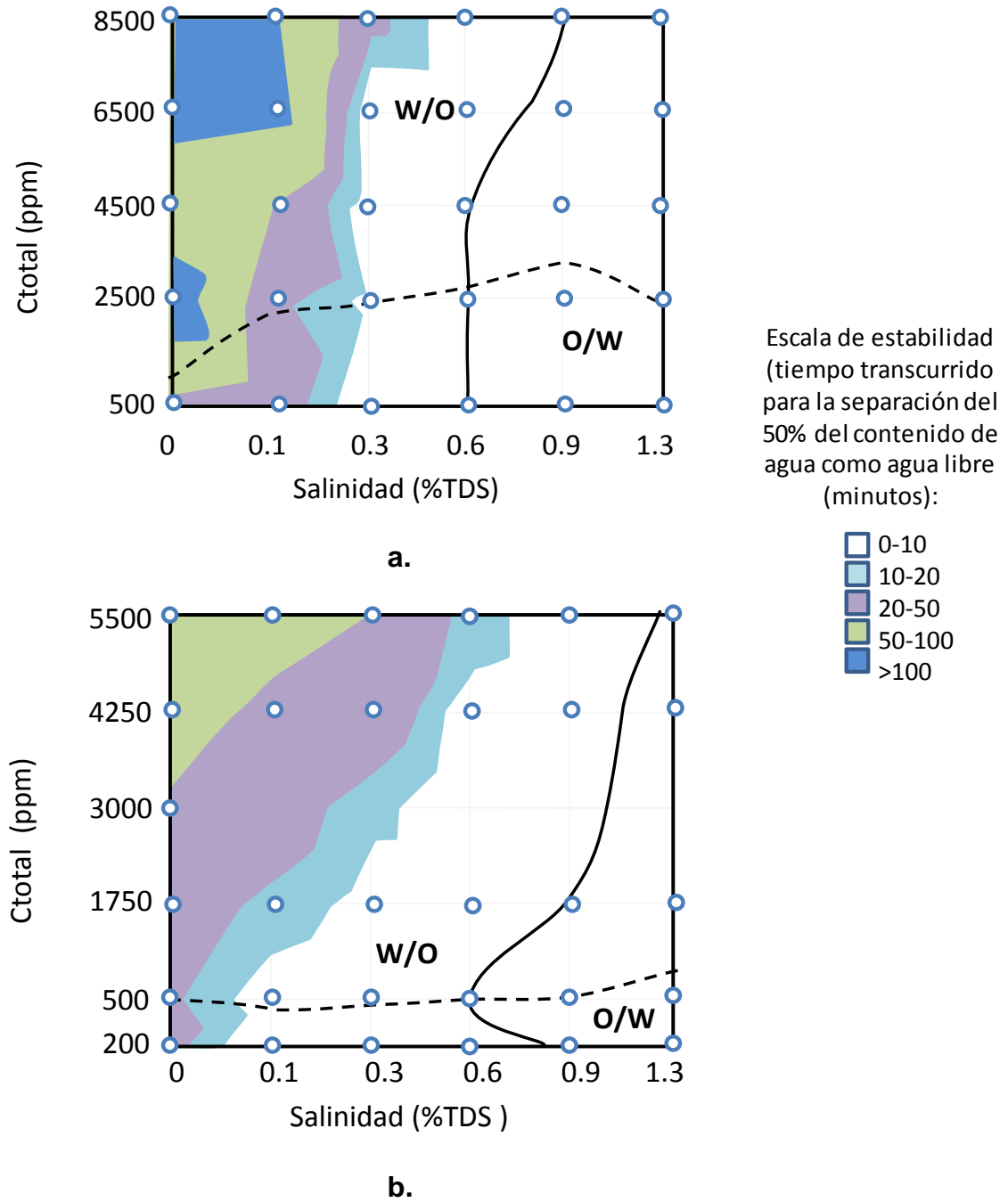
Igual que en los mapas de las figuras 20 y 21, la zona blanca de los mapas en la figura 22 representa la región de más baja estabilidad, las zonas coloreadas representan diferentes regiones de estabilidad según el tiempo de separación

observado y los puntos blancos representan datos experimentales. Al comparar el comportamiento de las mezclas en la figura 22, se observa que con la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ), las emulsiones manifiestan una disminución en el tiempo de separación de fases, de valores >100 min al rango entre 20-50 min. Lo anterior ocurre alrededor de 2.500 ppm de C_{total} y en el rango de 0-0,03% de salinidad (0-300 ppm).

Adicionalmente, con esta mezcla de surfactantes se identifica una zona blanca (0-10 min de separación de fases) que no se presenta con la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N), para valores de salinidad entre 0,05 y 0,2% (500-2000 ppm), cuando C_{total} está entre 200 y 1750 ppm. Esto indica, al igual que se observó en el barrido de WOR, que el aditivo C presenta un efecto positivo sobre la separación de fases y, por ende, un mejor desempeño que el aditivo A, en las mezclas con el APG. En ambos casos, cuando la salinidad varía a C_{total} constante se encuentra un mínimo de estabilidad denotado con una línea continua. En el caso de la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) se encuentra alrededor de 500 ppm de C_{total} .

En este caso, la línea continua más o menos paralela al eje de salinidad está relacionada con el signo del parámetro HLD de la mezcla de surfactante, ocasionada por el comportamiento en la interfase debido a la variación de la salinidad en la fase acuosa o la cantidad de mezcla de surfactante añadido al sistema. Un corredor de zona blanca, más o menos paralelo al eje de C_{total} representa valores de mínimos de estabilidad cuando se mantiene constante la salinidad y se varía C_{total} . La zona alrededor del punto de intersección de las líneas continua y discontinua es relativamente amplia lo que indica que pequeñas variaciones en la salinidad o concentración total de mezcla mantendrá la condición de rápida velocidad de separación de fases. Para ambas mezclas el punto de intersección se encontró a **0.6% de salinidad como NaCl equivalente (6000 ppm), pero diferentes C_{total} (2500 ppm para la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N) y 500 ppm para la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ)).**

Figura 22. Mapas bidimensionales de estabilidad en función de la salinidad.
a. FL-EF-02N (APG + aditivo A – 45-55 %p/p). b. FL-EF-02NQ (APG + aditivo C – 60-40 %p/p).



Fuente: La autora

5.5. VERIFICACIÓN COMO REDUCTORES DE VISCOSIDAD

5.5.1. Caracterización del crudo utilizado: Ch-64

En la tabla 13 se presenta la caracterización del crudo Chichimene-64 que fue utilizado en reemplazo del crudo Chichimene-97. Esta caracterización fue tomada de la base de datos del Laboratorio de Química de Producción. Ambos crudos presentan características similares y un bajo %BS&W.

Al validar el tiempo requerido para la separación de fases utilizando crudo Ch-64 con las dos mezclas seleccionadas a las condiciones de mejor desempeño (45-55%p/p APG + aditivo A, a 2500 ppm y 60-40%p/p APG + aditivo C a 500 ppm), se obtuvo el mismo resultado que el obtenido con el crudo Ch-97, usado durante el desarrollo de las evaluaciones como rompedores de emulsión según los mapas de la figura 20.

Tabla 13. Caracterización del crudo Chichimene-64 en comparación con el crudo Chichimene-97.

Crudo	°API	Saturados	Asfaltenos	Resinas	Aromáticos	%BS&W
Chichimene-97	7,4	14,4	18,1	37,0	30,5	2,0%
Chichimene-64	7,8	11,0	18,4	38,1	32,5	5,0%

Fuente: Laboratorio de Química de Producción – ICP.

Con estos resultados se determinó que el crudo Ch-64 puede reemplazar el crudo Ch-97 porque presenta características similares sobretodo en el contenido de asfaltenos, adicionalmente que ambos provienen de las arenas productoras T2 del campo.

5.5.2. Resultados evaluaciones preliminares

5.5.2.1. Comportamiento de emulsiones agua-crudo

En la tabla 14 se presentan los resultados de viscosidad para el crudo Ch-64 (0% de fase acuosa) y las emulsiones preparadas con 20 y 40% v/v de fase acuosa, a salinidad constante en 6000 ppm (condición de mejor desempeño para ambas mezclas). Allí se presentan los datos para 30, 50 y 80°C a bajos valores de velocidad de deformación (desde 0,06 a 2,4 s⁻¹) y a 60 y 75°C para altos valores de velocidad de deformación (desde 10 a 100 s⁻¹).

Tabla 14. Viscosidad de emulsiones de crudo Chichimene-64 con diferentes contenidos de fase acuosa para 30, 50 y 80°C.

Shear rate (s ⁻¹)	Fase acuosa (%) / Viscosidad (Pa*s)														
	T=30°C			T=50°C			T=60°C			T=75°C			T=80°C		
	0%	20%	40%	0%	20%	40%	0%	20%	40%	0%	20%	40%	0%	20%	40%
0,06	420	1.340	1.240	110	130	260	NR	NR	NR	NR	NR	NR	40	45	60
0,12	210	ND	ND	90	115	230	NR	NR	NR	NR	NR	NR	37	42	45
0,3	410	ND	ND	86	114	216	NR	NR	NR	NR	NR	NR	28	35	42
0,6	ND	ND	ND	83	113	ND	NR	NR	NR	NR	NR	NR	24	30	39
1,2	ND	ND	ND	80	ND	ND	NR	NR	NR	NR	NR	NR	18	25	37
2,4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	NR	NR	NR	NR	NR	NR	13	20	34
10	NR	NR	NR	NR	NR	NR	28	35	45	6,2	8,6	11,2	NR	NR	NR
30	NR	NR	NR	NR	NR	NR	28	32	30	6,3	8,1	9,2	NR	NR	NR
50	NR	NR	NR	NR	NR	NR	27	30	27	6,3	7,9	8,4	NR	NR	NR
100	NR	NR	NR	NR	NR	NR	ND	26	ND	6,1	7,4	6,3	NR	NR	NR

ND: Medida no detectada. La medida se sale del rango que el equipo puede detectar.

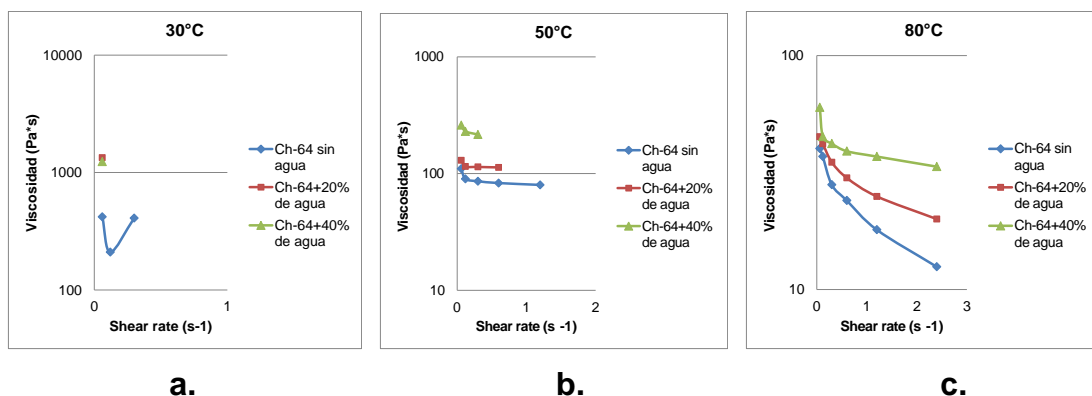
NR: Medida no realizada por dificultades operacionales ya sea con la temperatura o con el aumento de shear rate.

