

Caracas, Octubre del 2001

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Técnico Superior Tabata Gil, titulado:

**“Separación de fases en depósitos de
desechos de producción petrolera”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. José Papa
Jurado

Prof. Wadou Baré
Jurado

Prof. José Sorrentino
Tutor Académico

Dr. Pablo Contreras
Tutor Industrial

Agradecimiento

A Dios, por darme salud, paciencia, tolerancia y la perseverancia para afrontar todas las dificultades durante mi largo camino de estudiante.

A la hermosa Universidad Central de Venezuela, maltratada por unos y amada por otros, pero orgullo de todos aquellos que recibimos en su gran aula magna, el título que ganamos con esfuerzo y estudio.

A la escuela de Ingeniería Química, en sus aulas y pasillos minadas de mosquitos, reí y llore, pero sobre todo aprendí y compartí triunfos, fracasos, sueños y esperanzas junto a mis amigas Florimar, Ada, Carmen Rosa, Tania Sarita, Madelin, Nadeska y Karellys. Siempre las recordaré con mucho cariño.

A mi amiga Mercedes, quien siempre estuvo conmigo con su buen humor y sus ocurrencias, dándome ánimo y apoyo. Sigue adelante que tu te mereces lo mejor.

A mi amiga Karen, quien compartió conmigo buenos y malos momentos, y de quien he aprendido muchas cosas. Gracias por escucharme cuando más lo necesite, eres una gran persona.

A los profesores Leandro Lezama, Samir Marzuka y José Angel Sorrentino, quienes estuvieron en mi camino para ayudarme, orientarme y contribuir a mi formación como Ingeniero.

A mi tutor industrial Pablo Contreras, quien me dio la oportunidad de realizar este trabajo de Tesis y me transmitió muchos conocimientos.

A toda la Pericia de Tratamiento de crudo, gracias a la Ingeniero Maria Alejandra Gomes mi segunda tutora, quien con mucha paciencia estuvo siempre disponible para mis consultas. A los Técnicos Rafael Fernández, Gustavo Meléndez y Luis Daniel Feo por su ayuda y buen humor. A la Ingeniero Maria Soledad Ortiz quien me auxilió cuando menos lo esperaba. Son un grupo excelente.

A mi amigo Manuel Colina, por toda su ayuda y consejos, pero especialmente por soportar mis quejas. Espero que pronto logres tu próxima meta y poder llamarte colega.

A toda mi familia, especialmente a mi Mamá por confiar y esperar pacientemente mi triunfo. A Junior por quererme tanto como yo a él. A mi tía Elena por ser mi confidente y amiga incondicional. A mi viejita Carmen, que con su abrazo y sus palabras amorosas me llena de afecto y cariño. A mi esposo por ser tan solidario, paciente y cariñoso cuando más lo necesite. Este triunfo se lo debo a ustedes.

Gracias a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de este trabajo especial de grado.

Dedicatoria

A mi esposo, a quien amo profundamente y que con su comprensión, amor y apoyo incondicional, me dio la fuerza para alcanzar esta meta tan importante en mi vida.

Gil R., Tabata A.
**SEPARACIÓN DE FASES EN DEPÓSITOS DE DESECHOS DE
PRODUCCIÓN PETROLERA**

**Tutor Académico: Prof. Leandro Lezama Tutor Industrial:
Dr. Pablo Contreras. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2001, 98 P.**

Palabras Claves: Emulsiones, Surfactantes, Fosas, Hidrocarburo.

Resumen: Durante los últimos años se han generado una cantidad importante de depósitos de desechos de fluidos, provenientes de la actividad petrolera, éstos depósitos son llamados fosas de producción o perforación dependiendo de la actividad involucrada. Las fosas están conformadas por tres fases : hidrocarburo emulsionado, agua y sólidos sedimentados. El crudo contenido en estos depósitos está envejecido formando una emulsión muy estable que no responde a los tratamientos convencionales de recuperación. El presente trabajo tiene por finalidad definir un proceso que permita separar eficientemente, las fases del fluido depositado en la Macrofosa Orocual, ubicada en Maturín , Estado Monagas.

SUMARIO

Durante las operaciones de producción petrolera, una importante cantidad de residuos han sido depositados en las denominadas fosas de producción. Tales fosas representan un fuerte impacto sobre el ambiente ya que la mezcla de fluidos se encuentra expuesta a la atmósfera sin recibir tratamiento alguno.

Como consecuencia de las condiciones climáticas a las que se encuentra sometido, con el paso de los años, los cortes de crudo liviano se han evaporado, quedando un crudo muy viscoso que forma una emulsión estable con características de “slop”, el cual es un crudo envejecido y difícil de tratar. Mientras más envejecido es el crudo, la viscosidad es mayor, por lo tanto, se requiere mayor tiempo para que las gotas de agua puedan coalescer y de esta forma obtener la ruptura de la emulsión.

El método convencional de tratamiento aplicado en este tipo de crudos, consiste en la adición de productos químicos desmulsificantes, calentamiento y reposo, el cual tiene por finalidad lograr separar el agua emulsionada y obtener el crudo en las especificaciones de agua y sedimentos requeridas.

El crudo que se estudia en el presente trabajo se encuentra depositado en la macrofosa Orocual, ubicada en Maturín, estado Monagas. Debido a las características tan complejas que presenta dicho crudo, los procesos de recuperación y tratamiento convencional aplicados al mismo no lucen eficientes. Por tal motivo, es necesario realizar un estudio que permita conocer cual es el tratamiento que produce la separación de las fases del fluido contenido en la fosa de forma efectiva, de tal manera que el crudo recuperado cumpla con las especificaciones exigidas para poder ser incorporado a una línea de producción.

El presente Trabajo Especial de Grado tiene como finalidad definir el tratamiento de separación de fases del crudo de la fosa Orocual, mediante estudios de comportamiento de fases y métodos de separación mecánica. Para tal fin, en el estudio de comportamiento de fases, se construyen los mapas de formulación-composición del sistema, con el objeto de conocer cómo influyen ciertas variables de formulación en la inversión de las fases del sistema. De estos mapas, el construido usando como variable de

formulación pH, se obtiene la línea de inversión en un valor de pH 13 alrededor de una composición de agua entre 30 y 75%. El resto de los mapas no presentan una línea de inversión. Se estudia el efecto de los surfactantes alquilpoliglicosidos (APG) en la separación de fases. Se evalúan dos tipos de surfactantes APG, ambos presentan la misma base química formada por glucosa pero difieren en características físicas. Se estudia su efecto individualmente y combinado con otro surfactante de óxido de etileno. De esta prueba se concluye que sólo uno de los surfactantes APG es efectivo en la separación de fases cuando se mezcla en una proporción 3:4 con el surfactante de óxido de etileno usado, ya que individualmente se obtiene muy bajos rendimientos en la separación de las fases.

Como una medida de estabilidad se realiza la determinación de la tensión interfacial del sistema, usando un tensiómetro de gota rotatoria, las variables de formulación evaluadas en esta prueba son el pH y la concentración de surfactante D, el cual es un surfactante no-iónico compuesto por una base de óxido de etileno. Se comprueba que en pH 13 y para una concentración de surfactante D de 300 ppm se tienen valores bajos de tensión interfacial, lo cual corresponde a la mínima estabilidad del sistema.

Se realizan medidas de conductividad con la finalidad de conocer que tan rápido se produce la inversión de las fases del sistema para tres mezclas de productos químicos. Para las tres mezclas estudiadas se obtiene que la inversión se produce alrededor 10 minutos.

Se estudia por separado tres mezclas de productos químicos, con la finalidad de conocer cual produce la mayor separación de fases del sistema. La primera mezcla esta compuesta por 300 ppm desmulsificante e hidróxido de sodio. La segunda mezcla consiste en 300 ppm de desmulsificante, 3000 de surfactante D, en pH 13 y por último la tercera mezcla que contiene los mismos productos de la segunda sólo que se aumenta la concentración de desmulsificante a 3000 ppm. De estas tres mezclas se obtiene al usar la segunda mezcla, un alto porcentaje de crudo separado con menos de 1% de agua y sedimentos, además de menor porcentaje de interfase.

El proceso para lograr la separación de fases usando esta mezcla de productos se denomina “proceso de inversión de fase” (PIP) que consiste en formar una emulsión inversa (O/W), desestabilizarla y romperla por medio de manipulaciones físico-químicas adecuadas. Una vez determinado en laboratorio las condiciones en las cuales se logra separar el crudo, el proceso se lleva a escala semi-piloto, tomando el crudo directamente de la fosa. En este proceso se logra obtener resultados muy cercanos a los obtenidos en laboratorio, sólo que se trabaja con mayor volumen de fluidos.

Con el objetivo de disminuir el tiempo del proceso semi-piloto, se incorpora el equipo de separación mecánica llamado hidrociclón. Dentro del hidrociclón se genera una fuerza centrífuga como resultado del movimiento rotatorio del fluido dentro de la cámara de alimentación. La fuerza centrífuga generada produce la separación de las fases del fluido que se explica por medio de la ley de Stokes. Sin embargo, el resultado obtenido en la prueba indica que estos equipos no son efectivos en la separación de fases ya que, la energía aplicada es tan alta que produce el rompimiento de las gotas, provocando la re-emulsificación del fluido.

Dentro de las conclusiones más importantes de este trabajo se tienen las siguientes: se logra obtener más del 88% de crudo recuperado de la Fosa Oroqual, usando una mezcla de surfactantes compuesta por : 300 ppm de desmulsificante/ 3000 ppm de surfactante D, en medio de pH 13. Es posible la separación de fases del fluido en estudio con la aplicación del proceso de inversión de fases (PIP) en dos escalas diferentes de trabajo. Una alta fuerza centrífuga aplicada en los hidrociclones produce la re-emulsificación del fluido en estudio.

