



*Universidad de los Andes  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química*

# **EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ADITIVOS POLARES SOBRE EL DESEMPEÑO DE SURFACTANTES EN LA RUPTURA DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE.**

Trabajo de Grado presentado ante la ilustre  
**Universidad de los Andes.**  
Como requisito parcial para optar por el Título de:  
**Ingeniero Químico.**  
Presentado por:  
**Br. Mervin José Rincón Becerra.**

Tutores:  
**Prof. José G. Delgado.**  
**Prof. Franklin Salazar.**

Mérida, mayo 2017.

## Contenido

Resumen.....	3
1. INTRODUCCIÓN .....	5
2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1. Surfactante .....	8
2.1.1. Clasificación.....	8
2.1.2. Surfactantes Aniónicos.....	8
2.1.3. Surfactantes No Iónicos.....	8
2.1.4. Surfactantes Catiónicos.....	9
2.1.5. Surfactantes Anfóteros.....	9
2.1.6. Surfactantes Poliméricos.....	9
2.2. Sistemas Surfactante-Aceite-Agua (SOW).....	9
2.3. Conceptos o Modelos en la Formulación.....	10
2.3.1. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB).....	10
2.3.2. Temperatura de Inversión de Fase (PIT).....	10
2.3.3. Relación de Winsor (R).....	11
2.3.4. Correlaciones Empíricas para la Formulación Óptima.....	13
2.3.5. Formulación Generalizada SAD.....	14
2.3.6. Concepto de diferencia lipofílica-hidrofílica (HLD).....	15
2.4. Emulsiones.....	18
2.4.1. Tipos de Emulsiones.....	18
2.5. Barridos de Formulación y Medición de la Estabilidad de una Emulsión.....	19
2.5.1. Barridos de Formulación.....	19
2.5.2. Estabilidad de una Emulsión.....	21
2.6. El Petróleo.....	22
2.6.1. Origen.....	22
2.6.2. Composición y Tipos.....	23
2.7. Estabilidad de Emulsiones Agua en Crudo.....	25
2.8. Deshidratación del Petróleo.....	26
2.8.1. Relación entre la Deshidratación y la Formulación.....	27
3. ANTECEDENTES.....	30
4. OBJETIVOS DEL PROYECTO:.....	35
4.1. Objetivo General.....	35

4.2. Objetivos Específicos. ....	35
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL. ....	37
5.1 Sustancias, materiales y equipos. ....	37
5.2 Procedimiento Experimental.....	37
5.2.1. Acondicionamiento de los asfaltenos del petróleo. ....	37
5.2.2. Solubilización de los Asfaltenos en Solventes Oleosos.....	38
5.2.3. Determinación de la formulación de la emulsión a deshidratar: Fase oleosa/agua/asfaltenos. ....	39
5.2.4. Emulsificación y estabilidad de la emulsión .....	41
5.2.4 Desempeño de la mezcla dispersante de asfaltenos D-452/ Nonil fenol EO11 .....	42
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	44
6.1. Solubilización de los asfaltenos en distintos solventes orgánicos.....	44
6.2. Estabilidad de las Emulsiones Modelos .....	48
6.3. Estabilidad de las emulsiones adicionando el deshidratante y aditivos .....	51
6.3.1. Estabilidad empleando Nonil fenol EO11 .....	51
6.3.2. Estabilidad empleando Nonil Fenol EO15 .....	58
6.3.3. Estabilidad empleando el dispersante D-452 .....	65
6.4 Desempeño de la mezcla D-452/nonil fenol EO11 como dispersante. ....	74
7. Conclusiones.....	77
8. Recomendaciones .....	79
9. Referencias Bibliográficas.....	81

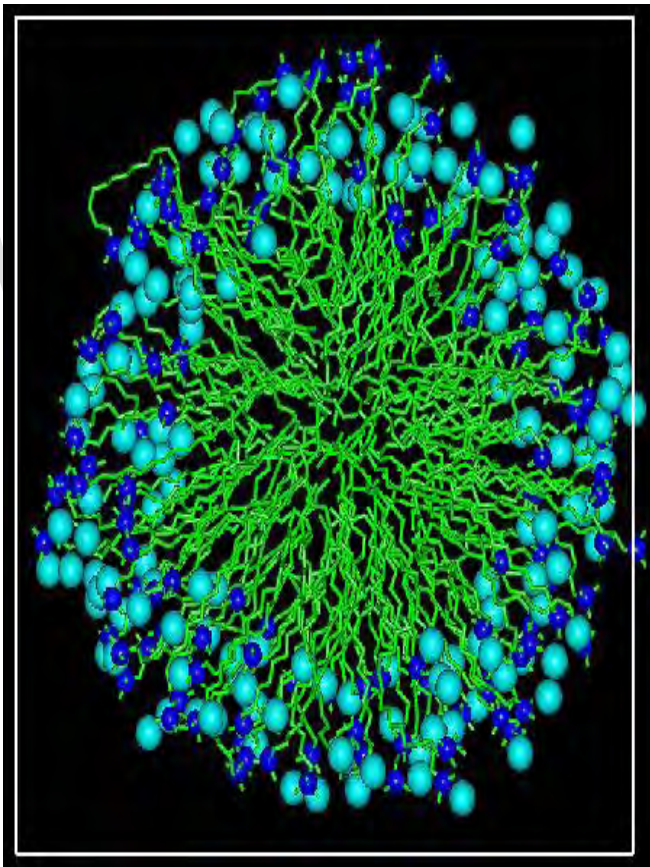
## Resumen

Los asfaltenos son los constituyentes más pesados del petróleo y estos tienden a generar una serie de problemas durante el proceso de producción y transformación del crudo, debido a que precipitan ocasionando taponamiento en las tuberías, además de contribuir a la estabilización de las emulsiones del tipo agua en aceite (W/O) formadas entre el crudo y el agua presente durante el proceso. Con la finalidad de conocer la influencia del tamaño de la cadena carbonada de aditivos polares sobre el desempeño de tres surfactantes como deshidratante se formuló una emulsión modelo constituida por asfaltenos, agua y una mezcla oleosa.

Los asfaltenos empleados fueron extraídos de un crudo procedente de un yacimiento colombiano los cuales se diluyeron en una serie de mezclas de aceites para cambiar la naturaleza del solvente con la finalidad determinar una mezcla de aromaticidad intermedia donde los asfaltenos tengan buena actividad interfacial. Para ello, en principio se intentó diluir los asfaltenos en una nafta de naturaleza nafténica pero la solubilidad de esta fracción en la nafta es muy baja, por lo que se realizaron mezclas entre la nafta y tolueno o xileno para determinar la relación de mezcla donde los asfaltenos se encontraban en las proximidades del punto de precipitación. Las relaciones de mezclas donde los asfaltenos se encuentran en este punto son 50%:50%<sup>V/V</sup> y 40%:60%<sup>V/V</sup> para las mezclas xileno: nafta y tolueno: nafta respectivamente.

Se determinó la composición de la emulsión modelo para aplicar los deshidratantes y aditivos polares en estudios. La emulsión modelo está constituida por: una relación de aceites de 40%:60%<sup>V/V</sup> tolueno: nafta, una concentración de 3% de asfaltenos y un WOR de 30/70. Los deshidratantes empleados fueron nonil fenol con 11 óxidos de etileno por molécula (EO11), nonil fenol con 15 óxidos de etileno por molécula (EO15) de marca witco y el dispersante D-452 provisto por una empresa española CEPSA. Entre los aditivos polares probados se tienen los alcoholes pentanol, n-butanol, 2-butanol, hexanol y octanol. Se obtuvo el mayor rendimiento (61.8% de agua separada) cuando se empleó la mezcla nonil fenol con 11 óxidos de etileno por molécula con pentanol a 3%. Al emplear el deshidratante nonil fenol con 15 óxidos de etileno y el dispersante D-452 el rendimiento y velocidad de separación del agua de la emulsión es menor respecto a la lograda con el nonil fenol con 11 óxidos de etileno, lo mismo ocurre cuando se utilizan estos surfactantes con aditivos polares. Se realizó la mezcla nonil fenol con 11 óxidos de etileno- dispersante D-452 para conocer eficacia de esta como agente deshidratante, obteniéndose un resultado negativo, la mezcla no logra la ruptura de la emulsión.

Además, se estudió la eficacia de la mezcla nonil fenol con 11 óxidos de etileno: D-452 como agente dispersante, obteniéndose una reducción de 33,33% de precipitado de asfaltenos cuando se emplea la mezcla respecto cuando se emplea solo el D-452, resultados observados en un periodo de 24 horas.



## Introducción

## 1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es un líquido de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas. Se encuentra en grandes cantidades bajo la superficie terrestre y se emplea como combustible y materia prima en la industria química luego de ser recuperado, procesado y refinado. El valor comercial de los subproductos obtenidos del crudo varía en un amplio rango según el proceso al que ha sido sometido y el uso que el subproducto tenga.

Uno de los constituyentes del petróleo son los asfaltenos, estos son unos sólidos quebradizos de color marrón oscuro o negros los cuales no tienen punto de ebullición definido, por lo que permanecen en los combustibles residuales a medida que se eliminan las fracciones destilables. Los asfaltenos se obtienen del petróleo empleando un solvente no polar de cadena carbonada corta entre las cuales se encuentran las naftas de petróleo de bajo punto de ebullición, éter de petróleo, n-pentano, isopentano, n-heptano y similares (Speight, 2004). Los asfaltenos generan muchos inconvenientes desde el momento de la recuperación del crudo, ya que, pueden precipitar ocasionando taponamiento en las tuberías de transporte y ensuciamiento de los equipos, siendo los crudos más pesados los que provocan más problemas (Kokal S. y Sayegh S, 1995). A su vez, los asfaltenos estabilizan emulsiones agua en aceite debido a su carácter anfífilo.

En la industria petrolera es difícil romper estas emulsiones, sin embargo existen procedimientos desarrollados para realizar la ruptura con la selección de agentes deshidratantes que ayudan a la separación del agua. Por el hecho que existen diferencias composicionales en cada crudo según el pozo de donde provenga, se considera por ende que el tipo de estructura molecular y la proporción de los asfaltenos también variará. Los tipos de químicos y las cantidades de estos que se deben utilizar en la ruptura no serán las mismas para cada crudo.

Las emulsiones formadas entre el crudo y el agua son estables, y la cantidad de agua asociada al petróleo adiciona un costo al transporte y a los procesos de refinación, además de ocasionar corrosión en los equipos y tuberías por la presencia de sales en la fase acuosa. Por esto, la industria requiere que el crudo contenga máximo 1% de contenido de agua para ser refinado.

Debido a las exigencias de la industria petrolera se debe realizar la deshidratación del petróleo, lo que no es una labor sencilla. Dependiendo de las propiedades tanto del crudo como de las emulsiones formadas se deben emplear para la deshidratación métodos térmicos, químicos o electrostáticos o una combinación de estos.

En esta investigación se empleó el método químico para conocer el efecto de la adición de aditivos polares junto con los deshidratantes (de carácter hidrofílico) en el rompimiento de emulsiones agua en aceite. Este procedimiento se realiza en un sistema modelo formado

por los asfaltenos de un crudo procedente de un yacimiento colombiano, agua y una mezcla oleosa constituida por tolueno y un solvente naftenico provisto por la compañía Rosneft.

Además, se realizara una mezcla entre el deshidratante nonil fenol con 11 óxidos de etileno y el dispersante D-452 para conocer el poder dispersante de la mezcla.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)



---

## Marco teórico



## 2. MARCO TEÓRICO.

### 2.1. Surfactante

Los surfactantes son sustancias anfífilas, es decir, una parte de la molécula tiene carácter polar mientras que la otra es apolar. El carácter anfífilo de la molécula debe estar equilibrado de manera que este tenga actividad interfacial o superficial entre las fases que este interactuando, de lo contrario la molécula no es considerada como un surfactante. La parte polar y apolar del surfactante son conocidas también como hidrofílica y lipofílica respectivamente.

La parte apolar de la molécula de surfactante es conocida como la cola y la parte polar como la cabeza. En la figura 2.1 se puede observar una representación de una molécula surfactante.



**Figura 2.1.** Representación molécula surfactante.

#### 2.1.1. Clasificación.

Los surfactantes son clasificados según la estructura de su molécula, más que por su uso, debido a que una molécula de surfactante puede tener diferentes usos a la vez como detergente, jabón, emulsionante, dispersante, deshidratante, etc. Dependiendo del tipo de molécula el surfactante tendrá un comportamiento en una solución. Según la disociación de la molécula en una solución acuosa el surfactante puede clasificarse de la siguiente manera (Salager J.-L., 2004a, b):

#### 2.1.2. Surfactantes Aniónicos.

Este tipo de surfactante en solución acuosa se disocia en un ion anfífilo y un catión, este catión generalmente es un metal alcalino o un amonio cuaternario. La producción anual de este surfactante representa un 55% de la producción anual mundial de surfactantes, este tipo de surfactantes se representa en los detergentes sintéticos, los jabones, agentes espumantes, humectantes y dispersantes, de aquí su elevada producción.

#### 2.1.3. Surfactantes No Iónicos.

Con un 40% de la producción mundial de surfactantes, este anfífilo es el segundo en importancia. Los surfactantes no iónicos no se ionizan en solución acuosa, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida y su grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno.

#### **2.1.4. Surfactantes Catiónicos.**

Al igual que los surfactantes aniónicos estos surfactantes se disocian en solución acusa, pero este anffilo lo hace en un catión orgánico y un anión que habitualmente es un halogenuro. La producción de estos surfactantes es costosa por lo que solo se fabrican para aplicaciones particulares como bactericidas, o para hacer uso de su facilidad de adsorción sobre sustratos biológicos o inertes que poseen una carga negativa.

#### **2.1.5. Surfactantes Anfóteros.**

Al igual que los surfactantes catiónicos son muy costoso de producir por lo que solo se fabrican para uso particulares. Estos surfactantes tienen un doble carácter como lo son aniónico y catiónico, este surfactante tendrá carácter de catiónico para pH ácido y aniónico para pH altos.

#### **2.1.6. Surfactantes Poliméricos.**

El uso de este surfactante está ligado a la deshidratación de petróleo donde se necesitan macromoléculas naturales. Estos son producidos asociando estructuras polimerizadas de tipo hidrofílico o lipofílico, en forma de bloques o de injertos.

### **2.2. Sistemas Surfactante-Aceite-Agua (SOW)**

Para obtener sistemas SOW es necesario que estén presente por lo menos tres componentes como los son un surfactante (S), aceite (O) y agua (W). Estos sistemas se presentan en distintas formas; estas pueden ser monofásicas como las soluciones micelares o microemulsiones, estos sistemas de igual manera puede ser polifásicas, es decir, hay la presencia de varias fases líquidas.

La naturaleza de estos sistemas depende de factores físicos, así como de factores fisicoquímicos; la influencia de estos últimos corresponde al efecto de las variables de formulación, es decir, de la naturaleza de las sustancias que conforman los sistemas, y de sus respectivas concentraciones o proporciones. Adicionalmente se considera la influencia de la temperatura, la que puede afectar notablemente las interacciones fisicoquímicas. Además de eso, muchos productos comerciales contienen otras sustancias funcionales llamados aditivos como los cosurfactantes, los cosolventes, los hidrótropos, o los coloides protectores que se incorporan para producir un efecto adicional (Salager J.-L., 1998, 1999).

El problema de la formulación es extremadamente complejo por diversas razones:

- (1) la formulación de un sistema surfactante-agua-aceite no garantiza, de manera única, la obtención de un cierto tipo de emulsión. La manera de hacer la formulación puede afectar la misma.
- (2) Se puede obtener resultados idénticos con sistemas diferentes y se sabe que ciertos tipos de efectos pueden compensarse con otros.
- (3) Las formulaciones que han sido un éxito desde el punto de vista comercial son en general extremadamente complejas y han sido obtenidas por ensayo y error.

- (4) La comprensión teórica se limita a algunos modelos que son muy simplificados para reflejar de forma general la realidad. Sin embargo, ellos pueden servir como guía cualitativa o aproximativa.
- (5) Las industrias que utilizan surfactantes lograron sus formulaciones a expensas de un trabajo laborioso de ensayo y error. Por esta consecuencia, la mayor parte del "saber hacer" no ha sido publicado.

A pesar de los problemas de formulación, se debe tener en cuenta que la misma determina de manera única el comportamiento de fase del sistema, al igual que todas las propiedades al equilibrio, particularmente la adsorción a la interfase, la composición de las fases presentes, la tensión interfacial y/o superficial, etc. (Salager J.-L., 1998).

### 2.3. Conceptos o Modelos en la Formulación.

En la formulación fisicoquímica de una emulsión se deben considerar una serie de conceptos y variables con la finalidad de obtener la formulación deseada. Algunos de los conceptos o modelos más importantes son los siguientes:

#### 2.3.1. Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

Debido al gran número de variables de formulación, la primera aproximación consiste en tomar solamente las más importantes. Dependiendo de las aplicaciones tratadas algunas variables serán más importante que otras, aunque es obvio que el tipo de surfactante es probablemente el parámetro con mayor efecto cualitativo.

Griffin propuso el Balance Hidrofílico-lipofílico (HLB) como una medida relativa de la afinidad del surfactante para las fases acuosa y oleosa. Este concepto varía según el tipo de surfactante, y mide en una escala de 0 a 20 la importancia relativa del grupo hidrofílico y del grupo lipofílico en la molécula de surfactante. Para surfactante no iónicos se toma la relación (como se cita en Salager J.-L., 1999b, p. 2):

$$HLB = \frac{100}{5} \times \frac{\text{peso molecular de la cadena polióxido de etileno}}{\text{peso molecular total}}$$

El HLB ha sido una de las escalas más empleadas en la práctica debido a su simplicidad, pero se debe tener en cuenta que este concepto no considera la salinidad del agua, el tipo de aceite, la temperatura y otras variables de formulación, por lo que, el HLB puede ser muy impreciso, algunas veces hasta el orden de dos unidades. Este concepto es un excelente recurso para comparar dos surfactantes de la misma familia.

#### 2.3.2. Temperatura de Inversión de Fase (PIT)

La temperatura afecta directamente a los surfactantes no iónicos, los cuales al aumentar la temperatura sus grupos hidrofílicos polietoxilados se debilitan. Al aumentar la temperatura

el surfactante dejará de ser soluble en agua y se separará en una fase distinta la cual será la oleosa, cuando esto ocurre se conoce como “punto de turbidez”. Debido a que el PIT toma en cuenta las variables fisicoquímicas, se considera como la primera variable experimental más precisa, contrario al HLB que solo depende del surfactante. Este concepto es solo valido para surfactante no iónicos, ya que la inversión de fase debe ocurrir cuando el agua es líquida (Salager J.-L., 1999).

### 2.3.3. Relación de Winsor (R)

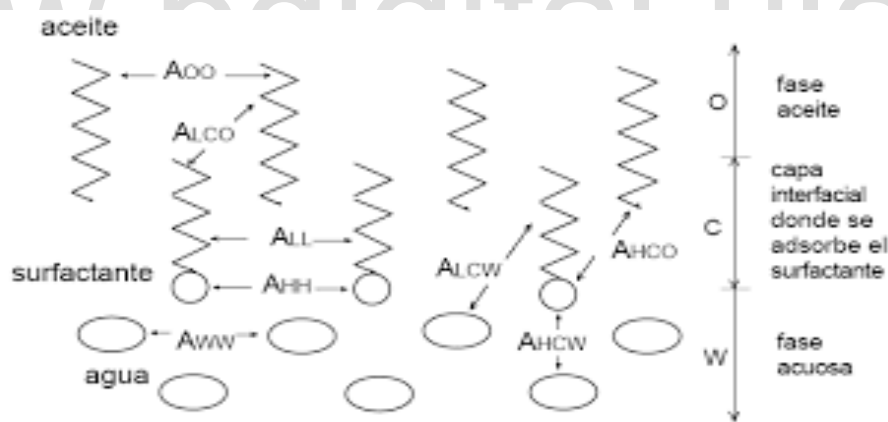
Winsor presentó un método teórico que tomaba en cuenta las interacciones entre el surfactante y el aceite y el surfactante y el agua. Estas interacciones fueron descritas en principio según la siguiente relación de Winsor:

$$R = \frac{A_{co}}{A_{cw}}$$

Luego se prefirieron utilizar las interacciones netas:

$$R = \frac{A_{co} - A_{oo} - A_{LL}}{A_{cw} - A_{ww} - A_{HH}}$$

Las interacciones presentadas en la ecuación anterior se pueden observar en la figura 2.2.



**Figura 2.2.** Interacciones intermoleculares en la interfase de en sistema SOW (Salager J.-L., 1999a).

Donde:

$A_{LL}$ =Interacción entre las cadenas lipofílicas del surfactante.

$A_{WW}$ =Interacción entre las moléculas de agua.

$A_{OO}$ =Interacción entre las moléculas de aceite.

$A_{HH}$ = Interacción entre las cadenas hidrofílicas del surfactante

$A_{LCW}$ =Interacción entre la molécula de agua y la cadena lipofílicas del surfactante.

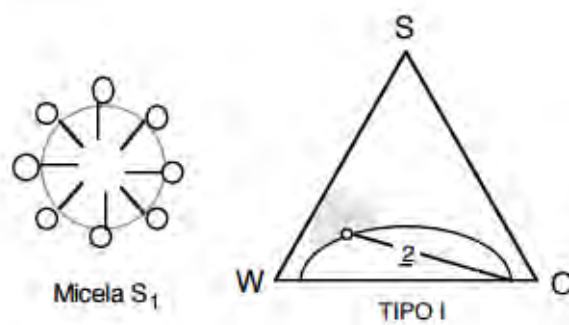
$A_{HCW}$ = Interacción entre la molécula de agua y la grupos hidrofílicos del surfactante.

$A_{HCO}$ = Interacción entre la molécula de aceite y la grupos hidrofílicos del surfactante.

$A_{LCO}$ = Interacción entre la molécula de aceite y la cadena lipofílicas del surfactante.

La variable R puede tomar distintos valores, dependiendo si este es igual, mayor o menor de uno el sistema tendrá un comportamiento particular. Estos comportamientos son los siguientes (Salager J.-L., 1999a):

- $R < 1$ : En este caso el Diagrama es de tipo Winsor I, el cual se muestra en la figura 2.3 donde se presentan en equilibrio el surfactante, el agua y el aceite. En este diagrama se presenta una zona difásica de tipo  $\underline{2}$  y el surfactante prefiere estar en la fase acuosa. Este sistema se descompone en dos fases, una acuosa rica en surfactante y otra que es prácticamente aceite puro, esta fase es llamada aceite en exceso ya que es el aceite que no ha podido ser solubilizado por las micelas presentes en la fase acuosa.
- $R > 1$ : Este sistema al contrario del anterior se separa en una fase oleosa rica en surfactante y una acuosa, formada por el agua en exceso que no pudo ser solubilizada por la fase oleica. Al igual que la anterior presenta una zona difásica nombrada  $\bar{2}$  la cual se muestra en la figura 2.4.
- $R = 1$ : En este sistema las interacciones entre el surfactante-aceite y surfactante-agua son iguales. Este diagrama es llamado Winsor III. En este diagrama se presenta un sistema trifásico, con el menor estado de energía posible. En este sistema se tienen dos fases en exceso una oleosa (zona superior) y una acuosa (zona inferior), las cuales no fueron incorporadas en las micelas (zona intermedia) como se aprecia en la figura 2.5.



**Figura 2.3.** Diagrama ternario de Winsor I y su micela (Salager J.-L., 1998).

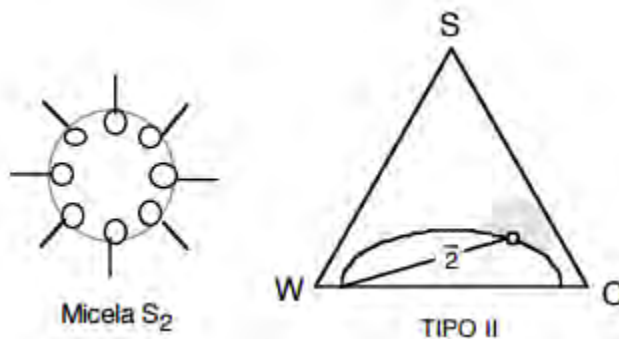


Figura 2.4. Diagrama ternario de Winsor II y su micela (Salager J.-L., 1998).

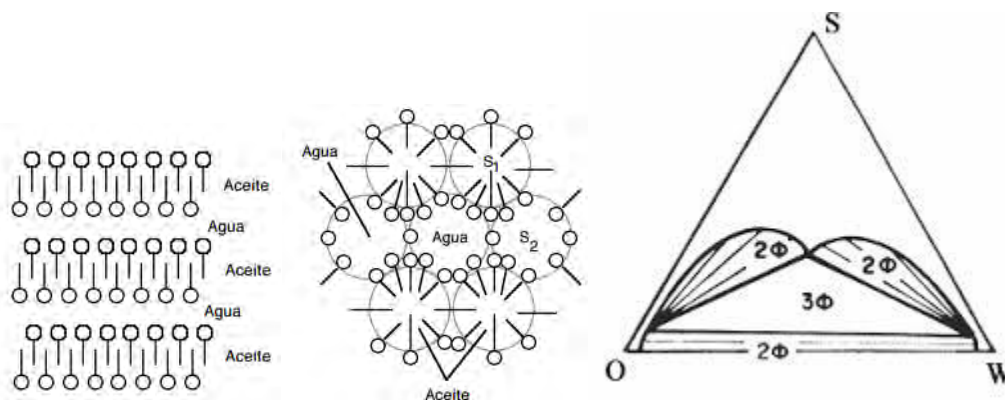


Figura 2.5. Diagrama ternario de Winsor II y las formas micelares que puede tomar (Salager J.-L., 1998).

El concepto de Winsor no indujo que el sistema en equilibrio dependía de una variable en particular sino de una situación fisicoquímica que podía definirse a partir de las variables de formulación. Debido a la complejidad del modelo molecular Winsor no pudo cuantificar los valores de las interacciones.

### 2.3.4. Correlaciones Empíricas para la Formulación Óptima.

Debido al embargo petrolero en la década de los 70 varios países consumidores de petróleo invirtieron una gran cantidad de dinero para estudiar métodos que le permitieran recuperar el crudo remanente luego de la recuperación secundaria. El objetivo de estas investigaciones era encontrar la formulación físico-química de un sistema surfactante-agua-aceite para la cual la tensión interfacial se redujera entre 3 ó 4 órdenes de magnitud. En tales condiciones, los fenómenos capilares responsables del atrapamiento del crudo en el medio poroso del reservorio desaparecen y la mezcla crudo-agua se desplaza casi como si fuera un fluido monofásico.

Según lo explicado por la relación de Winsor tal tensión ultra-baja se alcanza cuando la situación físico-química se podía describir como  $R=1$ . Lamentablemente no existía una

relación numérica para traducir esta condición en términos de variables experimentales clásicas como el tipo de surfactante, la salinidad del agua o la temperatura.

Utilizando la primicia de que los efectos eran producidos por fuerzas motrices de tipo potencial químico, es decir de tipo energético que por tanto eran susceptibles de sumarse, se realizaron estudios sistemáticos cambiando una variable a la vez. En cada caso de barrido de formulación se siguió el comportamiento de fase y la tensión interfacial en función de la variable cambiada, manteniendo todas las otras constantes. El valor de la variable de barrido para la cual se obtenía un comportamiento trifásico y/o un mínimo de tensión (es decir  $R=1$ ) se llamó la formulación óptima del barrido, ya que era la meta de las investigaciones del momento.

Para cuantificar los efectos combinados de las variables se realizaron después barridos bidimensionales en los cuales se cambiaba a la vez dos variables, o mejor dicho se llevaban a cabo barridos de formulación de la primera variable para diferentes valores de la segunda.

Si se llaman X y Y estas variables, esto consiste en hacer variar X en forma de barrido para varios valores de Y. Teniendo por ejemplo la formulación óptima en  $X^*_1$  cuando  $Y=Y_1$ , en  $X^*_2$  cuando  $Y=Y_2$  etc. Eso permite entonces relacionar los cambios de X y de Y que producen el mismo efecto energético, y escribir por ejemplo que el cambio  $X^*_2 - X^*_1$  es equivalente al cambio  $Y_2 - Y_1$ .