Fuente: La autora

Para las emulsiones con 20 y 40% v/v de fase acuosa, a 30°C sólo fue posible medir un punto de viscosidad, a la velocidad de deformación más baja (0,06 s⁻¹), debido a que cuando se aumentaba a valores superiores el equipo utilizado presentaba limitaciones operacionales. En las figura 23 y 24 se presentan graficados los datos a bajos y altos esfuerzos de corte, respectivamente.

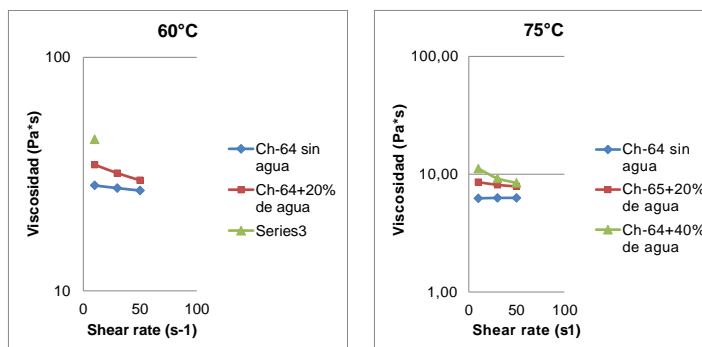
Según los resultados de estas figuras las emulsiones presentan mayores valores de viscosidad a mayor contenido de fase acuosa, independientemente de la temperatura, tal y como lo manifiestan generalmente este tipo de emulsiones agua-crudo.

Figura 23. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs. valores BAJOS de velocidad de deformación (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente) a. 30°C b. 50°C c. 80°C.



Fuente: La autora

Figura 24. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs. valores ALTOS de velocidad de deformación (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente) a. 60°C b. 75°C.

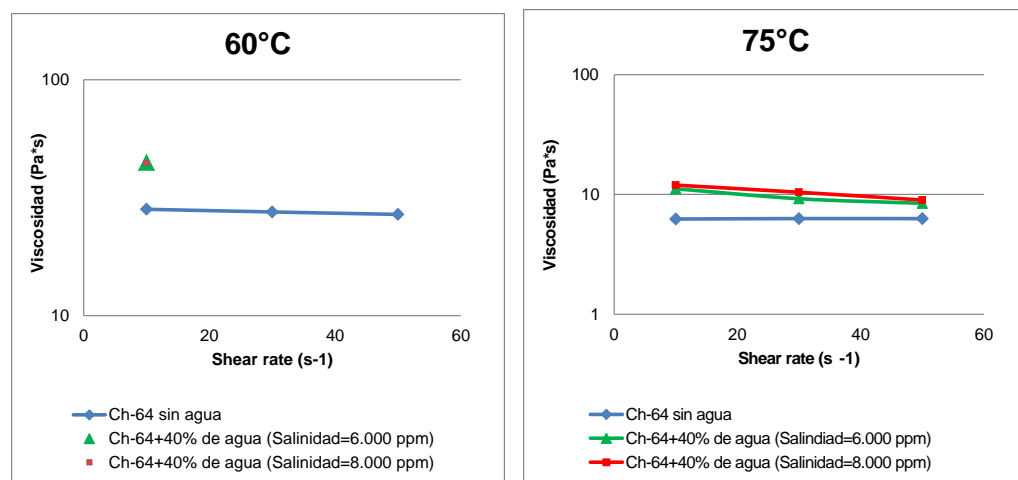


Fuente: La autora

En general, pero de forma específica para las emulsiones agua-crudo se observa que a medida que aumenta la velocidad de deformación, la viscosidad disminuye, lo cual es característico de fluidos no Newtonianos-Pseudoplásticos[†].

Al aumentar la salinidad de 6000 a 8000 ppm en la fase acuosa, la viscosidad de las emulsiones agua-crudo es la misma a altos esfuerzos de corte, tal y como se comprobó para la emulsión con 40% de fase acuosa (figura 25). Estos datos son reportados en las tablas del Anexo D.

Figura 25. Viscosidad de emulsiones crudo-agua vs ALTOS valores de esfuerzos de corte (salinidad=8000 ppm NaCl equivalente) a. 60°C b. 75°C



a.

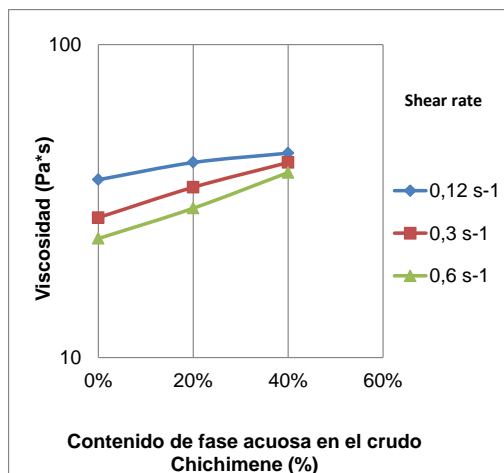
b.

Fuente: La autora

En la figura 26 se presenta la variación de la viscosidad en función del contenido de fase acuosa, a 80°C y para tres esfuerzos de corte (0,12; 0,3 y 0,6 s⁻¹). Allí se observa que a mayor contenido de fase acuosa, mayor es la viscosidad de la emulsión.

[†] Fluido no Newtoniano Pseudoplástico: aquél cuya viscosidad varía con la temperatura y disminuye con el gradiente del esfuerzo cortante.

Figura 26. Viscosidad de emulsiones agua-crudo vs. contenido de fase acuosa (80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente)



Fuente: La autora

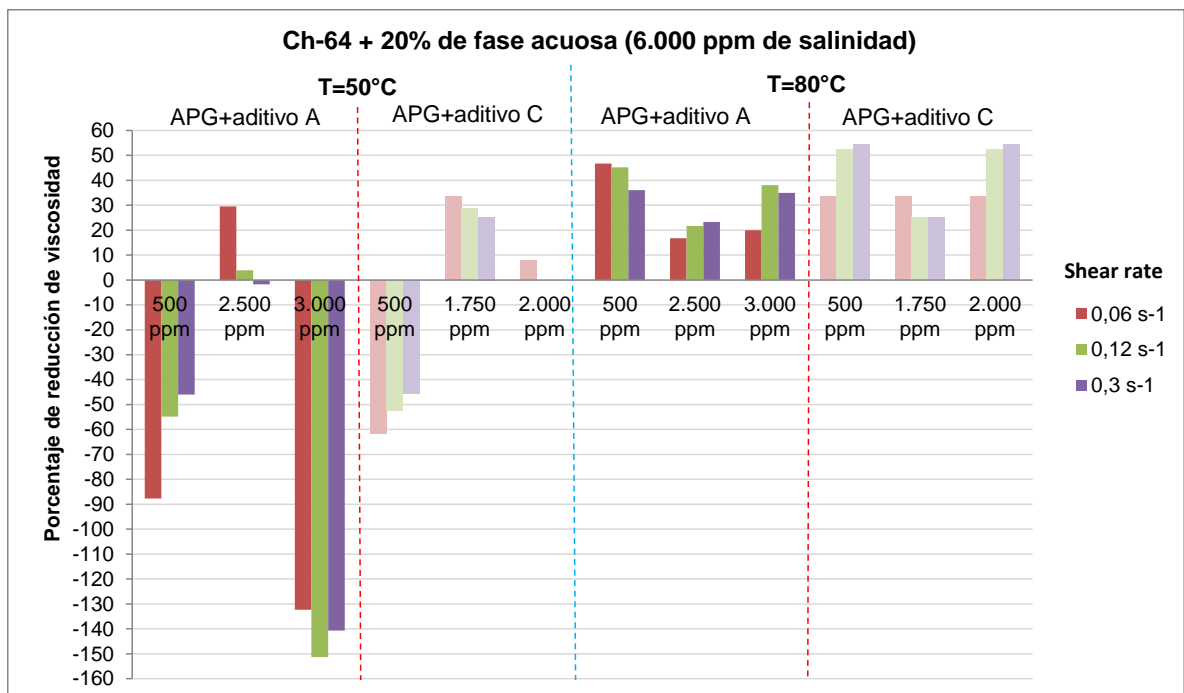
5.5.2.2. Efectividad de las mezclas de surfactante

Para evaluar la efectividad de las mezclas APG + aditivo A (FL-EF-02N) y APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) como reductores de viscosidad, se realizó la medición de viscosidad de las emulsiones con 20 y 40% de fase acuosa y salinidad constante de 6.000 ppm como NaCl equivalente, a tres diferentes valores de concentración total de mezcla, manteniendo constante la relación de mezcla APG-aditivo en el valor de mejor desempeño obtenido como rompedores de emulsión.

La mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N - 45-55%p/p) fue dosificada a 500, 2.500 y 3.000 ppm, donde 2.500 ppm corresponde a la concentración de mezcla de mejor desempeño obtenida de la figura 20a. De igual manera, la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ - 60-40%p/p) fue dosificada a 500, 1.750 y 2.000 ppm, donde 1.750 corresponde a la concentración de mejor desempeño obtenida de la figura 20c.

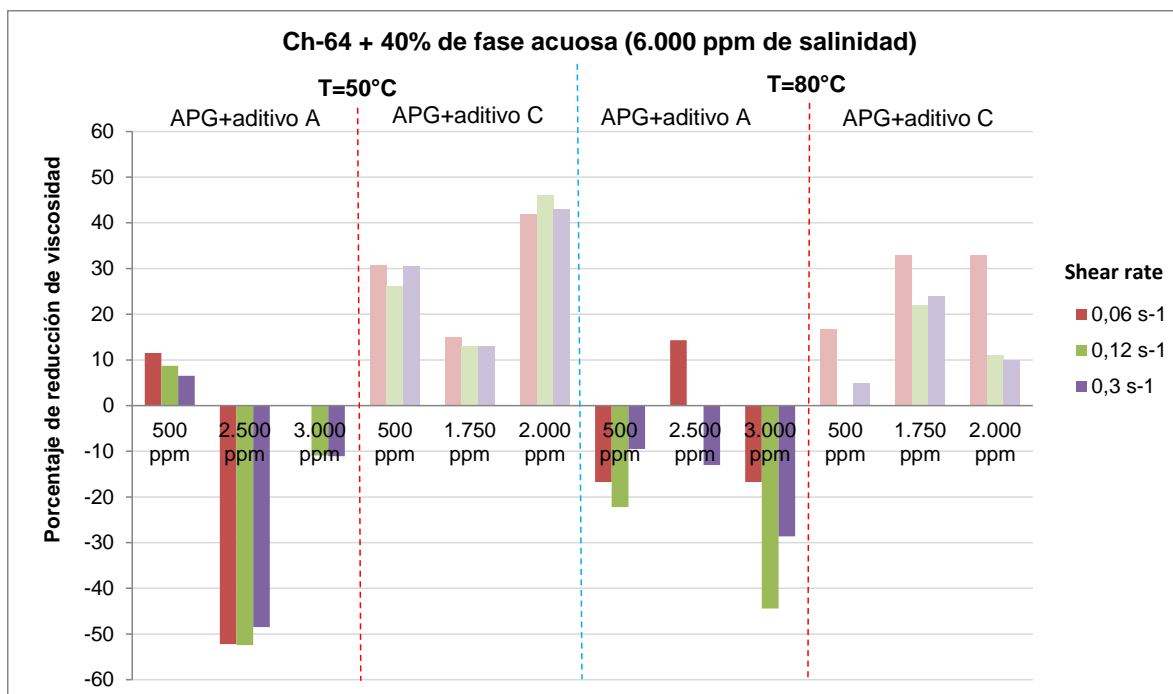
Las figuras 27 y 28 muestran los porcentajes de reducción de viscosidad para las dos mezclas de surfactante dosificadas en emulsiones con 20 y 40% de fase acuosa, respectivamente, manteniendo las condiciones antes mencionadas, bajos valores de velocidad de deformación y 50 y 80°C. Estas gráficas fueron construidas a partir de los datos de viscosidad recolectados durante las mediciones preliminares y que son presentadas en las tablas del Anexo D. El porcentaje de reducción de viscosidad fue calculado tomando como referencia la viscosidad de la emulsión correspondiente a la misma temperatura y contenido de fase acuosa según el caso.