1. 1.OBJETIVOS	6
1.1.1.OBJETIVO GENERAL	6
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	7
1.3. ANTECEDENTES	9
1.4. DESCRIPCIÓN Y CARACTERISTICAS DE LA MACROFOSA OROCUAL.....	12
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO	15
2.1. COMPORTAMIENTO DE FASES.....	15
2.1.1. SISTEMAS DISPERSOS.....	15
2.1.2. EMULSIONES.....	15
2.1.3. FORMACIÓN DE EMULSIONES EN CRUDOS ^[4]	16
2.1.4. TIPOS DE EMULSIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA ^[4]	16
2.1.5. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES ^[3]	18
2.1.6. SURFACTANTES	19
2.1.6.1. MICELAS Y CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) ^[7]	19
2.1.6.2 .CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES ^[5]	20
2.1.6.3. BALANCE HIDROFILICO - LIPOFÍLICO (HLB) ^[7]	21
2.1.6.4. TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE (PIT) ^[8]	21
2.1.6.5. TENSIÓN INTERFACIAL ^[9]	22
2.1.7. ESTABILIDAD DE EMULSIONES ^[10]	24
2.1.7.1. ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA ^[3]	25
2.1.7.2. DOBLE CAPA ELÉCTRICA ^[9,6]	25
2.1.8. PROCESOS DE ROMPIMIENTO DE EMULSIONES ^[10]	27
2.1.9. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN AGUA EN CRUDO	29
2.1.10. FORMULACIÓN DE EMULSIONES ^[8]	31
2.1.10.1. BARRIDOS DE FORMULACIÓN ^[8]	32
2.1.10.2. MAPAS DE FORMULACIÓN ^[8]	34
2.1.11. INVERSIÓN DE EMULSIONES ^[8]	35
2.1.12. MÉTODOS USADOS PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES PETROLERAS ^[4]	36

2.2. SEPARACIÓN DE FASES CON EQUIPOS MECÁNICOS	38
2.2.1. DESCRIPCIÓN DE UN HIDROCICLÓN ^[11,12]	38
2.2.2. PRINCIPIOS DE OPERACIÓN	40
2.2.3. HIDROCICLONES PARA SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO	43
2.2.4. VARIABLES OPERACIONALES ^[15]	45
2.2.4.1. VELOCIDAD TANGENCIAL Y VELOCIDAD RADIAL ^[16]	45
2.2.4.2. CAIDA DE PRESIÓN (Δp) ^[17]	47
2.2.4.3 RELACION DE FLUJOS DE SALIDA	50
2.2.5. EFICIENCIA EN HIDROCICLONES APLICADA EN SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO ^[18,06]	51
CAPITULO III. METODOLOGÍA	54
3.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS QUÍMICOS	55
CAPITULO IV: PLAN DE TRABAJO	60
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO DE LA FOSA	60
4.1.1. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE AGUA Y SEDIMENTOS	60
4.1.2. NÚMERO ÁCIDO DEL CRUDO	61
4.1.3. VISCOSIDAD DEL CRUDO	61
4.1.4. PH DEL AGUA EMULSIONADA	61
4.2.2. BARRIDO DE SURFACTANTE APG MEZCLADO CON EL SURFACTANTE C	62
4.3. CONSTRUCCIÓN DE MAPAS DE FORMULACIÓN	63
4.4. OTROS ANÁLISIS	63
4.4.1. MEDIDAS DE TENSIÓN INTERFACIAL	63
4.4.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INVERSIÓN DE LA MEZCLA	64
4.5. EVALUACIÓN DE DISTINTAS MEZCLAS QUÍMICAS SOBRE LA SEPARACIÓN DE FASES	64
4.6. DISEÑO DE EQUIPOS MECÁNICOS USADOS EN LA SEPARACIÓN DE DOS FASES LÍQUIDAS	65
4.7. TRATAMIENTO QUÍMICO-MECÁNICO A ESCALA SEMI- PILOTO	65
5.2.1. Evaluación de surfactantes sintéticos del tipo alquilpoliglicosidos (APG)	69
5.2.2. Evaluación de una mezcla de surfactantes (APG/ surfactante C)	71
se maneja en el área donde se encuentra la fosa	74

5.2.5. tiempo de inversión de la emulsión usando distintas mezclas de productos químicos	78
5.2.6. Separación de fases.....	83
5.3. HIDROCICLONES DISEÑADOS	87
5.4. TRATAMIENTO QUÍMICO MECANICO A ESCALA SEMI-PILOTO.....	89
5.4.1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO SIN EQUIPO DE SEPARACIÓN MECÁNICA.....	91
5.4.2. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO AL INCORPORAR HIDROCICLONES ..	92

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Durante las operaciones de producción petrolera, una importante cantidad de residuos han sido depositados en las denominadas fosas de producción. Tales fosas representan un fuerte impacto sobre el ambiente ya que la mezcla de fluidos se encuentra expuesta a la atmósfera sin recibir tratamiento alguno.

Como consecuencia de las condiciones climáticas a las que se encuentra sometido, con el paso de los años, los cortes de crudo liviano se han evaporado, quedando un crudo muy viscoso que forma una emulsión estable con características de “slop”, el cual es un crudo envejecido y difícil de tratar. Mientras más envejecido es el crudo, la viscosidad es mayor, por lo tanto, se requiere mayor tiempo para que las gotas de agua puedan coalescer y de esta forma obtener la ruptura de la emulsión.

El método convencional de tratamiento aplicado en este tipo de crudos, consiste en la adición de productos químicos desmulsificantes, calentamiento y reposo, el cual tiene por finalidad lograr separar el agua emulsionada y obtener el crudo en las especificaciones de agua y sedimentos requeridas.

La Macrofosa que se estudia en el siguiente trabajo, se encuentra ubicada a un kilómetro de la estación principal Orocuál, que pertenece a la unidad de explotación del distrito Maturín en el Estado Monagas. El crudo depositado en ésta fosa, es un crudo pesado de aproximadamente 19 °API con un alto contenido de asfaltenos y surfactantes naturales. Debido a las características tan complejas que presenta, los procesos de recuperación y tratamiento convencional aplicados al mismo no lucen eficientes. Por tal motivo, es necesario la búsqueda de otras alternativas de tratamiento que permitan disminuir los problemas ambientales causados por dichos depósitos.

En virtud de esta problemática, se presenta el siguiente Trabajo Especial de Grado, donde se plantea la separación de fases que conforman la emulsión, por medio de un proceso de inversión de fases (PIP) que consiste inicialmente en producir una emulsión inversa (O/W) activando los surfactantes naturales del crudo y agregando surfactantes sintéticos, para luego inducir la separación de las fases por medio de manipulaciones físico-químicas adecuadas.

Para su aplicación, primero se realiza el estudio de comportamiento de fases que comprende la evaluación y manipulación de las variables físico-químicas que influyen en la separación de las fases que conforman la emulsión. Además, de la caracterización del crudo de fosa en el laboratorio, estos valores son la referencia para conocer si el tratamiento empleado resulta efectivo. Se evalúan tres mezclas de productos tensoactivos con la finalidad de encontrar la más eficiente en la separación del agua emulsionada.

Para disminuir el tiempo de recuperación se incorporan equipos mecánicos de separación centrífuga llamados hidrociclones. Estos equipos son usados para separar dos fases líquidas de distintas densidades. Se diseñan dos equipos con diferentes geometrías con el fin de ser incorporados en la segunda etapa de las pruebas.

Como segunda etapa de pruebas, se plantea el escalamiento del proceso de laboratorio a una escala semi-piloto en las cercanías de la fosa. En esta prueba se evalúa el tratamiento químico más efectivo encontrado en laboratorio, sin equipo mecánico y luego se realiza con la incorporación de cada hidrociclón diseñado.

1. 1.OBJETIVOS

1.1.1.OBJETIVO GENERAL

Definir el tratamiento óptimo de separación de fases del crudo depositado en la macrofosa de producción Orocual, mediante estudios de comportamiento de fases y métodos de separación mecánica.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir los mapas de comportamiento de fases del sistema.
- Definir la formulación a la cual el sistema presenta la mínima estabilidad
- Estudiar el efecto de surfactantes del tipo alquilpoliglicosidos (APG)
- Evaluar el proceso de separación mecánica de fases, mediante el uso de hidrociclones.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Durante las operaciones de producción petrolera, una importante cantidad de residuos han sido depositados en las denominadas fosas de producción. Tales fosas representan un fuerte impacto sobre el ambiente ya que la mezcla de fluidos se encuentra expuesta a la atmósfera sin recibir tratamiento alguno. Por otro lado, estos depósitos contienen grandes cantidades de crudo recuperable.

Como consecuencia de las condiciones climáticas a las que se encuentra sometido, con el paso de los años, los cortes de crudo liviano se han evaporado, quedando un crudo muy viscoso, formando una emulsión estable, con características de “slop”, el cual es un crudo envejecido y difícil de tratar. Mientras más envejecido es el crudo, la viscosidad es mayor, por lo tanto, se requiere mayor tiempo para que las gotas de agua puedan coalescer y de esta forma obtener la ruptura de la emulsión.

El método convencional de tratamiento para lograr la separación del agua emulsionada, es el uso de productos químicos demulsificantes, seguido de calentamiento. Posteriormente, el agua se separa por la suma del efecto tensoactivo y el térmico. Una vez que se aplica el tratamiento sobre el crudo de fosa, éste se considera en especificaciones de contenido de agua y sedimentos, si el valor no excede al 2%.

Sin embargo, dicho tratamiento no se perfila como el tratamiento óptimo en la deshidratación del crudo de la fosa Orocual, estimándose tasas de recuperación bajas (por el orden de 50 BD) y altos costos de operación.^[1]

Por los factores antes mencionados, se requiere de otras alternativas de recuperación más efectivas, que permitan disminuir tanto los problemas ambientales causados por dichos depósitos como los costos de tratamiento.

Una alternativa es realizar estudios físico-químicos que permitan conocer el comportamiento de las fases del fluido depositado en la fosa, con el fin de obtener un tratamiento químico que logre romper de un modo eficaz la emulsión hasta obtener la separación de las fases.

Sumado al estudio de comportamiento de fases, la incorporación de equipos centrífugos al tratamiento químico (decantadores centrífugos o hidrociclones) se plantea como una opción para acelerar la separación de fases y disminuir el tiempo de recuperación del crudo.

1.3. ANTECEDENTES

A lo largo de la explotación petrolera en Venezuela, especialmente durante los últimos 60 años, tanto las transnacionales como las filiales operadoras de PDVSA, han generado una cantidad importante de depósitos de residuos y otros desechos petrolizados.

Las fosas son depósitos de hidrocarburo, agua y sedimentos, conformados en su mayoría por desechos de perforación y producción de las áreas operacionales de PVDSA .

Las fosas de producción se encuentran ubicadas cerca de la estación de producción, en donde se almacena crudo fuera de especificaciones. Algunas fosas de producción son de gran tamaño, en estas se encuentra depositado un volumen considerable de crudo recuperable, estas son llamadas macrofosas de producción.

En el caso de pozos petroleros, en los cuales se generan cortes de suelos, rípios y efluentes líquidos que por lo general son acumulados en fosas abiertas a la atmósfera, en las cercanías del pozo, estas se conocen como fosas de perforación.

Típicamente, las fosas están conformadas por tres fases: hidrocarburo emulsionado, agua y sólidos sedimentados. Los sedimentos pueden contener diferentes grados de contaminación por petróleo y/u otros contaminantes. Cada una de estas fases debe ser sometida a procesos de tratamiento para su disposición final con el objetivo de cumplir con la normativa ambiental vigente.