Miles de experimentos similares mostraron que los efectos eran independientes y que la correlación numérica para obtener una formulación óptima podía escribirse como una forma lineal (Salager J.-L., 1999b).

Para surfactantes aniónicos se propuso (como se cita en Salager J.-L., 1999b, p.12-13):

$$\ln S - K \times ACN - f(A) + \sigma - a_T \times \Delta T = 0$$

y para noiónicos se halló una relación similar (como se cita en Salager, 1999b, p-12-13):

$$\alpha - EON + b \times S - K \times ACN - \phi(A) + c_T \times \Delta T = 0$$

Donde S es la salinidad en % en peso de NaCl en la fase agua, ACN el número de átomos de carbono de la molécula del aceite,  $f(A)$  y  $\phi(A)$  funciones que dependen del tipo y de la concentración de alcohol (cosurfactante),  $\sigma$  y  $\alpha$  son parámetros que se relacionan linealmente con la longitud de la cadena lipofílica del surfactante, EON es el número de grupos óxido de etileno en el grupo hidrofílico del surfactante noiónico, a y c son constantes, y  $\Delta T$  indica la diferencia de temperatura respecto a la referencia ambiente (25 °C).

### 2.3.5. Formulación Generalizada SAD.

Para generalizar las correlaciones empíricas de la formulación óptima obtenidas experimentalmente, se le dio soporte teórico demostrando que estas correlaciones son

equivalentes a la expresión de potencial químico estándar del surfactante en la fase agua y del surfactante en la fase aceite como se muestra (Salager J.-L., 1999a):

$$SAD = -\mu^*_o - (-\mu^*_w) = \mu^*_w - \mu^*_o$$

Donde SAD ("Surfactant Affinity Difference") se refiere al viejo término de afinidad como el negativo del potencial químico. Debido a que estos potenciales estándares dependen de la referencia de concentración que se toma y por lo tanto la relación es numéricamente válida en forma diferencial. En un sistema trifásico existe un equilibrio entre las moléculas de surfactantes que están en la microemulsión, en el agua (W) y en el aceite (O). Puesto que el agua y el aceite contienen una muy baja concentración de surfactante (el cual está en su mayoría en la microemulsión), se puede considerar que su coeficiente de actividad es unitario, y escribir (Salager J.-L., 1999a):

$$\mu_o = \mu_o^* + RT \ln C_o/C_{oref} = \mu_w + RT \ln C_w/C_{wref}$$

donde  $C_o$  y  $C_w$  son las concentraciones del surfactante en las fases exceso de aceite y exceso de agua respectivamente, y ref indica la referencia escogida. Si se escoge arbitrariamente una misma concentración de referencia, se tiene que (Salager J.-L., 1999a):

$$SAD = -\mu^*_o - (-\mu^*_w) = \mu^*_w - \mu^*_o = RT \ln C_o/C_w$$

Ocurre que para surfactantes aniónicos, se encontró que en los sistemas trifásicos óptimos  $C_o = C_w$ , lo que resulta en:

$$SAD = \mu^*_w - \mu^*_o = 0$$

Lo que corresponde con la correlación:

$$\ln S - K \times ACN - f(A) + \sigma - a_T \times \Delta T = 0$$

Demostrándose que:

Para sistemas aniónicos:

$$SAD/RT = \ln S - K \times ACN - f(A) + \sigma - a_T \times \Delta T$$

Y para sistemas noiónicos:

$$SAD/RT = \alpha - EON + b \times S - K \times ACN - \phi(A) + c_T \times \Delta T$$

La correlación SAD se puede relacionar con el concepto de R de Winsor de la siguiente manera:

$$SAD=0 \rightarrow R=1;$$

$$SAD>0 \rightarrow R>1 ;$$

$$SAD<0 \rightarrow R<1$$

### 2.3.6. Concepto de diferencia lipofílica-hidrofílica (HLD)

El HLD es un número sin dimensión que, en el caso simplificado donde la fase acuosa es una solución salina, se expresa según las siguientes relaciones para surfactantes iónico o



noiónico (etoxilado). Este término expresa la desviación respecto a la formulación óptima. Para surfactantes iónicos:

$$HLD = \ln S - K \times ACN - f(A) + \sigma - a_T \times \Delta T$$

Y para sistemas noiónicos:

$$HLD = \alpha - EON + b \times S - K \times ACN - \phi(A) + c_T \times \Delta T$$

Contrariamente al HLB, que toma en cuenta solo al surfactante, el HLD, como el R de Winsor, es un concepto global que incluye todas las contribuciones fisicoquímicas.

Sin embargo, a diferencia de la relación R de Winsor que es únicamente cualitativo, el HLD es una expresión numérica que permite hacer cálculos y predecir las compensaciones entre los efectos de las diferentes variables.

El HLD está íntimamente relacionado al SAD según:

$$HLD = SAD/RT$$

Este concepto se evalúa termodinámica y fisicoquímicamente según los siguientes parámetros (Salager J.-L. y col., 2005):

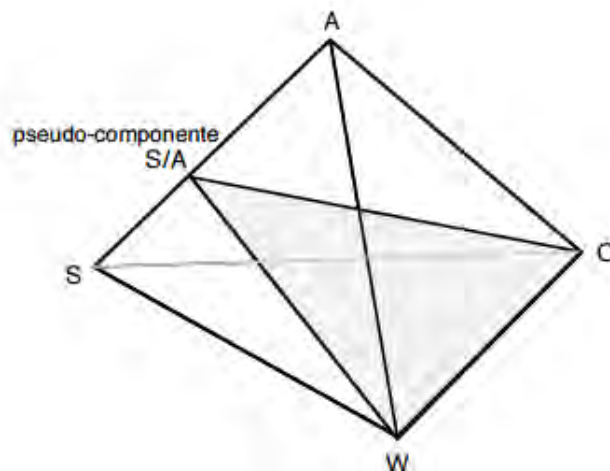
- **El coeficiente de reparto:** Este indica cómo está repartido el surfactante entre la fase acuosa y oleosa.
- **Surfactante ( $\sigma$ ,  $\alpha$  y EON):** Si se prolonga la cadena hidrocarbonada del surfactante, este se hace más hidrofóbico y su afinidad por el agua decrece. Al contrario, si la cadena hidrocarbonada es ramificada, el surfactante es sensiblemente menos hidrofóbico que el surfactante isómero de cadena lineal. La naturaleza de la cabeza polar juega también un rol esencial sobre el valor del HLD. En particular, para un surfactante no iónico etoxilado, el aumento del número de grupos óxido de etileno (EON) incrementa su hidrofiliidad.
- **Temperatura ( $\Delta T$ ):** Un aumento de la temperatura provoca efectos inversos sobre la hidrofiliidad de los surfactantes según su naturaleza. Para un surfactante iónico, favorece la disociación de pares de iones e incrementa un poco la hidrofiliidad, mientras que para un surfactante no iónico, tiende a romper los enlaces puente hidrógenos existentes entre las moléculas de agua de solvatación y la parte polar del surfactante y disminuye sensiblemente la hidrofiliidad del surfactante.
- **Salinidad (sal):** El aumento de la salinidad de la fase acuosa disminuye la actividad del agua y, por consecuencia, la afinidad del surfactante por la fase acuosa. Este efecto es reforzado, para los surfactantes iónicos, por el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda; la disminución de la hidrofiliidad viene a ser muy importante.
- **Estructura molecular del aceite (ACN y EACN):** la disolución de un surfactante dentro de un alcano hace intervenir dos fenómenos: la ruptura de enlaces alcano-

alcano y la creación de los enlaces alcano-cadena hidrófoba del surfactante. En primera aproximación, la energía de interacción de tipo London es proporcional al número de grupos metilenos presentes dentro de las moleculares en interacción. La energía perdida es por tanto proporcional al cuadrado del número de carbonos del alcano  $(ACN)^2$ , mientras que la energía ganada es proporcional al producto  $(ACN)*(SACN)$ , donde SACN (Surfactant Alkyl Carbon Number) es el número de carbonos de la cadena lipofílica del surfactante. Cuando el ACN del alcano aumenta para un valor dado de SACN, el primer término (al cuadrado) crece más rápidamente que el segundo.

- **Alcohol (a y A):** Los cosurfactantes como los alcoholes son anfífilos poco eficaces. Una parte de las moléculas de alcohol se van a insertar entre las moléculas de surfactantes constituyentes de la película interfacial mientras que el resto se reparte entre las fases acuosa y oleosa según su afinidad relativa.

La presencia de alcohol es muy importante en un sistema, una ligera variación de la concentración del mismo puede hacer variar en gran manera el comportamiento de fase. Los alcoholes influyen directamente en la viscosidad de las fases. Y es importante mencionar, que los alcoholes juegan un papel importante en el equilibrio de la afinidad del surfactante. Se utilizan tres tipos de representación para explicar el efecto del alcohol (Salager J.-L. y Antón R., 1991):

- La primera es una representación ternaria que comporta un afífilo compuesto de surfactante y alcohol en relación constante. Este tipo de pseudocomponente produce un diagrama realmente ternario sólo en los casos donde el surfactante y el alcohol tienen el mismo coeficiente de reparto entre fases.
- La segunda representación consiste en desprestigiar el volumen de alcohol y a considerar su efecto como el de una variable externa. Esto es equivalente a trazar un diagrama ternario surfactante-agua-aceite manteniendo constante la concentración de alcohol. Este no se considera como una variable de composición, sino que aparece como una variable externa de la misma manera que la temperatura o la naturaleza de los componentes. Esta representación tiene la ventaja de separar el efecto del alcohol del producido por el surfactante, lo que es particularmente importante en los casos que contienen alcoholes poco solubles en el agua.
- Finalmente se puede utilizar, como Wickert et al. (1978), una representación cuaternaria representada en la figura 2.6. Los vértices del tetraedro equilátero utilizado corresponden a los compuestos: surfactante, alcohol, agua (salmuera) e hidrocarburo.



**Figura 2.6.** Representación cuaternaria surfactante-agua-alcohol-aceite.

Los alcoholes de cadena corta (etanol, propanol e isopropanol) son más bien hidrofílicos e incrementan ligeramente la afinidad del surfactante por la fase acuosa, mientras que los alcoholes de cadena más larga (pentanol, hexanol) se localizan principalmente por el aceite. Los alcoholes intermedios (butanol, isobutanol) poseen afinidades casi igual por el aceite y por el agua, ellos no modifican por tanto notablemente el HLD pero ellos flexibilizan la película interfacial y aceleran la obtención del estado de equilibrio (Salager J.-L. y col. 1991b).

## 2.4. Emulsiones

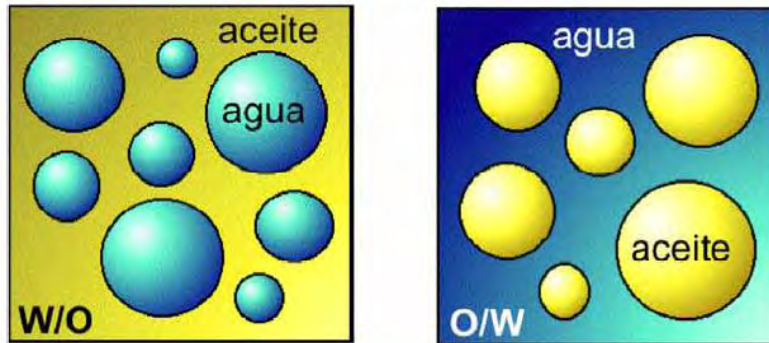
Las emulsiones son una dispersión de líquidos en otro no miscible. Uno de los líquidos está fragmentado en forma de gotas (fase dispersa) en otro líquido (fase continua), los cuales se encuentran estabilizados por la presencia de un surfactante. El tamaño de las gotas de la fase fragmentada juega un papel importante en el comportamiento de la emulsión (Cardenas, 2011).

Las emulsiones formadas en procesos industriales pueden ser deseadas o indeseadas. En la industria alimenticia, farmacéuticas, productos de limpieza y muchas más se encuentran un gran número de emulsiones deseables, caso contrario de las emulsiones petroleras que típicamente son indeseables (Kilpatrick, 2001).

### 2.4.1. Tipos de Emulsiones

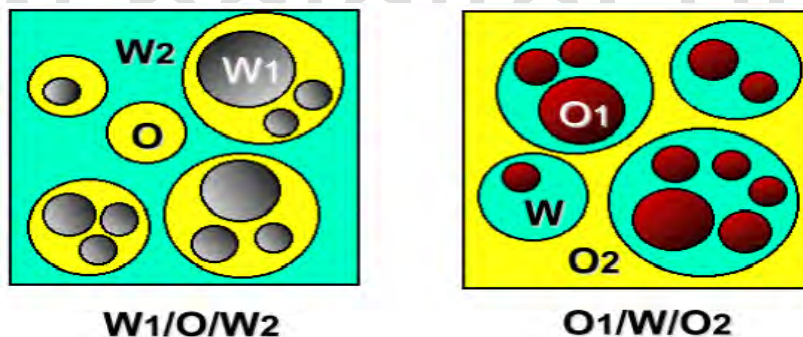
Las emulsiones se clasifican en simples o múltiples. Entre las emulsiones simples se encuentran las emulsiones directas, cuya fase dispersa son gotas de agua inmersas en una fase continua (aceite). Por su parte, las emulsiones cuya fase dispersa corresponde a la fase oleosa y la continua a la acuosa es denominada generalmente como emulsión inversa, a excepción de la industria petrolera que usa la expresión “opuesta” porque las emulsiones más comunes son del tipo agua en aceite. Las primeras se denotan como emulsiones W/O

agua en aceite (W=water, agua O=oil, aceite) y las segundas O/W aceite en agua. En la figura 2.7 ilustran estos tipos de emulsiones.



**Figura 2.7.** Tipos de emulsiones simples.

Además de las emulsiones simples, se encuentran las emulsiones múltiples las cuales se caracterizan debido a que las gotitas de la fase dispersa contienen otras gotas de una fase inmiscible con de las gotas que las contiene y generalmente son miscibles con la fase continua. En la figura 2.8 se muestran dos tipos emulsiones múltiples más comunes (Cardenas, 2011).



**Figura 2.8.** Tipos de emulsiones múltiples.

## 2.5. Barridos de Formulación y Medición de la Estabilidad de una Emulsión

### 2.5.1. Barridos de Formulación.

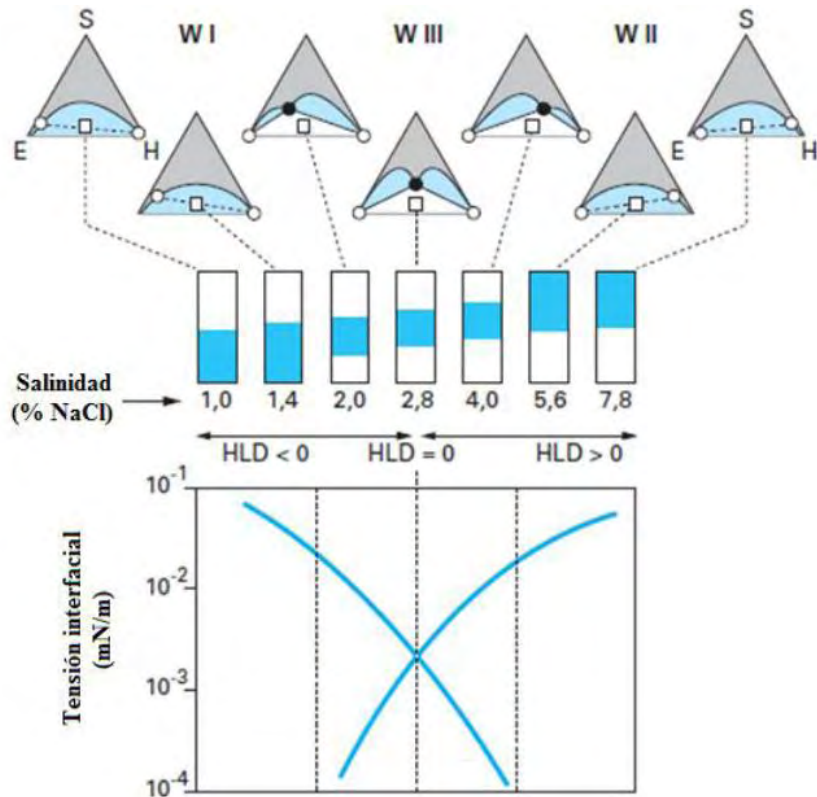
Para modificar de manera controlada la formulación de un sistema agua-aceite-surfactante, se utiliza el método llamado barrido unidimensional de formulación. Este consiste en preparar una serie de sistemas agua-aceite-surfactante idénticos, a excepción de una de las variables de formulación llamada variable de barrido. Generalmente, la composición se escoge para que el punto representativo del sistema esté situado en medio de la zona polifásica del diagrama de Winsor III, es decir con algunos porcentos de surfactante (0,5 a 5%) y volúmenes iguales de agua y aceite. La variable de barrido puede ser cualquiera; por comodidad, se prefiere frecuentemente jugar sobre las variables que provocan los mayores

cambios del HLD, a saber la salinidad para los surfactantes iónicos y el EON promedio para los surfactantes no iónicos. Sin embargo otras variables de barrido pueden presentar ventajas específicas; así, la temperatura no necesita la adición de reactivo complementario y su cambio es fácilmente reversible.

Después de preparar la serie de tubos correspondientes a un barrido de HLD, se dejan equilibrar los sistemas a temperatura constante durante uno o dos días, a veces más si el líquido es viscoso o si el surfactante posee un peso molecular alto. Los procesos de equilibrio pueden acelerarse al aumentar el contacto entre fases, por ejemplo inclinando cuidadosamente cada tubo una o dos veces, pero evitando toda agitación susceptible de producir una emulsión.

La figura 2.9 ilustra el aspecto de una serie de tubos de ensayo correspondiente a un barrido de salinidad para un sistema que contiene una salmuera, un alcano, un surfactante iónico y un poco de 2- butanol (3%). Todos los tubos contienen los mismas cantidades de los cuatro constituyentes. El punto representativo del sistema global es indicado por un cuadrado sobre los diagramas de fase; correspondiendo aquí al 4% de surfactante y proporciones iguales de agua y aceite. Cuando la salinidad de la salmuera aumenta gradualmente, el aspecto de los tubos y de los diagramas de fase, evolucionan como se indica sobre la figura 2.9. La fase sombreada contiene la mayor parte del surfactante.

Para tener más precisión, se puede medir la tensión interfacial entre las fases de cada tubo con el fin de localizar la posición de la mínima tensión que coincide con la formulación óptima. En la parte inferior de la figura 2.9 se presenta la variación típica de la tensión interfacial, o más exactamente de las tensiones interfaciales porque dentro de la zona trifásica, hay dos interfases. Estas medidas necesitan un tensiómetro de gota giratoria ya que las tensiones interfaciales pueden ser inferiores a 0,1 mN/m. Ellas son a veces tan bajas que es difícil determinarlas de manera precisa. De hecho, esto importa poco porque lo que se busca es detectar la posición del mínimo de tensión y no su valor exacto. Además las curvas que representan el logaritmo de la tensión en función del HLD son frecuentemente simétricas con respecto a la formulación óptima (Salager J.-L., 1990).



**Figura 2.9.** Influencia de la salinidad sobre diagramas de fase, el aspecto de los tubos y las tensiones interfaciales. (S: surfactante, E: agua y H: aceite) (Salager J.-L., 1990).

### 2.5.2. Estabilidad de una Emulsión.

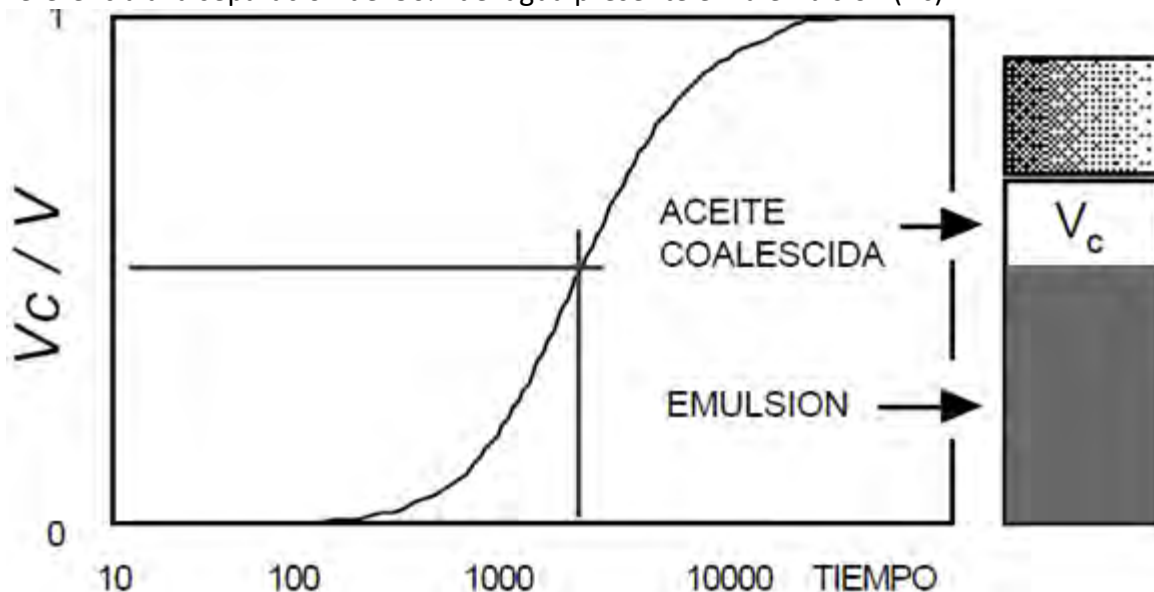
Para realizar la medición de la estabilidad de una emulsión primero se debe formar la misma, esto ocurre cuando se agita vigorosamente una fase oleosa y una acuosa en presencia de un surfactante.

La medida de la estabilidad es la variación del número de gotas a través del tiempo, debido a que experimentalmente este valor no es fácil de obtener se estudia la variación de la distribución del tamaño de gotas con el tiempo.

La medición de la estabilidad está relacionada con el volumen de las fases separadas. En la separación se forman tres zonas: una zona intermedia con alto contenido de fase interna y las dos fases separadas: la interna coalescida y la externa clarificada.

En la figura 2.10 se muestra la fracción de volumen separado a través del tiempo. Esta curva tiene un comportamiento sigmoidear, debido a que por cierto periodo de tiempo no ocurre separación alguna, en este periodo ocurre la sedimentación de las gotas y el drenaje de la fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retardo. La película interfacial debe alcanzar cierto espesor para provocar la coalescencia de las gotas y formar un volumen

separado que corresponde a la parte ascendente de la curva. Generalmente se toma como referencia a la separación del 50% del agua presente en la emulsión ( $V_c$ ).



**Figura 2.10.** Fracción de volumen coalescido o clarificado a través del tiempo.

## 2.6. El Petróleo

El petróleo es una mezcla de compuestos con diferentes puntos de ebullición. Dependiendo de la fuente de origen del crudo este tendrá características distintas. Algunos crudos están formados por compuestos de bajo punto de ebullición mientras que otros por compuestos cuyos puntos de ebullición en su mayoría son elevados, tales como el bitumen. Esta cantidad de compuestos de alto punto de ebullición presentes en el crudo generan una serie de inconvenientes a la hora su recuperación y refinación.

El petróleo es una de las principales fuentes de energía sino es la principal en el mundo, el mismo tiene varias ventajas como fuente de energía. Tiene un alto contenido energético por unidad de masa, lo que minimiza los costos de transporte. Además, es fácil de manejar ya que es un fluido y se puede almacenar a un costo no demasiado alto (Vega J. L. ,2005).

### 2.6.1. Origen.

El petróleo es el fruto de la descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempo remoto quedaron incorporados en depósitos conocidos como yacimientos. En la antigüedad fue utilizado con fines medicinales, además, para la reparación de embarcaciones aprovechando su carácter impermeable. Su exploración se inició hace más de 100 años (en 1859, Edwin Drake encontró petróleo en Pennsylvania, a una profundidad de sólo 69 pies), cuando las perforaciones se efectuaban cerca de filtraciones de petróleo; las cuales indicaban que el petróleo se encontraba bajo la superficie. Actualmente, se utilizan técnicas complejas, como mediciones sísmicas e imágenes de satélite (Vega J. L. ,2005; Instituto Mexicano de Petróleo, 2014b).

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo hay que tener presencia de al menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014b):

- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.
- Debe existir una roca permeable de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.
- La presencia de una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.
- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.

### 2.6.2. Composición y Tipos.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014b).

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014c).

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo) como se muestra en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Clasificación de los hidrocarburos según la densidad y API (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014a).

Aceite crudo	Densidad g/ml	Densidad grados API
Extrapesado	>1	<10.0
Pesado	1.0-0.92	10.0-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39
Superligero	<0.83	>39



Los crudos tienen características físicas y químicas variables respecto de un campo petrolífero a otro, incluso dentro de un mismo yacimiento. Una forma de clasificarlos es en ligeros o pesados, la densidad de un crudo será menor cuanto mayor sea la relación H/C. La densidad de un crudo puede oscilar entre 0,7 y 1, es expresada con frecuencia en °API, cuya fórmula es la siguiente:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Densidad relativa estandar } 60^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{F}} - 131,5$$

Las propiedades que caracterizan el comportamiento del crudo como combustible, lubricantes, ceras o solvente están íntimamente relacionadas con el número de carbonos y la estructura de los hidrocarburos que lo integran (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014a).

Según la estructura del hidrocarburo estos se pueden definir como parafinas cuando son cadenas lineales de carbono asociados a hidrógenos; a su vez, si presentan ramificaciones se tienen las isoparafinas. De igual manera, pueden estar presente las olefinas las cuales se constituyen por doble enlace entre átomos carbonos. Al presentarse estructuras cíclicas con o sin doble enlace estos están referidos a los naftenos y aromáticos respectivamente (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014a).

Además hay hidrocarburos con presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno formando familias bien caracterizadas, y un contenido menor de otros elementos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío; estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores para constituir un todo semicontinuo. En la figura 2.11 se muestra la composición del crudo a nivel microscópico (Instituto Mexicano de Petróleo, 2014c).



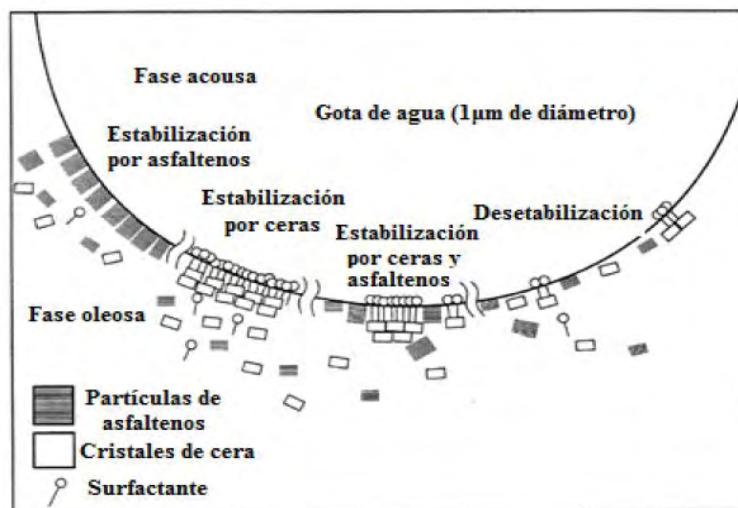
**Figura 2.11.** Composición del petróleo a nivel microscópico. Las líneas rectas y curvas representan las moléculas parafina, las elipses solidas representan los aromáticos y las elipses huecas las resinas y las formas solidas representan las moléculas asfaltenos.

## 2.7. Estabilidad de Emulsiones Agua en Crudo.

Las emulsiones petroleras son generalmente indeseables, estas pueden ocasionar altos costos de bombeo, reducción del rendimiento y equipo especial de manipulación. Sin embargo existen algunos ejemplos de emulsiones deseables, como en la generación de emulsiones aceite en agua para el transporte y la generación de emulsiones agua en aceite para la inhibición de hidratos de gas. (Kilpatrick & S., 2001) La formación de emulsiones agua en crudo en algunos de los procesos que sufre el crudo es casi inminente, puede ocurrir porque hay un acuífero cerca, penetración lateral de agua o en la recuperación secundaria. Estas emulsiones no serían posibles sin la presencia de un surfactante, como lo son en este caso los asfaltenos (surfactante natural) y otros constituyentes presentes en el crudo como las resinas (Salager J.-L., 2015a)

A pesar de que las fases oleosas y acuosas están separadas en principio, a medida que se produce cizallamiento y agitación ocasionados por el ascenso en tubo, el bombeo, empuje con gas y la expansión en las válvulas de alivio se produce una dispersión de una de las fases en la otra, en forma de gotas de agua dispersas en el aceite. Se consideran emulsiones si estas persisten al menos cinco días (Salager J.-L., 2015a).