Figura 27. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 con 20% de contenido de fase acuosa (50 y 80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente)



Fuente: La autora

Figura 28. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 con 40% de contenido de fase acuosa (50 y 80°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente)



Fuente: La autora

Las figuras 27 y 28 están divididas en dos planos por una línea punteada azul: al lado izquierdo se presentan los datos para 50°C y al lado derecho para 80°C. A su vez cada plano está dividido en dos por una línea punteada roja para presentar los datos de la mezcla APG + aditivo A al lado izquierdo (barras de tonalidades fuertes) y APG + aditivo C al lado derecho (barras de tonalidades suaves).

Según los resultados de estas figuras, se observan algunos comportamientos en los que el porcentaje de reducción es negativo (barras hacia abajo), lo que indica que la viscosidad de la emulsión agua-crudo al adicionar la mezcla de surfactante

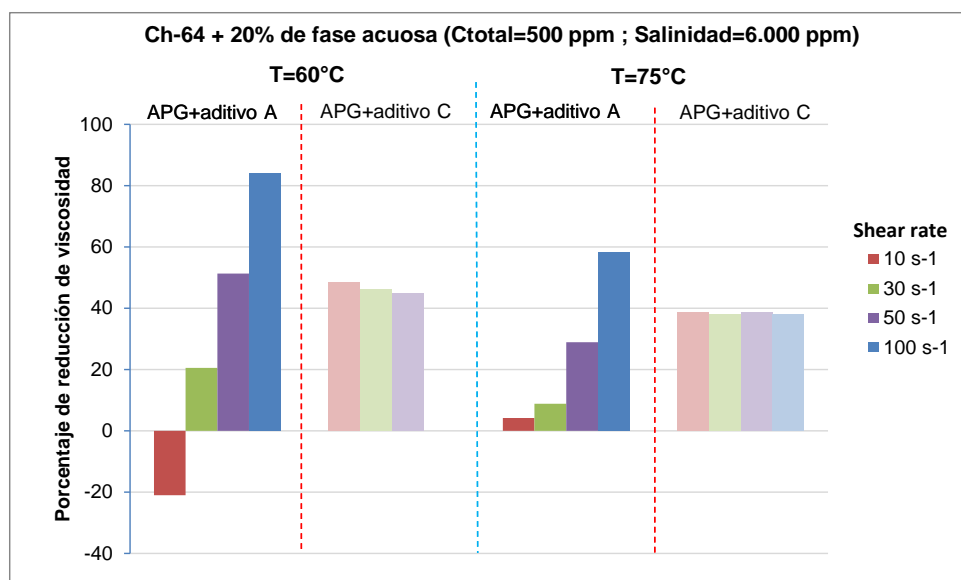
aumenta con respecto al blanco (emulsión sin mezcla de surfactante). Este comportamiento se observa sobre todo para la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N), con 20 y 40% de fase acuosa y se presenta debido a que cualquier cambio en alguna variable de formulación fisicoquímica (contenido de agua, temperatura o dosificación de mezcla de surfactante) ocasionará que la ecuación HLD se afecte, provocando resultados desfavorables, como en este caso. De nuevo se resalta, que de aquí nace la importancia de conocer las condiciones óptimas para que el sistema crudo/agua/surfactante se comporte como es deseado.

Por su lado, la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) presentó un mejor comportamiento, con valores positivos de reducción de viscosidad, exceptuando cuando se dosificó a 500 ppm, en la emulsión con 20% fase acuosa y se evaluó a 50°C. Con esta mezcla de surfactante se lograron las mayores reducciones de viscosidad a bajos esfuerzos de corte ($\approx 52\%$) específicamente cuando el contenido de fase acuosa es 20% y la concentración total de mezcla es 500 ó 2000 ppm.

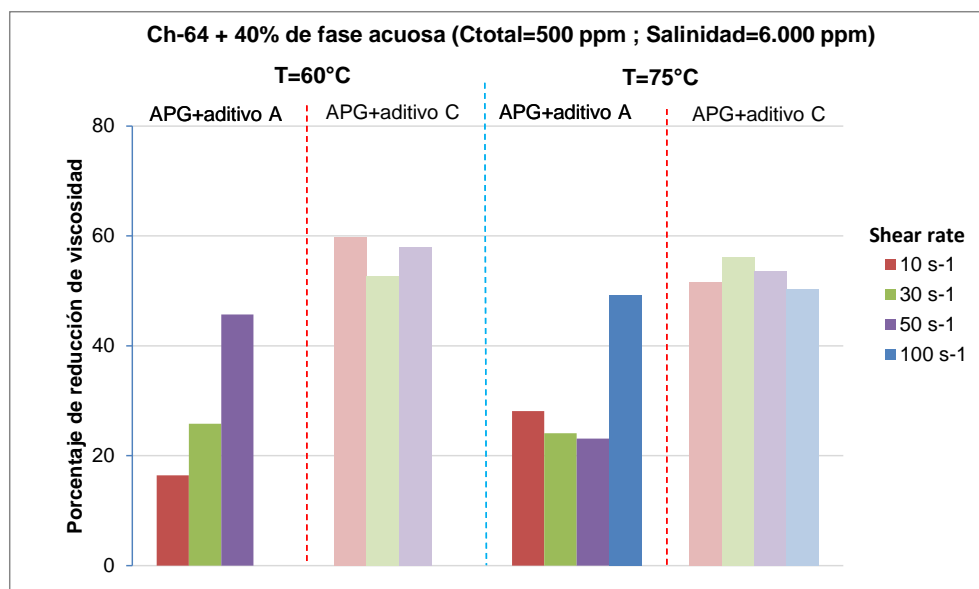
Con base en los resultados obtenidos con el ánimo de evaluar el comportamiento de estas mezclas a la más baja concentración posible, se realizaron evaluaciones a alta velocidad de deformación para ambas mezclas con 20% de fase acuosa y 500 ppm de concentración total de mezcla a 60 y 75°C (ver figura 29). Estos datos fueron recolectados y son registrados en las tablas del Anexo E.

Según la figura 29a, en la emulsión con 20% de fase acuosa, la mezcla APG + aditivo A presentó el más alto valor de reducción de viscosidad de todos los obtenidos durante este trabajo ($\approx 80\%$), al más alto valor de velocidad de deformación (100 s^{-1}). Sin embargo este valor no se mantiene a medida que se modifica dicha velocidad de deformación a valores más bajos, manifestando variabilidad (entre 20-80% para 60°C y entre 8 y 60% para 75°C).

Figura 29. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados en emulsión de Ch-64 (60 y 75°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente). a. 20% fase acuosa. b. 40% fase acuosa.



a.



b.

Fuente: La autora

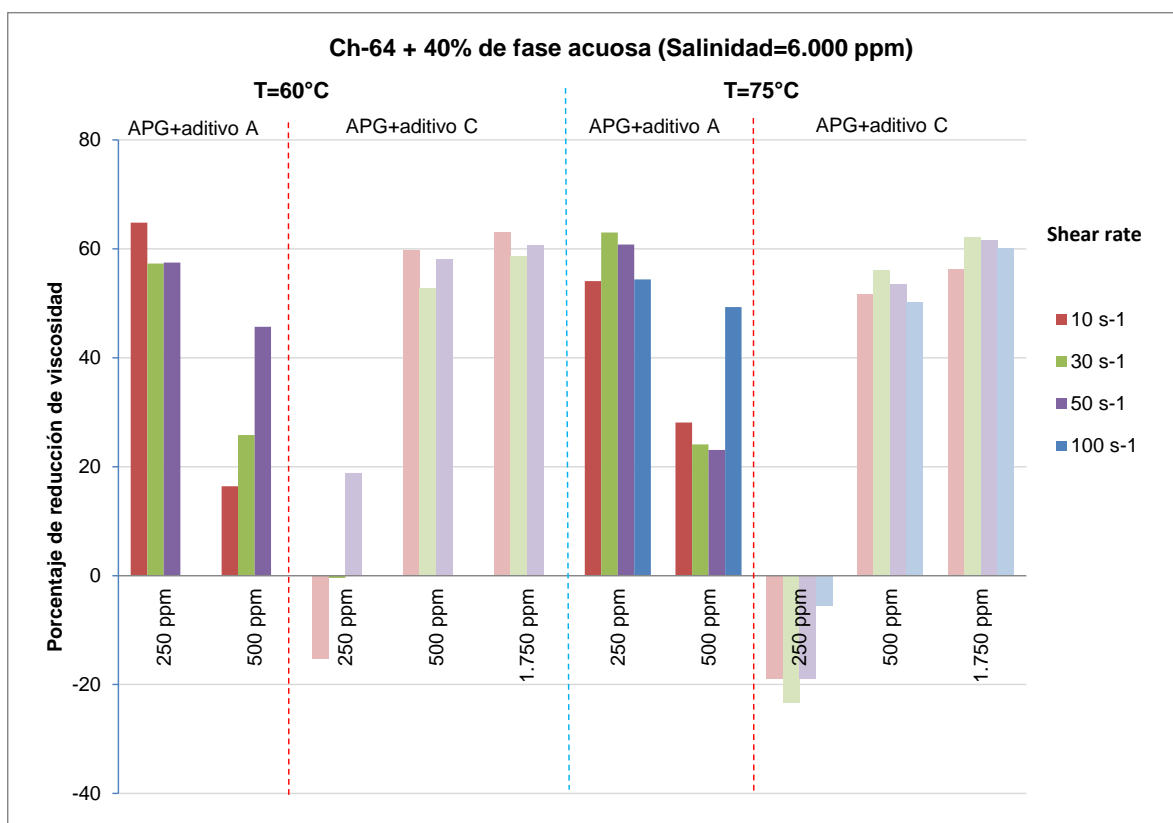
Por el contrario, se observa que la mezcla APG + aditivo C, aunque presenta valores de porcentaje de reducción inferiores (entre 40-50% de reducción), muestra constancia en estos a medida que aumenta la velocidad de deformación. Con esta mezcla los mayores porcentajes se logran cuando la temperatura es 60°C.