En la figura 1 se muestra en forma esquemática, la disposición del crudo en los depósitos, dependiendo de la actividad petrolera involucrada.

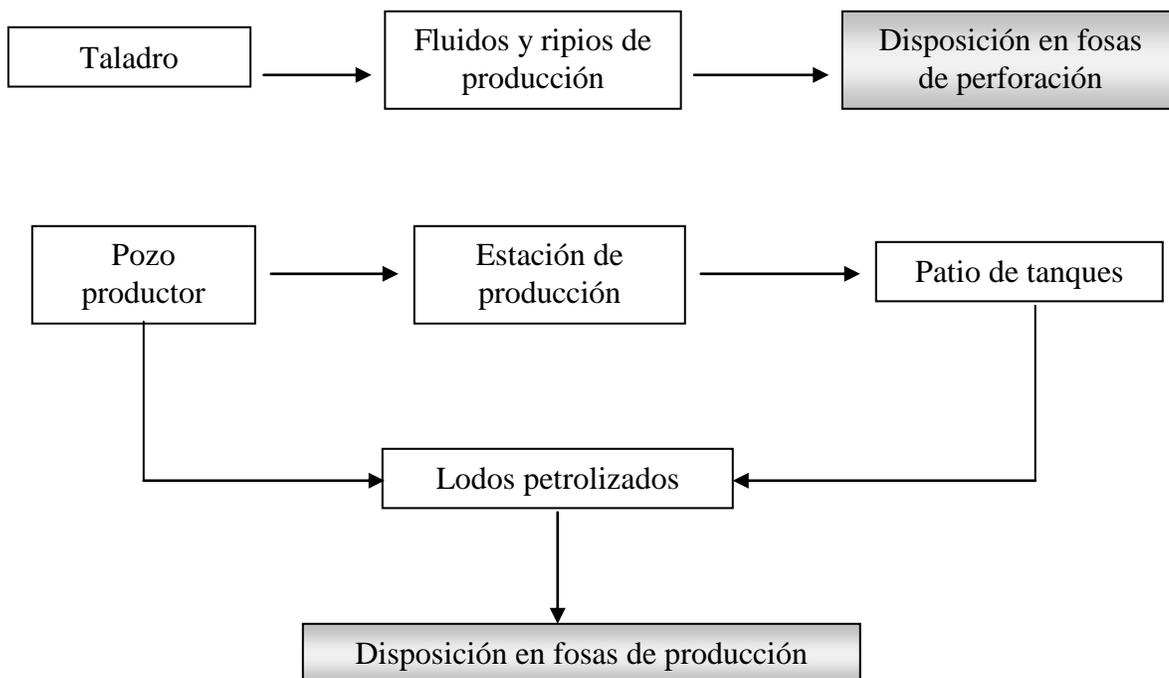


Figura 1: Clasificación de los depósitos de crudo según la actividad petrolera.

Con el fin de disminuir el impacto ambiental causado por estos depósitos, contratistas extranjeras, bajo la supervisión de PDVSA, han venido presentado diferentes alternativas para la recuperación del crudo y el saneamiento de las áreas afectadas. Sin embargo, el costo por pago a estas empresas, ha sido elevado. De tal manera, que el proceso se ha hecho poco rentable para la empresa petrolera nacional. Debido a este

problema, PDVSA a través de sus diferentes dependencias, ha iniciado el desarrollo de nuevas tecnologías, con el fin de solventar el problema de los desechos petrolizados.

La macrofosa en estudio se encuentra ubicada a un kilómetro de la estación principal Orocual, que pertenece a la unidad de explotación del distrito Maturín en el Estado Monagas. Es una fosa cuadrada de aproximadamente 100 metros de lado que contiene desechos de producción y otros residuos de hidrocarburos.^[1]

Específicamente para la fosa Orocual, PDVSA-Intevep realizó el *“Estudio conceptual del proceso de recuperación de crudo de la fosa orocual”*^[1], este trabajo se realizó a nivel de laboratorio el cual revelo poca eficiencia en el método tradicional de tratamiento.

El segundo estudio importante realizado sobre este crudo es el *“Estudio del comportamiento de fases del sistema agua/crudo depositado en la fosa orocual”*^[2], donde se definió un proceso para la recuperación, que consiste inicialmente en invertir la emulsión original (W/O) a una emulsión de fase continua agua (O/W) para luego inducir por medio de manipulaciones físico-químicas la separación de fases. Con este tratamiento se logra obtener, a nivel de laboratorio, altas tasas de recuperación del crudo en especificaciones.

Como una continuación del estudio antes mencionado, se plantea el desarrollo del presente trabajo especial de grado, donde se complementa el análisis del comportamiento de fases con la aplicación de equipos mecánicos, estos últimos se introducen con la finalidad de disminuir el tiempo de recuperación del crudo.

1.4. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA MACROFOSA OROCUAL

La macrofosa en estudio se encuentra ubicada a un kilómetro de la estación principal Orocual, que pertenece a la unidad de explotación del distrito Maturín en el Estado Monagas. Es una fosa cuadrada de aproximadamente 100 metros de lado que contiene desechos de producción y otros residuos de hidrocarburos^[2]. En la figura 2 se muestra una vista aérea de la macrofosa Orocual.

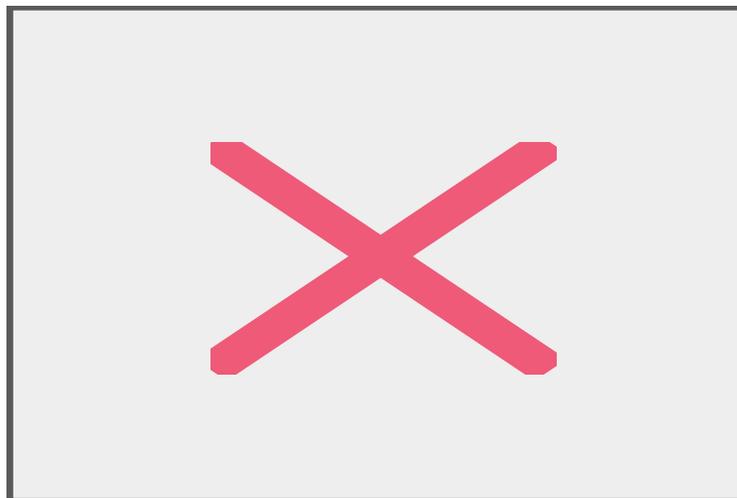


Figura 2: Vista aérea de la macro fosa Orocual

En las siguientes tablas se encuentran las principales características físico-químicas que describen al crudo depositado en la macrofosa Orocual.^[1] Sin embargo, estos valores pueden cambiar dependiendo del sitio donde es tomada la muestra, es por esto que se dice que los crudos de fosas presentan características heterogéneas y no se comportan con un patrón determinado.

Como se aprecia en la tabla 1, el valor de gravedad API indica que es un crudo pesado con un alto contenido de asfáltenos. Otro valor importante es el número ácido que determina la presencia de ácidos carboxílicos, con este valor se puede decir que es un crudo ácido lo cual implica la presencia de surfactantes naturales. Por otra parte, el agua presente en forma de emulsión una vez separada presenta un pH por debajo de 7, lo que indica que es agua ácida. El contenido en sal es bajo y posee un alto valor de saturados.

Tabla 1: Características físico-químicas del crudo de la fosa.

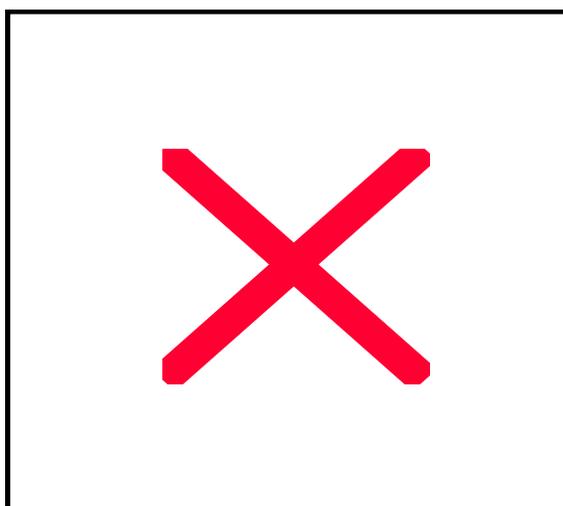


Tabla 2 :Densidad y viscosidad del crudo para diferentes temperaturas

Temperatura (°F)	Densidad (g/cc)	Viscosidad cinemática (cst)
100	0,9284	454
122	0,9213	196
140	0,9142	109,4
160	0,9071	62,6
180	0,8999	38,7

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. COMPORTAMIENTO DE FASES

El estudio de comportamiento de fases comprende la evaluación y manipulación de las variables físico-químicas que influyen en la separación de las fases que conforman una emulsión. Los fluidos depositados en las fosas de producción, son emulsiones estables que no responden al tratamiento convencional. De aquí la importancia de estudiar como afectan las variables tanto de formulación como de composición en el sistema agua/crudo depositado en La Fosa Orocual.

2.1.1. SISTEMAS DISPERSOS

Los sistemas dispersos son sistemas de dos fases en el cual una fase se encuentra en forma fragmentada (fase dispersa) dentro de otra fase (fase continua). Se puede tener varias combinaciones de gas, líquido y sólido como fase dispersa.

2.1.2. EMULSIONES

Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles. El líquido que aparece en pequeñas gotas se conoce como la fase dispersa o interna y el que rodea la gota se llama fase continua o externa. La sustancia que permite que la estructura de la emulsión se haga estable o permanente es un agente surfactante llamado emulsionante. En ausencia de surfactante la fase dispersa coalesce rápidamente. Los líquidos inmiscibles presentes en una emulsión son referidos usualmente como agua (fase polar) y aceite (fase

apolar). El agua puede contener sales (electrolitos) y otras sustancias. El aceite es generalmente un líquido orgánico puro o una mezcla.^[3]

2.1.3. FORMACIÓN DE EMULSIONES EN CRUDOS ^[4]

Generalmente la formación de emulsiones se debe a los efectos mecánicos en el sistema de producción, además de la presencia de sustancias químicas. Los efectos mecánicos están constituidos por el movimiento del crudo a través de las líneas de producción, se producen efectos de turbulencia y agitación debido a los accesorios involucrados. En cuanto a las sustancias químicas estas se pueden encontrar tanto en el agua asociada al crudo, como en el propio crudo (asfaltos y parafinas), y pueden ser solubles como jabones de sodio, magnesio y bitúmenes; e insolubles como sílice, negro de humo y arcilla, estas sustancias son las responsables de la estabilidad de las emulsiones, ya que, son capaces de formar alrededor de las gotas dispersas una película envolvente que evita la coalescencia (agente emulsionante).