En la estabilidad de las emulsiones además de los asfaltenos y las ceras, están involucradas una serie de compuestos presentes como partículas solubilizadas, surfactantes disueltos (sales metálicas, bases y ácidos orgánicos, compuestos organometálicos), tal como se muestra en la figura 2.12.



**Figura 2.12.** Diagrama de una gota de agua en aceite estabilizada por asfaltenos, surfactantes y ceras (Lee, 1999)

Las emulsiones formadas son sumamente estables y viscosas, y a medida que envejecen aumenta más su estabilidad por la formación de películas interfaciales. La mejor forma de romper estas emulsiones es evitar su formación, pero en el caso de haberse formado se debe recurrir a una operación llamada deshidratación (Salager J.-L., 2015a).

## 2.8. Deshidratación del Petróleo

El petróleo crudo comúnmente se produce en forma de emulsión con un contenido de fase interna (agua) que puede llegar de 50 a 90%, lo que resulta en un aumento desorbitado de la viscosidad. Las industrias exigen que el crudo contenga menos de 1% de agua, por lo que es necesario deshidratar el aceite.

La estabilidad de las emulsiones W/O, sus propiedades y su respuesta al calor y a la adición de químicos para romperlas, dependen de la composición química y las propiedades físicas del aceite que las forma, así como de la formulación del sistema. Por lo tanto, los mecanismos para desmulsificar varían según el tipo de crudo. Las emulsiones W/O formadas a partir de crudos parafínicos exhiben una ruptura más rápida que aquellas formadas con crudos de alto contenido de asfaltenos (Zambrano M., 2014)

La deshidratación del crudo se logra por la estimulación de la coalescencia de las gotas de agua y producir una separación por sedimentación (Rondón M. y col., 2006). Para lograr la deshidratación se debe llegar a un estado de baja energía (inestable), la cual en términos de HLD o SAD sería en un HLD o SAD igual a cero, o un sistema Winsor III. Considerando que los surfactantes naturales (asfaltenos) presenten en el crudo son polares se debe añadir un surfactante o una mezcla de surfactantes de polaridad contraria (solubles en el aceite) de modo de llegar a un equilibrio fisicoquímico y lograr un HLB igual a cero, para esto también se debe considerar la concentración del surfactante a emplear.

Para las emulsiones de viscosidad baja es más efectivo añadir agentes deshidratantes que hacer tratamiento térmico. En cambio, para las emulsiones viscosas es más efectivo añadir el agente desmulsificante después de calentar la emulsión. Las emulsiones W/O que podrían romperse lentamente por el calor solo se rompen más rápido si también se combina esta acción con la adición de un agente deshidratante (Zambrano M., 2014).

El proceso de ruptura química de las emulsiones W/O involucra la aceleración de la floculación así como de la ruptura de la película de surfactantes naturales que rodea las gotas de agua. Lo cual es posible, por el drenaje de la película inter-gota suprimiendo el gradiente de tensión (Djuve, J. y col. 2001)

Para romper estas emulsiones se deben cumplir una serie de pasos: (Salager, 1990)

- Aglomeración macroscópica de las gotas de la fase dispersa.
- Drenaje de la película.
- Ruptura de la película y coalescencia de las gotas.

La tercera etapa implica fuerzas capilares de magnitud considerable, y se considera instantánea con respecto a los dos primeros. La primera etapa corresponde principalmente a la sedimentación gravitacional. La velocidad de aglomeración aumenta con la fuerza de flotación, es decir, con la diferencia de densidad, con el tamaño de la gotita, y la fuerza gravitacional, e inversamente con la viscosidad de la fase externa.

Los procesos de deshidratación están diseñados para aumentar la velocidad de esta primera etapa; todos ellos implican cambios físicos tales como calefacción, lo que reduce la viscosidad de la fase externa y, en menor medida, aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos. Fuerzas distintas de la gravedad natural también pueden usarse para aumentar la probabilidad o la velocidad de contacto y / o el tamaño de las gotitas: gravedad artificial por centrifugación, las fuerzas capilares en los filtros de precipitación, o fuerzas electrostáticas.

La segunda etapa, el drenaje de la película delgada implica dos fenómenos simultáneos. Por un lado, el acercamiento de las dos interfases y, por otro lado, el movimiento del fluido contenido en la película en una dirección paralela a las interfases. En ambos casos, los fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de tensioactivos adsorbidos están involucrados (Salager, J. L., 1990).

Los deshidratantes son surfactantes hidrofílicos de peso molecular medio o bajo. Generalmente los desmulsificantes comerciales son mezclas de varios componentes con estructura química variada y materiales poliméricos. Los deshidratantes a su vez se añaden con solventes adecuados como naftas y alcoholes.

Este tipo de surfactantes debe cumplir con tres requisitos esenciales para la deshidratación una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite. El deshidratante debe inhibir la formación de una película rígida, debilitar la película volviéndola comprensible y cambiando la formulación para alcanzar la condición de tensión interfacial ultra baja (Shirley M. y Salager J.-L, s.f).

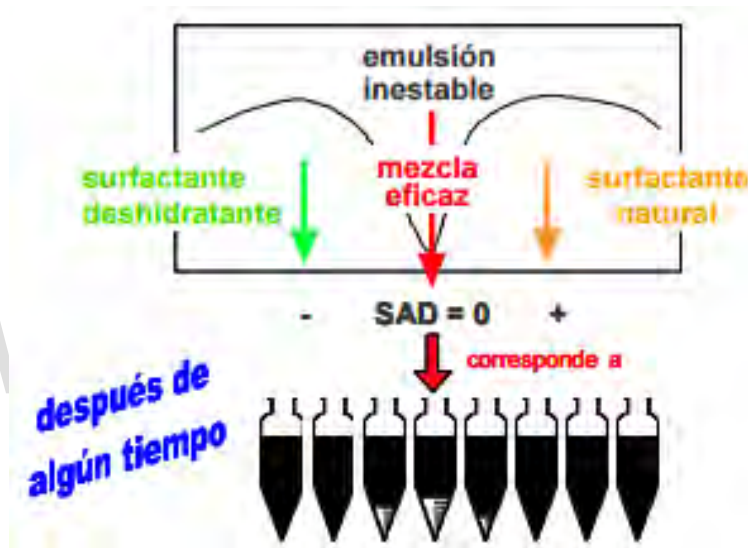
### **2.8.1. Relación entre la Deshidratación y la Formulación.**

En la deshidratación del crudo es de suma importancia comprender los fundamentos fisicoquímicos involucrados. En un sistema que contiene surfactantes naturales como en las emulsiones petroleras se debe adicionar un surfactante de estructura semejante pero de afinidad opuesta (hidrofílicos) llamado deshidratante, de manera de contrarrestar la acción estabilizadora del surfactante natural, resultando en una mezcla de SAD o HLD igual a cero.

Para alcanzar el punto de formulación óptima se debe adicionar el deshidratante en la concentración adecuada, ya que una pequeña variación de esta o de otra variable como la temperatura puede conllevar a resultados insatisfactorios.

La concentración óptima de surfactante se determina experimentalmente a través de pruebas de botellas. Estas pruebas consisten en seleccionar una muestra de crudo que sea representativa del sistema a estudiar y simular las condiciones cizallamiento, presión y térmicas del pozo tanto como sea posible. Para ello, se deben preparar una serie de tubos que contengan la muestra en volúmenes y concentraciones iguales de cada uno de sus constituyentes, donde se varía la concentración de deshidratante, se agita y se mide el tiempo que tarda en separarse un porcentaje establecido de la fase acusa inicial.

En la figura 2.14 se muestra la relación entre la formulación y las pruebas de botella, observándose la variación del SAD respecto a la concentración de deshidratante. Al alcanzar la concentración adecuada se obtiene SAD igual a cero y por tanto la emulsión se torna inestable. (Salager J.-L., 1990; Marfisi y Salager J.-L., S/F)



**Figura 2.14.** Acción del deshidratante dosificado en las pruebas de botella en mapa de estabilidad-formulación. (Salager, 1990)



## CAPÍTULO III

---

# ANTECEDENTES

### 3. ANTECEDENTES.

El estudio del comportamiento de los asfaltenos en la interfase crudo-agua ha sido amplio debido a los problemas que estos pueden llegar a causar en los procesos a los que se somete el crudo, uno de estos inconvenientes es la estabilización de emulsiones. A consecuencia de esto, Salager (1990) estudió la acción de los agentes deshidratantes sobre emulsiones agua en crudo. Indicando que la mejor manera de destabilizar una emulsión es quitar o neutralizar el agente tensioactivo natural que se encuentra en la interfaz agua-aceite como lo son los asfaltenos. Esto se logra adicionando otro agente tensioactivo de carácter hidrofílico opuesto al de los asfaltenos de modo neutralizar la acción de este último en la estabilización de la emulsión, llegando a tensiones interfaciales ultra bajas conocida como formulación óptima. Asimismo, Salager estudió los distintos fenómenos químicos y físicos que modifican la estabilidad de una emulsión como lo son la salinidad, número de carbono de alcanos, el efecto de los alcoholes, entre otros. Con estos parámetros determinó las ecuaciones de SAD que describen la diferencia de afinidad entre la fase oleosa y acuosa.

Por lo mencionado anteriormente, es necesario adicional agentes químicos para romper las emulsiones, estos aditivos se pueden agregar en alta mar o en el pozo de producción como un coctel químico, cuya función es combatir diversos problemas operacionales como corrosión, descamación, formación de espumas y como se reiteró precedentemente la formación de emulsiones. Por esto, Yang y col., (1996) estudiaron las formas en que los aditivos químicos interactúan y sus efectos sobre la estabilidad de la emulsión con el objetivo de desarrollar una estrategia para la reducción del inventario de sustancias químicas en alta mar, ya que se conoce el efecto individual de cada aditivo químico sobre una emulsión pero se desconoce cómo interactúan estos cuando son parte de una mezcla. Los aditivos químicos estudiados incluyen desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de escala y antiespumantes. En la mayoría de los casos, la presencia de inhibidores de la corrosión aumentó considerablemente estabilidad de la emulsión cuando está presente tanto solos y como parte de una mezcla binaria. También se observaron interacciones entre los inhibidores de la corrosión y algunos de los desemulsionantes. En contraste, los inhibidores de escala y antiespumante tenían poco efecto sobre la estabilidad de la emulsión y en la mayoría de los casos no interactúan con los otros aditivos.

Un año más adelante se desarrolló un modelo molecular empleando los crudos Arab Berry (extra ligero), Arab Heavy, Alaska North Slope y San Joaquín Valley, el cual indica que la relación de resinas-asfaltenos (R/A), la aromaticidad de la fase oleosa y la concentración de los grupos funcionales polares en el crudo son factores de los cuales depende la integridad de la película y la habilidad para formar emulsiones estables. Obteniéndose como resultados que la estabilidad de la emulsión depende de la solubilidad de los asfaltenos en el crudo. Los asfaltenos que están cerca del punto de precipitación son más activos superficialmente que aquellos que se encuentran totalmente solvatados o molecularmente dispersos. Así mismo se evidenció, que una alta relación de resina/asfaltenos forma

emulsiones inestables. A su vez, si la aromaticidad de los asfaltenos disminuye respecto a las de la resina esto conducirá a emulsiones menos estables. Al incrementar la concentración de los asfaltenos la capacidad de solvatación de las resinas se ve disminuida ocasionando que los asfaltenos se vuelvan más activos como surfactantes (McLean, 1997)

Acevedo y col (2001) investigaron las propiedades reológicas y la estabilidad de las emulsiones formadas con un bitumen con diferentes concentraciones de carbonato de sodio en la fase acuosa. Cuando los ácidos carboxílicos presentes en el bitumen son contactados por una solución acuosa alcalina se forman compuestos tensioactivos o surfactantes naturales. Durante la investigación se reportaron valores de tensiones interfaciales muy bajas debido a la presencia de estos tensioactivos, los cuales a su vez estabilizaban las emulsiones bitumen en agua. Uno de las observaciones hechas por los investigadores fue que el diámetro de gota disminuía a medida que aumentaba la concentración de carbonato. Por su parte, la viscosidad aparente era directamente proporcional a la concentración de carbonato. Se alcanzó una concentración de carbonato de sodio en la que emulsificación era espontanea. Los resultados se explican teniendo en cuenta que a bajas concentraciones de electrolitos, las emulsiones se estabilizan mediante fuerzas de repulsión electrostática en la doble capa eléctrica, mientras que a concentraciones altas de electrolitos, las fuerzas de interacción de corto alcance son predominantes.

Rondon y col. (2006) Publicaron sobre el rompimiento de emulsiones donde se considera la fenomenología fisicoquímica de la acción del desmulsificante. Los investigadores mencionan que se deben combinar sustancias tensioactivas junto con los surfactantes naturales (asfaltenos) presentes en la emulsión para alcanzar la formulación óptima. El logro de esta formulación se relaciona a la hidrofilia y la concentración del desemulsionante añadido. Luego de realizar esta investigación, Rondón y col. concluyeron que la acción del desmulsificante consiste esencialmente en la combinación en la interfase de las especies añadidas con asfaltenos hasta lograr la formulación óptima, en la que la mezcla exhibe la misma afinidad para ambas fases. La contribución de estas sustancias incluye tanto su hidrofiliidad como su concentración. Mientras más hidrófilo es el agente deshidratante se requiere menor cantidad para alcanzar la formulación adecuada en la interfase. Sin embargo, la mejor condición para la ruptura de una emulsión se observa cuando se utiliza un surfactante no muy hidrófilo en una concentración no muy baja, es decir, existe un compromiso entre ambos aspectos y se debe considerar.

El contenido de sal en las emulsiones puede modificar la estabilidad de la misma. Por esta razón, se han hecho importantes estudios sobre la influencia de los electrolitos en la emulsificación. Xinru Xu y col. (2006) estudiaron el efecto de la estructura de los desemulsificantes en la eficiencia de la desalación de diferentes tipos de crudos. Durante esta investigación los deshidrantes con mayor carácter lipofílico se absorbieron con



facilidad a la interfase aceite-agua teniendo un mejor desenvolvimiento en la deshidratación y desalado de los crudos. Estos resultados se observaron porque los deshidrantes con mayor número de carbonos de alquilo en el núcleo del grupo fenol de las resina nonil-fenolaquil formaldehido tuvieron un mejor desempeño en la deshidratación del crudo. Estos se difundieron con mayor facilidad en la interfase haciendo que la deshidratación sea más lenta, lo cual daba tiempo de disolver las sales en el agua de lavado para ser retirada. Para los crudos cuya densidad y viscosidad eran bajas pero con un contenido de azufre alto, la eficiencia de deshidratación de los desmulsificantes fue bueno, al contrario de la eficiencia de desalado debido al alto contenido de sales de sulfato y sulfuro en el crudo. Para resolver este inconveniente se añadieron ácidos para transformar las sales de manera que estas puedan fluir y ser retiradas, aumentando la eficiencia de desalación.

Posteriormente La eficiencia de algunos deshidratantes sobre el rompimiento de emulsiones formadas con crudos extra pesados fue estudiada por Xinru y col. (2007). En la deshidratación de esta emulsión se aplicaron una serie de surfactantes cuyo rendimiento fue insatisfactorio. Al adicionar diisocianato de tolueno (TDI) como extendedor de cadena para modificar algunas de las series de desmulsificantes empleados se aumentó el peso molecular del deshidrante, logrando una alta eficiencia. A la vez, se adiciona sulfato de amonio como auxiliar, este electrolito inorgánico neutraliza la carga sobre la superficie de la gota de aceite, lo que promueve a las gotas a coalescer cuando están en contacto una con otra, mejorando la eficiencia de deshidratación (Xinru y col. 2006)

Para comprender los efectos que puede tener la aromaticidad en la estabilización de emulsiones con asfaltenos Al-Sahhaf y col. (2008) emplearon una mezcla de aceites de tolueno-heptano con una relación de resina: asfaltenos de 5:1, obteniendo que para bajo (por debajo de 20%) o para alto (por encima de 40%) contenido de tolueno se forman emulsiones menos estables. Esto se debe a que a bajo contenido de tolueno los asfaltenos precipitan y a alto contenido del mismo los asfaltenos son solubilizados y no se dirigen hacia la interfase aceite-agua para estabilizar la emulsión. Asimismo, para un valor de umbral de 30% de tolueno se forman emulsiones más estables. Ese mismo año los investigadores estudiaron el efecto de la relación resina-asfaltenos y el del pH en la estabilización de emulsiones. Estos investigadores llegaron a la conclusión que al aumentar la relación Resina/Asfaltenos la estabilidad de la emulsión disminuye, ya que, las resinas reemplazan a los asfaltenos en la interfase promoviendo la coalescencia de las gotas de agua. Por su lado, el aumento del pH de la fase acuosa dentro del aceite modelo hace que la emulsión sea menos estable. Esto se debe que los sitios polares (carboxílicos y fenólicos) de los asfaltenos se ionicen provocando la destrucción de la interfaz agua-aceite y eventualmente el rompimiento de la emulsión.

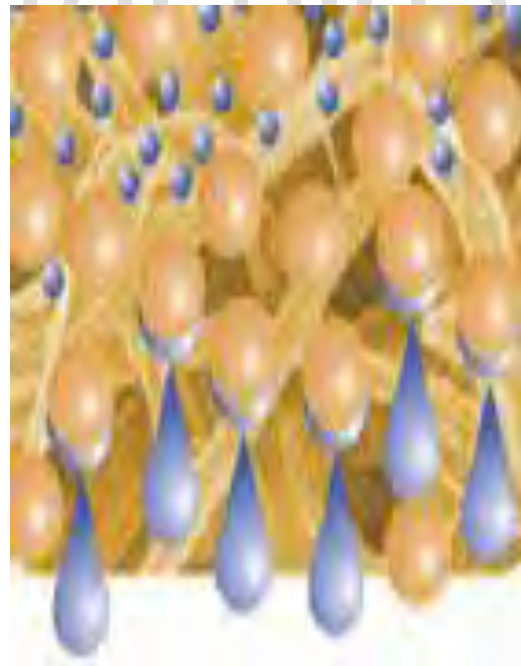
Otros de los inconvenientes que se dan en las etapas de recuperación del crudo es la precipitación de sus asfaltenos ocasionando el taponamiento de las tuberías y bombas.

Debido a esto, es de gran importancia mantener los asfaltenos dispersos durante su recuperación. Pereira y Col. (2011) estudiaron el efecto de la naturaleza del disolvente y el rendimiento del dispersante sobre la precipitación de asfaltenos a partir de soluciones diluidas de aceite crudo inestable. Para este estudio se empleó el crudo Furrial del Oeste Venezolano debido a sus problemas de inestabilidad. Para tratar de mantener los asfaltenos dispersos se emplearon nonil fenoles etoxilados y un dispersante comercial. Los resultados fueron obtenidos a través del estudio de las curvas de porcentaje de transmitancia, a medida que pasaba el tiempo el porcentaje de transmitancia era mayor debido a la precipitación de los asfaltenos. También se observó la altura del precipitado de los asfaltenos. La solución de tolueno crudo que contiene los asfaltenos fue diluida en diferentes solventes encontrándose que el más eficaz para este estudio es el n-heptano. Los investigadores encontraron que a medida que aumenta el grado de etoxilación de los surfactantes la altura del precipitado es menor.

Como se mencionó anteriormente, una de las variables de gran importancia en la formación de emulsiones es el contenido de sal. Por esto, Wang y Alvarado (2012) realizaron una serie de ensayos donde midieron la estabilidad de una emulsión variando el contenido de sal y la temperatura. Estos llegaron a la conclusión que cuando se aumenta la temperatura es más fácil la ruptura de la emulsión. Mientras que las condiciones de fuerza iónica baja, típica de inundaciones de agua de baja salinidad favorecen la estabilidad de emulsiones agua en aceite. Las sales de  $\text{Ca}^{++}$  proporcionan una mayor estabilidad que las de  $\text{Na}^+$ . Los investigadores indicaron que aunque falta mucho por comprender de esto, creen que se debe a que el  $\text{Ca}^{++}$  forma complejos con los ácidos orgánicos disociados, lo que puede ser la razón de este comportamiento. Por su parte, cuando se tenía una mayor relación aceite/agua aumenta la estabilidad de la emulsión, ya que la fracción interfacial activa de aceite juega un papel importante en la estabilidad de la emulsión.

La aromaticidad de la fase oleosa de la emulsión influye directamente en la estabilidad de la misma. M. Zambrano (2014) estudio el efecto de la aromaticidad en la estabilidad de la emulsión W/O, incrementando el porcentaje de n-heptano de 10% a 90% en la mezcla n-heptano:Tolueno para concentraciones de asfaltenos de 300 y 1000ppm y empleando Nonil fenol de 8 óxidos de etilo como deshidratante. A través de estas experiencias, se comprobó que los asfaltenos son compuestos que estabilizan las emulsiones W/O; su estado de agregación influye de manera directa en la estabilidad de estas emulsiones, pues los asfaltenos presentan mejor actividad interfacial en las cercanías de su punto de precipitación. A la vez, se comprobó que para los sistemas estudiados a mayor concentración de asfaltenos la estabilidad de la emulsión incrementa, en la zona de saturación la concentración de deshidratante incrementa al disminuir el contenido de n-heptano y el desmulsificante presenta mayor eficacia cuando la fase aceite tiene alto contenido de n-heptano.

www.bdigitalulula.ve



## Capítulo IV

---

# Objetivos del Proyecto

## 4. OBJETIVOS DEL PROYECTO:

---

### 4.1. Objetivo General.

Estudiar el efecto de la adición de aditivos polares sobre el desempeño de surfactantes en la ruptura de emulsiones agua en aceite.

### 4.2. Objetivos Específicos.

- Acondicionar los asfaltenos del crudo pesado Quifa procedentes de un yacimiento colombiano.
- Medir la estabilidad de los asfaltenos en una mezcla de solventes variando la relación entre ellos para cambiar la aromaticidad de la mezcla para determinar la relación de mezcla donde los asfaltenos se encuentren en las cercanías del punto de precipitación.
- Determinar la composición de la emulsión modelo a la cual se aplicaron los deshidratantes y aditivos polares en estudio.
- Evaluar el desempeño del deshidratante en la ruptura de emulsiones agua en aceite variando el tipo y concentración del mismo.
- Determinar el efecto de la presencia de aditivos polares como alcoholes en la estabilidad de las emulsiones W/O.
- Conocer el desempeño de la mezcla dispersante D-452/ deshidratante Nonil fenol de 11 óxidos de etileno por molécula como dispersante.

www.bdigitale



## Capítulo V

---

# Metodología Experimental

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### 5.1 Sustancias, materiales y equipos.

Para la formulación de las emulsiones se emplearon una serie de sustancias cuyas propiedades se muestran en la tabla 5.1:

Tabla 5.1 Propiedades de los compuestos empleados.

Compuesto	PM	Densidad @28C g/ml	Pureza/Procedencia
Nafta	98,19 Kuop=11,4	0,796	Compañía petrolera Rosneft
Tolueno	92,14	0,087	Grado Analítico
Xileno	106,16	0,086	Grado Analítico
N-pentanol	88,15	0,814	Grado Analítico
N-butanol	74,12	0,810	Grado Analítico
2-butanol	74,12	0,806	Grado Analítico
Hexanol	102,16	0,814	Grado Analítico
Octanol	130,23	0,824	Grado Analítico
Nonil fenol EO15	-	-	Witco (100%)
Nonil fenol EO11	-	-	Witco (100%)
Dispersante 452	-	-	Witco (100%)

### 5.2 Procedimiento Experimental.

#### 5.2.1. Acondicionamiento de los asfaltenos del petróleo.

Los asfaltenos ya precipitados se someten a un proceso de extracción Soxhlet para separar las resinas que precipitaron junto con los asfaltenos. Para la extracción de los asfaltenos, estos se vierten sobre un papel filtro el cual se introduce en un dedal, se añaden 250ml de la nafta de lavado al balón, y con una plancha de calentamiento se evapora el solvente para luego condensarse sobre el dedal, y de esta manera se realice el ciclo de lavado, el cual se detiene cuando la nafta de lavado conserva un color amarillento. En la figura 5.1 se muestra el equipo empleado para el lavado de los asfaltenos.

Posteriormente, se vierte la masa sobre un papel aluminio y se lleva la estufa a 60C para evaporar el solvente. Finalmente se trituran los asfaltenos y se almacenan en un frasco en atmosfera de nitrógeno y se sella para evitar la oxidación de los asfaltenos.

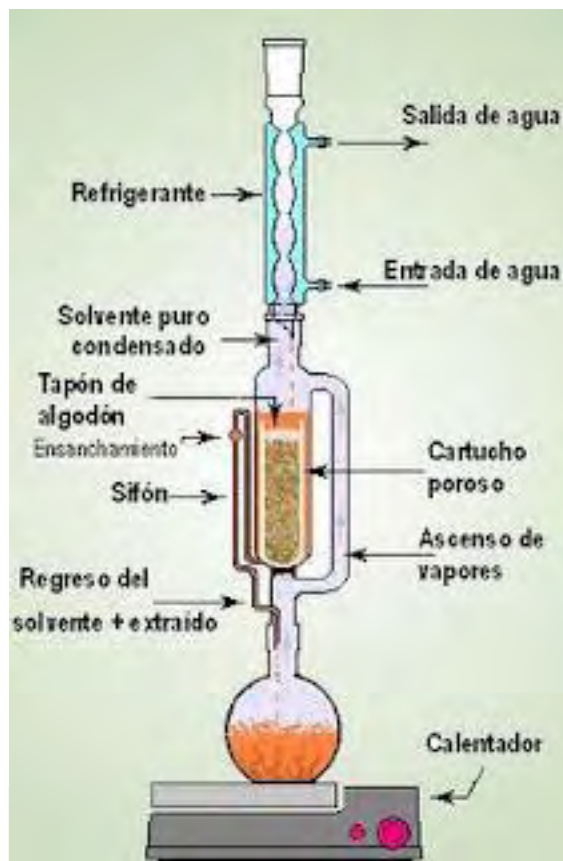


Figura 5.1. Equipo de lavado Soxhlet.

### 5.2.2. Solubilización de los Asfaltenos en Solventes Oleosos.

Los asfaltenos fueron solubilizados en diferentes mezclas oleosas para determinar la fase aceite que se utilizó para formular la emulsión modelo a la cual se le aplicaran los deshidratantes y aditivos polares. Los hidrocarburos usados fueron: la nafta Rosneft, xileno, tolueno, nafta-xileno y nafta-tolueno. Estas pruebas de solubilidad se realizaron mediante el método de la mancha a temperatura ambiente. Este método consiste en introducir uno de los extremos de una varilla de vidrio en la solución formado el aceite y los asfaltenos y colocar una gota de esta en un papel filtro, si se observa una mancha totalmente uniforme sobre el papel quiere decir que los asfaltenos han sido solubilizados, por el contrario, si se observa un círculo oscuro rodeado por otro más claro los asfaltenos se encuentran precipitados.

#### 5.2.2.1. Solubilización en la Nafta.

En un vaso de precipitado se vertieron 10 ml de la nafta y se le agregó la cantidad de asfaltenos necesaria para obtener soluciones al  $2\%^{P/V}$ ,  $1\%^{P/V}$ ,  $0.1\%^{P/V}$ ,  $0.5\%^{P/V}$  y  $0.05\%^{P/V}$  de concentración. Estas soluciones fueron agitadas utilizando un agitador magnético durante más de 30 minutos incrementando la velocidad de la plancha cada 5 minutos.