La figura 29b muestra que en la emulsión con 40% de fase acuosa, los mayores porcentajes de reducción se logran con la mezcla APG + aditivo C, sin importar la temperatura que se utilice. Estos valores son mayores que los obtenidos con 20% de fase acuosa y siguen siendo mayores a 60°C (entre 50-60% de reducción). Lo anterior se puede explicar porque según los resultados de la caracterización realizada de la mezcla en el numeral 5.1.1.2, ésta tiene un comportamiento de no-iónico y aniónico, que no se ve afectado por cambios en la temperatura.

Debido a que las mayores reducciones se lograron a 40% de fase acuosa se evaluaron otras concentraciones totales de mezcla diferentes de 500 ppm: 250 ppm para ambas mezclas y adicionalmente 1750 ppm para la mezcla APG + aditivo C teniendo en cuenta los resultados como rompedores de emulsión y además el mejor comportamiento de éste último. Los resultados se grafican en la figura 30 y se comparan con los obtenidos a 500 ppm que se presentaron anteriormente.

La mezcla APG + aditivo A dosificada a 250 ppm en emulsiones con 40% de agua presenta porcentajes de reducción entre 50-60% a cualquiera de las dos temperaturas (60 o 75°C). Por el contrario, la mezcla APG + aditivo C dosificada a esta concentración, muestra un comportamiento adverso a ambas temperaturas. Para esta última mezcla, la dosificación a 1750 ppm, favorece el porcentaje de reducción sobre todo a 75°C.

Figura 30. Porcentaje de reducción de viscosidad en función de la velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C, dosificados a diferentes Ctotal en emulsión de Ch-64 (60 y 75°C, salinidad=6.000 ppm NaCl equivalente).



Fuente: La autora

Para analizar más a fondo la variabilidad observada sobre todo a 500 ppm de concentración total de mezcla, se unificaron los datos de viscosidad a bajas y altas velocidades de deformación, a las temperaturas más cercanas (50-60°C y 75-80°C), para las dos mezclas dosificadas a dicha concentración en emulsiones con diferentes contenidos de fase acuosa (líneas continua y discontinua: 20% y 40% de agua, respectivamente). Las curvas moradas corresponden a la mezcla APG + aditivo A y las rojas a la mezcla APG + aditivo C.

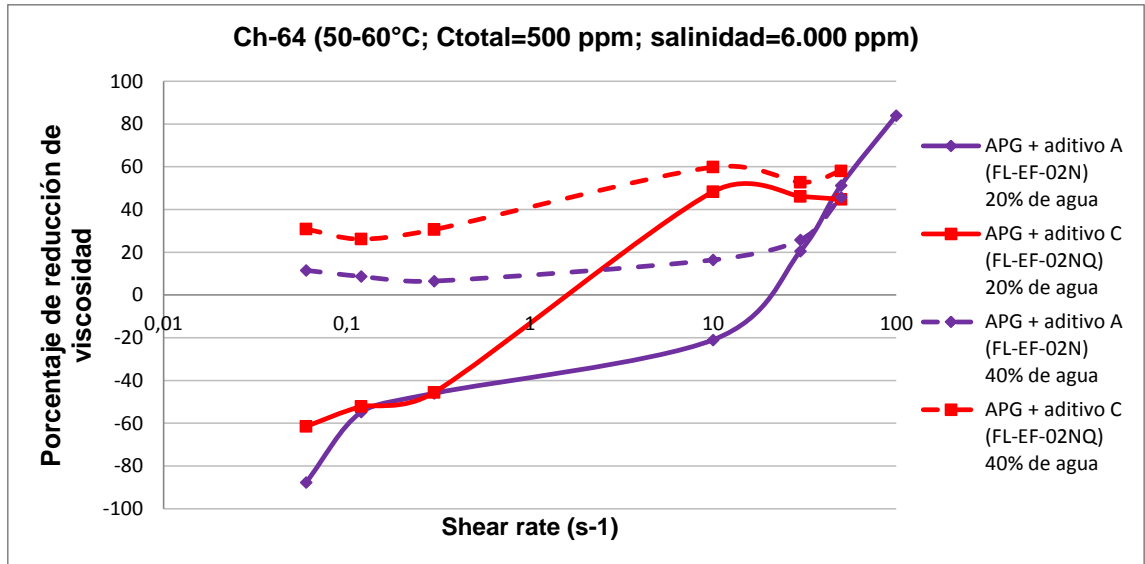
La mezcla APG + aditivo A dosificada en emulsiones con 20% de fase acuosa, presenta una considerable variabilidad en el porcentaje de reducción a ambas temperaturas al aumentar la velocidad de deformación (figura 31). A baja temperatura (50-60°C) se observa un cambio drástico de valores de porcentaje de reducción negativos a positivos con un punto de cruce en el eje de velocidad de deformación, en 20 s^{-1} aproximadamente (figura 31a). Sobresale el comportamiento particular presentado a alta temperatura (75-80°C), en donde se observa un mínimo cerca de 10 s^{-1} (figura 31b).

En emulsiones con mayor contenido de fase acuosa (40%) se sigue observando la misma variabilidad para esta mezcla. Cuando la temperatura es alta (75-80°C), el comportamiento de porcentaje de reducción es similar al presentado con 20% de fase acuosa, pues no sólo pasa de valores negativos a positivos sino que alcanza un máximo cuando la velocidad de deformación es $2,4 \text{ s}^{-1}$ y vuelve a disminuir drásticamente.

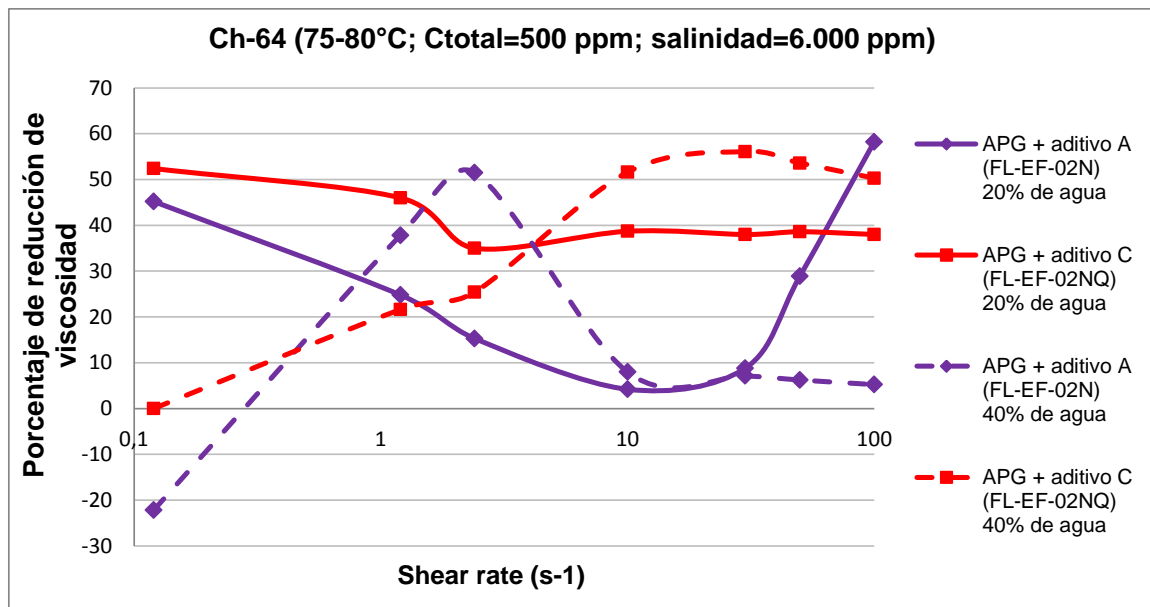
La mezcla APG + aditivo C presenta un comportamiento de mayor estabilidad sobre todo en dos escenarios: cuando la temperatura está entre 50-60°C y el contenido de fase acuosa es 40% y cuando la temperatura está entre 75-80°C y el contenido de fase acuosa es 20%. Se observa que a medida que aumenta la velocidad de deformación, el porcentaje de reducción aumenta.

En ambos rangos de temperatura los valores de reducción son negativos a muy bajas velocidades de deformación, hasta un punto de cruce y desde donde tiende a estabilizarse y mantenerse constante. Este punto de cruce está a $< 5 \text{ s}^{-1}$ y $> 10 \text{ s}^{-1}$, para 20% de fase acuosa y 50-60°C y 40% de fase acuosa y 75-80°C, respectivamente.

Figura 31. Porcentaje de reducción de viscosidad vs velocidad de deformación para las mezclas APG + aditivo A y APG + aditivo C ($C_{total}=500$ ppm, salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. 50-60°C. b. 75-80°C.



a.



b.