2.1.4. TIPOS DE EMULSIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA ^[4]

Al mezclar soluciones acuosas y líquidos orgánicos en presencia de surfactantes pueden obtenerse diferentes tipos de emulsiones. Las emulsiones de petróleo y agua pueden encontrarse en cuatro formas diferentes:

A) Emulsión agua en Crudo (designadas comúnmente como W/O, por el anglicismo *water in oil*) es el tipo más común en la industria petrolera; en ella la fase dispersa es el agua y la fase continua el petróleo. Generalmente su contenido de agua oscila entre 10 y 40%.

B) Emulsión crudo en agua (O/W): la fase dispersa la constituye el petróleo, y la fase continua el agua. Por lo general estas son aguas de producción resultante de la deshidratación.

C) Emulsión crudo en agua en crudo (O/W/O): Este tipo de emulsión no se encuentra con frecuencia, y tiene una forma compleja. Está constituida por una fase continua de petróleo en cuyo seno se encuentran dispersos glóbulos de agua lo que a su vez forman una fase continua en la cual se encuentran dispersos glóbulos pequeños de petróleo.

D) Agua en crudo agua (W/O/W): La constituye una fase continua de agua en la cual se encuentra una primera fase dispersa de petróleo, que a su vez, le sirve de fase continua a una segunda fase dispersa de agua. La misma se obtiene más que todo en laboratorio.

La figura 3 ilustra los tipos de emulsiones más comunes en la industria petrolera.

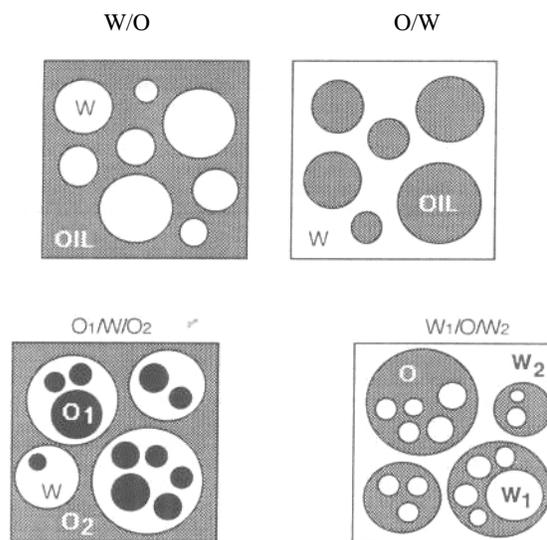


Figura 3: Emulsiones que se manejan en la industria petrolera.

2.1.5. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES ^[3]

Entre las propiedades más importantes que permiten caracterizar las emulsiones se encuentran: la conductividad, la viscosidad y el tamaño de gotas de la fase dispersa.

a.- Conductividad de una emulsión

Las conductividades de las dos fases de una emulsión son por lo general muy diferentes, puesto que la fase acuosa es polar y contiene algo de electrolito disuelto. Por otra parte, la conductividad de la emulsión depende esencialmente de la naturaleza de la fase continua o externa, puesto que esta es la fase que va a transportar las cargas. La fase discontinua no tiene efecto sobre los electrodos. Por lo tanto una emulsión de fase continua agua (con electrolito) O/W posee una alta conductividad, mientras que una emulsión de fase externa orgánica W/O posee una baja conductividad. Esta característica permite deducir el tipo de una emulsión.

b.- Tamaño de las gotas de la fase interna

Después de conocer el tipo de emulsión, la otra información importante es el tamaño de gota presente. En las emulsiones se asume que las partículas son esféricas, la distribución del tamaño de gota permite conocer cual es el rango del tamaño de la fase dispersa.

c.- Viscosidad de emulsiones

La viscosidad de las emulsiones depende de la viscosidad de la fase continua, del tamaño de gotas de la fase dispersa y de la razón de fases. Si el contenido de la fase interna es máximo, lo que implica un mayor número de gotas, estas se empaquetan y la fase continua queda restringida entre ellas, lo cual tiende a rigidizar la emulsión y hacerla menos fluida, es decir más viscosa.

2.1.6. SURFACTANTES

Son productos químicos que poseen una actividad o una acción sobre la tensión superficial o interfacial, de moléculas poli atómicas de alto peso molecular caracterizadas por poseer uno de los extremos como directriz de la misma denominado anfifilo.^[5] Los surfactantes pueden representarse esquemáticamente por la formula L-H. La parte lipofílica de la molécula (L) en general es un radical hidocarbonado. Por otra parte, (H) representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que en general es un grupo oxigenado.

2.1.6.1. MICELAS Y CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC)^[7]

La micela es una estructura de agregación de varias moléculas de surfactante (100-500). Según la orientación se habla de “micela normal” o de “micela inversa”. Las micelas son responsables de las propiedades de solubilización y de la detergencia.

En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico- químico.

La concentración micelar crítica, se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas. En la figura 4 se muestra la estructura de las micelas según la afinidad de la molécula.

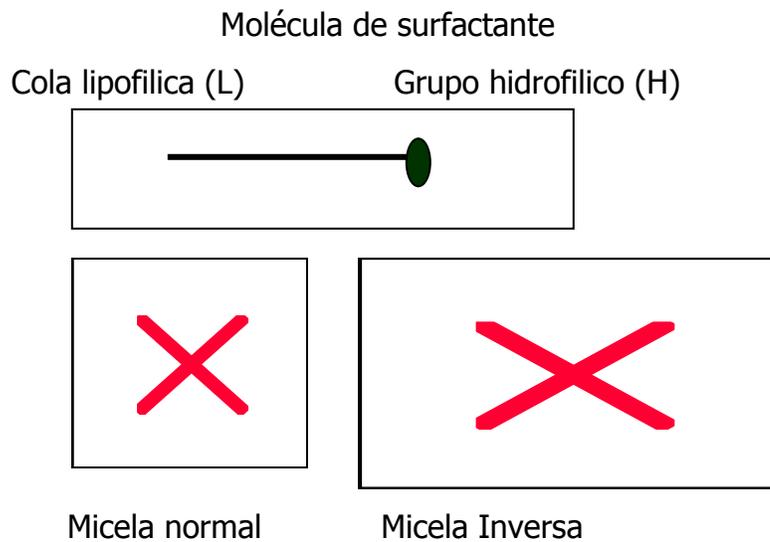


Figura 4: Estructura micelar

2.1.6.2 .CLASIFICACIÓN DE LOS SURFACTANTES ^[5]

Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa se clasifican en:

Surfactantes aniónicos: se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil benceno sulfonatos, los jabones (sales de sodio de ácidos grasos), los agentes espumantes como el lauril sulfato, los humectantes del tipo sulfosuccinato, los dispersantes del tipo lignosulfonatos, etc.

Surfactantes no-iónicos: En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse relativamente hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquino o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requieren una baja toxicidad.^[6]

Surfactante catiónicos: se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La gran mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de anónimo cuaternario.

2.1.6.3. BALANCE HIDROFILICO - LIPOFÍLICO (HLB) ^[7]

El concepto HLB es esencialmente fisicoquímico e indica un balance entre las tendencias hidrofílicas y lipofílicas del surfactante. Los surfactantes con un bajo valor de HLB tiende a formar emulsiones de fase continua aceite (W/O), es decir son altamente lipofílicos. Lo contrario ocurre para surfactantes con HLB altos, su tendencia es formar emulsiones cuya fase continua es agua (O/W). En surfactantes aniónicos el HLB varia en forma linear con la longitud de la cola.

2.1.6.4. TEMPERATURA DE INVERSIÓN DE FASE (PIT) ^[8]

Las propiedades de las soluciones de surfactantes, en particular las que tienen relación con la solubilización, varían con la temperatura. Al tener una fase acuosa y una fase aceite presente simultáneamente se observa que a una cierta temperatura el

comportamiento de fase sufre una transición, y que, en efecto, el tipo de emulsión cambia. Esta temperatura se ha llamado temperatura de inversión de fase “PIT”. La PIT corresponde aproximadamente al punto donde la afinidad del surfactante es la misma por las dos fases.

2.1.6.5. TENSION INTERFACIAL ^[9]

Como es conocido, entre las moléculas existen fuerzas de atracción, como las de Van der Waals. Estas fuerzas son las responsables de la existencia y del estado líquido. En un líquido, las moléculas están lo suficientemente cerca para que el efecto de las fuerzas de atracción sea considerable. Las moléculas de la zona superficial al no estar completamente rodeadas por otras moléculas líquidas, están sujetas a una atracción desequilibrada que tiene un efecto de una fuerza de atracción dirigida hacia el interior, normal a la superficie, esta fuerza se conoce como tensión superficial. Para la teoría de emulsiones es de mayor importancia las tensiones límites existentes entre dos líquidos, al estar dos líquidos inmiscibles en contacto resulta una interfase, las fuerzas de atracción que actúan sobre una molécula en la interfase serán diferentes a aquellas que actúan en la superficie. El valor de la tensión interfacial (γ) se encuentra entre las tensiones individuales superficiales de los líquidos.

La reducción de la tensión interfacial es una de las propiedades más importantes de los surfactantes en solución, ésta depende del desplazamiento de las moléculas de solvente en la interfase por moléculas de surfactantes. Cuando la tensión interfacial disminuye la emulsión tiende a desestabilizarse como consecuencia, la fase dispersa de la emulsión coalesce, seguidamente se produce la separación de las dos fases líquidas.

La unidad de tensión interfacial es dinas por centímetro, la medida de tensión interfacial de sistemas líquidos se realiza por varios métodos, entre ellos se encuentran el método de la placa de Wilhelmy, el método de la gota expandida, el método de anillo, el método de la gota rotante, entre otros. De todos estos métodos el de la gota rotante es el más conveniente para determinar tensión interfacial de emulsiones formadas en crudos pesados.