#### 5.2.2.2. Solubilización en xileno.

Sabiendo que el xileno es aromático y por ende los asfaltenos serán solubles este solvente por su carácter polar, se realizaron las pruebas de solubilidad para concentraciones de  $2\%^{P/V}$ ,  $5\%^{P/V}$  y  $10\%^{P/V}$  en 5ml de xileno. El procedimiento empleado fue el mismo explicado en el apartado anterior, solo que al manejar mayor masa de asfaltenos estos se agregaron en cuatro porciones iguales cada 5 minutos.

#### 5.2.2.3. Solubilización en la mezcla xileno-nafta.

Para determinar la mezcla xileno-nafta capaz de solubilizar la cantidad de asfaltenos referente a 5% del volumen total (5 ml), se prepararon mezclas de nafta/xileno de  $75\%^{V/V}/25\%^{V/V}$ ,  $70\%^{V/V}/30\%^{V/V}$ ,  $65\%^{V/V}/35\%^{V/V}$ ,  $60\%^{V/V}/40\%^{V/V}$ ,  $55\%^{V/V}/45\%^{V/V}$  y  $50\%^{V/V}/50\%^{V/V}$ . Igual que los procedimientos anteriores, la mezcla se agitó incrementando la velocidad y colocando la cantidad total de asfaltenos en cuatro partes iguales.

#### 5.2.2.4. Solubilización en tolueno.

Como la teoría lo indica, los asfaltenos son la fracción de petróleo que es soluble en tolueno e insoluble en n-heptano. A pesar de esto, que sea soluble no implica que la solubilidad sea infinita, por lo que para tener una idea de cuánto podría solubilizar este solvente se realizaron pruebas para  $10\%^{P/V}$ ,  $20\%^{P/V}$ ,  $30\%^{P/V}$ , y  $35\%^{P/V}$  de asfaltenos en tolueno. Concentraciones que eran suficiente para el objetivo de este trabajo. Se empleó un volumen de 5ml.

#### 5.2.2.5. Solubilización en la mezcla tolueno-nafta.

Se prepararon mezclas de nafta/tolueno de  $35\%^{V/V}/65\%^{V/V}$ ,  $50\%^{V/V}/50\%^{V/V}$ ,  $55\%^{V/V}/45\%^{V/V}$ ,  $60\%^{V/V}/40\%^{V/V}$  y  $65\%^{V/V}/35\%^{V/V}$  manteniendo la concentración de asfaltenos en  $5\%^{P/V}$  respecto a los 5ml del volumen total de la mezcla. La mezcla se agito incrementando la velocidad de la plancha de agitación cada 5 minutos.

#### 5.2.3. Determinación de la formulación de la emulsión a deshidratar: Fase oleosa/agua/asfaltenos.

Para formular la emulsión modelo que se emplea para realizar las pruebas de deshidratantes, se preparó una solución madre de fase oleosa con una relación aceites de  $60/40\%^{V/V}$  de nafta/tolueno con una concentración de asfaltenos de 5%. Posteriormente, esta solución se diluyó para obtener las concentraciones de asfaltenos de  $1\%^{P/V}$ ,  $2\%^{P/V}$ , y  $3\%^{P/V}$ . Las soluciones se prepararon siguiendo el mismo protocolo: En un vaso de precipitado de se agregó la cantidad de tolueno necesaria sobre la cual se adicionaron los asfaltenos en cuatro partes iguales cada 5 minutos, agitándose hasta su solubilización. Luego de haberse adicionado la masa de asfaltenos se vierte el volumen de nafta de manera de cumplir con la relación nafta/tolueno.



Ya obtenida la fase oleosa con los asfaltenos disueltos se procedió a preparar las emulsiones. Para ello, primero se adicionó la cantidad de necesaria agua en un vial de 10 ml y luego la solución oleosa con asfaltenos de manera que la suma de ambos volúmenes sea 10ml de manera y a su vez obtener los WOR mostrados en la tabla (5.2). Luego estas dos fases se mezclan agitándola suavemente dando vuelta al vial diez veces. Enseguida se deja la mezcla en reposo durante una hora para alcanzar el equilibrio. Pasada la hora, la mezcla se agita vigorosamente con la mano durante 10 segundos para formar la emulsión y esta se coloca en el Mini Ultra Turrax (fig. 5.2) durante 30 segundos a 30000 rpm. Por último, la emulsión se vierte sobre un tubo graduado y se comienza a medir la estabilidad de la emulsión durante un periodo de 24 horas.

Las emulsiones fueron preparadas variando el WOR según la tabla 5.2, para  $1\%^{P/V}$ ,  $2\%^{P/V}$ ,  $3\%^{P/V}$  y  $5\%^{P/V}$  de asfaltenos. Esto se realizó procedimiento para la mezcla oleosas 60/40% $^{V/V}$  Tolueno/Nafta.

**Tabla 5.2.** Variaciones del WOR de las emulsiones.

Número de la Emulsión	1	2	3	4	5
Relación Agua: Aceite (WOR)	10:90	20:80	30:70	40:60	50:50

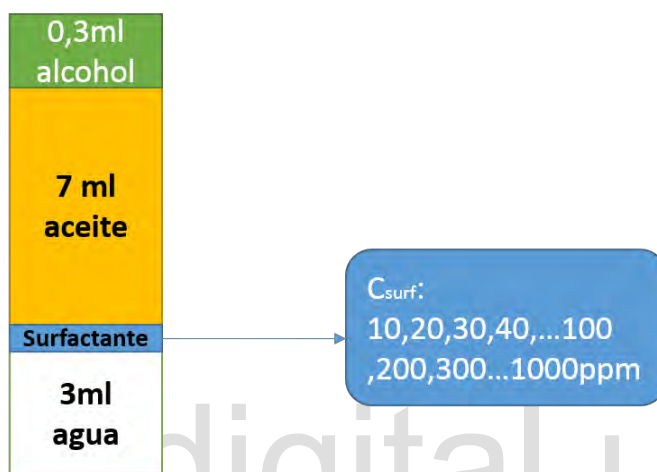


Fig. 5.2. Mini Ultra Turrax.

#### 5.2.4. Emulsificación y estabilidad de la emulsión

Una vez fijada la formulación de la emulsión modelo se procede a adicionar los deshidratantes y aditivos para estudiar la estabilidad de las emulsiones. Dependiendo si el deshidratante se diluye en el agua o en la fase oleosa se siguió uno de los dos protocolos descritos a continuación:

**Protocolo 1:** se adiciona el agua en el vial y luego la solución acuosa de deshidratante para sumar 3 ml de fase acuosa, enseguida se agregan 7 ml de la fase oleosa (con 3% de asfaltenos) y por último se vierten 0,3 ml del aditivo polar. Ver figura 5.3.



**Figura 5.3** Composición de la emulsión adicionando el surfactante en la fase acuosa.

**Protocolo 2:** Se adicionan 3 ml de agua, luego la mezcla oleosa con el deshidratante, posteriormente la mezcla oleosa con los asfaltenos disueltos más la cantidad de aceite necesaria para completar 7 ml de fase oleosa y por ultimo 0,3 ml del aditivo polar. Ver figura 5.4.



**Figura 5.4** Composición de la emulsión adicionando el surfactante en la fase oleosa.

Una vez formada la emulsión se procede a medir la estabilidad de la misma, lo cual consiste en medir y registrar el volumen de la fase acuosa separada durante un periodo de 24 horas en un tubo graduado de 10 ml. Posteriormente, se construye la gráfica de volumen agua

separada versus tiempo mostrada en la sección 2.5.2 en la figura 2.10. Asimismo, los datos obtenidos permitieron construir otras graficas de interés como lo son máximo de agua separada respecto al tipo de aditivo polar, concentración y tipo de surfactante empleado.

#### 5.2.4 Desempeño de la mezcla dispersante de asfaltenos D-452/ Nonil fenol EO11

Para conocer si la mezcla entre el dispersante de asfaltenos D-452 y el deshidratante nonil fenol EO11 tiene un buen desempeño como dispersante se prepararon dos soluciones. La primera conformada por la fase oleosa 60/40%<sup>V/V</sup> nafta/ tolueno, 3%<sup>P/V</sup> de asfaltenos y 100ppm de dispersante. Y la segunda solución es la primera más 300ppm del deshidratante. Posteriormente se adicionaron 100 microlitros de cada solución a 10ml de n-heptano en dos tubos distintos con la finalidad de comparar el dispersante solo y la mezcla con surfactante. Luego se agitaron los tubos bruscamente durante 5 minutos para dejar reposar la solución durante 24 horas.

www.bdigital.ula.ve

www.bd



e

Capítulo VI

---

## Resultados y Discusión.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.1. Solubilización de los asfaltenos en distintos solventes orgánicos.

Con la finalidad de determinar la máxima cantidad de asfaltenos que es posible solubilizar en la fase oleosa que se empleara para formular la emulsión modelo a deshidratarse se realizaron pruebas de solubilidad mediante el método de la mancha en distintos solventes orgánicos y mezclas de estos. Este método consiste en preparar una solución de asfaltenos en los solventes individuales e ir modificando su concentración hasta observar la precipitación de los asfaltenos. De esta misma manera, se fijó una concentración de asfaltenos y se realizaron mezclas entre los solventes nafta/xileno y nafta/tolueno variando la relación entre ellos para modificar la aromaticidad de la mezcla para determinar la relación de mezcla donde los asfaltenos se encuentran en su punto de precipitación.

Se realizó la solubilización de los asfaltenos en una nafta nafténica, el cual es el solvente principal para la formulación de las emulsiones. La prueba se inicia considerando una concentración de  $2\%^{P/V}$  de asfaltenos y mediante la prueba de la mancha se verificó la precipitación de los asfaltenos para esta concentración. Debido a esto, se disminuyó el porcentaje de asfaltenos a  $1\%^{P/V}$ ,  $0,5\%^{P/V}$  y  $0,1\%^{P/V}$ , observándose una disminución del precipitado a medida que se reducía la concentración. Debido a su carácter nafténico este solvente fue capaz de solubilizar a los asfaltenos en su totalidad solo a concentraciones menores a  $0,05\%^{P/V}$  de asfaltenos, lo cual se observa en la figura 6.1 como una mancha totalmente uniforme.

Por la poca capacidad de este solvente para solubilizar los asfaltenos, se debieron hacer pruebas de solubilidad con otros solventes más aromáticos para determinar una mezcla oleosa entre la nafta y el solvente polar capaz de solubilizar por lo menos  $3\%^{P/V}$  a  $5\%^{P/V}$  de asfaltenos, debido a que este es el valor promedio de asfaltenos que contiene un crudo.

Así como no se debe emplear un solvente muy nafténico para solubilizar los asfaltenos tampoco se puede usar uno demasiado aromático, ya que su gran capacidad de solubilizar los asfaltenos no permitirá que se formen emulsiones lo suficiente estable para estudiar la eficacia de los deshidratantes y aditivos polares respecto a la estabilidad de la emulsión. Por esto, se debe conseguir una mezcla entre estos dos hidrocarburos de modo de poder solubilizar los asfaltenos y obtener una emulsión estable pero que se pueda romper al aplicarle el deshidratante y los aditivos, y esto se consigue con una relación de mezcla donde los asfaltenos se encuentren en su punto de precipitación.

Para tener una idea de la capacidad de solubilización de los solventes aromáticos y tener un punto de referencia para hacer las mezclas entre este y la nafta se empleó xileno para solubilizar los asfaltenos. El xileno es un hidrocarburo aromático por lo que es capaz de solubilizar a los asfaltenos en gran medida. Este logró solubilizar más de  $30\%^{P/V}$  de asfaltenos. Asimismo, para aprovechar su carácter aromático se utilizó tolueno como

disolvente para solubilizar los asfaltenos, consiguiendo solubilizar más de 40%  $P/V$  de asfaltenos. Estos resultados se pueden observar en las figuras 6.2 y 6.3 para el xileno y tolueno respectivamente.

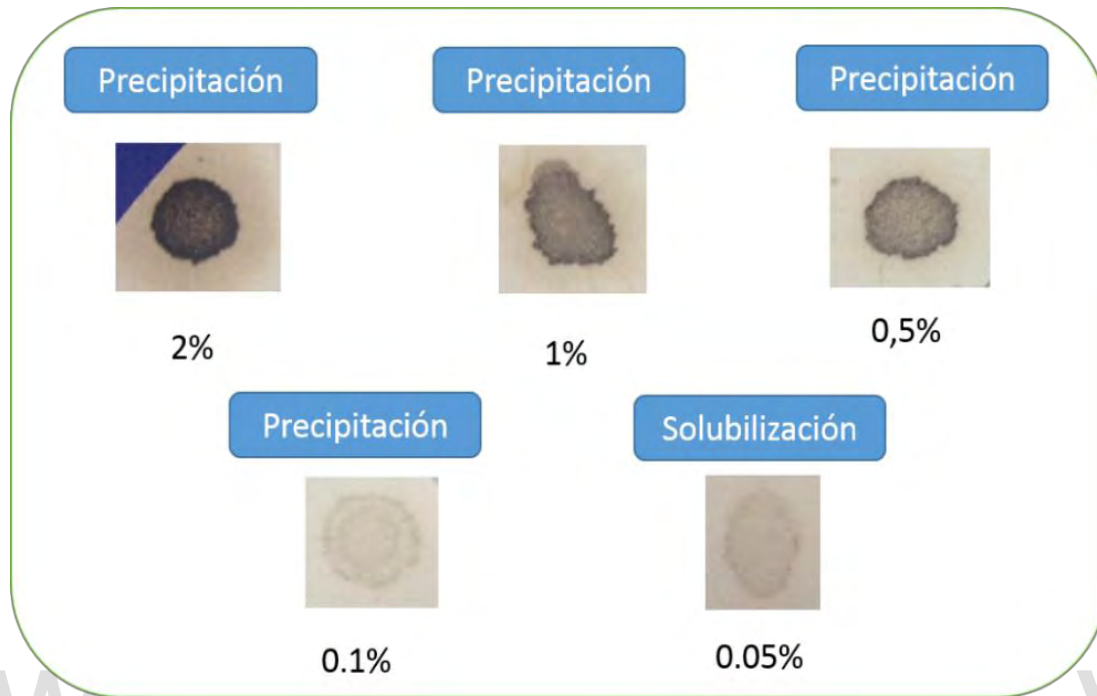


Figura 6.1. Método de la mancha: solubilización de asfaltenos en la nafta.

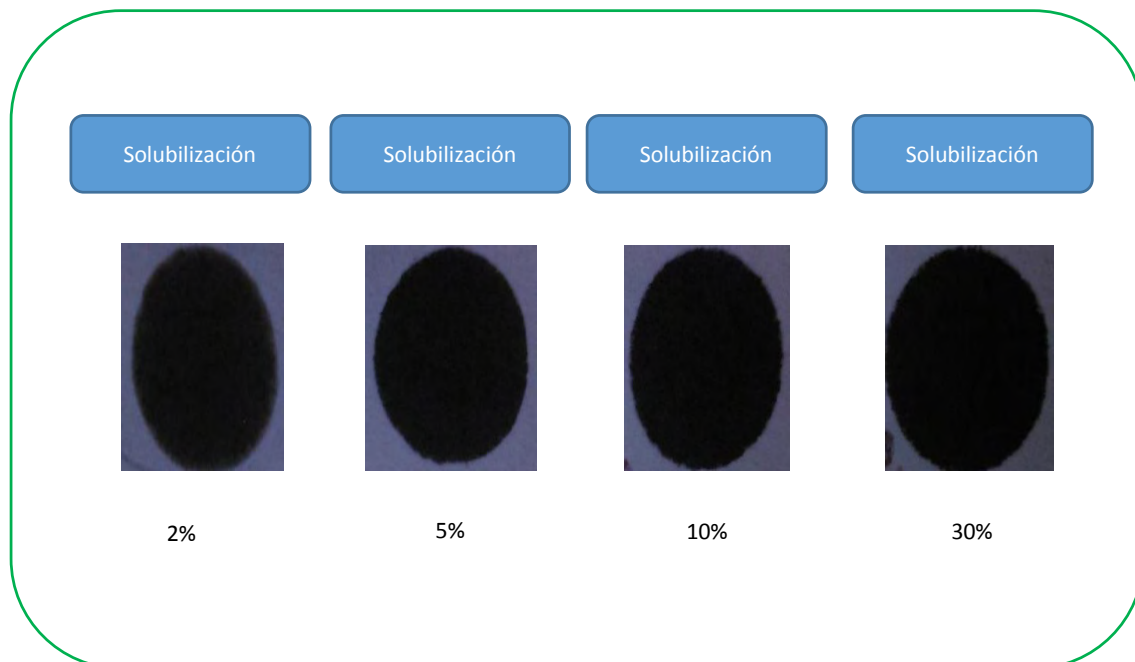
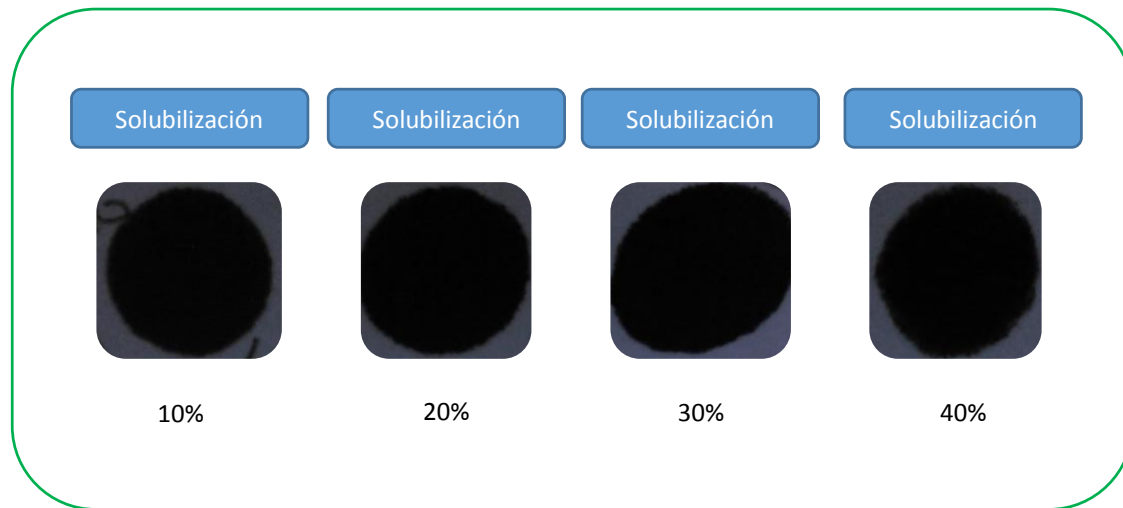
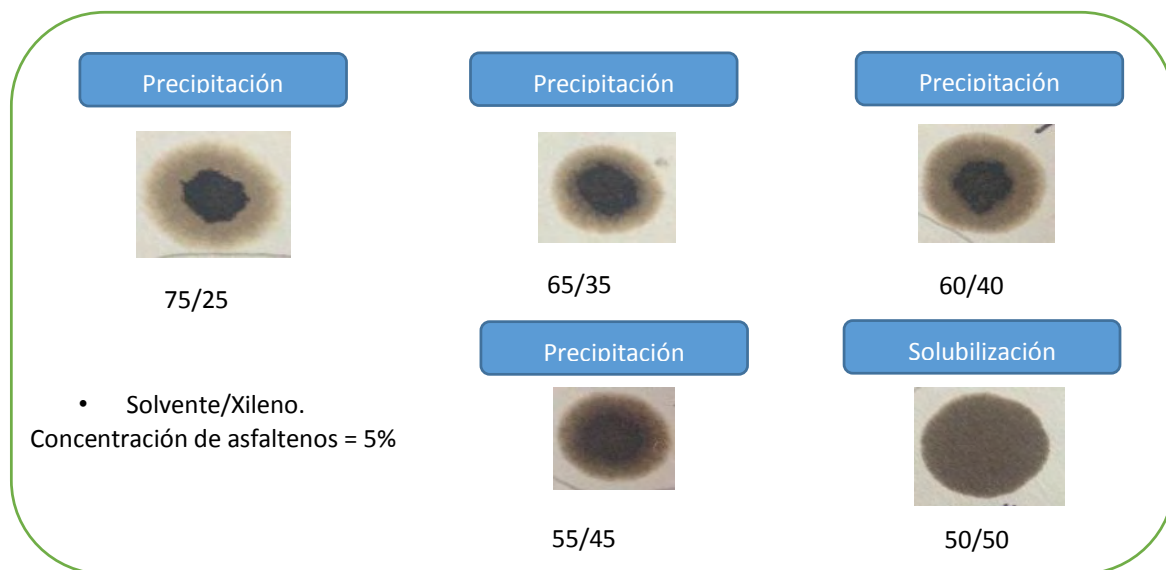


Figura 6.2. Método de la mancha: solubilización de asfaltenos en Xileno.



**Figura 6.3.** Método de la mancha: solubilización de asfaltenos en Tolueno.

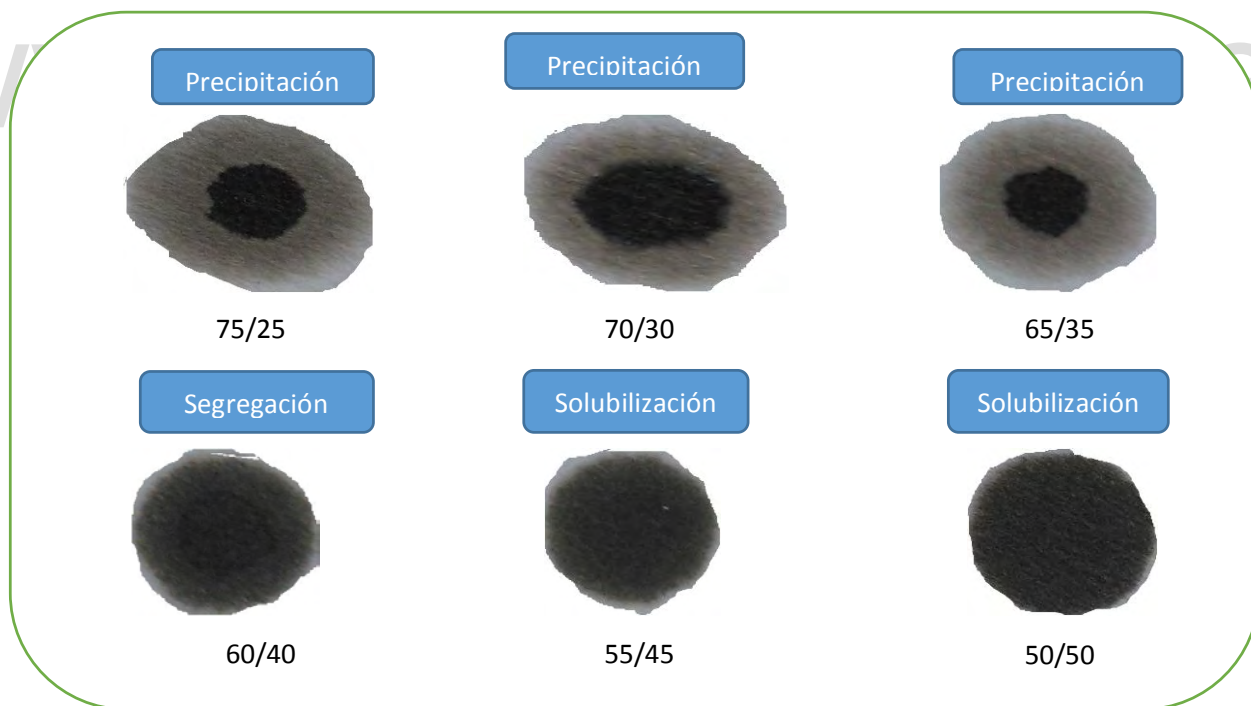
Subsiguientemente, se realizaron una serie de mezclas entre la nafta y xileno para solubilizar una concentración fija de asfaltenos de  $5\% P/V$ . Para una relación de  $75\% V/V/25\% V/V$  de nafta/xileno los asfaltenos precipitaban, al igual que para las relaciones  $65\% V/V/35\% V/V$ ,  $60\% V/V/40\% V/V$  y  $55\% V/V/45\% V/V$ . A medida que disminuye la relación nafta/xileno la mezcla solubiliza una mayor cantidad de asfaltenos, apreciándose un precipitado menos visible. Para una relación de  $50\% V/V/50\% V/V$  los asfaltenos se solubilizaron totalmente. Lo mencionado anteriormente se puede observar claramente en la figura 6.4.



**Figura 6.4.** Método de la mancha: solubilización de asfaltenos en la mezcla oleosa nafta/Xileno.

Asimismo, se realizaron una serie de mezclas oleosa con la nafta y tolueno como segundo hidrocarburo manteniendo la concentración de asfaltenos constante a 5%<sup>P/V</sup>. Para las relaciones 75/35%<sup>V/V</sup>, 70/30%<sup>V/V</sup> y 65/35%<sup>V/V</sup> de nafta y tolueno respectivamente, se observó que los asfaltenos estaban precipitados, disminuyendo la relación un poco más a 60/40%<sup>V/V</sup> el precipitado desaparece y se observan los asfaltenos segregados, es decir, estos no están precipitados pero parte de estos se encuentran separados en la interfase como lo indica la pequeña diferencia de coloración entre la mancha del centro y la externa. Al llegar a relaciones de 55/45%<sup>V/V</sup> o 50/40%<sup>V/V</sup> se aprecia que los asfaltenos han solubilizado. Esto se puede observar en la figura 6.5.

Empleando el tolueno como segundo hidrocarburo para formar la mezcla oleosa se obtuvo una relación mayor de nafta/ aromático, por lo que se empleara esta mezcla oleosa para la formulación de las emulsiones. La relación oleosa que se utilizará será 60/40%<sup>V/V</sup> nafta/tolueno, debido a que en este punto la solubilización de los asfaltenos está justo en el punto de precipitación y tienen una buena actividad interfacial para estabilizar las emulsiones. Además al emplear tolueno se puede emplear una relación de mezcla nafta/aromático mayor que cuando se utiliza xileno.



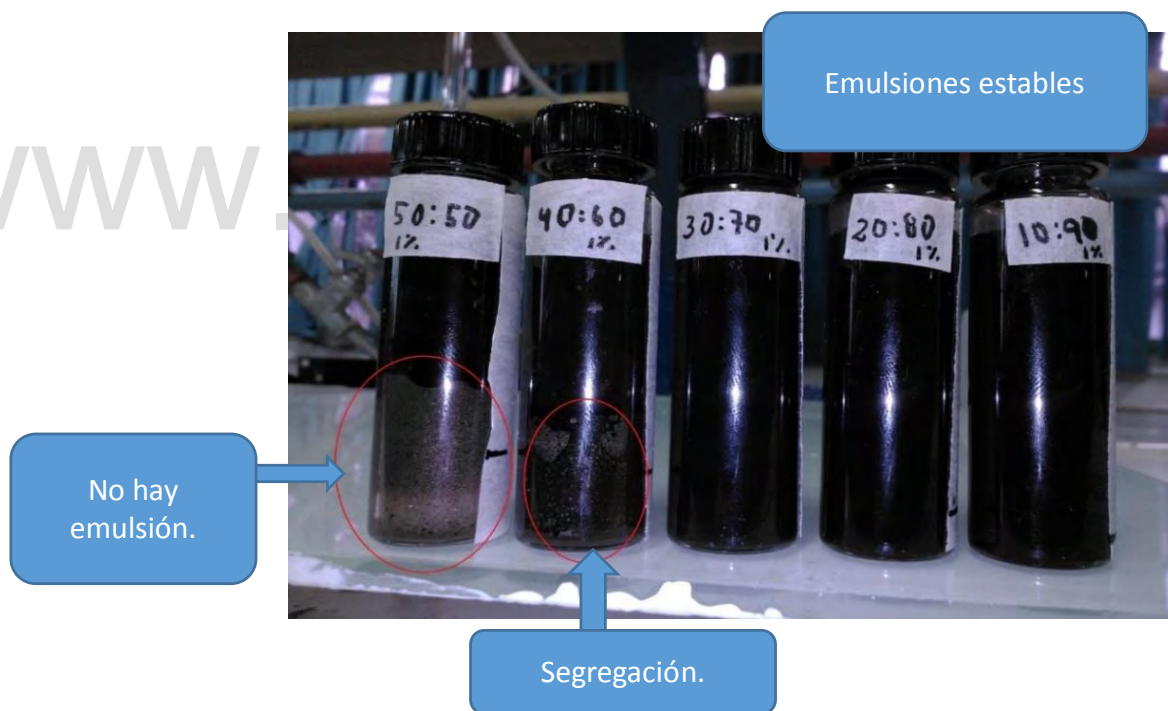
**Figura 6.5.** Método de la mancha: solubilización de asfaltenos en la mezcla oleosa nafta/Tolueno a concentración de 5% de asfaltenos.