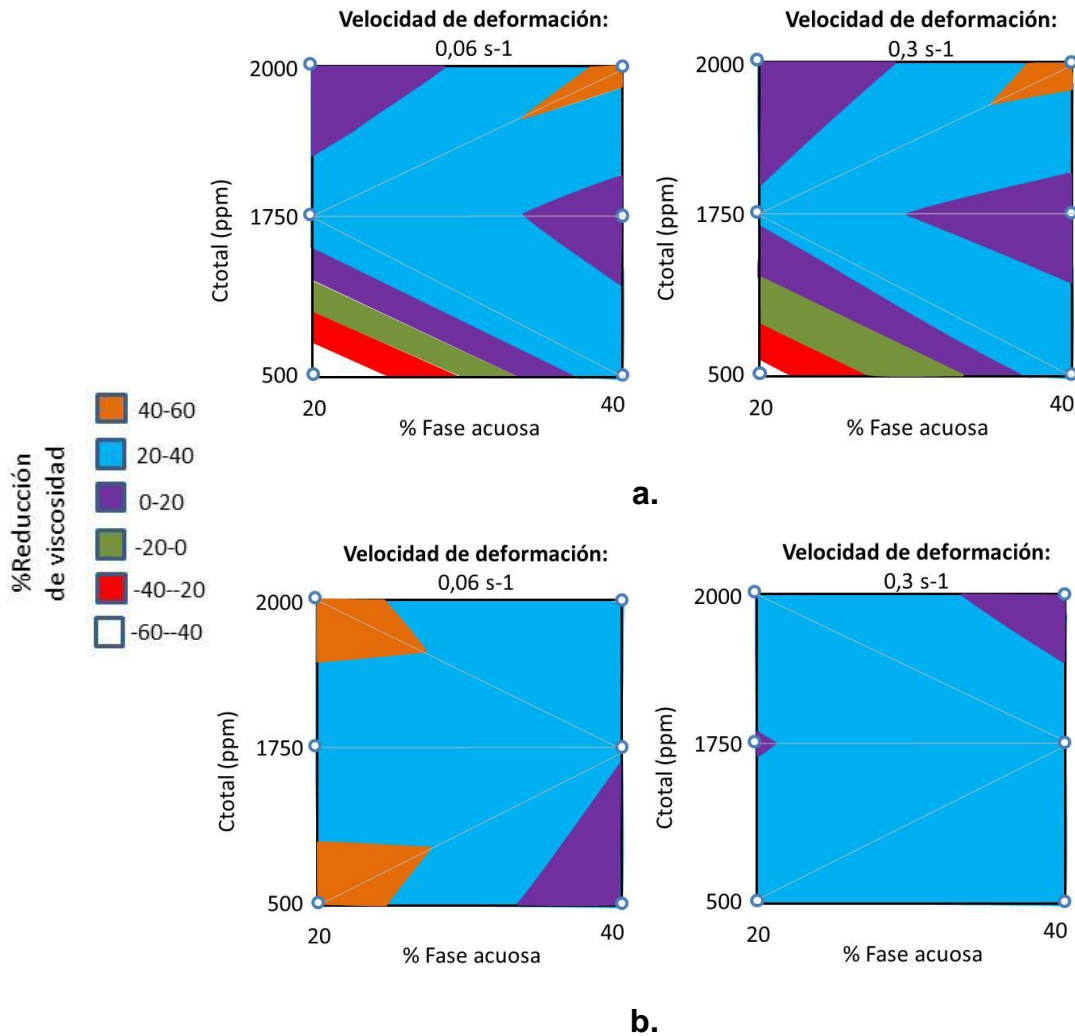
Fuente: La autora

5.5.2.3. Construcción de mapas bidimensionales de porcentaje de reducción

Para identificar el efecto de los cambios en las variables de formulación sobre el comportamiento específicamente de la mezcla APG + aditivo C, que presentó la menor variabilidad en el porcentaje de reducción de viscosidad con el cambio de la velocidad de deformación, se construyeron mapas bidimensionales de porcentaje de reducción en función de dos variables: concentración total de mezcla y porcentaje de fase acuosa (figura 32). Estos mapas fueron construidos con la información que se recolectó a bajos valores de velocidad de deformación.

Se observa una morfología similar, según la temperatura, en forma de V que mira hacia el lado izquierdo (50°C) o derecho (80°C), que indica un corredor (color celeste) hacia donde el porcentaje de reducción de viscosidad es el más alto (color naranja). Cuando la temperatura es 50°C, los porcentajes de reducción son mayores cuando el contenido de fase acuosa es 40% y la C_{total} de la mezcla de APG + aditivo C es 2000 ppm, independiente de la velocidad de deformación que se presente. Sin embargo, el corredor de color celeste indica que cuando el contenido de fase acuosa disminuye, se siguen presentando porcentajes de reducción altos a bajas concentraciones totales de mezcla, acercándose a un punto específico cuando C_{total} es 1750 ppm y el porcentaje de fase acuosa es 20%. Adicionalmente, se observa que a bajos valores de C_{total} , se pueden tener porcentajes de reducción altos, si el contenido de fase acuosa aumenta. Esto indica que puede igualmente dosificarse la mezcla a 500 ppm y 40% de fase acuosa (figura 32a). Cuando la temperatura es mayor, 80°C, el comportamiento del porcentaje de viscosidad es mayor cuando el contenido de fase acuosa es 20%, contrario a lo observado a 50°C. Sin embargo, se observa que la zona naranja que se evidencia a $0,06 \text{ s}^{-1}$, desaparece cuando se aumenta la velocidad de deformación y que a cambio la zona celeste se extiende a aproximadamente más del 85% del mapa (figura 32b).

Figura 32. Mapas bidimensionales de porcentaje de reducción para emulsiones de crudo Ch-64 con la mezcla APG + aditivo C (salinidad=6000 ppm NaCl equivalente). a. 50°C. b. 80°C.



Fuente: La autora

Por último, comparando los mapas de la figura 20 obtenidos en la etapa de evaluación como rompedores de emulsión, con los de la figura 32, se observa que en estos últimos igualmente hay distinguibles zonas que se delimitan por los picos, como se mencionó antes, que corresponden al mayor porcentaje de reducción de viscosidad.

6. CONCLUSIONES

El surfactante alquilpoliglucósido etoxilado (APG) puede usarse como rompedor de emulsión y reductores de viscosidad, mezclado con aditivos de iguales características a los utilizados en este trabajo, específicamente con los aditivos A y C para rompimiento de emulsión y con el aditivo C para reducción de viscosidad, en sistemas ternarios con crudo del campo Chichimene ya que en este último caso el aditivo A mostró mayor variabilidad en el porcentaje de reducción de viscosidad ante cambios sobretodo en la velocidad de deformación.

Las mezclas APG con los aditivos A y C presentaron el mejor desempeño a ciertas condiciones, que permiten modificar el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) del sistema ternario crudo Chichimene / agua / surfactante. En el caso de la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N) estas condiciones para que actúe como rompedor de emulsiones W/O a 50°C, son: 45-55 %p/p de relación de mezcla APG-aditivo, 2.500 ppm de concentración total de mezcla, 6.000 ppm de salinidad como NaCl equivalente y 60% de fase acuosa en la emulsión. De igual forma, para la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) las condiciones para que actúe como rompedor de emulsiones W/O a 50°C, son: 60-40 %p/p de relación de mezcla APG-aditivo, 500 ó 1.750 ppm de concentración total de mezcla, 6.000 ppm de salinidad como NaCl equivalente y 60% de fase acuosa en la emulsión.

Como reductores de viscosidad, las mezclas de APG con aditivos A y C presentaron porcentajes de reducción entre 40 y 80% dependiendo del contenido de la fase acuosa y la velocidad de deformación, sin embargo la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N) mostró mayor variabilidad con la velocidad de deformación y la temperatura, por lo que no funcionaría en escenarios reales. La mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ) presentó el mejor comportamiento en comparación con la mezcla APG + aditivo A y las condiciones para que actúe favorablemente en la

reducción de viscosidad son: 60-40 %p/p de relación de mezcla APG-aditivo, altos contenidos de fase acuosa cercanos a 40% (velocidades de deformación altas) o 20% de fase acuosa (velocidades de deformación bajas) y concentraciones de mezcla total entre 500 y 1.750 ppm.

De la metodología utilizada en este estudio se concluye que un mapa de actividad es útil al definir la robustez de un sistema ternario crudo/agua/surfactante y/o para determinar los rangos de cada una de las condiciones de las variables físicas y química (salinidad, concentración total de mezcla, WOR o contenido de fase acuosa, relación de mezcla de surfactantes) de mejor desempeño para un surfactante o mezcla de surfactantes que se desee aplicar en un crudo específico. Adicionalmente, cambiando sistemáticamente una variable en estos mapas mientras se mantienen las demás constantes en un rango lo suficientemente amplio, se permite ver que pequeños cambios (cientos de partes por millón) en el valor de las variables de formulación, producen cambios en el comportamiento de la estabilidad de las emulsiones y/o el porcentaje de reducción de viscosidad.

7. RECOMENDACIONES

Debido al número de variables fisicoquímicas que se ven involucradas en un estudio sistemático como el que se presentó en este trabajo, y a que algunas de estas variables no fueron estudiadas para simplificar este estudio, se recomienda realizar evaluaciones a aquellas variables que no fueron tenidas en cuenta en este caso, por ejemplo, temperaturas diferentes a 50°C como rompedores de emulsión o variación en velocidad de agitación para la preparación de las emulsiones. Con lo anterior, se logra tener un mayor espectro de variables para comprender más detalladamente el comportamiento de los APG en mezclas.

En el caso del estudio como reductores de viscosidad, se recomienda realizar evaluaciones de las dos mezclas seleccionadas a porcentajes de fase acuosa menores del 20% para complementar los datos obtenidos en los mapas bidimensionales, cuando el contenido de agua en emulsión es bajo.

Para efectos de aplicación en campo, se recomienda el uso de la mezcla APG + aditivo C (FL-EF-02NQ), en relación 45-55 %p/p, como rompedor de emulsión a 50°C en crudo Chichimene y como reductor de viscosidad a diferentes temperaturas, para velocidades de deformación superiores a 5 s⁻¹, dosificados a concentraciones entre 500 y 1.750 ppm en emulsiones que preferiblemente tengan un contenido de agua emulsionada superior a 20% y salinidades alrededor de 6.000 ppm. Como segunda opción se recomienda el uso de la mezcla APG + aditivo A (FL-EF-02N) a las condiciones estipuladas en las conclusiones.

8. EVENTOS CIENTÍFICOS

- “Systematic evaluation of Alkyl polyglucoside (APG) surfactants mixtures as emulsion breakers by composition and formulation screenings in crude/water/surfactant ternary systems”. Autores: Diana Carolina Castañeda Monsalve, Zarith del Pilar Pachón, Miguel José Rondón A., Flaminio Lunghi D., Arlex Chaves G. Heavy Oil Latin America Conference & Exhibition (HOLA 2013), 24-26 de septiembre de 2013, Puerto Vallarta, México.
- “Factibilidad de aplicación de mezclas de surfactantes del tipo alquilpoliglucósido como rompedores de emulsión mediante la modificación del HLB en sistemas ternarios crudo pesado/agua/surfactante”. Diana Carolina Castañeda M., Flaminio Lunghi D., Zarith del Pilar Pachón, Miguel José Rondón, Arlex Chaves Guerrero. Presentado en modalidad disertante en el Taller ARPEL “Tecnologías para el rejuvenecimiento de Campos Maduros”, 22 y 23 de agosto de 2013, Bucaramanga, Colombia.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, Nehal S., *et al.* Stability and rheology of heavy crude oil-in-water emulsion stabilized by an anionic–nonionic surfactant mixture. En: *Petroleum Science Technology* 17, p. 553–576, 1999.
2. ANTON de SALAGER, Raquel E. Tensión interfacial. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S203-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, marzo 2005, 12 p.
3. ARGILLIER, Jean François, HENAUT, Isabelle and GATEAU, Patrick. Method of Transporting Heavy Crude Oils in Dispersion. US Patent Application 20060118467. 2006.
4. ASHRAFIZADEH, S., KAMRAN, M. Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 71, p. 205–211, 2010.
5. ASTM D4007 – 11e1, Standard test method for water and sediment in crude oil by the centrifuge method (Laboratory procedure).
6. BORGES, Belsay, *et al.*, Breaking of water-in-crude oil emulsions. 3. Influence of salinity and water-oil ratio on demulsifier action. En: *Energy and Fuels*. 2009, 23 (3), p. 1568-1574.
7. CASTRO, Laura V. and VÁZQUEZ, Flavio. Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils. En: *Energy and Fuels* 22, p. 4006–4011. 2008.
8. CHANDA, D., *et al.* Combined effect of asphaltenes and flow improvers on the rheological behavior of Indian waxy crude oil. *Fuel* 77, 1163–1167.1998.
9. DELGADO, Jose Gregorio. Asfaltenos, composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces,

Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Versión #1. Cuaderno FIRP S369-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2006.