El equipo usado en el método de la gota giratoria consiste de un tubo de vidrio el cual se llena de dos fluidos inmiscibles de diferentes densidades. El eje axial del tubo es perpendicular a la gravedad y se rota con una velocidad constante. Después de algún tiempo, se establece un equilibrio entre la fuerza centrífuga y las fuerzas debido a la tensión interfacial entre los dos fluidos. La gota tendrá una elongación de su forma debido a la velocidad de rotación. En este caso la ecuación que permite cuantificar la tensión interfacial es:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot w^2 \cdot d^3}{32} \quad (1)$$

Donde: γ = Tensión interfacial (dinas/cm)

$\Delta\rho$ = Diferencia de densidades entre los fluidos (g/cm^3)

W= Velocidad angular del tubo rotatorio (rad/s)

d= Diámetro de la gota (cm)

En la figura 5 se muestra el diagrama del tensiómetro de gota rotatoria

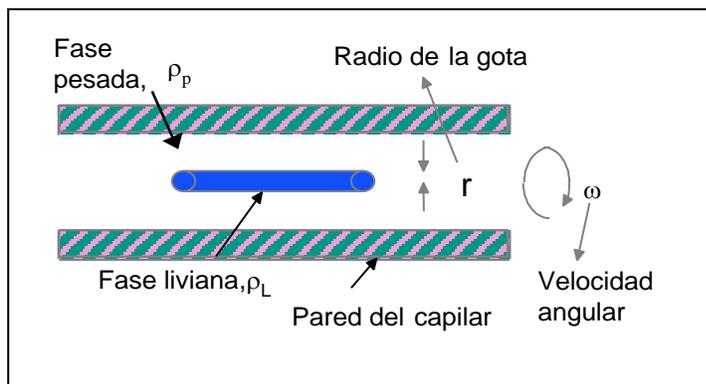


Figura 5: Tensiómetro de gota rotatoria

2.1.7. ESTABILIDAD DE EMULSIONES ^[10]

La estabilidad de una emulsión es un hecho que tiene sus fundamentos en las leyes de la termodinámica; por lo general, un sistema con ambas fases separadas presenta un nivel de energía libre más bajo que cuando esta en forma de emulsión. Las principales variables que afectan la estabilidad son: el tipo y concentración del surfactante, viscosidad del sistema tamaño de gota, temperatura, concentración de la fase interna y factores dinámicos tales como agitación y cizallamiento.

2.1.7.1. ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA ^[B]

La naturaleza de la fase dispersa es uno de los principales factores para controlar la estabilidad de una emulsión. Cuando las gotas están cerca se producen fuerzas de atracción en la interfase, como las de van der Waals, o fuerzas repulsivas como la eléctrica, estérica o entrópica. La repulsión eléctrica se producen en medios acuosos. La estabilización estérica resulta de la adsorción del surfactante en la interfase de la gota, la cual es la más común en los no iónicos. Las repulsiones eléctricas intervienen en la estabilidad de las emulsiones, ya que impiden la floculación de las gotas y en consecuencia, la emulsión se hace más estable.

2.1.7.2. DOBLE CAPA ELÉCTRICA ^[B,6]

Cuando una gota de crudo se encuentra dispersa en un medio acuoso se produce el fenómeno de la doble capa eléctrica, la cual esta conformada por una capa compacta de iones absorbidos alrededor de la gota de crudo llamada capa Stern. La segunda capa esta conformada por iones que se distribuyen de acuerdo a la influencia de las fuerzas eléctricas y del movimiento térmico, llamada capa difusa. El espesor de la capa difusa depende de la concentración y tipo del electrolito y es numéricamente igual al inverso del valor del parámetro de Debye- Huckel, el cual se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$K = \left(\frac{2Z^2 e^2 C}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Donde:

Z: Valencia del contraión
e: La carga del electrón
C: Concentración del electrolito

ϵ_o : Permisividad en el vacío

ϵ_r : Permisividad del medio

k: Constante de boltzman

T: Temperatura absoluta

Como consecuencia de un aumento o disminución de la doble capa eléctrica, la estabilidad de la emulsión estará afectada, la disminución induce la inestabilidad debido a que se favorece el acercamiento de las gotas y por ende el rompimiento de la emulsión. El grado de negatividad de la carga interfacial depende del pH y de otras fuerzas iónicas, además de la concentración de surfactantes naturales del crudo.

El potencial (φ) de la superficie de la gota rodeada por la doble capa esta dado por la siguiente ecuación:

$$\varphi = \varphi^0 \exp\left(\sqrt{\frac{1}{2} \sum C_i Z_i X}\right) \quad (3)$$

Donde:

φ^0 = es el potencial a una distancia X de la superficie de la gota

C_i = Concentración individual de los iones

Z_i = Carga del ión

X= distancia desde la superficie de la gota hasta cualquier punto

La figura 6 muestra la representación esquemática de la capa Stern y la capa difusa alrededor de una gota de crudo que se encuentra dispersa en un medio acuoso con un electrolito.

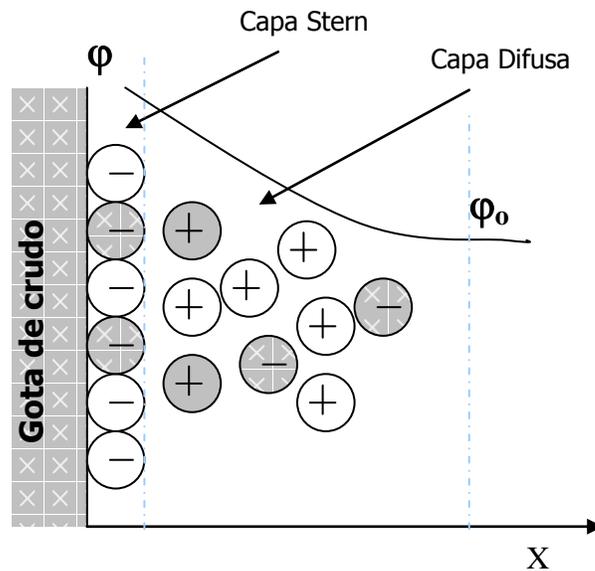


Figura 6: Representación esquemática e la doble capa eléctrica formada alrededor de una gota de crudo

2.1.8. PROCESOS DE ROMPIMIENTO DE EMULSIONES^[10]

Existen básicamente cuatro formas en las cuales la estructura de una emulsión puede cambiar:

A) Sin cambio en el tamaño de la partícula, pero presentando un gradiente de concentración de gotas en equilibrio dentro de la emulsión. En algunos casos esto resulta del empacamiento cerrado de las gotas en unos de los límites del sistema pero manteniendo la relación de volúmenes totales ocupados por cada fase. Se denomina “creaming” (concentración) al caso especial en el cual las gotas se reúnen en una capa concentrada el tope de la emulsión.

B) La sedimentación gravitacional, la cual es la primera etapa en la ruptura de una emulsión. Retardar la sedimentación equivale a aumentar la estabilidad. La sedimentación gravitacional sigue la Ley de Stokes, que permite calcular la velocidad de caída de la gota.

C) Igualmente sin cambio en el tamaño de partículas, pero presentando agregados en forma de gotas dentro de la emulsión, cada gota mantiene su identidad individual. Este proceso se conoce como floculación y es el resultado de la existencia de fuerzas de atracción entre las gotas.

D) La coalescencia, la cual involucra la eliminación de la delgada película líquida de fase continua que separa dos o más gotas en contacto en un agregado, o en un empacamiento. Las fuerzas a ser consideradas aquí son las que actúan dentro del sistema de la película.

En la figura 7 se muestra la representación de estos fenómenos en una emulsión O/W .

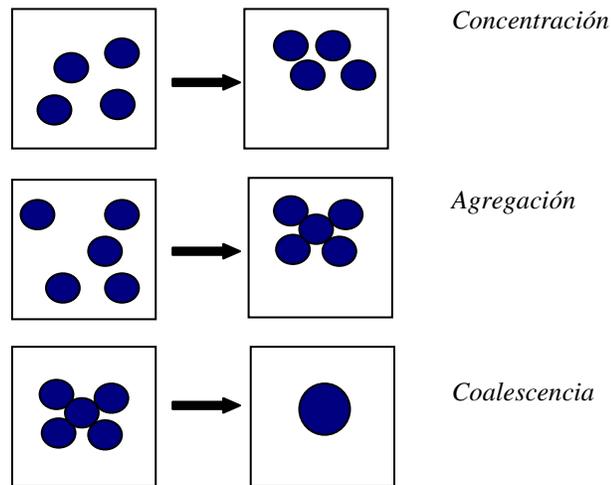


Figura 7 : Fenómenos de Concentración, agregación y coalescencia en emulsiones O/W

2.1.9. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN AGUA EN CRUDO

Existen varios factores que contribuyen a mantener una emulsión estable, entre los cuales se mencionan los siguientes ^[4]:

A) Viscosidad del Crudo:

Un crudo con una viscosidad alta mantendrá en suspensión gotas mucho más grande que otro de viscosidad baja, por lo tanto la velocidad de sedimentación es más lenta ya que requiere más tiempo para que las gotas de agua puedan unirse y romperse la emulsión. Por otra parte, el tiempo necesario para que precipiten las gotas es

considerablemente mayor. Por lo tanto, entre más alta sea la viscosidad más estable será la emulsión.

B) Temperatura del sistema:

La viscosidad hasta cierta extensión esta controlada por la temperatura. Por lo tanto, una emulsión será más estable a baja temperatura, al aumentar la viscosidad aumenta la resistencia al movimiento de las gotas para unirse y coalescer. Es por ello que se aplica calor a los sistemas de tratamiento de crudo.

C) Edad de una Emulsión^[4]

El fenómeno de envejecimiento o estabilización de emulsiones se produce como consecuencia de los arreglos de los tensoactivos naturales en la interfase a medida que pasa el tiempo. En la figura 8 se muestra los surfactantes naturales y otros agentes de estabilización alrededor de la gota de agua en una emulsión W/O envejecida.

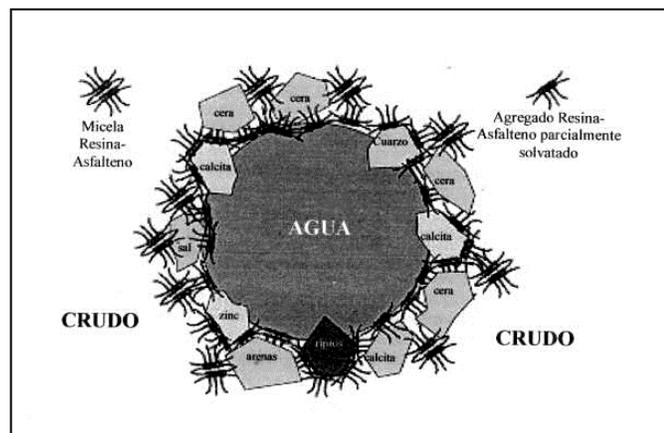


Figura 8: Gota de agua en una emulsión W/O estabilizada por tensoactivos naturales^[10].

D) Exposición al Aire

Se ha comprobado que las emulsiones se hacen más estables cuando están expuestas al aire. Esto es debido a que el oxígeno presente en el aire reacciona con los componentes del crudo para formar un agente emulsionante. Esta acción ocurre muy rápido y sólo unos pocos segundos de exposición al aire son necesarios para estabilizar la emulsión.

E) Agentes emulsificantes naturales

Un agente emulsificante es el que permite que la emulsión se haga estable, son compuestos con actividad superficial que se adsorben en la superficie de la gota, disminuyendo la tensión interfacial. Cuando se suministra energía por agitación a la mezcla, la fase dispersa se rompe en gotas más pequeñas. Al disminuir la tensión interfacial, se requiere el suministro de una energía mínima para lograr la emulsificación.