## 6.2. Estabilidad de las Emulsiones Modelos

Se formuló la emulsión modelo para estudiar la eficacia del surfactante cuando se adicionan aditivos polares en la ruptura de emulsiones agua en aceite realizando barridos de formulación respecto a la relación agua-aceite (WOR) y concentración de asfaltenos dejando constante la relación de la mezcla oleosa nafta/Tolueno en 60/40. Dichos barridos de formulación consistieron en preparar un número de emulsiones con distintas relaciones WOR para varias concentraciones de asfaltenos.

En principio se formuló una emulsión con  $1\%^{P/V}$  de asfaltenos, observándose en la figura 6.6 luego de 5 minutos que las emulsiones cuyas relaciones WOR fueron  $30/70\%^{V/V}$ ,  $20/80\%^{V/V}$  y  $10/90\%^{V/V}$  permanecieron estables. Sin embargo, la emulsión con  $WOR=1$  estaba rota luego de 5 minutos de su emulsificación, observándose a su vez, pequeñas gotas de aceite contaminando la fase acuosa. Por su parte, la fase acuosa de la emulsión de  $WOR=40/60\%^{V/V}$  había segregado. En la figura 6.7 se muestra el sistema descrito anteriormente ( $1\%^{P/V}$  de asfaltenos) luego de 24 horas de haberse emulsificado la emulsión se mantiene igual a la observada a los 5 minutos en la figura 6.6.



**Figura 6.6.** Apariencia de las emulsiones W/O a 1% de asfaltenos luego de 5 minutos de emulsificación.



**Figura 6.7.** Apariencia de las emulsiones O/W a 1% de asfaltenos luego de 24 horas de emulsificación.

Para obtener emulsiones totalmente estables para los WOR con que se estaban trabajando se aumentó la concentración de asfaltenos. Para una concentración de 5% de asfaltenos todas las emulsiones eran estables luego de 24 horas de haber sido emulsificadas como se muestra en la figura 6.8.



**Figura 6.8.** Apariencia de las emulsiones W/O a 5% de asfaltenos luego de 24 horas de emulsificación.

Al observar que las emulsiones eran estables a 5% $P/V$  de asfaltenos pero inestables a 1% $P/V$  se realizaron las emulsiones a 2% $P/V$  y 3% $P/V$  para determinar una concentración de asfaltenos no tan elevada que establezca todas las emulsiones. En las figuras 6.9 y 6.10 para las concentraciones de 2% $P/V$  y 3% $P/V$  respectivamente se aprecia que todas las emulsiones son estables.

Una vez establecida la relación de fase oleosa a emplear para formular la emulsión con la cual se estudiara la eficacia de los surfactantes adicionando aditivos polares la cual fue de 60 /40% $V/V$  de nafta y Tolueno respectivamente, se determinó en esta parte el WOR y la concentración de asfaltenos la cual son de 30/70% $V/V$  y 3% $P/V$  respectivamente, obteniéndose una emulsión estable cuya composición es similar a las emulsiones petroleras promedios.



**Figura 6.9.** Estabilidad de las emulsiones W/O a 2% de asfaltenos luego de 24 horas de emulsificación.



**Figura 6.10.** Estabilidad de las emulsiones W/O a 3% de asfaltenos luego de 24 horas de emulsificación

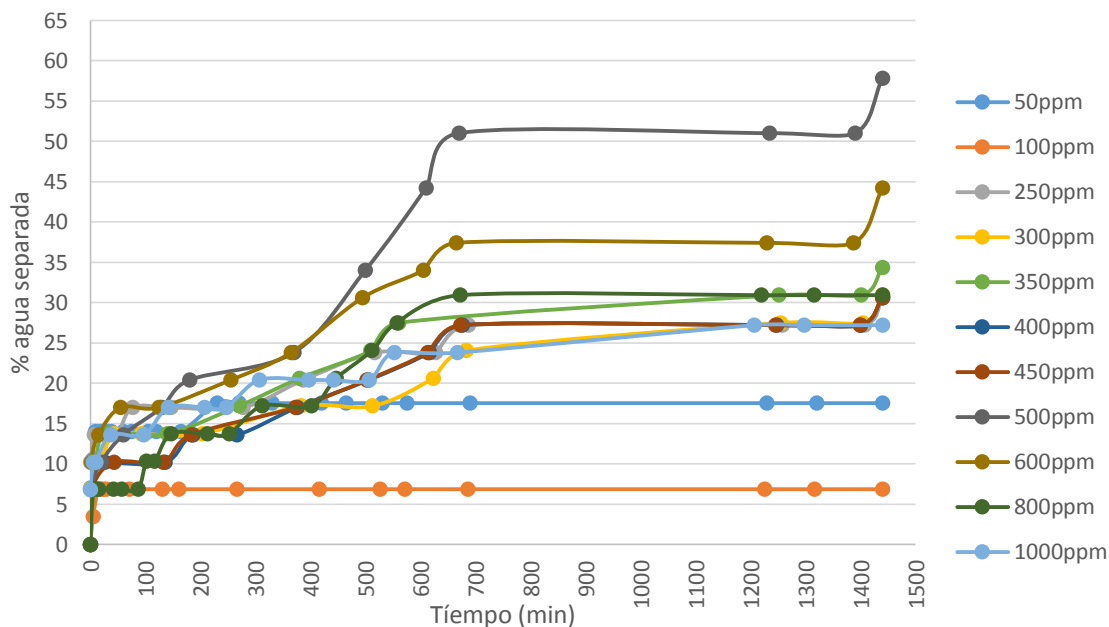
### 6.3. Estabilidad de las emulsiones adicionando el deshidratante y aditivos

Los surfactantes empleados para determinar el comportamiento de la ruptura de la emulsión durante un periodo de 24 horas son los deshidratantes nonil fenil EO 11 y el Nonil fenol EO 15, y el dispersante D-452; además de los aditivos polares como 2-butanol, n-butanol, n-pentanol, hexanol y 1-octanol. Para ello, se prepararon una serie de emulsiones con diferentes concentraciones de surfactante (0 a 1000 ppm) y a cada una de estas se le adicionaban un volumen fijo de 0,3 ml del aditivo (el cual representa el 3% del volumen total de la emulsión).

#### 6.3.1. Estabilidad empleando Nonil fenol EO11

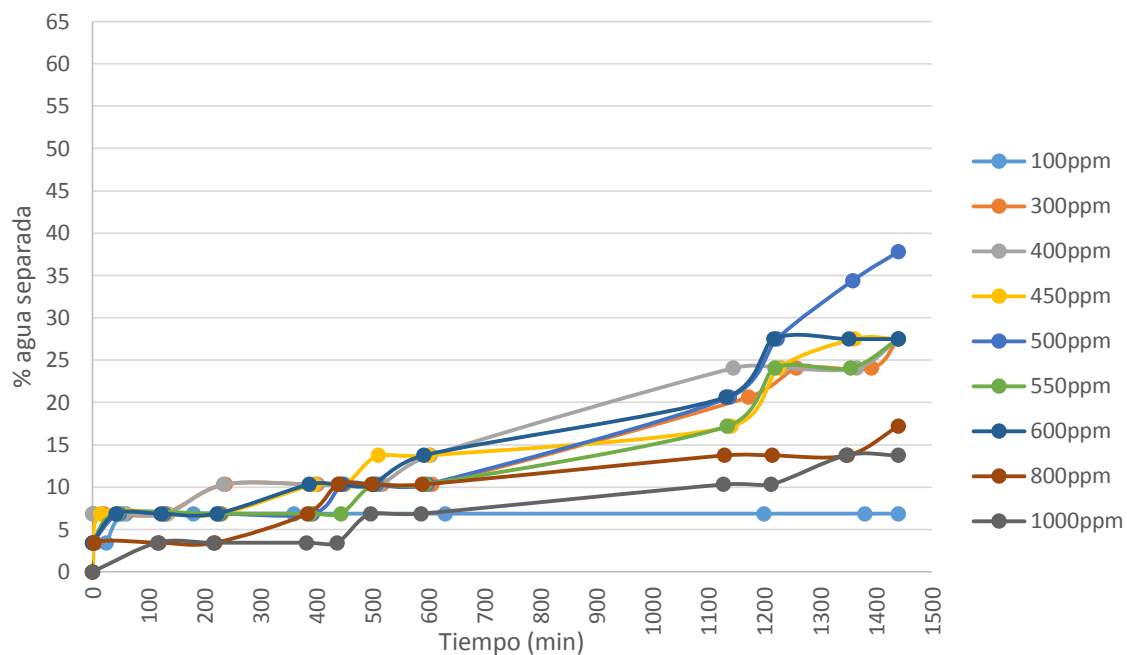
En la gráfica 6.11 se puede apreciar el comportamiento de la velocidad de separación del agua de la emulsión durante un periodo de 24 horas (1440 minutos) para el deshidratante Nonil fenol EO 11 sin ningún tipo de aditivo (blanco). Durante los primeros 20 minutos la ruptura de la emulsión ocurre a una velocidad elevada debido a la alta cantidad de fase interna y agua libre que pudo haber quedado en el sistema al momento de su emulsificación. Posteriormente, en el periodo entre 20 a 600 minutos aproximadamente la ruptura se hace un poco más lenta, debido a que en este periodo el agua libre ya ha sedimentado en su mayoría y la separación se debe al gran contenido de fase interna remanente. Entre los 600 y 1300 minutos la ruptura de la emulsión es muy lenta, ya que las gotas de mayor tamaño han coalescido, quedando dispersas las gotas más pequeñas que son las más difíciles de sedimentar, en consecuencia de coalescer. Para algunas

concentraciones de deshidratante ocurre una separación mínima de agua durante el periodo de 1300 a 1440 minutos debido al reordenamiento de las gotas de la fase interna de la emulsión. Al transcurrir las 24 horas y haber ocurrido la ruptura de la emulsiones se puede apreciar las dos fases separadas como se muestra en la figura 6.7 de WOR=1, aunque la fase acuosa aún se encuentra contaminada con pequeñas gotas de aceite.

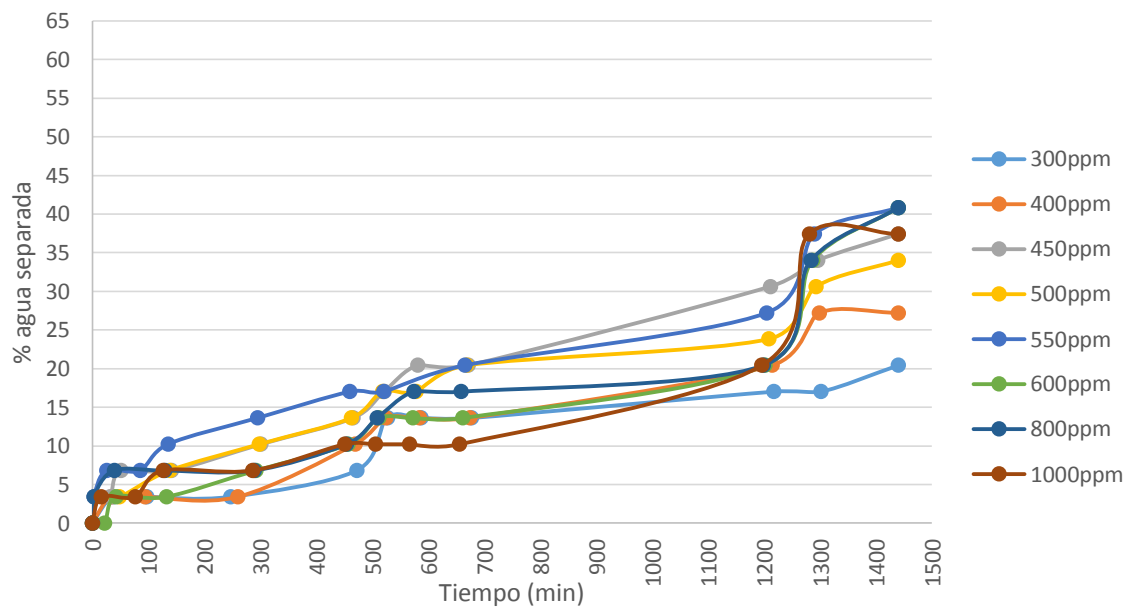


**Figura 6.11.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 sin aditivo polar.

Al observar la figura 6.12 y 6.13 la cual representa la estabilidad de la emulsión durante 24 horas empleando el deshidratante nonil fenol EO11 y como aditivos polares 2-butanol t n-butanol respectivamente, se aprecia que la velocidad de separación del agua es más lenta en comparación cuando solo se utiliza el deshidratante sin ningún aditivo polar. Salager J.-L. y col. (1991b) en su artículo mencionan que al emplear alcoholes de cadena corta como cosurfactantes estos tienden al dirigirse en gran parte a la fase acuosa en lugar de la interfase agua-aceite por lo que su interacción interfacial no es lo suficiente para flexibilizar la película interfacial. Un comportamiento similar se aprecia cuando se emplean alcoholes de cadena larga como hexanol y octanol (figuras 6.14 y 6.15). Sin embargo, estos alcoholes prefieren dirigirse a la fase oleosa en vez de la interfase, no teniendo un buen desempeño interfacial para debilitar la película y modifican el HLD haciendo que la emulsión se desvíe de la formulación óptima (HLD=0). En su artículo (Forgarini & col, 2009) explican que los alcoholes de cadena larga pueden inducir la formación de cristales líquidos en la emulsión ayudando a la estabilización de las emulsiones.

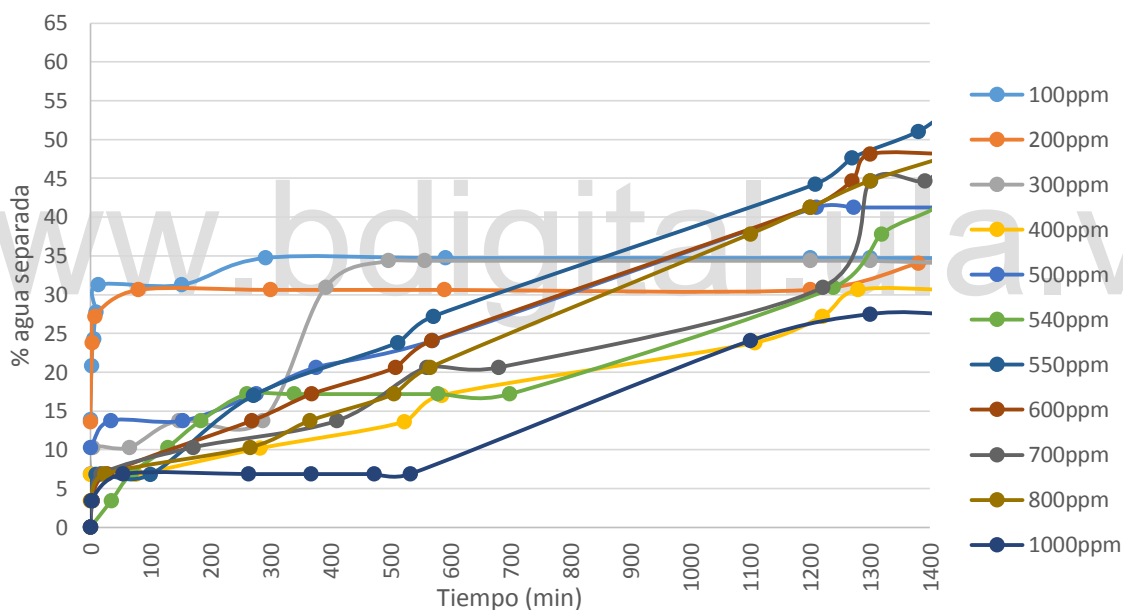


**Figura 6.12.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 empleando 2-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

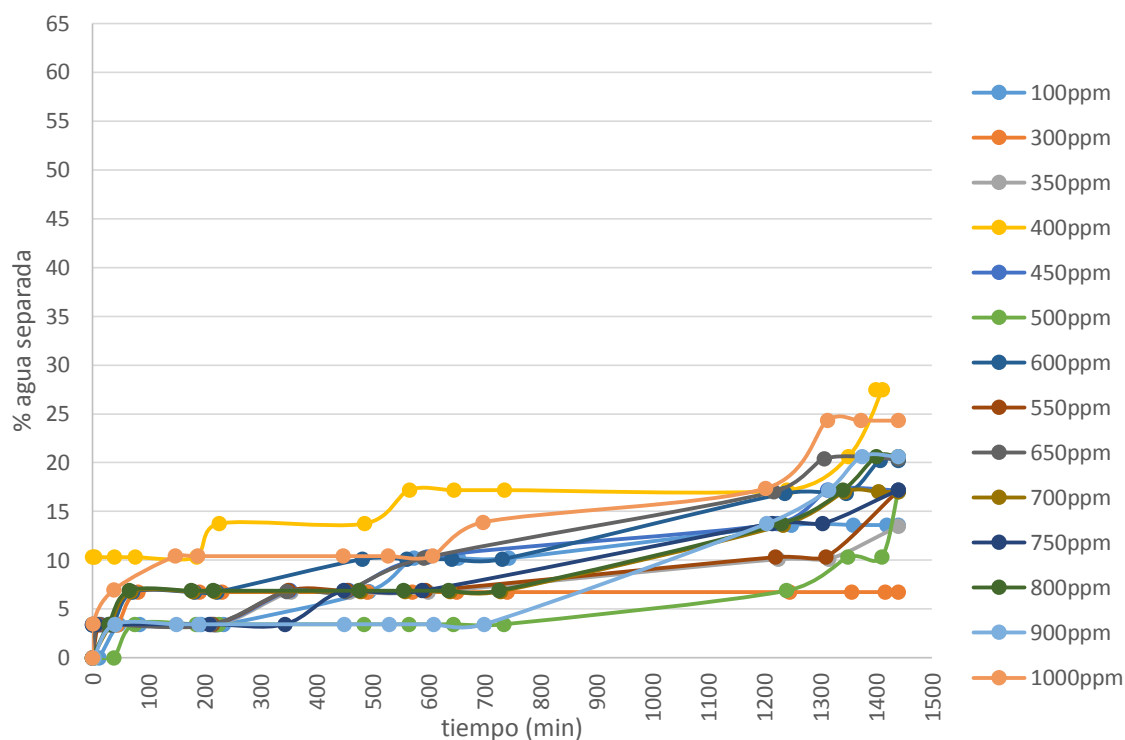


**Figura 6.13.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 empleando n-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

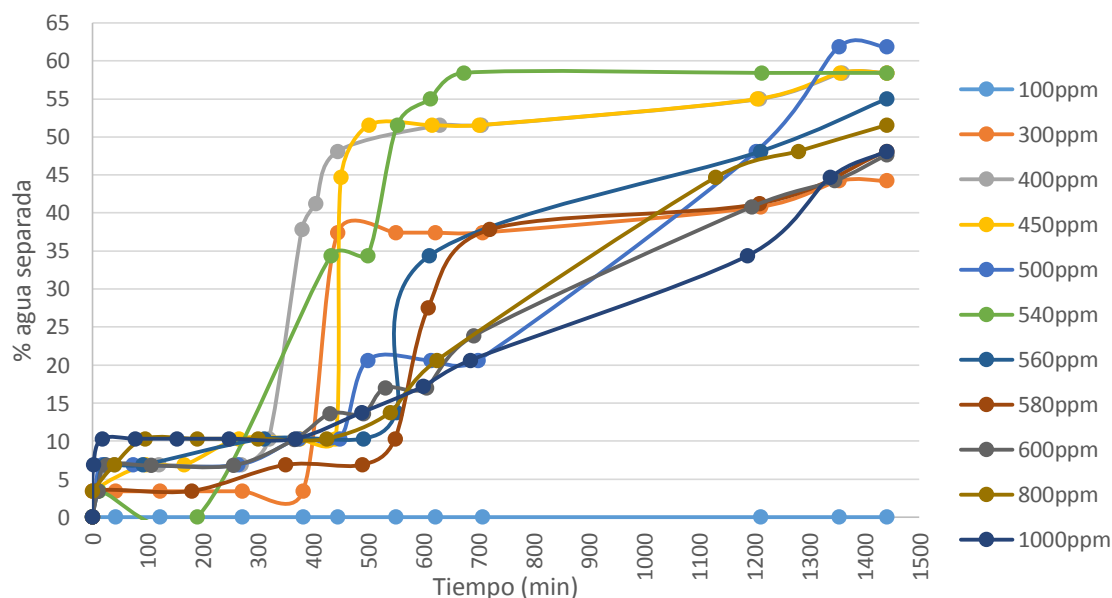
Lo contrario ocurre con los alcoholes de cadena intermedia, los cuales inhiben la formación de cristales líquidos. Además, los alcoholes de cadena intermedia se dirigen hacia la interface agua-aceite modificando la misma, lo que se traduce en una disminución de la tensión interfacial y por ende, una disminución de la estabilidad de la emulsión. Por esta razón, al observar la figura 6.16, la cual describe el comportamiento de la cinética de la ruptura de la emulsión empleando n-pentanol como aditivo polar, el cual es un alcohol de cadena intermedia, se aprecia que en los primeros minutos el porcentaje de separación es bajo debido a que el alcohol se está acomodando en la interfase tratando de destabilizar la película formada por los asfaltenos, una vez que estos se ordenan en la interfase se logra separar un alto porcentaje de agua entre los 400 a 600 minutos para las diferentes concentraciones de deshidratante, llegando a ser este porcentaje de separación del agua mayor al obtenido respecto a cuándo no se emplean aditivos polares.



**Figura 6.14.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 empleando 1-hexanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



**Figura 6.15.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 empleando octanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



**Figura 6.16.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 empleando n-pentanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



En la figura 6.17 se muestra la cantidad de agua separada luego de 24 horas de haberse formado la emulsión, además se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración de deshidratante el porcentaje de agua separada también lo hace hasta alcanzar a un máximo. Luego, a medida que aumenta la concentración de deshidratante el porcentaje de separación de agua disminuye. Probablemente esto se debe a que en principio el deshidratante se dirige hacia la interfase para tratar de sustituir a los asfaltenos y de esta manera neutralizar la acción estabilizadora del mismo, debilitando la película interfacial. Al llegar a la concentración óptima de deshidratante, la cual es la cantidad necesaria para neutralizar la cantidad de asfaltenos presentes en la emulsión y por ello ocurre la máxima separación de agua en este punto. Después de este punto, a medida que se incrementa la concentración de deshidratante debido a su carácter hidrofílico estos tenderán a permanecer en la fase acuosa y formar micelas en lugar de dirigirse hacia la interfase, obteniéndose por esto bajos rendimientos en la ruptura de la emulsión. Este comportamiento se puede explicar teóricamente con las ecuaciones del HLD, ya que este depende del coeficiente de reparto del deshidratante, por ende al modificar este mediante la adicción del surfactante el HLD irá cambiando yendo de valores negativo hasta llegar a valores positivos pasando por  $HLD=0$  el cual representa el punto de mínima estabilidad, obteniéndose las curvas mostradas en la figura 6.17.

Como se mencionó anteriormente, al emplear un alcohol de cadena carbonada intermedia como el pentanol el rendimiento de separación del agua se incrementa respecto al blanco, caso contrario cuando se emplea uno de cadena corta como el butanol o larga como el octanol, ya que estos últimos preferirán dirigirse a la fase oleosa cuando es de cadena larga o la acuosa los de cadena corta en lugar de la interfase como se muestra en la figura 6.17.

En las figuras 6.18 y 6.19 se pueden apreciar la tendencia en cuanto al máximo porcentaje de agua separada con el nonil fenol EO 11 empleando cada uno de los aditivos polares y la concentración de deshidratante en el punto óptimo. Al utilizar el pentanol (cadena intermedia) se obtiene una separación de agua de 61,9% empleando una concentración de deshidratante de 500ppm. Por su parte, al emplear octanol (cadena larga) se requiere de una concentración de deshidratante de 800ppm para separar tan solo 20,6% y al emplear n-butanol (cadena corta) se requiere una concentración de 550ppm para separar 37,8%. Es decir que al trabajar con alcoholes de cadena intermedia se logra separar una cantidad mayor de agua con una concentración menor de deshidratante. Estos resultados similares obtenidos por Forgarini y col. (2009) y Del Caprio E. y col. (2014) en sus investigaciones sobre los efectos de alcoholes en la estabilidad de emulsiones.

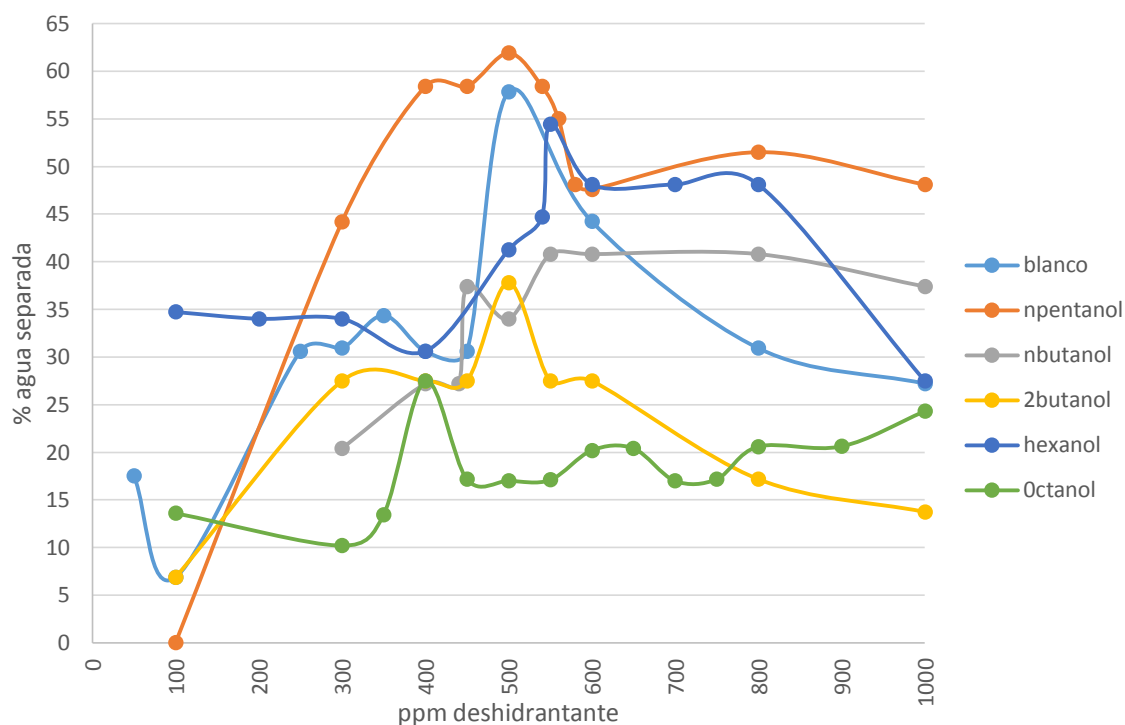


Figura 6.17. Estabilidad de la emulsión a un tiempo fijo de 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO11 comparando todos los aditivos polares empleados a una concentración de 3% cada uno.