10. ECOPETROL. "Ventaja competitiva: Tras la ruta de los \$\$ pesados", Especial de pesados. Revista e+, Edición No 1. Abril 2013.
11. FERNANDEZ, Alvaro, SALAGER, Jean Louis y SCORZZA, César. Surfactantes, IV. Surfactantes no iónicos. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, 2004. Cuaderno FIRP S303-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales.
12. FOURNANTY, S., *et al.* Laminar flow emulsification process to control the viscosity reduction of heavy crude oils. En: Journal of Dispersion Science and Technology. 29, 1355–1366, 2008.
13. GATEAU, P., *et al.* Heavy oil dilution. En: Oil and Gas Science and Technology. Vol. 59, No. 5, p. 503–509. 2004.
14. GREGOLI, Armand A., *et al.* Process for Producing Bitumen. US Patent 5083613. 1992.
15. GUO, Jixiang, *et al.* Synthesis and evaluation of an oil-soluble viscosity reducer for heavy oil. En: Pet. Sci., Abril 2010. Vol. 7, p. 536-540.
16. GUTNICK, David L., *et al.* Alpha Emulsans. US Patent 4395354. 1983.
17. GUTNICK, David and BACH, Horacio R. Compositions Containing Bioemulsifiers and a Method for Their Preparation. US Patent 6512014. 2003.
18. HAYES, Michael E., *et al.* Bioemulsifier-stabilized Hydrocarbosols. US Patent 4793826, 1988.

19. HÉNAUT, I., *et al.* Method of Optimizing Heavy Crude Transportation by Incorporation under Pressure of Dimethyl Ether. US Patent Application 20070295642. 2007.
20. HIRASAKI, Geroge J, *et al.* Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes. En: Energy & fuels. Octubre 2010, 25 (2), p. 555-561.
21. HUIZHUAN, Xie, FUSHENG, Zhang y LIJIAN, Dong. Study and application of the viscosity reducer used in production of the viscous crude oil. En: SPE Journal paper number 65382, Febrero 2001.
22. HUSSEIN, Alboudwarej, *et al.* La importancia del petróleo pesado. En: Oilfield Review, otoño 2006. p. 38-59.
23. KANICKY, James, *et al.* Surface chemistry in the petroleum industry. Chapter 11. Handbook of applied surface and colloid chemistry. Editado por Krister Holmberg. 2001, p. 257.
24. KOKAL, Sunil. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. En: SPE Journal paper number 77497, Febrero 2005.
25. KOKAL, Sunil and AL-JURAIID, Jamal. Reducing emulsion problems by controlling asphaltene solubility and precipitation. SPE 48995, New Orleans, 27-30 September. 1998.
26. KOKAL, Sunil and AL-JURAIID, Jamal. Quantification of various factors affecting emulsion stability: water cut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosage and mixing different crudes. SPE 56641, Houston, 3-6 October. 1999.
27. LANGEVIN, D., *et al.* Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. En: Oil and Gas Science and Technology. Vol. 59, No 5, p. 511–521, 2004.

28. LAXALDE Jérémy, *et al.* Characterization of heavy oil using near-infrared spectroscopy: Optimization of pre-processing methods and variable selection. En: *Analytica Chimica Acta*, Mayo 2011. 8 p.
29. LOPEZ, Edeluc. Influencia de la formulación sobre la estabilidad de emulsiones. Trabajo especial de grado para optar al título de Magister Scientiae en Ingeniería Química. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, 174 p. Febrero 2004.
30. MARFISI, Shirley y SALAGER, Jean Louis. Deshidratación de crudo, principios y tecnología. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S853-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Mayo 2004.
31. MARQUEZ, Ronald, FORGIARINI, Ana y BULLON, Johnny. Emulsiones parenterales. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Cuaderno FIRP S485-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales, 21 p. 2007.
32. MARTINEZ-PALOU, Rafael, *et al.* Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. En: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011. Vol 75, no, p. 274-282.
33. PEDERSEN, Karen S. and RONNINGSEN, Hans P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils. En: *Energy and Fuels* 17, p. 321–328. 2003.
34. RODRIGUEZ, Carlos. Orimulsion is the Best Way to Monetize the Orinoco's Bitumen, 2004. Disponible en <http://proveo.org/orimulsion.pdf>.
35. RONDÓN ANTON, Miguel, *et al.* Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. En: *Energy and Fuels*. 20, p. 1600-1604, 2006.

36. RONDÓN ANTON, Miguel, *et al.* Breaking of water-in-crude oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. En: *Energy and Fuels*. 22, p. 702-707, 2007.
37. RONDON ANTON, Miguel J. Influencia de la viscosidad de las fases acuosa y oleica sobre la histéresis en la inversión dinámica de una emulsión. Mérida, Venezuela, 1997, 78 p. Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
38. RONDÓN GONZÁLEZ, Marianna, *et al.* Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition - Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio. En: *Colloids and surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, 288 (2006), p. 151-157.
39. RYBINSKI, Wolfgang Von y HILL, Karlheinz. Alkyl Polyglycosides. En: Taylor and Francis Group, LLC. Düsseldorf, Alemania: 2003, 59 p.
40. SALAGER, Jean Louis. Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del arte, Parte B. Propiedades de las emulsiones y su medición. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Versión #2. Cuaderno FIRP S747-B, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 1999.
41. SALAGER, Jean Louis. Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Versión #2, 1998. Cuaderno FIRP S210-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales.
42. SALAGER, Jean Louis. Surfactantes en solución acuosa. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Versión #2, Cuaderno FIRP S201-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 1993.

43. SALAGER, Jean Louis. Surfactantes, Tipos y usos. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Versión #2, 2002. Cuaderno FIRP S300-A, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales.
44. SALAGER, Jean Louis, BRICEÑO, Maria Isabel, BRACHO, Carlos Luis. Heavy hydrocarbon emulsions. Making use of the state of the art in formulating engineering. In: Sjoblom, J. (Ed.), Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. M. Dekker, New York, pp. 455–495, 2001.
45. SALAGER, Jean Louis y FERNANDEZ, Alvaro. Surfactantes. Generalidades y materias primas. Mérida, Venezuela: Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Cuaderno FIRP S301-PP, Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. 2004.
46. SALAGER, Jean Louis, *et al.* Formulación de micro emulsiones por el método del HLD. Traducido de: *Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés*, artículo J2 157, p. 1-20. 2001.
47. SALAGER, Jean Louis, *et al.* Principles of Emulsion Formulation Engineering. En: Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution. Mittal K. L., Shah D. O., Eds., Chap. 24, M. Dekker New York. 2003.
48. TREVIÑO, Manuel. Venezuela y Canadá son el boom con sus crudos pesados y bitumen, Futuro Pesado. En: Carta Petrolera, Edición 114 abril-mayo 2003.
49. ZAKI, Nael N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. En: Colloids and Surfaces, A 125, p. 19–25, 1997.
50. ZOLLER, U. y SOSIS, E. Eds. Handbook of Detergents. – Part F. Production CRC, Taylor and Francis Group, 2009. Cap. 4, p. 69-81.

10. ANEXOS

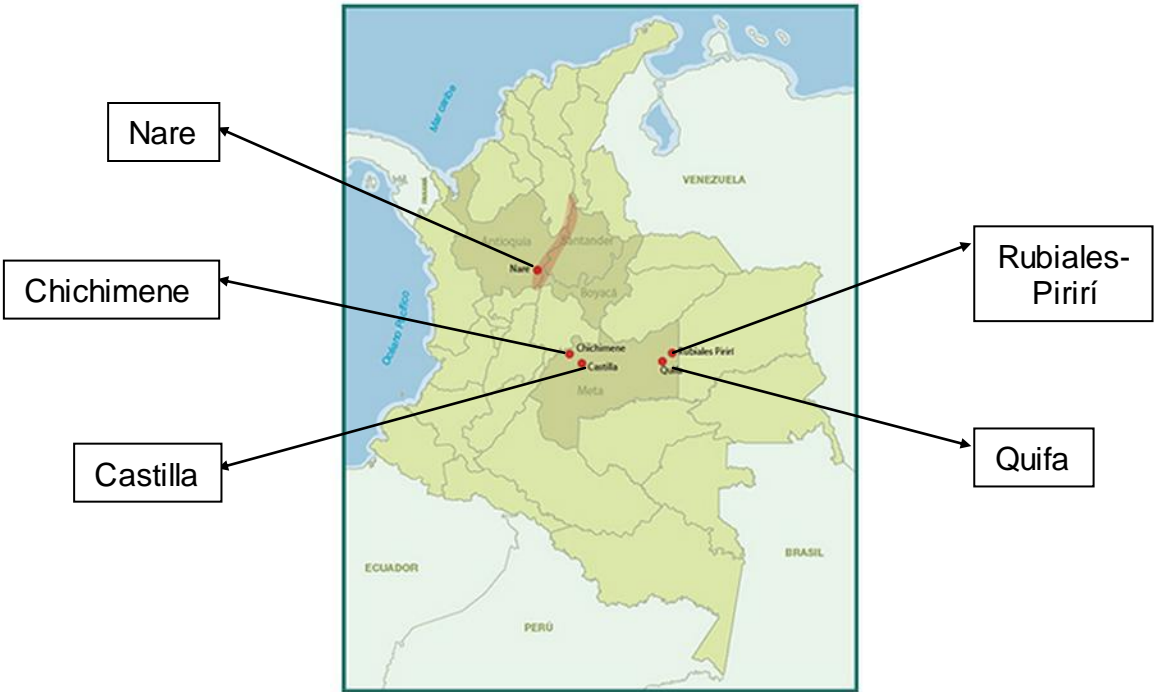
ANEXO A: CRUDOS PESADOS EN COLOMBIA[‡]

Hasta la década de los 90 en Colombia se producían hasta 350 mil barriles de crudos livianos, los cuales no representaban mayor problema en la cadena de producción y sí generaban altas ganancias para el país. Sin embargo los yacimientos se fueron agotando y los campos de crudo pesado se empezaron a desarrollar vertiginosamente a partir del año 2000. Estos crudos representan el mayor porcentaje del total de reservas de compañías como Ecopetrol, la mayoría localizadas en los Llanos Orientales y el Valle Medio del Magdalena (ver mapa).

En el departamento del Meta los campos más representativos son Castilla, Chichimene, Rubiales-Pirirí y Quifa. En la Zona del Magdalena Medio en los límites entre los departamentos de Antioquia, Santander y Boyacá se encuentra el campo Nare.

[‡] Fuente: “Ventaja competitiva: Tras la ruta de los \$\$ pesados”, Especial de pesados. Revista e+ Edición No 1. Abril 2013. Ecopetrol.

Tabla A1. Ubicación geográfica de los principales campos productores de crudo pesado en Colombia



ANEXO B: BARRIDOS DE SALINIDAD PARA EL APG Y LAS CINCO MEZCLAS DE SURFACTANTE A DIFERENTES TEMPERATURAS

Tabla B1. Registro fotográfico de los barridos de salinidad a 22°C.