2.1.10. FORMULACIÓN DE EMULSIONES ^[8]

La formulación determina de manera única el comportamiento de fase del sistema, al igual que todas las propiedades al equilibrio.

La formulación fisicoquímica de un sistema surfactante, aceite, agua (SOW), se ajusta mediante la manipulación de variables capaces de afectar la afinidad neta del surfactante por una u otra fase. Son variables de formulación la temperatura, la

Concentración de electrolitos en solución acuosa a la longitud de la cadena lipofílica del surfactante, entre otras.^[6]

En la condición óptima se observará la formación de un sistema trifásico microemulsión/agua/aceite (MOW). Cuando la formulación se acerca a la óptima, la tensión interfacial disminuye y la solubilización aumenta, estos sistemas no forman emulsiones, pues luego de dispersar las fases éstas coalescen y se separan inmediatamente.

2.1.10.1. BARRIDOS DE FORMULACIÓN ^[8]

La técnica experimental para encontrar la formulación óptima es llamada barrido unidimensional, el cual consiste en preparar una serie de sistemas surfactante (A), aceite (O) y agua (W), que se preparan en botellas de prueba, todas son idénticas en composición pero de formulación variable. Se cambia el balance físico –químico mediante cambios en la variable de formulación más apropiada. Una botella de prueba tiene un valor diferente en la variable que se esta modificando de la botella siguiente.

Al considerar el pH como una variable de formulación, en soluciones alcalinas, la interfase crudo-agua, esta cargada negativamente, como resultado de la ionización de surfactantes naturales como el ácido carboxílico, en donde se establece un reparto entre las fases al equilibrio y una disociación del ácido cuya extensión depende del pH de la solución acuosa.^[8]

La disociación del ácido es la siguiente:



Las especies químicas en equilibrio HA (ácido) y A⁻ (sal del ácido) se comportan como surfactantes, no iónico el primero y aniónico el segundo.

El surfactante activo es una mezcla de la forma no disociada (lipofílica) y de la forma disociada (hidrofílica).

Al variar el pH se varía el grado de disociación del ácido y por lo tanto el HLB de la mezcla. Existe un pH para el cual la mezcla produce las condiciones requeridas para obtener un sistema trifásico (formulación óptima).

Se varía el pH añadiendo NaOH al sistema por la introducción de iones OH^- e iones Na^+ que contribuyen en las interacciones eléctricas antes mencionadas.

En la figura 9 se muestra la influencia del pH en el comportamiento de fases, visto con un barrido de formulación en botellas de prueba. Inicialmente el sistema presenta una emulsión de agua en crudo, además de una pequeña cantidad de crudo separado, al aumentar el pH, se comienza a separar agua y va disminuyendo la emulsión colocándose entre las dos fases, agua y crudo. Posteriormente aparece la emulsión invertida (O/W) al aumentar el pH del sistema.

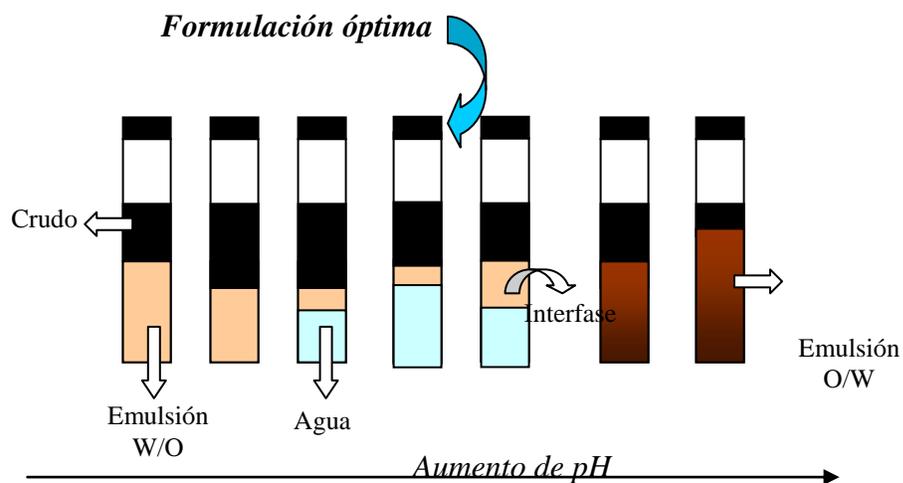


Figura 9: Botellas de prueba en un barrido de formulación unidimensional donde se mantiene constante la composición y se varía el pH

2.1.10.2. MAPAS DE FORMULACIÓN ^[8]

El efecto de la formulación y la composición sobre el tipo de emulsión ha sido explicado con éxito por Salager^[8] en mapas bidimensionales cuya representación genérica se presenta en la figura 10. El mapa se divide en seis zonas (A+,B+,C+,A-,B-,C para facilitar la discusión, Las zonas superiores e inferiores quedan separadas por la condición de formulación óptima. Por encima de ella (A+,B+,C+) predomina el carácter lipofílico del surfactante y viceversa. En las zonas A+ y B+ se obtienen emulsiones W/O, y en las zonas A- y C- emulsiones O/W. En C- y B- se obtienen emulsiones múltiples O/W/O y W/O/W respectivamente. En las proximidades de la formulación óptima, se verifica la formación de microemulsiones. La curva en forma de escalón se denomina línea de inversión y separa las regiones de emulsiones que tienen por fase externa aceite (A+,B+,B-) de aquellas que tienen por fase externa el agua (A-,C-,C+).En la representación genérica mostrada en la figura 10, el segmento central de la curva (A+/A-) se caracteriza por coincidir con la condición de formulación óptima y las ramas laterales (A-/B- y A+/C+) tienden a ser verticales.

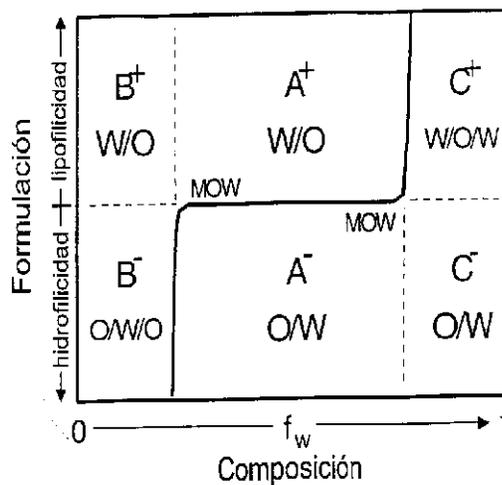


Figura 10: Representación general del mapa de formulación- composición de Emulsiones

2.1.11. INVERSIÓN DE EMULSIONES ^[8]

La inversión es un fenómeno que implica la alteración notable de la morfología y propiedades de una emulsión. Tales propiedades pueden resultar inconvenientes o por el contrario útiles y difíciles de obtener por otros procedimientos. Por tanto, en algunos casos es importante prevenir y en otros introducir su ocurrencia.

Al observar el mapa general formulación-composición de la figura 10, al pasar de un lado a otro de la línea de inversión, los líquidos intercambian su condición de fase dispersa y continua, es decir, la emulsión se invierte.

Si la inversión se produce por variación en la composición al aumentar la fracción de fase dispersa (fronteras A-/B- y A+/C+) las propiedades de las emulsiones a uno y otro lado de la línea de inversión cambian drásticamente (p.e., la conductividad electrolítica puede cambiar en 3 ó 4 órdenes de magnitud) sin la existencia de estados intermedios aparentes, por lo que ésta ha sido denominada inversión catastrófica.

Cerca de la formulación óptima las emulsiones son inestables por la tendencia del surfactante a formar microemulsiones y abandonar las fases agua y aceite. Cerca de las ramas verticales de la línea de inversión, las emulsiones son inestables por su alto contenido de fase interna, lo que las hace proclives a invertirse.

2.1.12. MÉTODOS USADOS PARA EL ROMPIMIENTO DE EMULSIONES PETROLERAS^[4]

Entre los métodos de mayor uso para el rompimiento de emulsiones W/O se encuentran:

A) Calentamiento

El uso de calor en el tratamiento del crudo proporciona cuatro beneficios básicos:

- 1.- Reduce la viscosidad del crudo, facilitando la colisión de las gotas de agua a través del medio viscoso.
- 2.- Incrementa el movimiento molecular de las gotas. Esto favorece la coalescencia a través del incremento de la frecuencia de colisión de las gotas de la fase dispersa.
- 3.- Disminuye la acción de los emulsificantes (p. e. disuelve los cristales de parafina) y/o aumenta la acción del demulsificante.
- 4.- Aumenta la diferencia de densidades entre el aceite y el agua, acelerando la separación de las fases.

Sin embargo, el calentamiento de los fluidos resulta costoso si se compara con otros métodos de separación; además puede causar significativas pérdidas de componentes livianos.

B) Productos químicos demulsificantes

Ciertos productos químicos son muy usados para desestabilizar las emulsiones de agua en crudo y promover la coalescencia de las gotas. Estos productos son llamadas química deshidratante o demulsificantes., usualmente son razonables en costos, y frecuentemente minimizan la cantidad de calor y el tiempo requerido para la separación.

Los desmulsificantes deben cumplir cuatro funciones esenciales para lograr la separación de las fases, a saber:

1. Atracción hacia la interfase agua aceite: Deben tener la habilidad de moverse rápidamente por la fase aceite para llegar a la interfase de la gota donde deben neutralizar el efecto de los agentes emulsionantes naturales del crudo.
2. Floculación: Deben permitir y favorecer el acercamiento de las gotas.
3. Coalescencia: Promover la ruptura de la película interfacial de la gota.
4. Humectabilidad: Los sulfuros de hierro, arenas y lodos de perforación pueden ser humedecidos por el demulsificante, permitiendo que estos sólidos se alejen de la interfase.

2.2. SEPARACIÓN DE FASES CON EQUIPOS MECÁNICOS

Los equipos mecánicos para la separación de dos fases líquidas inmiscibles más conocidos son los decantadores centrífugos. Sin embargo, recientemente el uso de hidrociclones se ha incrementado en la industria petrolera como equipo para recuperación de aguas contaminadas por crudo. Debido a su versatilidad y diseño simple los hidrociclones se estudian como una alternativa para separar las fases que conforman la emulsión depositada en la Fosa Orocual.

2.2.1. DESCRIPCIÓN DE UN HIDROCIKLÓN ^[11,12]

Un hidrociclón es un separador estático basado en la fuerza centrífuga que se genera por la rotación del fluido dentro de un cuerpo cilíndrico-cónico. Por lo general, en los hidrociclones esta involucrada una fase líquida en la separación. Este equipo puede ser usado para una total o parcial separación dependiendo de los requerimientos del proceso. Cuando el hidrociclón es usado para la separación de dos líquidos, es necesario que sean inmiscibles y posean diferentes densidades. Dentro de las aplicaciones líquido-líquido, se encuentra el tratamiento de agua contaminada por crudo en bajas concentraciones.