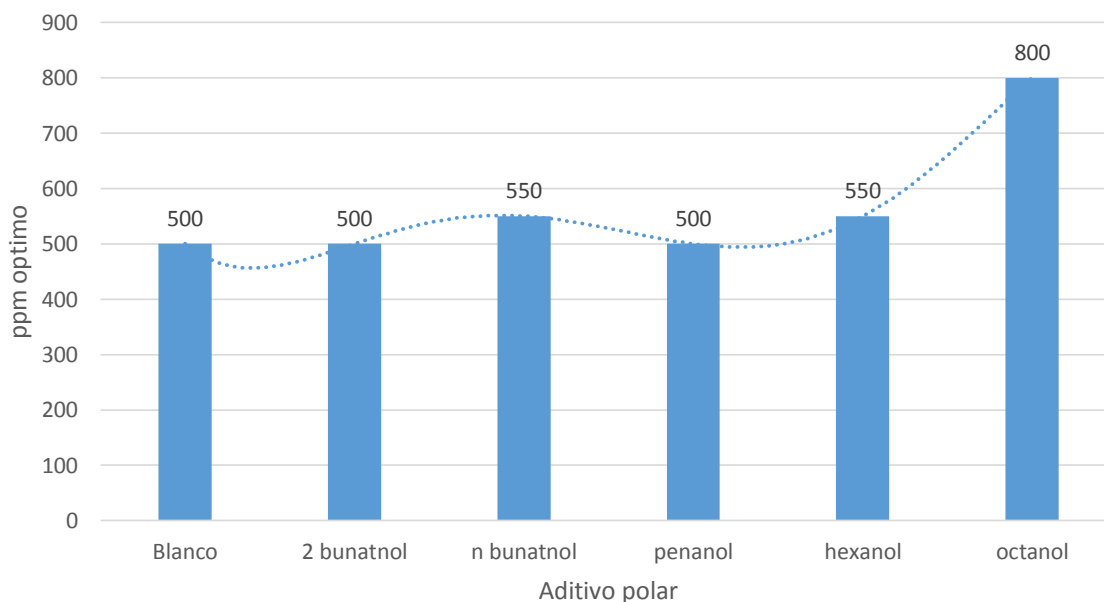
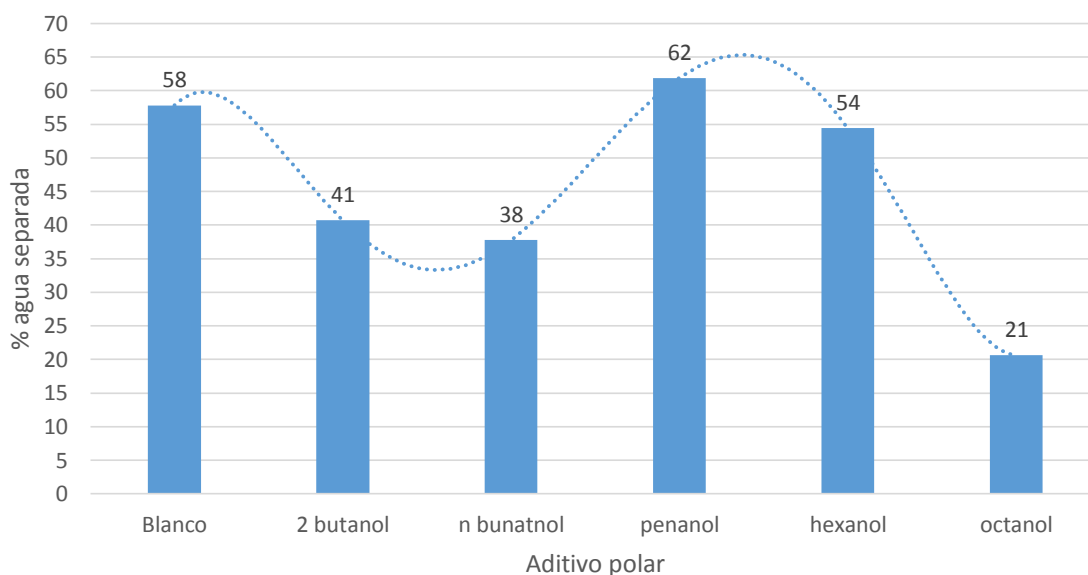


Figura 6.18. Concentración del surfactante Nonil fenol EO11 óptima para cada uno de los aditivos polares empleados a 3% de concentración cada uno.



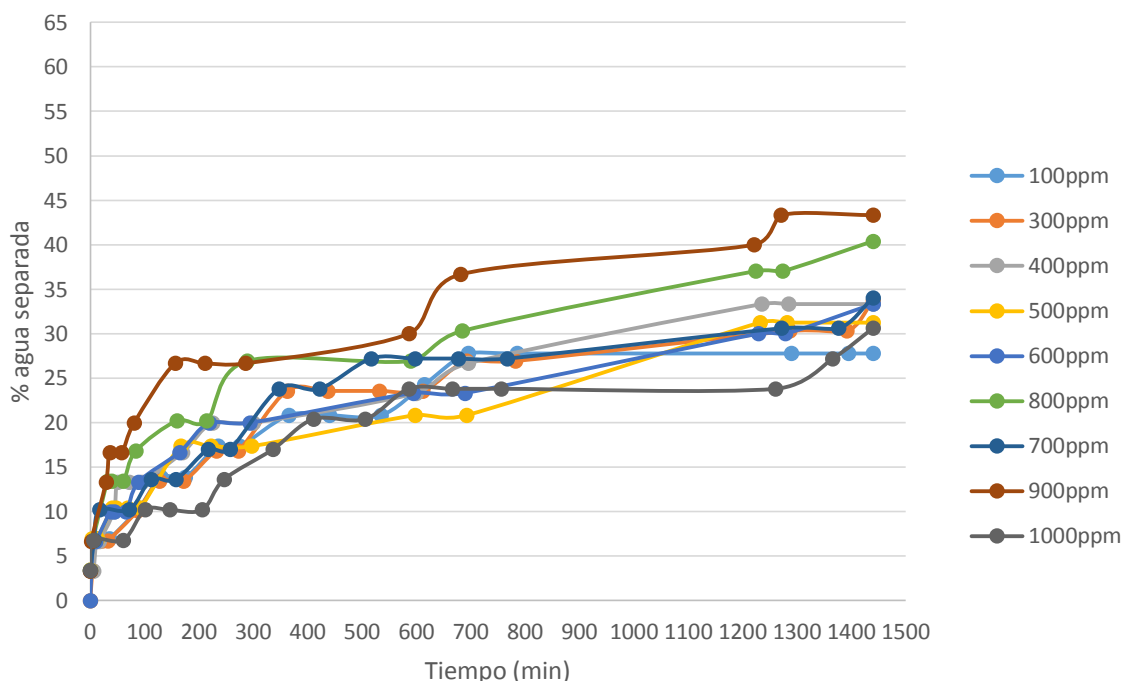
**Figura 6.19.** Porcentaje de agua separada para cada uno de los aditivos polares empleados utilizando Nonil fenol EO11 en su concentración óptima.

### 6.3.2. Estabilidad empleando Nonil Fenol EO15

Al observar la figura 6.20 a la 6.25 se perciben una cinética de separación distinta a la del nonil fenol con 11 óxidos de etileno (EO11) junto con los aditivos polares. La ruptura de la emulsión es más rápida durante los primeros minutos cuando se emplea el nonil fenol con 15 óxidos de etileno (EO15), esto se debe al contenido de agua libre y que este surfactante es más hidrofílico no permitiendo que parte del agua se estabilice en la emulsión y se separe. Luego la ruptura continua a una velocidad aproximadamente “constante” desde los 200 hasta los 1440 minutos, a diferencia del EO11 que para cierto intervalo de tiempo la velocidad de separación aumentaba significativamente a medida que este se acomoda en la interfase, logrando separar la mayor parte del agua en solo 700 minutos, para luego separar muy poca agua entre los 700 a 1440 minutos como se explicó anteriormente. El comportamiento observado en este periodo para el EO15 se debe a la alta hidrofiliidad del mismo y a la menor interacción interfacial respecto al EO11. Por esto, las moléculas de deshidratante EO15 se ubican lentamente en la interfase agua-aceite, ocasionando que la separación sea lenta a una velocidad aproximadamente “constante”.

En la figura 6.26 se muestra la variación del porcentaje de agua separada respecto a la concentración de deshidratante. En principio el porcentaje de agua separada aumenta al incrementar la concentración del deshidratante para posteriormente llegar a un máximo de agua separada para cierta concentración de surfactante. Al superar esta concentración ocurre lo contrario, disminuye el porcentaje de agua separada con aumentos de

concentración de deshidratante. Lo cual es el comportamiento esperado según las ecuaciones de HLD. Como se muestra en la figura 6.26 el punto máximo de agua separada no es tan pronunciado como cuando se emplea Nonil EO11, ya que el EO15 por ser más hidrofílico se dirige hacia la interfase a una velocidad más lenta que el EO11 evitando rupturas bruscas en el rango de concentración.



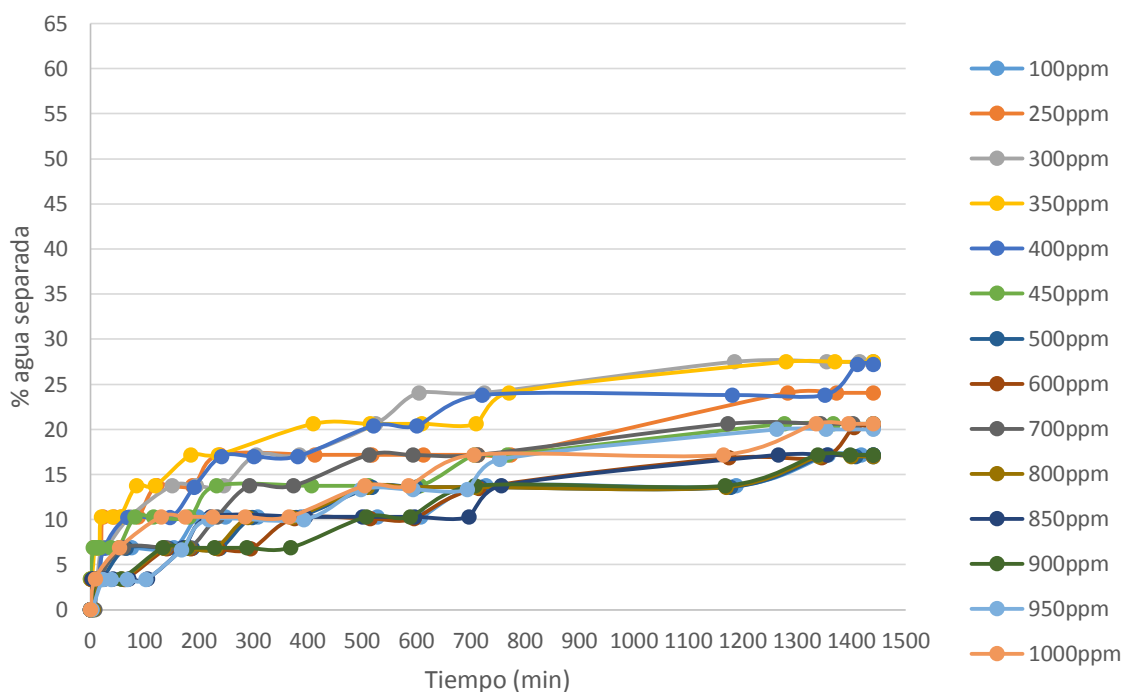
**Fig. 6.20.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de nonil fenol EO15 sin aditivos polares a una concentración de 3%.

Debido a la mayor hidrofiliidad del nonil fenol con 15 óxidos de etileno respecto al EO11, el EO15 interactúa mejor con los aditivos polares, lo que hace la interface muy polar del lado del agua y de esta manera el “empate” con los asfaltenos se ve reducido y en consecuencia su eficiencia como demulsificante. El carácter hidrofílico del deshidratante debe estar equilibrado al de los asfaltenos para neutralizar su acción interfacial y poder alcanzar un  $HLD=0$  (Rondón & col, 2006). Debido al carácter polar del deshidratante al adicionar otro aditivo polar ocasiona que la interacción interfacial del deshidratante disminuya por lo que se obtiene un menor rendimiento de ruptura de la emulsión cuando se usan aditivos polares en comparación que cuando se emplea el químico deshidratante solo como se muestran en las figuras 6.21 a la 6.25. No obstante, en la gráfica 6.26 se obtiene un comportamiento similar al descrito con el EO11 respecto al porcentaje de separación del agua versus la concentración de deshidratante. Igualmente, se alcanza el

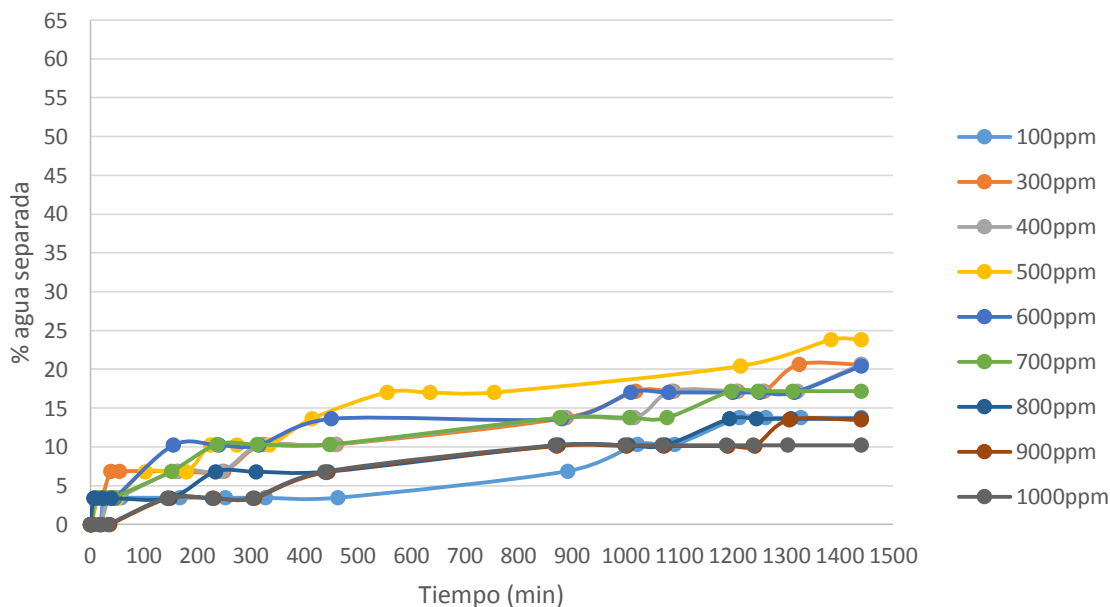
porcentaje de agua máxima separada cuando se emplea alcohol de cadena intermedia, que en este caso es el 1-hexanol. Cabe destacar, que el porcentaje de agua separada empleando el alcohol de cadena intermedia no supera el logrado cuando se emplea el deshidratante sin aditivo (blanco) como ocurre con el nonil EO11. Es decir, para el EO15 emplear alcoholes no favorece la separación del agua.

En la figura 6.26 se observa que el rango de acción del deshidratante nonil fenol con 15 óxidos de etileno es más amplio que el obtenido con el EO11, cabe destacar que con el EO11 se logra separar un porcentaje mayor de agua. Las figuras 6.27 y 6.28 muestran la concentración de deshidratante y porcentaje de agua separada en el punto óptimo. En el punto óptimo para los alcoholes de cadena corta y larga el porcentaje de agua el porcentaje de agua separada es menor que el alcanzado con el alcohol de cadena intermedia hexanol y cuando se emplea el deshidratante sin aditivos polares. A diferencia del nonil fenol con 11 óxidos de etileno el nonil fenol con 15 óxidos de etileno necesita como alcohol de cadena intermedio un alcohol de cadena más larga (menos polar) debido a que este deshidratante es más hidrofílico. A pesar de que se logra separar un mayor porcentaje de agua cuando no se emplea aditivos polares se requiere una mayor concentración de deshidratante (900ppm) respecto a cuándo se utiliza algún aditivo como en el caso del hexanol (400ppm) para alcanzar la concentración óptima. Esto se debe a que la interfase se satura más rápido cuando está presente el aditivo polar. Debido a que cuando se emplea el aditivo polar este interactúa con el deshidratante volviendo la interfase del lado del agua muy polar y como consecuencia no permite que el deshidratante interactúe plenamente con los asfaltenos en la interfase. Debido a que el objetivo es separar el máximo porcentaje de agua posible, entonces no es recomendable emplear aditivos polares.

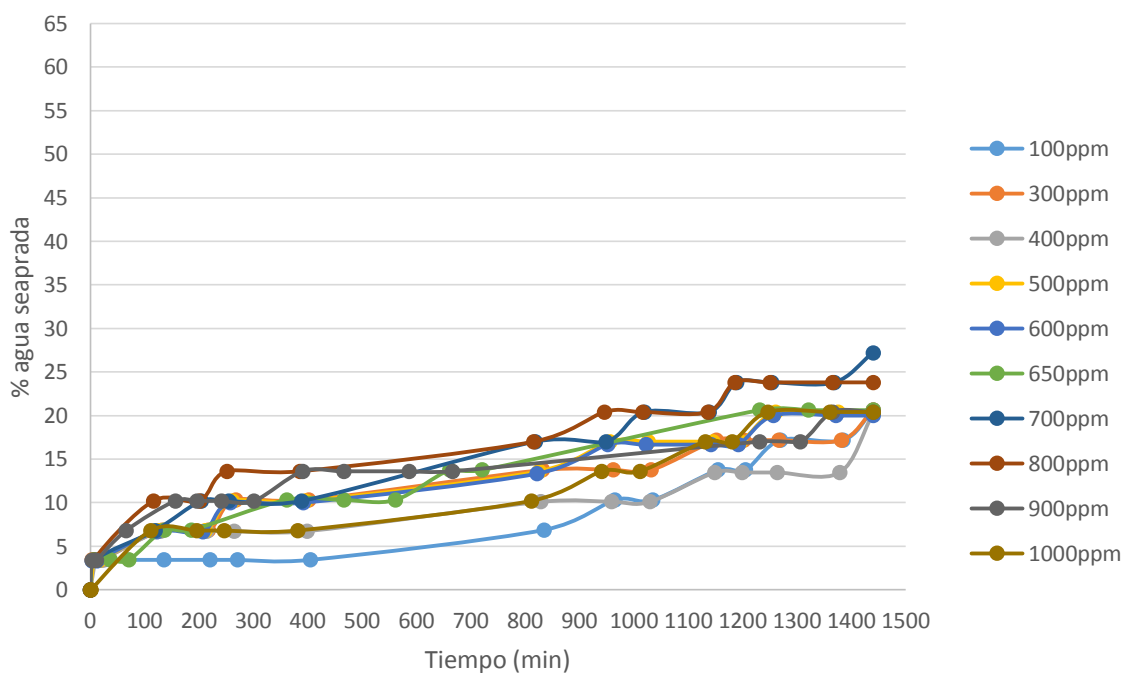
EFFECTO DE LA ADICCIÓN DE ADITIVOS POLARES SOBRE EL DESEMPEÑO DE SURFACTANTES EN LA RUPTURA DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE



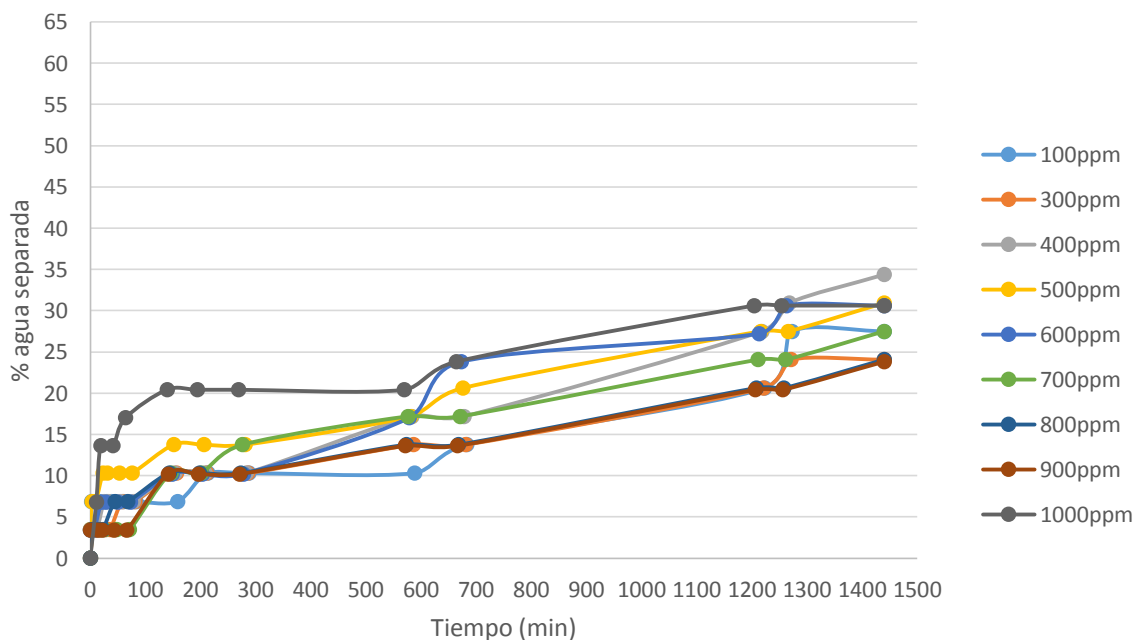
**Figura 6.21.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 empleando 2-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



**Figura 6.22.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 empleando n-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



**Figura 6.23.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 empleando n-pentanol como aditivo polar a una concentración de 3%.



**Figura 6.24.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 empleando hexanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

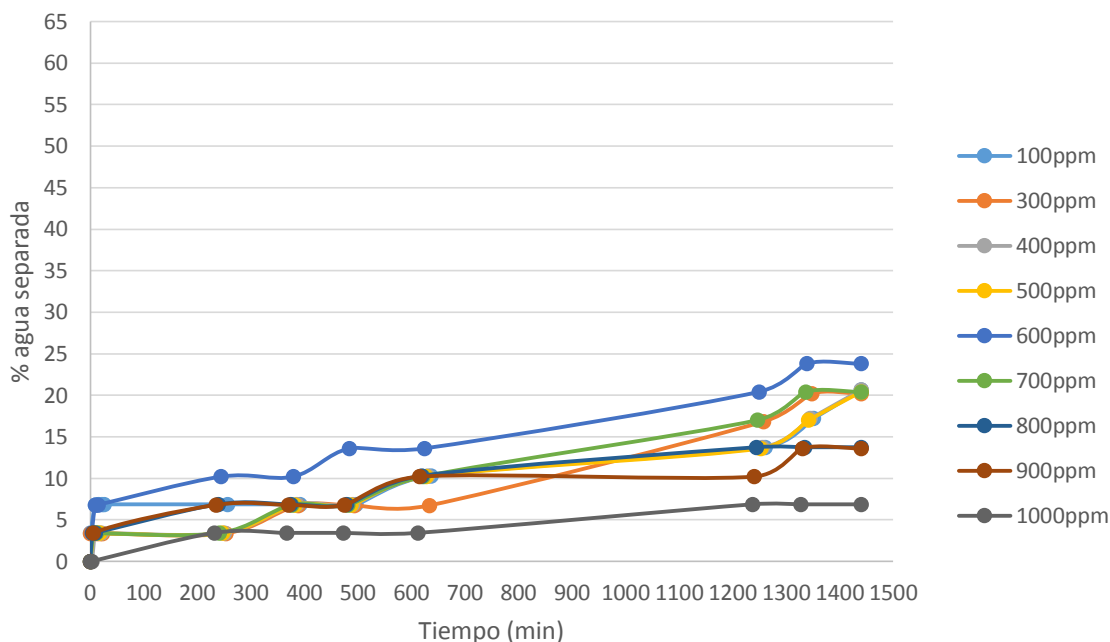


Figura 6.25. Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 empleando octanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

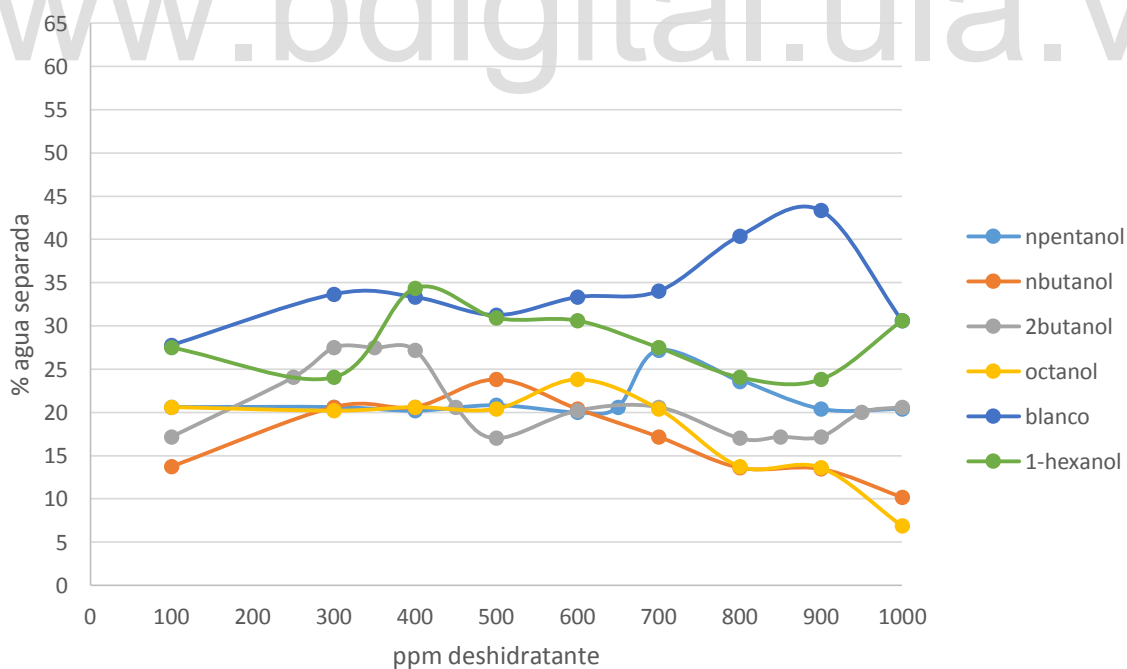
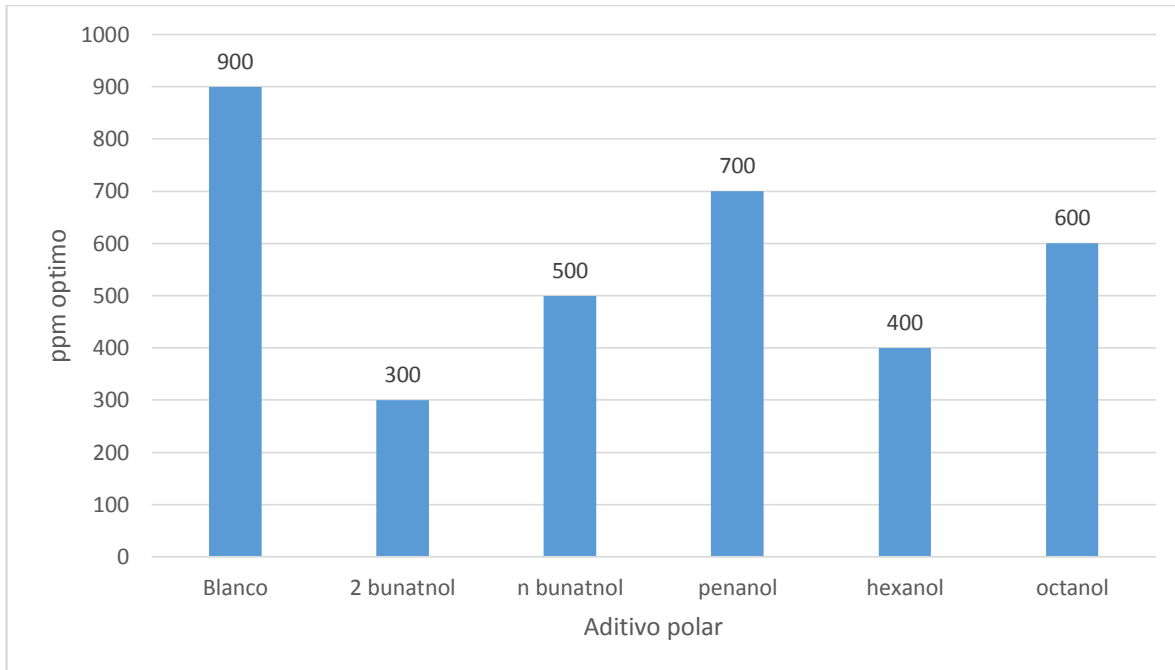
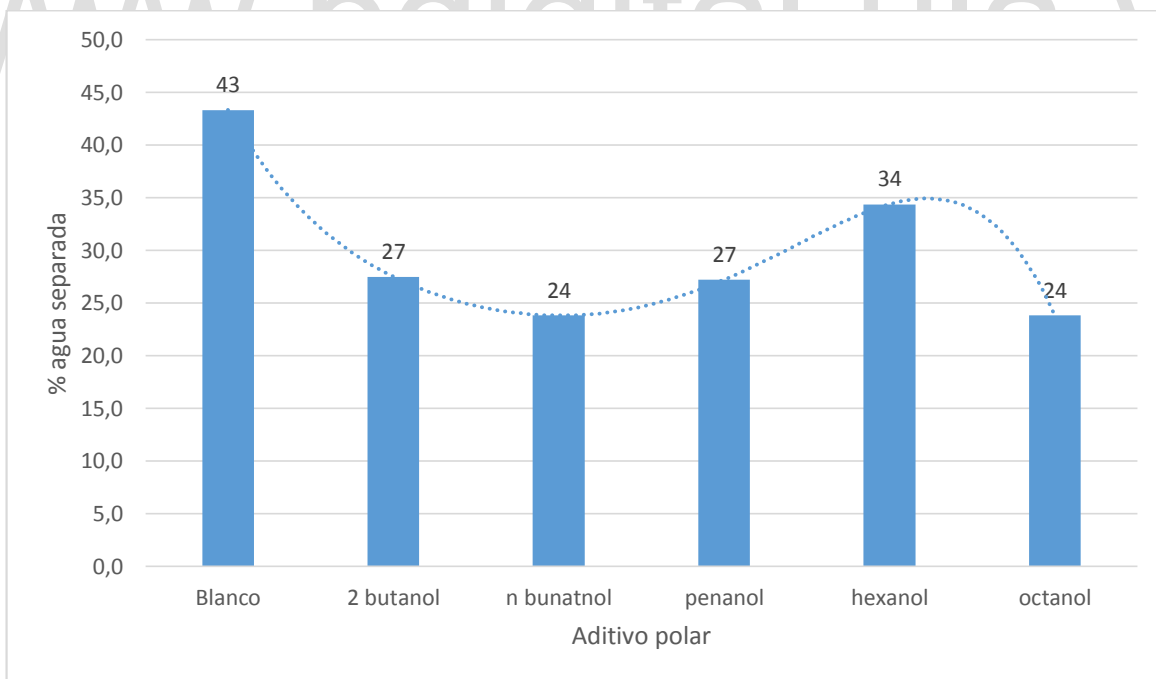


Figura 6.26. Estabilidad de la emulsión a un tiempo fijo de 24 h para distintas concentraciones de Nonil fenol EO15 comparando todos los aditivos polares empleados a una concentración de 3%.