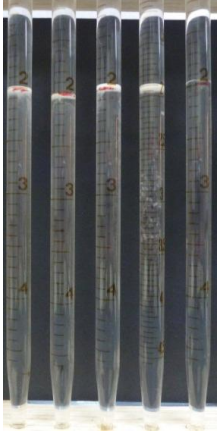

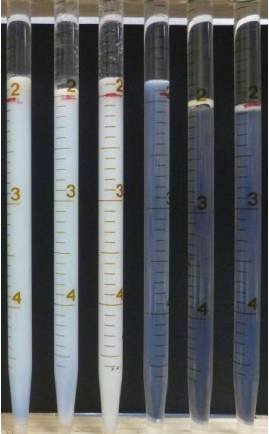
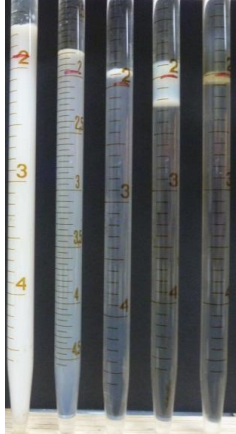

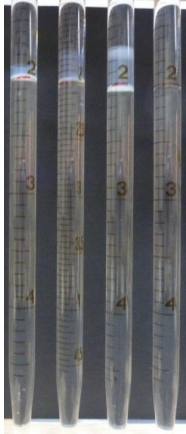


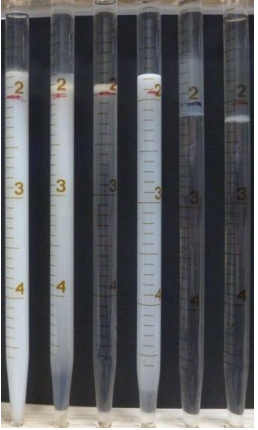
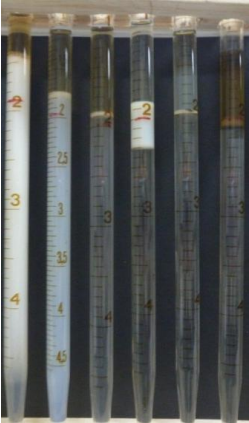
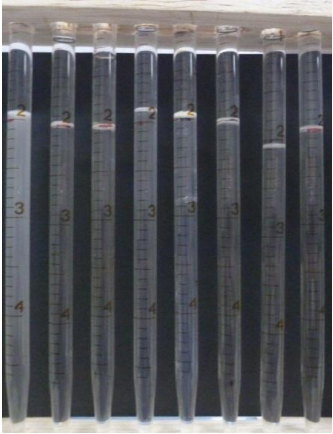
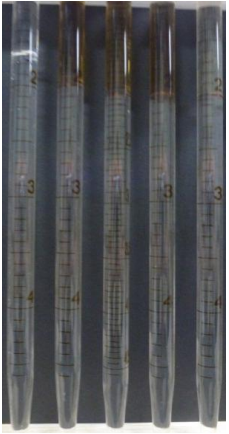
T= 22°C		
APG: FL-EF-02	FL-EF-02N	FL-EF-02NA
1% 5% 5,5% 6% 7%	3% 4% 4,5% 5% 7% 7,8% 8% 8,3% 8,5% 10%	1% 5% 7% 10% 12,5% 15%
		
FL-EF-02NQ	FL-ESTP-01	FL-EF-02 Modificado
1% 2% 2,5% 3% 5%	1% 4% 5% 7% 10%	1% 2% 3% 5%
		

Tabla B2. Registro fotográfico de los barridos de salinidad a 52°C.

T=52°C		
APG: FL-EF-02	FL-EF-02N	FL-EF-02NA
1% 5% 5,5% 6% 7% 10%	3% 4% 4,5% 5% 6% 7% 7,8% 8% 8,3% 8,5%	1% 5% 7% 10% 12,5% 15%
		
FL-EF-02NQ	FL-ESTP-01	FL-EF-02 Modificado
1% 2% 2,5% 3% 4% 5%	1% 4% 5% 7% 7,5% 8% 9% 10%	0,5% 1% 2% 3% 5%
		

ANEXO C: DATOS PARA LA CONSTRUCCIÓN DE MAPAS BIDIMENSIONALES DE ESTABILIDAD EN LA EVALUACIÓN COMO ROMPEDORES DE EMULSIÓN

La tabla C1 contiene los datos experimentales de estabilidad obtenidos durante los barridos de relación de mezcla APG + Aditivo para las cinco mezclas de surfactante evaluadas a 200, 7700 y 15000 ppm de concentración total de mezcla y adicionalmente a 500 y 2000 ppm.

Las tablas C2 y C3 contienen los datos experimentales de estabilidad obtenidos durante los barridos de WOR para las dos mezclas seleccionadas, FL-EF-02N y FL-EF-02NQ, respectivamente, a la relación de mezcla óptima y a la concentración total de mezcla óptima (valor resaltado en rojo,) según el caso. Además se muestran los resultados a una concentración total de mezcla inferior y una superior a la óptima y a dos concentraciones adicionales en cada caso.

Finalmente las tablas C4 y C5 contienen los datos experimentales de estabilidad obtenidos durante los barridos de salinidad para las dos mezclas seleccionadas, FL-EF-02N y FL-EF-02NQ, respectivamente, a la relación de mezcla óptima y a la concentración total de mezcla óptima (valor resaltado en rojo,) según el caso, manteniendo en WOR constante en 1 (50%-50% v/v). Además se muestran los resultados a una concentración total de mezcla inferior y una superior a la óptima y a dos concentraciones adicionales en cada caso.

Tabla C1. Estabilidad de las mezclas – barridos de relación de mezcla y concentración total de mezcla (T=50°C, WOR=1 - 50%-50% v/v y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).

APG + aditivo A: FL-EF-02N

Concentración total de mezcla	Relación de mezcla APG-aditivo (% p/p) / Estabilidad-tiempo (min)				
	ppm	100-0	80-20	60-40	40-60
200	180	1	38	104	128
500	100	26	3	9	0,25
2000	3	48	3	0,7	0,25
7700	6	1	17	6	4
15000	10	57	17	89	15

APG + aditivo B: FL-EF-02NA

Concentración total de mezcla	Relación de mezcla APG-aditivo (% p/p) / Estabilidad-tiempo (min)				
	ppm	100-0	80-20	60-40	40-60
200	180	180	177	174	171
500	100	86	141	8	0,25
2000	3	0,25	1	0,4	0,75
7700	6	55	40	39	7
15000	10	33	22	50	4

APG + aditivo C: FL-EF-02NQ

Concentración total de mezcla	Relación de mezcla APG-aditivo (% p/p) / Estabilidad-tiempo (min)				
	ppm	100-0	80-20	60-40	40-60
200	180	5	80	82	21
500	100	0,1	1	0	0,20
2000	3	2	0,3	0,4	0,40
7700	6	12	14	7	6
15000	10	23	50	52	34

APG + aditivo D: FL-ESTP-01

Concentración total de mezcla	Relación de mezcla APG-aditivo (% p/p) / Estabilidad-tiempo (min)				
	ppm	100-0	80-20	60-40	40-60
200	180	177	135	181	NR
500	100	0,1	0,15	50	NR
2000	3	1	1	4,0	NR
7700	6	57	76	32	NR
15000	10	75	86	79	NR

NR: No realizado debido a que no fue posible obtener una mezcla homogénea del APG+aditivo D a esta relación.

APG + aditivo E: FL-EF-02 Modificado

Concentración total de mezcla	Relación de mezcla APG-aditivo (% p/p) / Estabilidad-tiempo (min)				
	ppm	100-0	80-20	60-40	40-60
200	180	140	115	144	148
500	100	43	1	20	4,00
2000	3	4	2	4,3	2,20
7700	6	11	25	3	137
15000	10	15	17	18	10

Tabla C2. Estabilidad de las mezclas – barridos de WOR para FL-EF-02N (T=50°C, relación de mezcla óptima: 45%-55% APG-Aditivo A y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).

APG + aditivo A: FL-EF-02N

Salinidad mg/l NaCl equivalente	Concentración total de mezcla (ppm) / Estabilidad-tiempo (min)				
	500	2500	4500	6500	8500
0	40	117	67	118	113
0,1	29	23	49	107	105
0,3	1,5	8,0	1,0	1,2	23
0,6	0,5	2,5	0,2	0,3	1,1
0,9	2,3	0,3	5,0	0,2	0,1
1,3	1,0	0,1	0,2	0,8	0,2

Tabla C3. Estabilidad de las mezclas – barridos de WOR para FL-EF-02NQ (T=50°C, relación de mezcla óptima: 60%-40% APG-Aditivo C y salinidad como mg/l equivalentes de NaCl=6000 ppm).

APG + aditivo C: FL-EF-02NQ

Relación de mezcla % v/v	Concentración total de mezcla (ppm) / Estabilidad-tiempo (min)				
	500	1750	3000	4250	5500
90-10	91	55	99	179	167
70-30	11	8	162	160	157
40-60	2,5	0,8	3,3	7,5	7
30-70	1,5	1,3	4	3,8	10
10-90	2,7	3,3	10	7,3	46

Tabla C4. Estabilidad de las mezclas – barridos de salinidad para FL-EF-02N (T=50°C, WOR=1, relación de mezcla óptima: 45%-55% APG-Aditivo A).

APG + aditivo A: FL-EF-02N

Salinidad mg/l NaCl equivalente	Concentración total de mezcla (ppm) / Estabilidad-tiempo (min)				
	500	2500	4500	6500	8500
0	40	117	67	118	113
0,1	29	23	49	107	105
0,3	1,5	8,0	1,0	1,2	23
0,6	0,5	2,5	0,2	0,3	1,1
0,9	2,3	0,3	5,0	0,2	0,1
1,3	1,0	0,1	0,2	0,8	0,2

Tabla C5. Estabilidad de las mezclas – barridos de salinidad para FL-EF-02NQ (T=50°C, WOR=1, relación de mezcla óptima: 60%-40% APG-Aditivo C).

APG + aditivo C: FL-EF-02NQ

Salinidad mg/l NaCl equivalente	Concentración total de mezcla (ppm) / Estabilidad-tiempo (min)				
	500	1750	3000	4250	5500
0	21	32	46	59	50
0,1	4,5	18	27	41	60
0,3	0,3	4,5	12,5	27	50
0,6	0,1	3,0	2,0	3,5	18
0,9	0,3	0,4	0,3	0,5	1,3
1,3	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1

**ANEXO D: DATOS DE VISCOSIDAD PARA EMULSIONES CRUDO/AGUA CON
LAS MEZCLAS DE SURFACTANTE SELECCIONADAS A BAJAS
VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN**

En las tablas a continuación se presentan los datos obtenidos durante la verificación como reductores de viscosidad a bajas velocidades de deformación, para las dos mezclas de mejor desempeño como rompedores de emulsión.