Los hidrociclones convencionales poseen una entrada lateral y dos salidas opuestas, cumplen con relaciones geométricas, que permiten obtener un adecuado tiempo de residencia del fluido. Se distinguen dos secciones principales en un hidrociclón convencional, la sección cilíndrica y la sección cónica. En la sección cilíndrica se encuentra la entrada de la alimentación, la cual se introduce con la ayuda de una bomba, por el tope lateral de la cámara, en esta misma sección se encuentra el busca vórtice (“vortex finder”), este ducto se alarga por debajo de la entrada de la alimentación, su

función es controlar el flujo que sale del hidrociclón a medida que la separación se realiza. Cuando la alimentación es de dos líquidos inmiscibles, por el fondo de la cámara cónica se descarga la fase más pesada, formando el flujo inferior (underflow).

En el caso de una alimentación sólido- líquido, el flujo inferior esta conformado por la descarga de sólidos. Por el tope de la sección cilíndrica se descarga la fase liviana, formando el flujo superior (overflow), generalmente ésta descarga es a presión atmosférica.

Las dimensiones más significativas en un hidrociclón son la altura, al diámetro de la sección cilíndrica y el diámetro de los ductos de salida y entrada. La figura 11 muestra la descripción de un hidrociclón convencional.

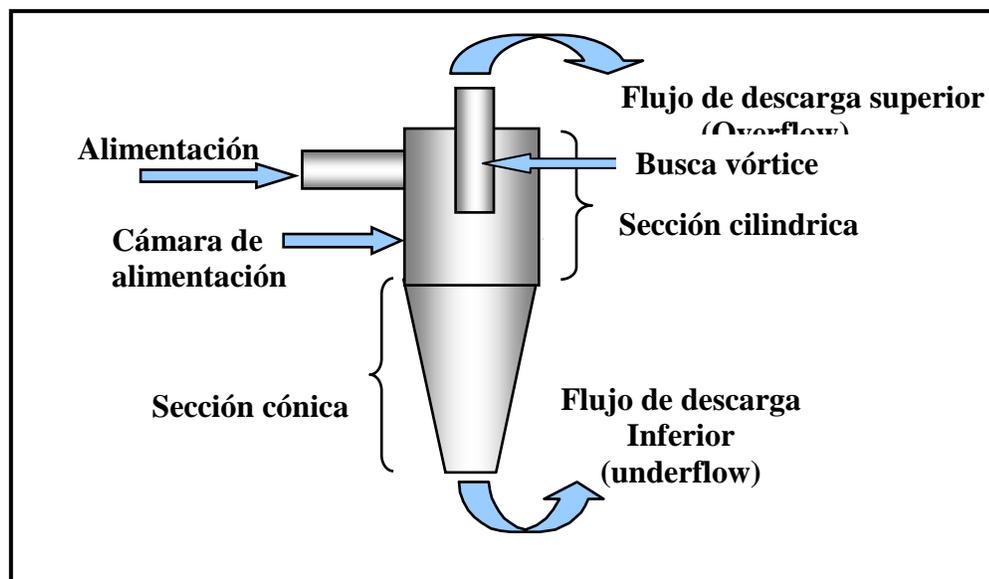


Figura 11 : Esquema principal de un hidrociclón convencional

2.2.2. PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

Durante la operación de un hidrociclón la alimentación, la cual es por lo general una mezcla de dos fluidos de diferentes densidades, entra tangencialmente hacia la cámara cilíndrica. La entrada tangencial se puede llevar a cabo de dos formas diferentes dependiendo del diseño. La entrada “involuted”, en la cual se introduce la mezcla con menos turbulencia y la entrada rectangular, en donde el flujo alimentado entra paralelo al eje axial del hidrociclón. La alimentación tangencial entra a una carcasa estática, donde la rotación del fluido dentro del hidrociclón es causada por la conversión del cabezal estático a cinético. En la figura 12 se muestra los dos diseños de entrada tangencial al hidrociclón. ^[12]

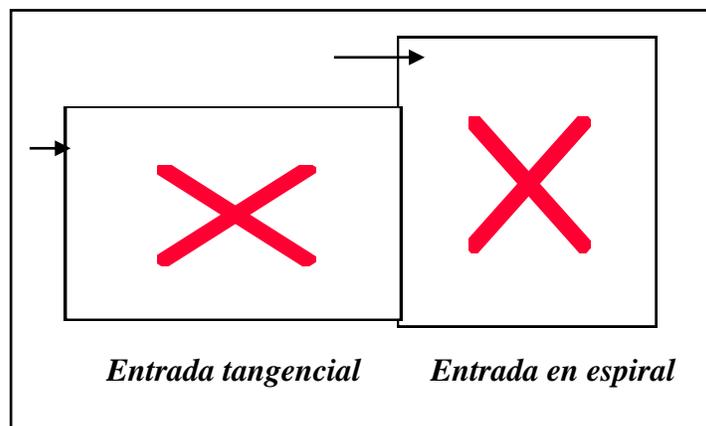


Figura 12: Tipos de alimentación tangencial al hidrociclón

Una vez que la alimentación entra a la cámara, la fase más pesada es forzada a moverse hacia las paredes, mientras que la fase más liviana se mueve hacia el centro del hidrociclón. Como consecuencia de este movimiento se forma un torbellino primario a lo largo de la superficie interior de la pared, una parte es evacuada como flujo inferior

(underflow), transportando las partículas sólidas o de mayor densidad, esta descarga se lleva a cabo usualmente a presión atmosférica. El líquido más liviano es forzado a abandonar el ciclón a través de la abertura superior formando un torbellino secundario ascendente, en el núcleo de la carcaza. Debido al incremento de la velocidad tangencial en el torbellino secundario, la fuerza centrífuga generada trae consigo la separación y el punto de corte final se determina por la aceleración centrífuga del torbellino secundario.^[13] La figura 13 muestra esquemáticamente los flujos dentro un hidrociclón.

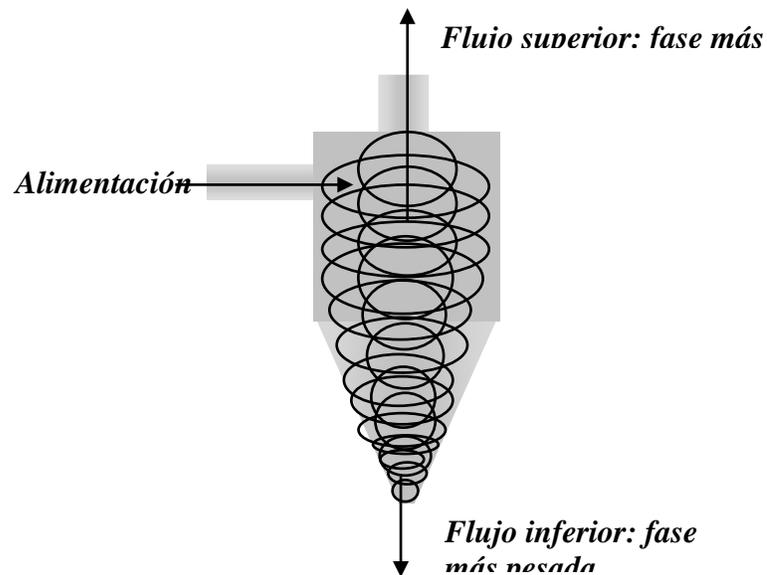


Figura 13: Patrón de flujos dentro del hidrociclón

Debido a las altas velocidades tangenciales, la fuerza exterior sobre la partícula o gota tiene un valor varias veces mayor que la fuerza de gravedad, por lo cual los ciclones llevan a cabo más rápida y efectivamente la separación, que las cámaras de sedimentación

por gravedad, cuando se trata de partículas o gotas con tamaños de unas cuantas micras. Sí partículas o gotas son muy pequeñas, la energía representada por la velocidad tangencial es insuficiente para vencer la fuerza centrífuga del fluido en rotación, por lo tanto la separación podría resultar poco efectiva. ^[14]

En el caso de emulsiones de aceite en agua (O/W), la separación se puede explicar usando la ley de Stokes, en este caso la gravedad se distribuye uniforme en todo el volumen del separador, al suponer gotas esféricas, la velocidad de migración (W) de una gota de aceite relativa al agua es la siguiente:

$$W = \frac{\Delta\rho \cdot a_c \cdot d^2}{18\mu}$$

(4)

$\Delta\rho$ = Diferencia de densidad entre el agua y el crudo (kg/m^3)
 μ = Viscosidad de la fase continua (kg/m.s)
 d = Diámetro de la gota (m)
 a_c = Aceleración centrífuga (m/s^2)

En hidrociclones, la aceleración centrífuga se genera por la rotación del fluido causada por la entrada tangencial de la alimentación, el máximo valor de aceleración se alcanza cerca del eje de rotación, este valor puede ser 1000 veces más alto que la intensidad del campo gravitacional. Si V es la velocidad tangencial y r la distancia medida desde el eje de rotación axial, la aceleración centrífuga (a_c) del fluido es:

$$a_c = \frac{V^2}{r}$$

(5)

Según la ecuación 4 la velocidad de separación esta gobernada por los siguientes factores:

1) Diferencia de densidad entre la fase continua y la fase dispersa. Mientras mayor es este factor más rápida será la separación. En el caso de dos líquidos inmiscibles la separación tiende a ser más difícil, ya que la diferencia de densidades es generalmente pequeña.

2) La viscosidad de la fase continua, mientras mayor es este valor, la separación se dificulta.

3) El tamaño de la gota de la fase dispersa, mientras mayor sea el diámetro de la gota, más rápido será la separación.