**Figura 6.27.** Concentración del surfactante Nonil fenol EO15 óptima para cada uno de los aditivos polares empleados a una concentración de 3% cada uno.



**Figura 6.28.** Porcentaje de agua separada para cada uno de los aditivos polares empleados utilizando Nonil fenol EO15 en el punto óptimo.

### 6.3.3. Estabilidad empleando el dispersante D-452

Con la finalidad de conocer si el dispersante D-452 además de ser un buen dispersante de asfaltenos podría ser un buen deshidratante, se emplea el mismo logrando separar hasta 34% del agua aproximadamente en 20 minutos como se muestra en la figura 6.29. Luego de haberse separado este porcentaje de agua, la separación se vuelve casi nula durante el resto de las 24 horas. Es decir, que esta sustancia se podría emplear como deshidratante cuando se requiere separar una pequeña cantidad de agua en un periodo corto de tiempo. Esta separación rápida posiblemente se deba al efecto de dispersante sobre los asfaltenos perturbando el equilibrio en la interfase, una vez que los asfaltenos comienzan a reacomodarse el rompimiento de la emulsión se detiene. Dando como resultado ese porcentaje de agua separa en corto tiempo y luego la estabilidad de la emulsión.

Al observar las figuras 6.29 a la 6.34 se aprecia la misma tendencia observada con los deshidratantes cuando se le adicionan los aditivos polares, aunque en este caso ocurre la ruptura de la emulsión en pocos minutos (20 a 45 minutos) para posteriormente la velocidad de separación del agua permanecer aproximadamente en cero. Para bajas concentraciones de deshidratante el porcentaje de agua separada es bajo, luego este va en aumento a medida que incrementa el porcentaje de deshidratante hasta alcanzar un máximo luego del cual comienza a descender a medida que se incrementa el porcentaje de deshidratante. Para el pentanol y butanol (fig. 6.36) se requiere una concentración de deshidratante baja para alcanzar la concentración óptima (100ppm). La máxima separación cuando se emplea un alcohol se obtiene con el pentanol (23,3%), el cual corresponde al alcohol de cadena intermedia en este sistema. Con el sistema blanco se logró separar hasta un 34% con 400ppm de dispersante (fig. 6.37). Existe una sinergia negativa entre los alcoholes y el nonil fenol con 15 oxidos de etileno y el dispersante D-452, por lo que no es recomendable adicionar aditivos polares cuando se hace uso de deshidratantes muy hidrofílicos.

EFFECTO DE LA ADICCIÓN DE ADITIVOS POLARES SOBRE EL DESEMPEÑO DE SURFACTANTES EN LA RUPTURA DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE

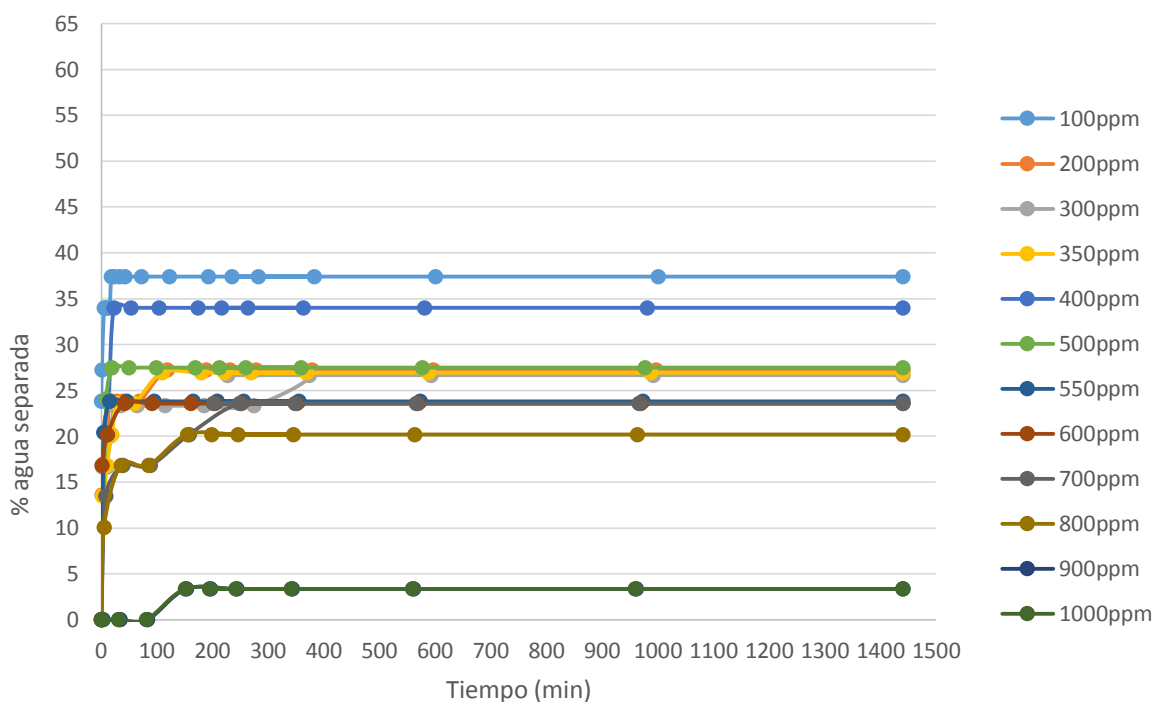


Figura 6.29. Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de Dispersante D-452.

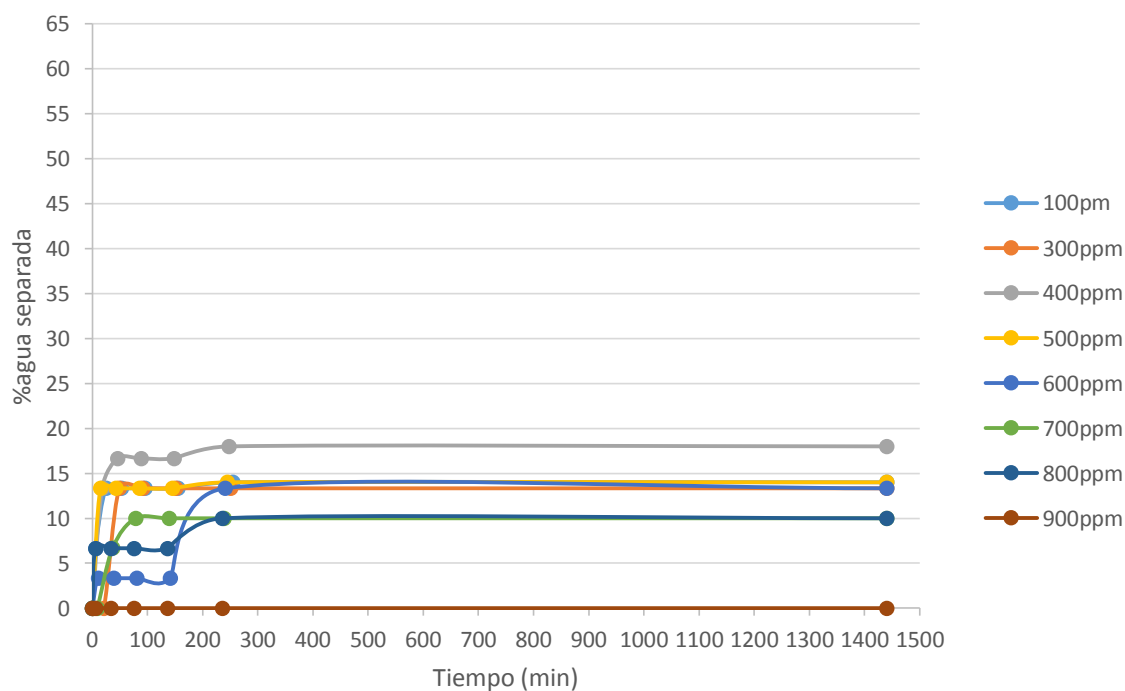
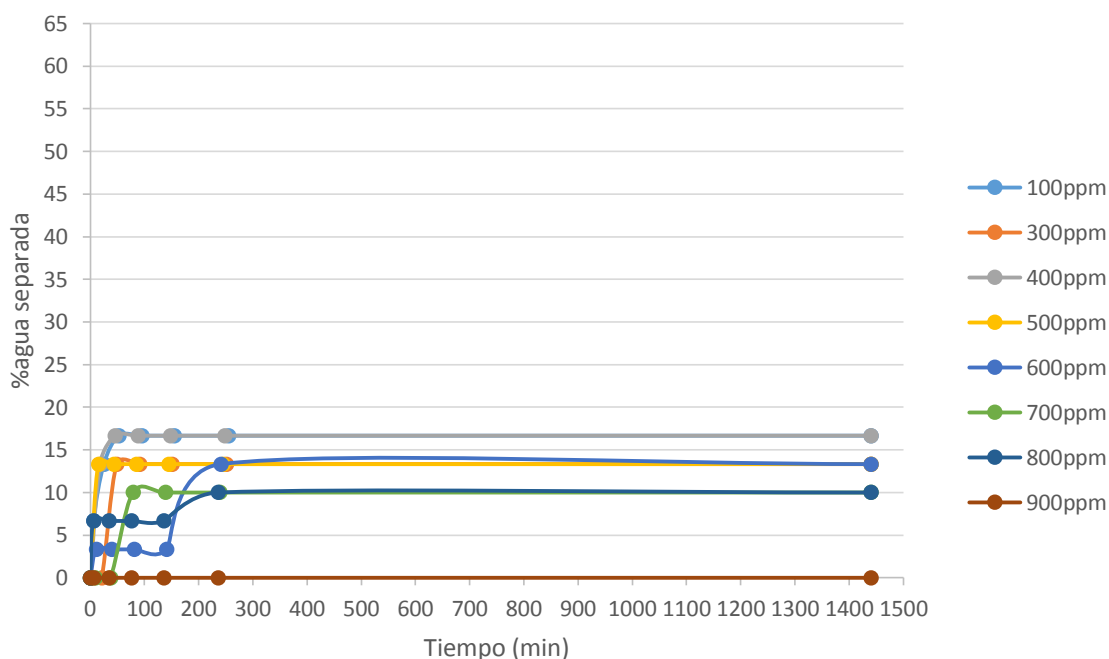
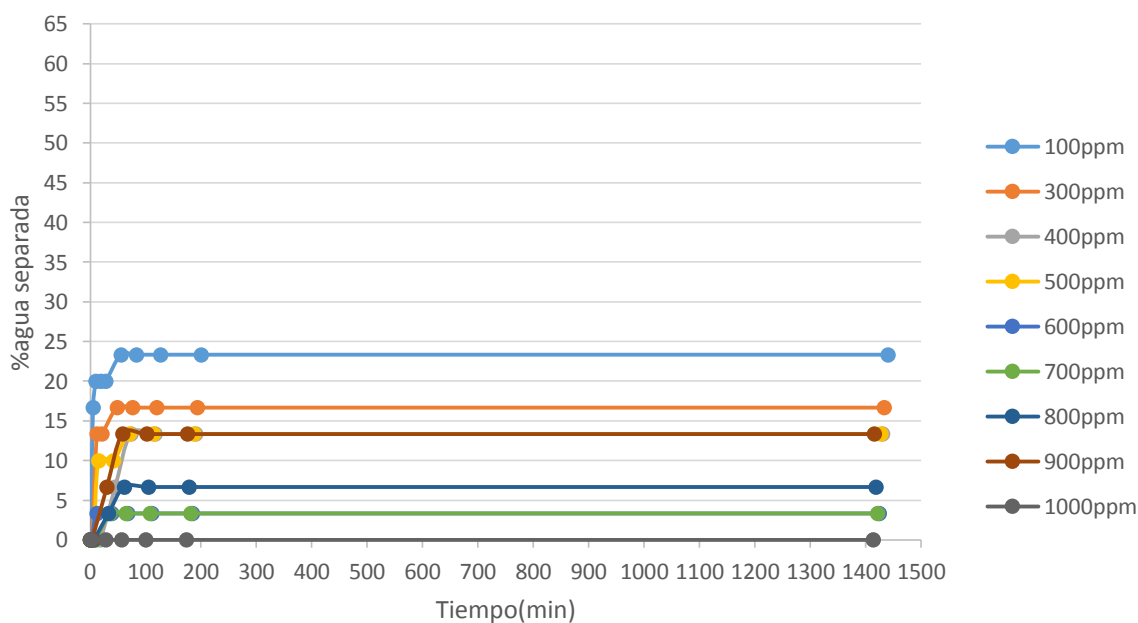


Figura 6.30. Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de D-452 empleando 2-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

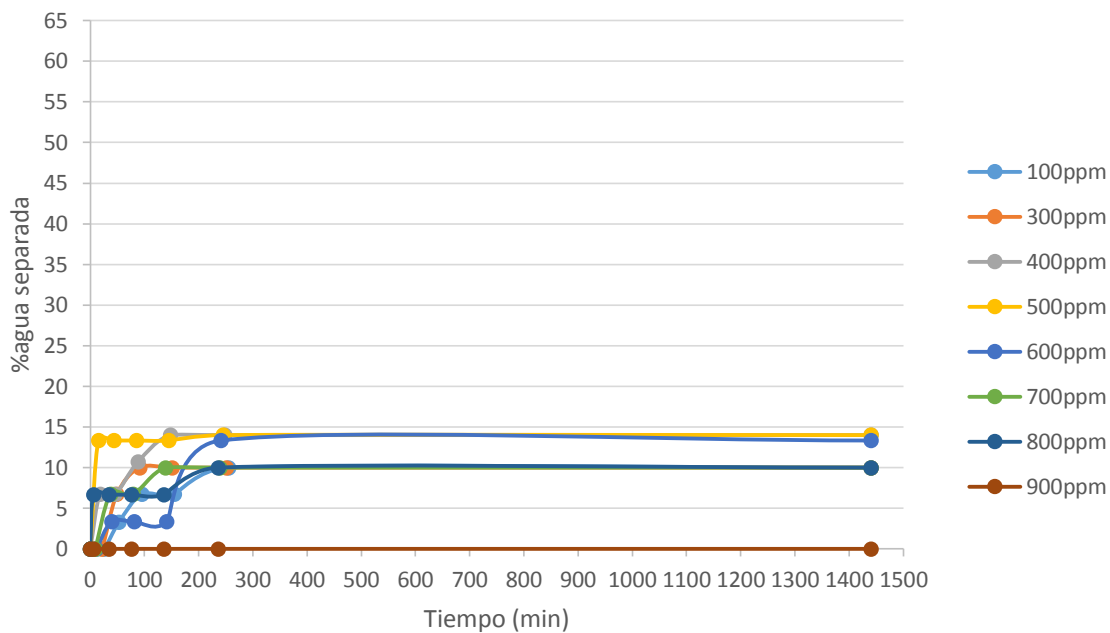
EFFECTO DE LA ADICCIÓN DE ADITIVOS POLARES SOBRE EL DESEMPEÑO DE SURFACTANTES EN LA RUPTURA DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE



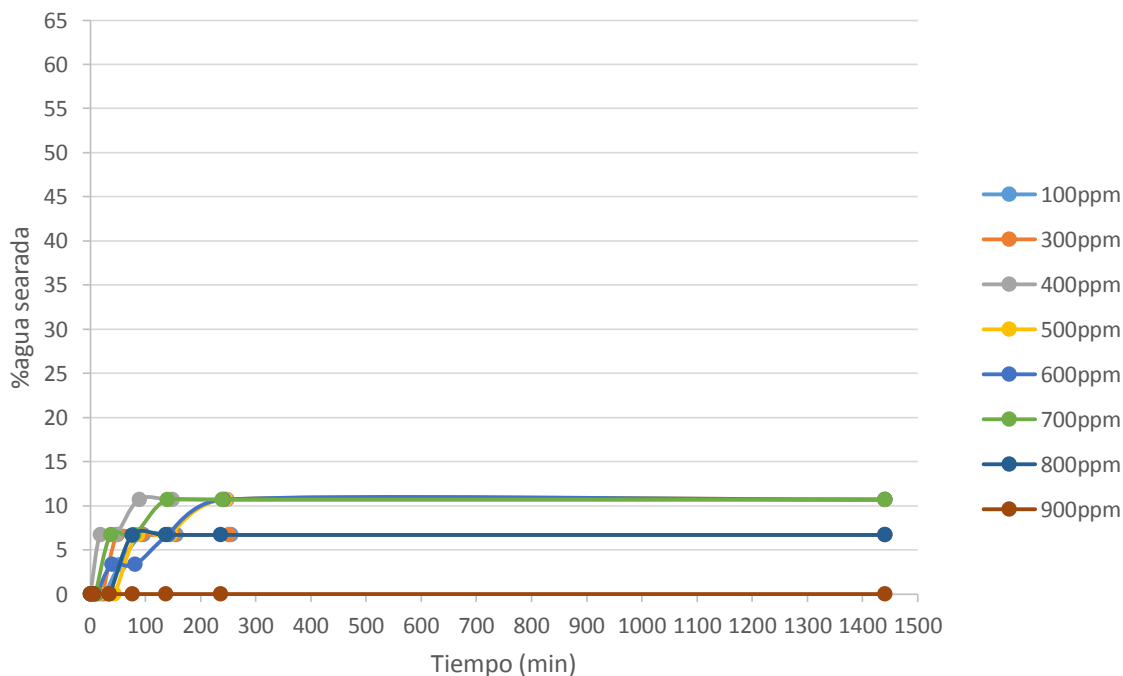
**Figura 6.31.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de D-452 empleando n-butanol como aditivo polar a una concentración de 3%



**Figura 6.32.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de D-452 empleando n-pentanol como aditivo polar.

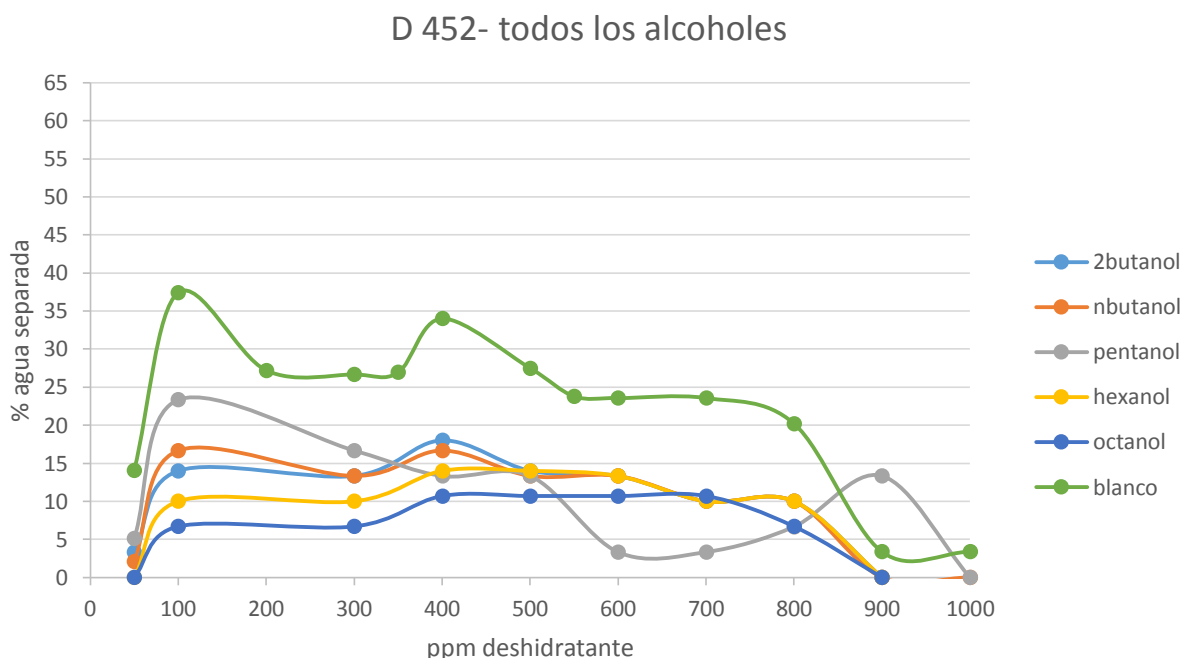


**Fig. 6.33.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de D-452 empleando hexanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

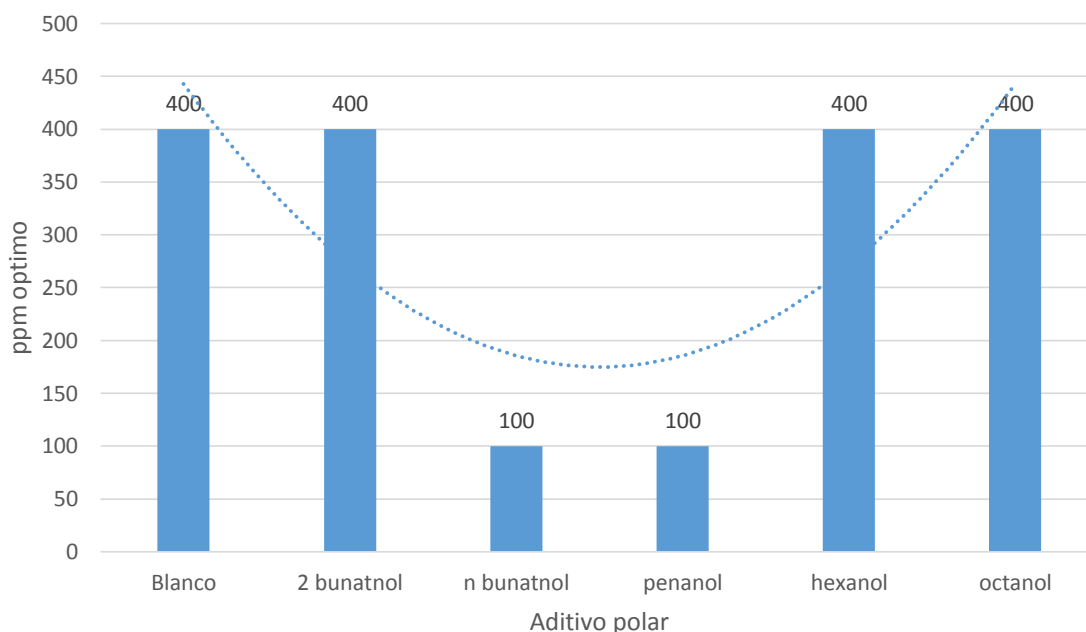


**Fig. 6.34.** Estabilidad de la emulsión desde tiempo 0 hasta 24 h para distintas concentraciones de D-452 empleando octanol como aditivo polar a una concentración de 3%.

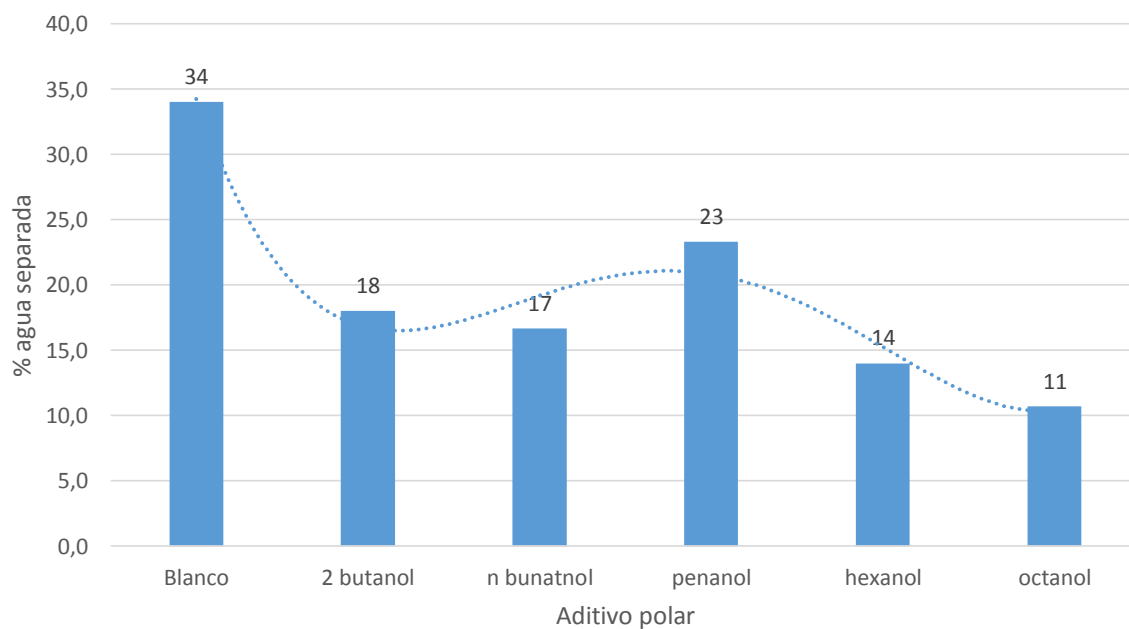
En la figura 6.35 se aprecia un comportamiento similar a los observados para los deshidratantes Nonil fenol EO11 y EO15, el cual corresponde a un aumento del porcentaje de agua separada al incrementar la concentración de deshidratante hasta alcanzar un máximo para que luego comience a descender al aumentar la concentración. A diferencia de las curvas obtenida con los deshidratantes, la resultante con el dispersante D-452 es más achatada, debido a que esta sustancia se dirige a la interfase de a una velocidad similar para todo el rango de concentración empleado. Además, el desempeño de esta sustancia como deshidratante es similar en los primeros 40 minutos.



**Figura 6.35.** Estabilidad de la emulsión a un tiempo fijo de 24 h para distintas concentraciones de dispersante D-452 comparando todos los aditivos polares empleados a una concentración de 3% cada uno.



**Figura 6.36.** Concentración del dispersante D-452 óptima para cada uno de los aditivos polares empleados



**Figura 6.37.** Porcentaje de agua separada para cada uno de los aditivos polares empleados utilizando D-452 en el punto óptimo.