La tabla D1 presenta los resultados al modificar la salinidad de 6000 a 8000 ppm. En las tablas D2 y D3 se presentan los resultados de viscosidad para las emulsiones a 6000 ppm de salinidad, con 20% y 40% de fase acuosa, respectivamente, para las mezclas APG + aditivo A (FL-EF-02N) y APG + aditivo C (FL-EF-02NQ), a diferentes concentraciones de mezcla total, según el caso. Para ambas mezclas, se evaluaron dos concentraciones adicionales con 40% de fase acuosa: 1000 y 2000 ppm para la mezcla FL-EF-02N y 1000 y 1500 ppm para la mezcla FL-EF-02NQ. Estos datos igualmente se reportan en la tabla D3. Al lado derecho de cada tabla se presentan los porcentajes de reducción de viscosidad para cada temperatura, según la velocidad de deformación, la concentración total de mezcla de surfactante y dosificación utilizada.

Tabla D1. Viscosidad de emulsiones agua-crudo Ch-64 a 60 y 75°C – ALTOS valores de velocidad de deformación (40% de fase acuosa, salinidad=8000 ppm).

Shear rate	Fase acuosa (%) / Viscosidad (Pa*s)			
	T=60°C		T=75°C	
	0%	40%	0%	40%
10	28,25	44,27	6,24	11,97
30	27,52	29,64	6,29	10,43
50	26,87	24,61	6,29	8,99
100	ND	ND	6,15	4,95

Fuente: La autora

Tabla D2. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 20% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF-02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).

C total = 500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.692	244	24	-	-87,7	46,7
	0,6	0,12	ND	178	23	-	-54,8	45,2
	1,5	0,3	ND	166	22	-	-45,6	36,0
	3	0,6	ND	163	20	-	-	32,0
	6	1,2	ND	ND	19	-	-	24,8
	12	2,4	ND	ND	17	-	-	15,3

C total = 2.500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	172	20	-	29,5	16,7
	0,6	0,12	ND	171	18	-	3,9	21,7
	1,5	0,3	ND	169	17	-	-1,9	23,2
	3	0,6	ND	166	16	-	-	20,6
	6	1,2	ND	ND	16	-	-	15,4
	12	2,4	ND	ND	15	-	-	9,1

C total = 3.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	302	36	-	-132,3	20,0
	0,6	0,12	ND	289	26	-	-151,3	38,1
	1,5	0,3	ND	274	23	-	-140,7	34,9
	3	0,6	ND	ND	20	-	-	32,7
	6	1,2	ND	ND	18	-	-	30,0
	12	2,4	ND	ND	17	-	-	16,0

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

a.

C total = 500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	210.000	30.000	-	-61,5	33,3
	0,6	0,12	ND	175.000	20.000	-	-52,2	52,4
	1,5	0,3	ND	166.000	16.000	-	-45,6	54,3
	3	0,6	ND	162.000	14.000	-	-43,4	53,3
	6	1,2	ND	ND	13.500	-	-	46,0
	12	2,4	ND	ND	13.000	-	-	35,0

C total = 1.750 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.540.000	140.000	20.000	-	33,3	33,3
	0,6	0,12	ND	125.000	15.000	-	28,6	25,0
	1,5	0,3	ND	124.000	12.000	-	25,3	25,0
	3	0,6	ND	122.000	11.000	-	24,7	21,4
	6	1,2	ND	ND	10.500	-	-	22,2
	12	2,4	ND	ND	10.500	-	-	19,2

C total = 2.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.380.000	120.000	30.000	-	7,7	33,3
	0,6	0,12	ND	115.000	20.000	-	0,0	52,4
	1,5	0,3	ND	114.000	16.000	-	0,0	54,3
	3	0,6	ND	113.000	14.000	-	0,0	53,3
	6	1,2	ND	ND	13.500	-	-	46,0
	12	2,4	ND	ND	13.000	-	-	35,0

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

b.

Fuente: La autora

Tabla D3. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF-02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).

C total = 500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	230	70	-	11,5	-16,7
0,6	0,12	ND	210	55	-	8,7	-22,2	
1,5	0,3	ND	202	46	-	6,5	-9,5	
3	0,6	ND	192	32	-	-	17,9	
6	1,2	ND	ND	23	-	-	37,8	
12	2,4	ND	ND	16	-	-	51,5	

C total = 1.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	274	54	-	-2,2	-20,0
0,6	0,12	ND	284	52	-	-2,5	-16,9	
1,5	0,3	ND	ND	52	-	-	-23,2	
3	0,6	ND	ND	49	-	-	-23,4	
6	1,2	ND	ND	43	-	-	-20,4	
12	2,4	ND	ND	39	-	-	-19,6	

C total = 2.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	266	60	-	0,7	-33,3
0,6	0,12	ND	301	59	-	-8,7	-32,6	
1,5	0,3	ND	344	57	-	-24,8	-35,5	
3	0,6	ND	ND	55	-	-	-38,6	
6	1,2	ND	ND	51	-	-	-40,1	
12	2,4	ND	ND	46	-	-	-40,6	

C total = 2.500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.540	350	60	-	-52,2	14,3
0,6	0,12	ND	320	55	-	-52,4	0,0	
1,5	0,3	ND	300	52	-	-48,5	-13,0	
3	0,6	ND	ND	47	-	-	-46,9	
6	1,2	ND	ND	43	-	-	-87,0	
12	2,4	ND	ND	36	-	-	-121,5	

C total = 3.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	260	70	-	0,0	-16,7
0,6	0,12	ND	255	65	-	-10,9	-44,4	
1,5	0,3	ND	240	54	-	-11,1	-28,6	
3	0,6	ND	ND	49	-	-	-25,6	
6	1,2	ND	ND	42	-	-	-12,2	
12	2,4	ND	ND	32	-	-	4,5	

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

a.

Fuente: La autora

Tabla D3. Continuación. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa y diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}). a. AGP + aditivo A (FL-EF-02N) b. AGP + aditivo C (FL-EF-02NQ).

C total = 500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.100	180	50	11,3	30,8	16,7
0,6	0,12	1.000	170	45	-	26,1	0,0	
1,5	0,3	ND	150	40	-	30,6	4,8	
3	0,6	ND	140	34	-	-	12,8	
6	1,2	ND	ND	29	-	-	21,6	
12	2,4	ND	ND	25	-	-	25,4	

C total = 1.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	304	78	-	-13,4	-73,3
0,6	0,12	ND	310	66	-	-11,9	-48,3	
1,5	0,3	ND	309	60	-	-12,0	-42,2	
3	0,6	ND	ND	54	-	-	-36,5	
6	1,2	ND	ND	48	-	-	-33,7	
12	2,4	ND	ND	44	-	-	-32,7	

C total = 1.500 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	ND	310	102	-	-15,7	-126,7
0,6	0,12	ND	325	85	-	-17,3	-91,0	
1,5	0,3	ND	326	79	-	-18,3	-87,7	
3	0,6	ND	ND	75	-	-	-89,3	
6	1,2	ND	ND	68	-	-	-87,5	
12	2,4	ND	ND	ND	-	-	-	

C total = 1.750 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.800	220	40	-45,2	15,4	33,3
0,6	0,12	ND	200	35	-	13,0	22,2	
1,5	0,3	ND	188	32	-	13,0	23,8	
3	0,6	ND	173	30	-	-	23,1	
6	1,2	ND	ND	28	-	-	25,7	
12	2,4	ND	ND	24	-	-	29,9	

C total = 2.000 ppm	Shear rate		Viscosidad (Pa*s)			%reducción		
	rpm	s-1	30°C	50°C	80°C	30°C	50°C	80°C
	0,3	0,06	1.170	150	40	5,6	42,3	33,3
0,6	0,12	ND	125	40	-	45,7	11,1	
1,5	0,3	ND	124	38	-	42,6	9,5	
3	0,6	ND	120	38	-	-	2,6	
6	1,2	ND	ND	35	-	-	5,4	
12	2,4	ND	ND	30	-	-	11,9	

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

b.

Fuente: La autora

ANEXO E: DATOS DE VISCOSIDAD PARA EMULSIONES CRUDO/AGUA CON LAS MEZCLAS DE SURFACTANTE SELECCIONADAS A ALTAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

En las tablas a continuación se presentan los datos obtenidos durante la verificación como reductores de viscosidad a altas velocidades de deformación, para las dos mezclas de mejor desempeño como rompedores de emulsión.

Tabla E1. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 a 500 ppm de mezcla (C_{total}) AGP + aditivo A (FL-EF-02NQ) y APG + aditivo C (FL-EF-02NQ), a. 20% fase acuosa. b. 40% de fase acuosa.

20% de fase acuosa					
APG + aditivo A (FL-EF-02N)	Velocidad de deformación	Viscosidad (Pa*s)		%Reducción	
	s-1	60°C	75°C	50°C	80°C
	10	42	8,2	-21,0	4,2
	30	25	7,4	20,5	8,8
	50	14	5,6	51,3	28,9
	100	4,2	3,1	83,9	58,2

APG + aditivo C (FL-EF-02NQ)	Velocidad de deformación	Viscosidad (Pa*s)		%Reducción	
	s-1	50°C	80°C	50°C	80°C
	10	18	5,2	48,3	38,7
	30	17	5,0	46,1	38,0
	50	16	4,8	44,7	38,6
	100	ND	4,6	ND	38,0

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

a.

40% de fase acuosa					
APG + aditivo A (FL-EF-02N)	Velocidad de deformación	Viscosidad (Pa*s)		%Reducción	
	s-1	60°C	75°C	50°C	80°C
	10	37	8,0	16,4	28,1
	30	22	7,0	25,8	24,1
	50	14	6,5	45,7	23,1
	100	4,5	3,2	ND	49,3

APG + aditivo C (FL-EF-02NQ)	Velocidad de deformación	Viscosidad (Pa*s)		%Reducción	
	s-1	50°C	80°C	50°C	80°C
	10	18	5,4	59,8	51,6
	30	14	4,0	52,7	56,1
	50	11	3,9	58,0	53,6
	100	5,0	3,1	ND	50,3

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

b.

Fuente: La autora

Tabla E2. Viscosidad de emulsiones de crudo Ch-64 con 40% de fase acuosa a diferentes concentraciones de mezcla (C_{total}) a. AGP + aditivo A (FL-EF-02NQ) b. APG + aditivo C (FL-EF-02NQ).

C total = 250 ppm	Shear rate	Viscosidad (Pa*s)		%reducción	
	s-1	60°C	75°C	60°C	75°C
	10	16	5,1	64,8	54,1
30	13	3,4	57,3	63,0	
50	11	3,3	57,7	60,8	
100	9,0	2,9	-	54,4	

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

a.

C total = 250 ppm	Shear rate	Viscosidad (Pa*s)		%reducción	
	s-1	60°C	75°C	60°C	75°C
	10	51	13	-15,3	-18,9
30	30	11	-0,4	-23,3	
50	22	10	18,9	-19,0	
100	ND	6,6	-	-5,5	

C total = 1.750 ppm	Shear rate	Viscosidad (Pa*s)		%reducción	
	s-1	60°C	75°C	60°C	75°C
	10	17	4,9	63,0	56,3
30	12	3,5	58,6	62,2	
50	10	3,2	60,6	61,5	
100	7,0	2,5	-	60,1	

ND: No detectado. La medida se sale del rango que el equipo puede leer con la aguja utilizada.

b.

Fuente: La autora