Para conocer el efecto que se tenía al utilizar el D-452 junto con el deshidratante Nonil fenol EO11 se realizó una mezcla de estos químicos, asumiendo que ocurriría la separación rápida de cierta cantidad de agua por efecto del dispersante y luego una separación progresiva

debido a la presencia del deshidratante. Pero al contrario, al estar las dos sustancias en contacto dentro de la emulsión una interactuó con la otra y no tuvieron acción interfacial, por lo que el agua separada fue de 0% cuando se empleó tanto la mezcla sola o junto con los aditivos polares. Esto se pudo deber a la baja actividad interfacial de la mezcla respecto a la neutralización del efecto estabilizante de los asfaltenos. O al ser ambos muy hidrofílicos desplazaron el HLD demasiado del cero, por lo que la emulsión formada estaba lejos del mínimo de estabilidad.

En la figura 6.38 se muestra la concentración óptima de cada surfactante respecto a los aditivos polares, donde se observa que para el EO11 esta concentración se encuentra alrededor de 500 a 550 ppm para la mayoría de los alcoholes excepto para el octanol, que al ser menos hidrofílico se requiere una cantidad mayor de este (800ppm) para equilibrar la hidrofiliidad del medio. Por su parte, cuando se emplea EO15 la cantidad necesaria de alcohol varía según el tipo del mismo, siendo de 300 ppm para el 2-butanol, 500ppm para el n-butanol y de 700 ppm para el pentanol y para el caso del octanol se requiere de 600ppm. Aumentando la concentración de alcohol requerida a medida que disminuye la polaridad del mismo hasta llegar a un máximo para volver a disminuir. En el caso del dispersante, se observa un comportamiento inverso al descrito para el EO15 anteriormente. Para alcoholes muy o poco polares se requiere una concentración de alcohol alta y para alcoholes de cadena intermedia una menor concentración.

Por su parte, la figura 6.38 y 6.39 muestra que a pesar de emplear una mayor concentración de deshidratante cuando se usa el EO15 se tiene un mejor rendimiento al emplear el EO11, ya que este último requiere de una menor cantidad de deshidratante para separar un mayor porcentaje de agua. Con el EO11 blanco se logra separar 57,8% y al emplear este junto con pentanol se separa hasta 62% del agua, además de ampliar el rango de separación para otras concentraciones. Es decir que se puede lograr aproximadamente el mismo rendimiento al emplear 400ppm de deshidratante junto con el aditivo polar que al utilizar 500ppm de deshidratante solamente como se mostró en la figura 6.17. Sería necesario una evaluación económica para determinar cuál alternativa es más recomendable, y realizar nuevos estudios con concentraciones de alcoholes menores para conocer si se obtienen rendimientos similares empleando menos de este y de esta manera poder tomar una mejor decisión al momento de realizar la evaluación de rentabilidad.

En el caso del dispersante se observa en la figura 6.38 y 6.39 que al no utilizar aditivo se debe emplear una gran cantidad del mismo (400ppm) en cambio cuando se utiliza n-pentanol solo se requiere de 100ppm de deshidratante para alcanzar el óptimo, esto se puede deber a lo mencionado anteriormente sobre la naturaleza del dispersante. Cabe destacar que el porcentaje de separación en el primer caso es de un tercio mayor que en el segundo caso.



EFFECTO DE LA ADICCIÓN DE ADITIVOS POLARES SOBRE EL DESEMPEÑO DE SURFACTANTES EN LA RUPTURA DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE

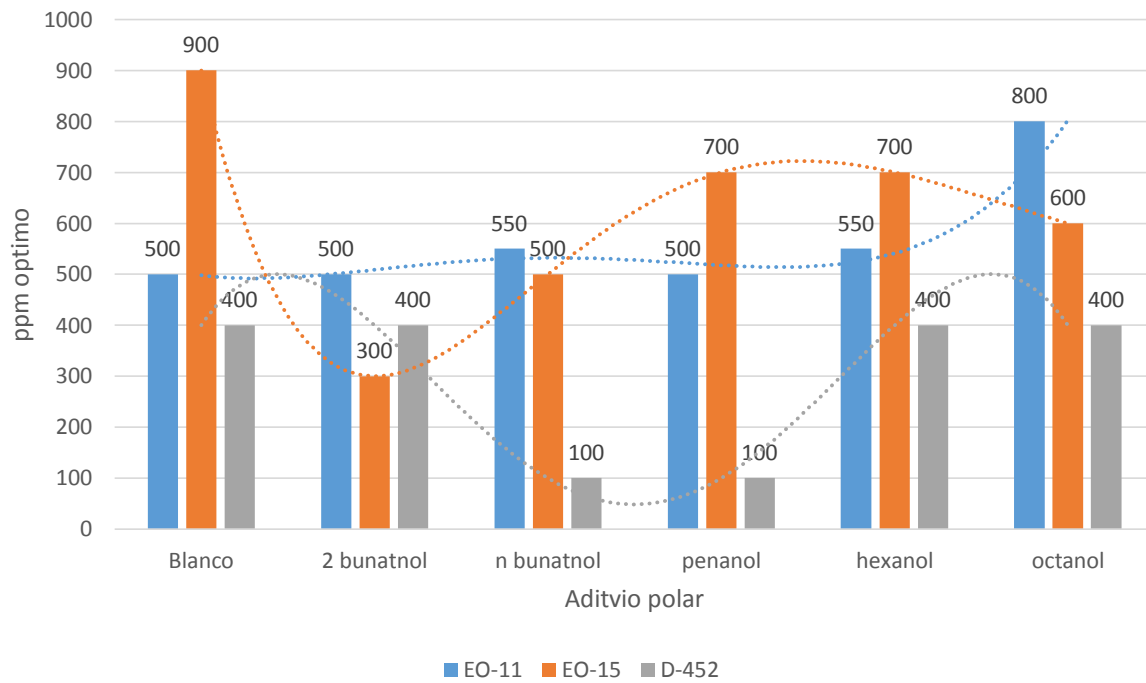


Figura 6.38. Concentración de surfactante óptima para cada uno de los alcoholes a una concentración de 3%.

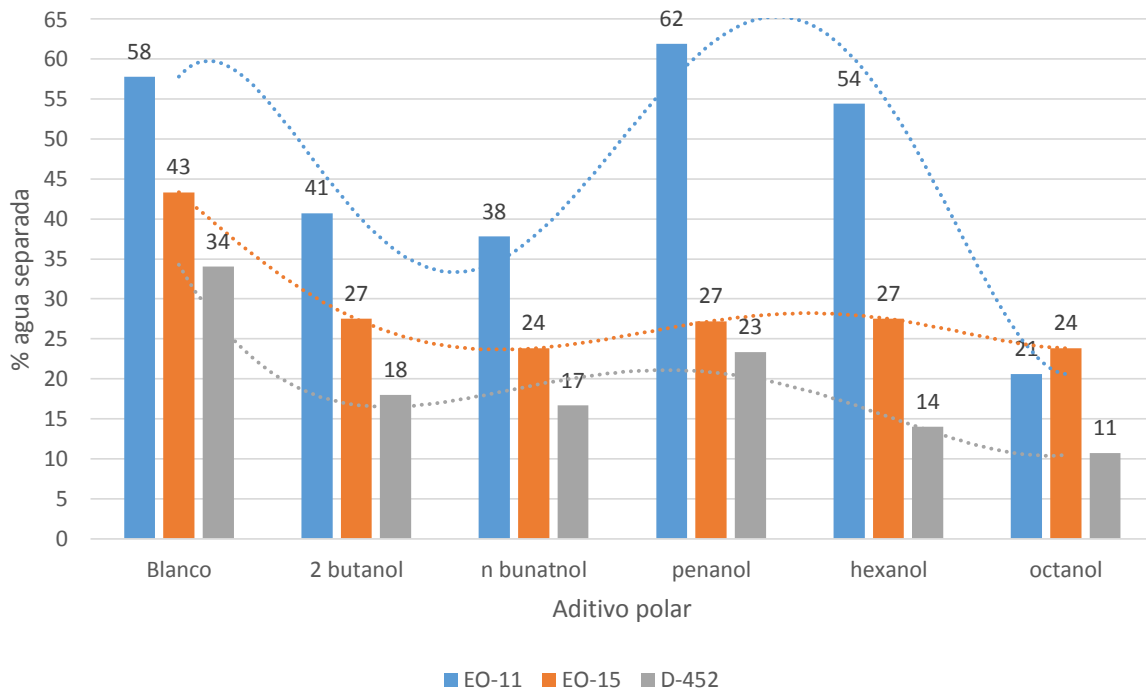
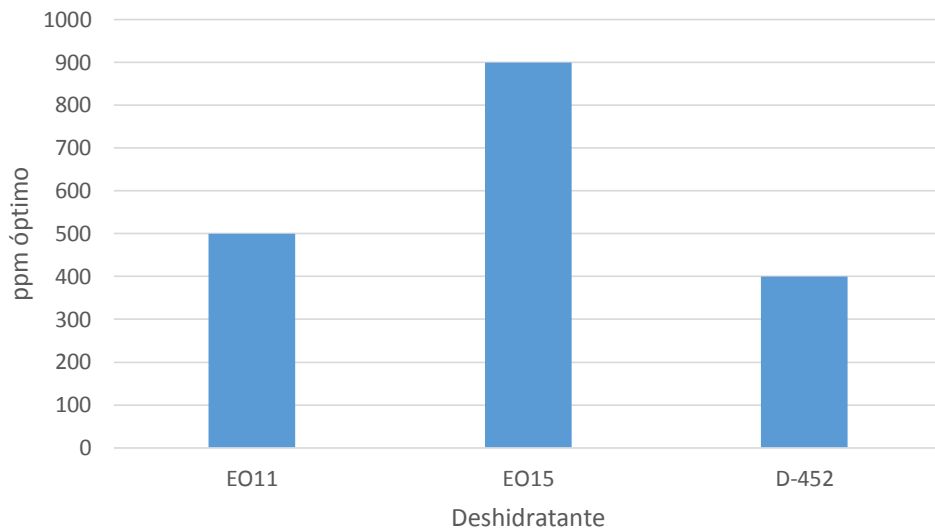


Figura 6.39. Máxima porcentaje de agua separada para cada uno de los alcoholes en el punto óptimo.

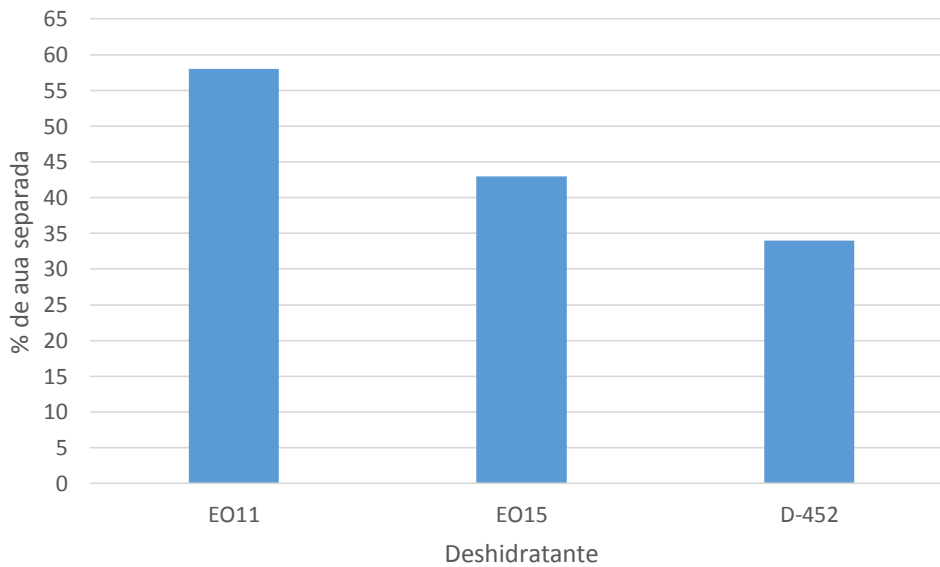
La figura 6.40 muestra la concentración de surfactante óptimo requeridos cuando estos se emplean sin aditivos polares para destabilizar la película interfacial formada por los asfaltenos. Observando los valores requerido de cada uno de los surfactantes se puede tener una idea de la polaridad de los asfaltenos empleados. Ya que cuando se usa un surfactante muy polar como el EO15 se requiere una gran cantidad de este pero al emplear uno menos polar como el EO11 es necesario adicionar tan solo 500ppm de este, además de conseguir un mejor rendimiento como se observa en la figura 6.41. Para el caso del dispersante solo es requerido 400ppm del mismo para lograr la máxima separación de agua posible con esta sustancia. Por lo que se puede deducir que los asfaltenos empleados son de carácter de polaridad intermedia y es necesario emplear un deshidratante de polaridad intermedia para poder lograr que este neutralice a los asfaltenos y además tenga buena interacción interfacial entre las fases oleosa y acuosa que forman la emulsión.

Las concentraciones de deshidratantes empleadas generalmente para la deshidratación de petróleo se encuentran entre 1-1000 ppm (Xinru Xu y col, 2007; Yanru Fan y col, 2009) .Por los que las cantidades empleadas en esta investigación se encuentran dentro del rango. Se pudiera considerar que los surfactantes empleados son de efectividad intermedia, ya que logran separar un gran porcentaje de agua con concentraciones bajas de deshidratantes, considerando que se empleó una emulsión bastante estable. Para mejorar el rendimiento de la ruptura de la emulsión se pueden combinar junto al método químico otros métodos como el electrostático para terminar de separar el porcentaje de agua remanente.

En la figura 6.41 se muestra el máximo porcentaje de agua separa para cada uno de los deshidratantes sin emplear aditivos polares. Cuando se emplea un deshidratante de polaridad intermedia (EO11) se logra separar hasta 58% de agua, al emplear un surfactante más polar como el EO15 se consiguió separar 43% y para el caso del dispersante tan solo 34%.



**Figura 6.40.** Concentración óptima para cada uno de los surfactantes sin aditivos.



**Figura 6.41.** Máximo % de agua separada para cada surfactante sin aditivos.

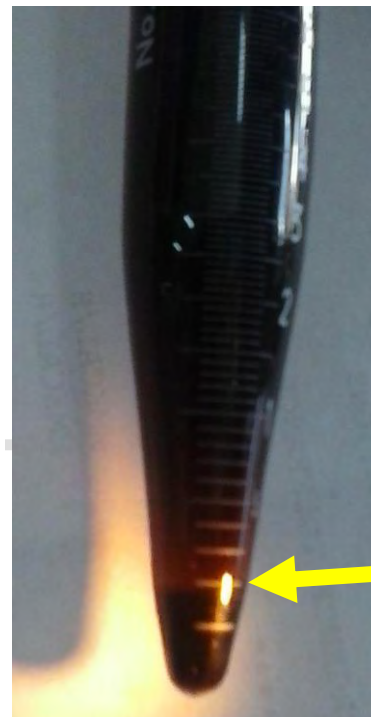
#### 6.4 Desempeño de la mezcla D-452/nonil fenol EO11 como dispersante.

Para conocer el poder dispersante de la mezcla D-452/nonil fenol EO11 se realizaron dos soluciones una que solo contenía al dispersante y otra con la mezcla, esto con la finalidad de comparar la mezcla. Para el estudio se adicionó una solución que contenía 60% nafta/40% tolueno, 3% asfaltenos y 100 ppm del dispersante. Asimismo, se realizó la

solución con la mezcla manteniendo la misma base con la diferencia que se adicionó 300ppm del deshidratante. Como se puede apreciar en la figura 6.42A luego de 24 horas de estar en reposa la solución se observa un precipitado de asfaltenos de 0,3 ml aproximadamente y en la figura 6.42B para la mezcla el volumen de asfaltenos precipitados es de 0,2ml. Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que al mezclar el dispersante junto al deshidratante se logra que el volumen de asfaltenos precipitados sea de aproximadamente 30% menor.



**Figura6.42A.** Volumen de precipitado empleado el dispersante D-452



**Figura6.42B.** Volumen de precipitado empleado la mezcla D-452/ EO11

www.bdigital.ula.ve



## Capítulo VII

---

# Conclusiones

## 7. Conclusiones

---

- ✓ La mezcla oleosa nafta/Tolueno es la más adecuada para solubilizar los asfaltenos en un ambiente de aromaticidad intermedia. Se logró solubilizar 5% de asfaltenos con una relación de solvente de 60/40.
- ✓ Se determinó la formulación adecuada para obtener una emulsión estable con la cual se realizó el estudio del desempeño de los deshidratantes. El sistema es: relación oleosa nafta/Tolueno 60/40, WOR de 3/7 y una concentración de asfaltenos de 3%.
- ✓ Empleando 500ppm del deshidratante Nonil fenol EO11 se logró separar 57,8%, siendo este el mayor porcentaje de agua separada para cuando se utiliza el surfactante sin aditivos.
- ✓ La mezcla nonil fenol EO11 (500ppm) y pentanol (3%) es la más adecuado para este sistema, se consiguió separar hasta 61,9% de agua de la emulsión formulada (60/40 % $v/v$  nafta/tolueno, WOR 30/70 % $v/v$  , 3% de asfaltenos).
- ✓ Para los tres surfactantes empleados se observó la misma tendencia al emplear aditivos polares, una máxima separación de agua con los alcoholes de cadena intermedia y una disminución del rompimiento de la emulsión a medida que disminuía o aumentaba la cadena carbonada del alcohol.
- ✓ Al emplear aditivos polares el rango de separación se hace más amplio, pudiéndose separar una mayor cantidad de agua para concentraciones bajas de deshidratante respecto a las logradas cuando se emplea solo el deshidratante.
- ✓ Al adicionar aditivos polares junto al dispersante D-452 se requiere una menor concentración del dispersante para alcanzar la concentración óptima, aunque el porcentaje de agua separa es mayor cuando no se hace uso de aditivos polares.
- ✓ La mezcla dispersante D452- nonil fenol con 11 óxidos de etileno inhibe en 30% la precipitación de los asfaltenos del crudo Quifa respecto a cuándo se emplea solamente el químico dispersante.

www.bdigitale.com



## Capítulo VIII

---

# Recomendaciones

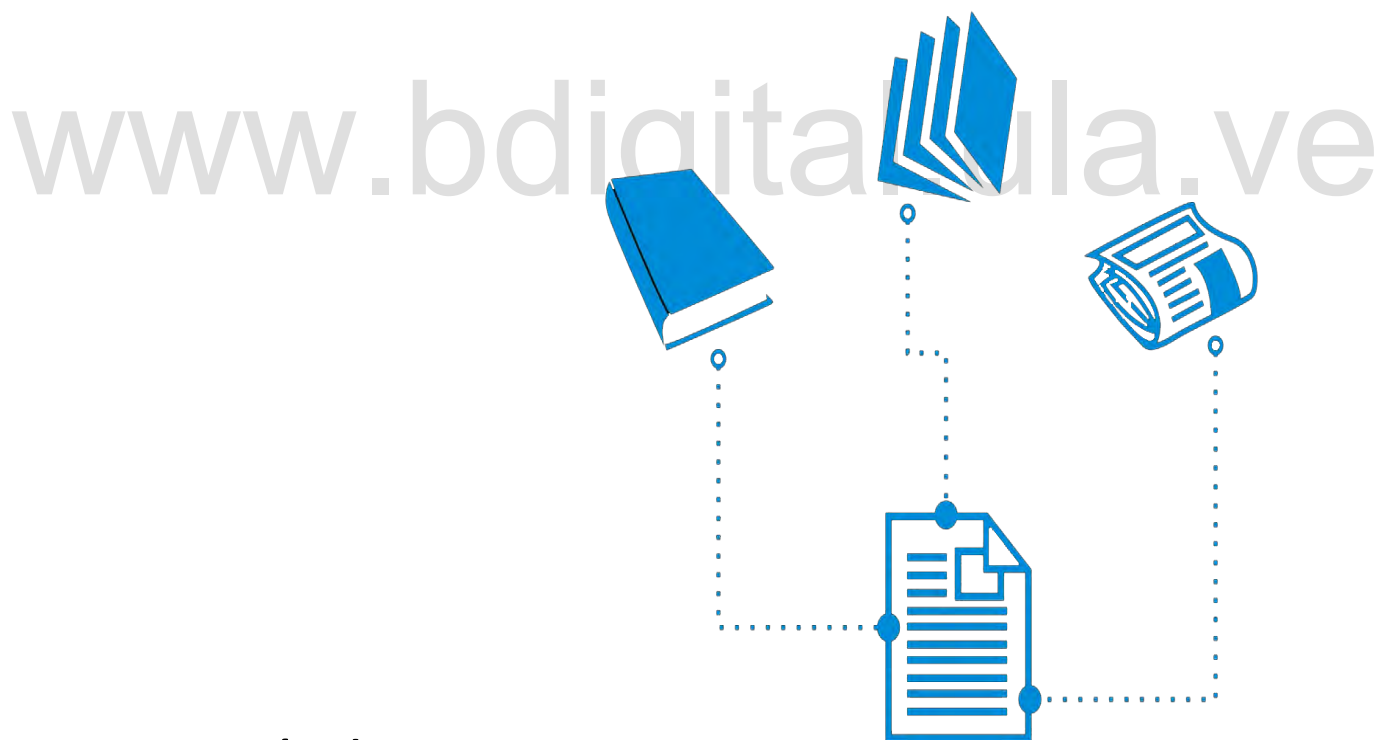
## 8. Recomendaciones

---

- Variar la concentración de los aditivos polares para observar su efecto sobre el rendimiento en la ruptura de la emulsión, ya que se trabajó solo con un porcentaje alto del mismo.
- Trabajar con distintos WOR y sistemas para verificar si se mantiene la misma tendencia.
- Aplicar el protocolo a uno o varios crudos comerciales para tener un punto de vista más real.
- Realizar la mezcla dispersante-deshidratante con un deshidratante menos hidrofílico para conocer si estos no se anulan entre sí, y de esta manera lograr una buena interacción interfacial para romper las emulsiones.
- Realizar mezclas dispersante- deshidratantes con deshidratantes más y menos hidrofílicos que el empleado en esta investigación para dispersar los asfaltenos y de esta manera conocer con cuales se obtienen mejores resultados.

www.bdigital.ula.ve





## Capítulo IX

---

# Referencias Bibliográficas.

## 9. Referencias Bibliográficas.

- Acevedo y Col. (2001). Bitumen-in-Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 242, 230–238.
- Alayon, M. (2004). *Asfaltenos, ocurrencia y floculación*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP No. S-369-PP, ULA.
- Al-Sahhaf, T., & col. (2008). Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions: Effect of Oil Aromaticity, Resins to Asphaltene Ratio, and pH of Water. *Petroleum Science and Technology*, 26, 2009–2022.
- Arocha, R. (2007). *Obtención de Nanoemulsiones por Dilución de Sistemas Surfactante/Agua/Aceite Conteniendo Cristales Líquidos (tesis de pregrado)*. Mérida, Venezuela.: Universidad de los Andes.
- B. M. Aguilera, J. G. (2010). Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Asphaltenes. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31:359–363.
- Borges O. (abril de 2013). *portal del petróleo*. Obtenido de Los Asfaltenos y sus efectos en la producción de petróleo: <http://www.portaldelpetroleo.com/2013/04/los-asfaltenos-y-sus-efectos-en-la.html>
- Cardenas, y. S. (2011). *Emulsiones Multiples*. Mérida: Cuaderno FIRP. No. S-277-C.
- Delgado, J. (2006). *Asfaltenos, composición, agregación, precipitación*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP No. S-369-A, ULA.
- Djuve J., y. c. (2001). Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid and Polymer Science* 279, 232-239.
- Edgar DelCarpio, M., & col. (2014). Stability of water-Boscan crude oil emulsions: Effect of salts, alcohols and glycols. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.
- Forgarini, A., & col. (2009). Influencia del tipo de alcohol sobre la formación de nanoemulsiones de aceite de soja-en-agua. *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 30, No. 2, pp. 115-120.
- Instituto Mexicano de Petróleo. (24 de Julio de 2014). *EL PETRÓLEO Composición*. Obtenido de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=comp>
- Instituto Mexicano de Petróleo . (24 de Julio de 2014). *EL PETRÓLEO ORIGEN*. Obtenido de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=origen>
- Instituto Mexicano de Petróleo. (24 de Julio de 2014). *EL PETRÓLEO Tipos*. Obtenido de <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos>
- Kilpatrick, & S. (2001). Asphaltene Emulsions. En M. Dekker, *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, J. (págs. Chapter 30 pp 707-730). North Carolina: Sjöblom Ed.
- Kilpatrick, P. K. (2001). *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*. Cap. 30. New York: Marcel Dekker.: (J. Sjöblom, Ed).

- kilpatrick, y. M. (1997). Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water in Oil Emulsions. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 196, 23-43.
- Kokal S., y. S. (1995). Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum. *Middle East Oil Show*.
- Lee, R. F. (1999). Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, 5(2), 117-126.
- Marfisi, S., & Salager, J. L. (s.f.). Deshidratación de crudo. Principios y tecnología. Cuaderno Firp S853-PP. Mérida, Venezuela.
- McLean, K. y. (1997). Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water in Oil Emulsions. *JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE* 196, 23-43.
- Mujica, G. (10 de Febrero de 2009). *Análisis de componentes de fracciones pesadas*. Obtenido de <http://slideplayer.es/slide/3206869/>
- Rondón, & col, y. (2006). Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. 20, 1600-1604.
- Rondón, M. B. (2006). Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*. 20, 1600-1604.
- Salager J.-L. (1998). *FORMULACIÓN, HLB, PIT, R de Winsor*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S210-A, ULA.
- Salager J.-L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S747-A, ULA.
- Salager J.-L. (2004). *Surfactante, Tipos y Usos*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S300-A, ULA.
- Salager J.-L. (1999). *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades deseadas. Estado del Arte Parte A. Introducción y Conceptos de Formulación Fisicoquímica*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S747-A, Versión # 2, ULA.
- Salager J.-L. (2004). *Surfactante, I. Generalidades, II. Materias Primas*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S301-PP, ULA.
- Salager J.-L. (2015). *USO de los SURFACTANTES en la INDUSTRIA PETROLERA*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S350-A, ULA.
- Salager J.-L., y. A. (1991). *Comportamiento de Fases de los Sistemas Surfactantes-Agua-Aceite, DIAGRAMAS y BARRIDOS*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S220A, ULA.
- Salager J.-L., y. c. (1991). *Formulación de Microemulsiones por el Método del HLD*. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S211-T, ULA.

- Salager J.-L., y. c. (2015). *FORMULACIÓN de MICROEMULSIONES por el método HLD*. Merida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S211-T, Versión 2, ULA.
- Salager, J. L. (1990). The Fundamental Basis for the Action of a Chemical Dehydrant. Influence of the Physical and Chemical Formulation on the Stability of an Emulsion. . *International Chemical Engineering*, 30, 103-116.
- Shirley M., y. S.-L. (s.f). *DESHITRACIÓN DE CRUDO Principios y Tecnología*. Merida, Venezuela: Cuaderno FIRP. No. S853-PP, ULA.
- Speight, J. (2004). Petroleum Asphaltenes. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. Vol. 59, No. 5*, 467-477.
- Vega, J. L. (2005). *El Petroleo en Oro y Negro*. Obtenido de <https://books.google.co.ve/books?id=aNbtBx5JgwYC&printsec=frontcover&dq=que+es+el+petr%C3%B3leo&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjj3vzc0OPJAhWG9h4KHashCywQ6AEIKDAB#v=onepage&q=que%20es%20el%20petr%C3%B3leo&>
- X. R. Xu, & col. (2007). Demulsification of Extra Heavy Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 1375-1390.
- X. Wang, & Alvarado, V. (2012). Effects of Aqueous-Phase Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion Stability. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33:2, 165-170.
- Xinru, & col, y. (2007). Demulsification of Extra Heavy Crude Oil. *Petroleum Science and Technology*, 25:11, 1375-1390.
- Xu, X., & col, y. (2006). Effects of Demulsifier Structure on Desalting Efficiency of Crude Oils. *Petroleum Science and Technology*, 24:6, 673-688.
- Yang, M., & col., y. (1996). Interactions Between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation. . *Society of Petroleum Engineering*, 453.
- Yanru fan, & col. (2009). Chemical Destabilization of Crude Oil Emulsions: Effect of Nonionic Surfactants as Emulsion Inhibitors. *Energy Fuels*, 4575-4583.
- Zambrano, M. (2014). *Ruptura Química de Emulsiones Estabilizadas por Asfáltenos. Efecto de la Aromaticidad de la Fase Aceite (tesis de pregrado)*. Mérida, Venezuela.: Universidad de los Andes.