2.2.3. HIDROCICLONES PARA SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Los hidrociclones son conocidos como una técnica para separar partículas sólidas de líquidos, las aplicaciones en sistemas líquido-líquido es un hecho tecnológico reciente,

se han desarrollado y estudiado diferentes modelos, sin embargo, el diseño que muestra mejores resultados en la separación de dos líquidos inmiscibles de diferentes densidades

se muestra en la figura 14. Se puede ver que este diseño se aleja del hidrociclón convencional, ya que, la mezcla de alimentación pasa a través de dos entradas tangenciales hacia la cámara de alimentación, Las dos entradas tienen la ventaja de disminuir la turbulencia. Este hidrociclón presenta una sección inferior cilíndrica alargada y con un menor ángulo, la cual provee un adecuado tiempo de residencia. ^[14]

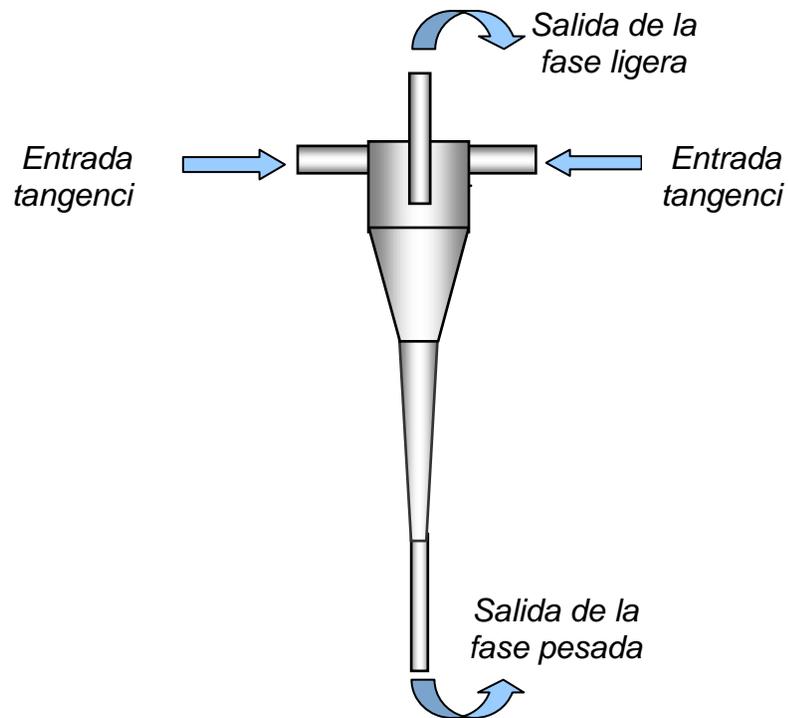


Figura 14: Hidrociclón para la separación líquido-líquido de fase dispersa ligera.

2.2.4. VARIABLES OPERACIONALES ^[15]

En esta sección se describe el efecto de las variables operacionales en el funcionamiento del hidrociclón. Se consideran las más importante: la velocidad tangencial, la velocidad radial, la caída de presión y la relación de flujos que salen del hidrociclón (split.)

2.2.4.1. VELOCIDAD TANGENCIAL Y VELOCIDAD RADIAL ^[16]

Los patrones de flujo dentro de un hidrociclón son altamente complejos, la información disponible no es suficiente para describir cuantitativamente el comportamiento de velocidades, sin embargo es posible definir dos componentes de velocidad en cualquier punto dentro del hidrociclón: la componente tangencial (V) y la componente radial (u). Estas componentes de velocidad indican la magnitud de los dos espirales de fluidos dentro del hidrociclón y determinan el volumen de distribución entre los fluidos que salen del equipo.

A) Componente de velocidad tangencial (V): la velocidad más importante que se desarrolla dentro de un hidrociclón es la velocidad tangencial, ésta se genera debido a la fuerza centrífuga que crea el movimiento del fluido una vez que entra al equipo. La velocidad tangencial es independiente de la posición del hidrociclón.

La figura 15 muestra la distribución de velocidad tangencial dentro del hidrociclón, la velocidad aumenta cuando el radio disminuye, debido a la ley de conservación del momento angular, esto significa que el producto de la velocidad tangencial por el radio en cualquier nivel horizontal por debajo del busca vórtice, tiende a ser constante (ecuación 6). Debido a las pérdidas por fricción en la pared del hidrociclón y la fricción interna causada por la viscosidad y la turbulencia, la ecuación no se cumple

estrictamente. La superficie interna del hidrociclón se debe construir lo más suave posible para disminuir las pérdidas por fricción.

$$V \cdot r^n = C$$

(6)

donde :

V = velocidad tangencial

n = exponente empírico, usualmente entre 0.5 y 0.9

r = radio de la cámara de alimentación del hidrociclón

C = constante

Para lograr la separación dentro del hidrociclón se requiere de altas velocidades tangenciales, la cual alcanza el máximo valor cuando la aceleración centrífuga es máxima.

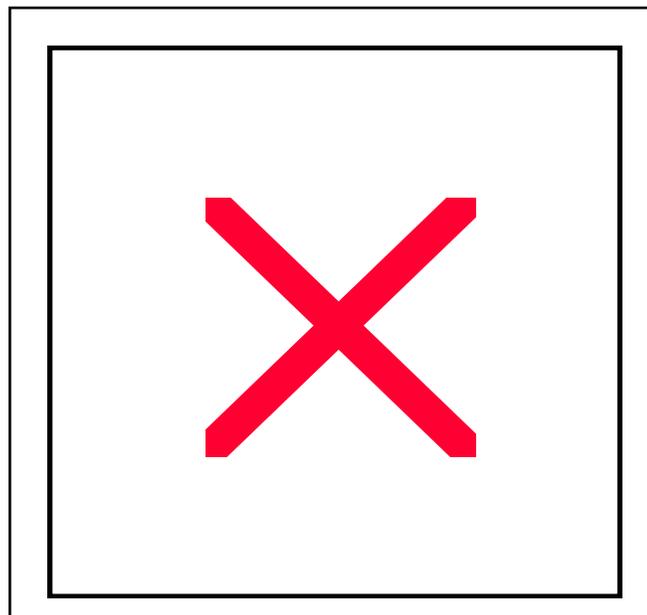


Figura 15: Distribución de velocidad tangencial dentro de un hidrociclón

B) Componente de velocidad radial (u): la limitada información acerca de la velocidad radial tiende a indicar que en cualquier nivel horizontal disminuye hacia el centro del hidrociclón y aumenta al acercarse a la pared, esta componente en cualquier posición es mucho menor que la velocidad tangencial. La figura 16 muestra la distribución de velocidad radial dentro del hidrociclón.

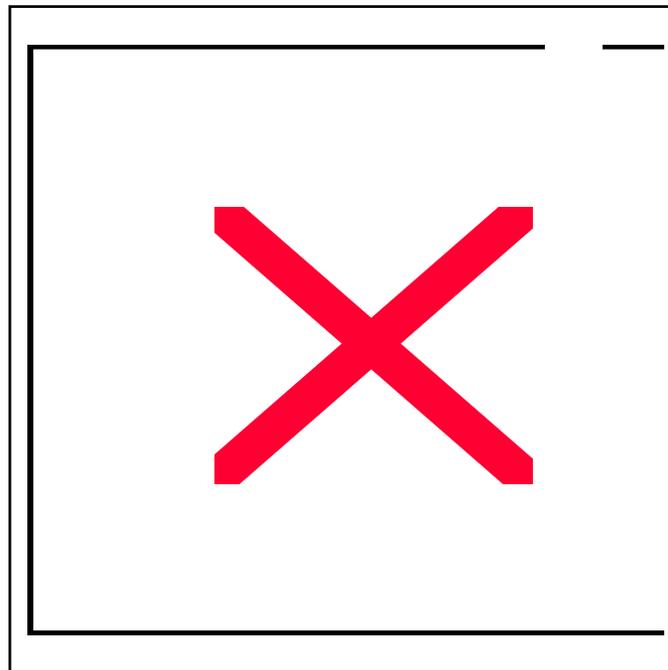


Figura 16 : Distribución de velocidad radial dentro del hidrociclón

2.2.4.2. CAIDA DE PRESIÓN (Δp)^[17]

La caída de presión en un hidrociclón es una de las variables operacionales más importantes, ya que es una medida de la energía que se utiliza para alcanzar la separación de las fases involucradas en el proceso.

En un hidrociclón con dimensiones fijas operando con un flujo dado, la caída de presión total consiste de dos componentes principales: la caída de presión estática, que relaciona el flujo de alimentación con el flujo inferior y la presión dinámica, la cual toma en cuenta la aceleración del fluido dado por la bomba desde la posición de reposo hasta la entrada. Generalmente la descarga de los fluidos es a presión atmosférica.

En hidrociclones, la caída de presión es función del número de Reynolds que caracteriza al fluido y aumenta proporcionalmente a medida que aumenta la velocidad tangencial. Otro importante grupo adimensional que caracteriza los hidrociclones es el coeficiente de resistencia, que relaciona la presión estática con la presión dinámica. Este coeficiente es llamado número de Euler (Eu) y se define de la siguiente forma:

$$Eu = \frac{2\Delta p}{\rho V^2} \quad (7)$$

Donde:

Δp = Caída de presión (Pa)

V = velocidad tangencial (m/s)

ρ = Densidad de la fase dispersa (Kg/m³)

Una forma de relacionar el número de Euler con el Reynolds se muestra en la figura 17.

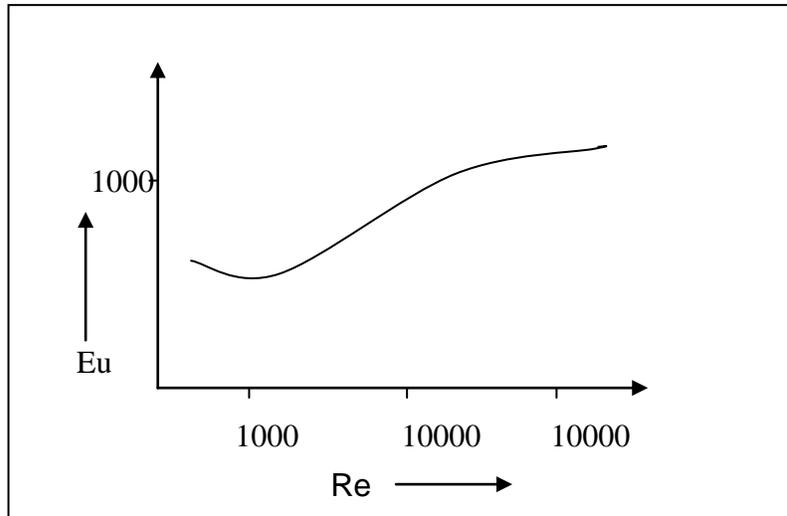


Figura 17: Relación típica entre el número de Euler y el Reynolds.

La existencia de un mínimo se explica como resultado de las contribuciones de las pérdidas debido a la fricción y al cabezal centrífugo. En la región de bajos número de Reynolds, el vórtice en el hidrociclón no se desarrolla completamente, por lo tanto la separación no se realiza. En la operación, la mayoría de los hidrociclones trabajan con una caída de presión que coincide en la región a partir del mínimo de la figura 17, usualmente este valor se encuentra entre 0.34 a 6 bar.

Con un incremento en la caída de presión se aumenta el grado de eficiencia de separación. Como resultado, la concentración del flujo de descarga superior se puede obtener más concentrado y el flujo de inferior más limpio.

2.2.4.3 RELACION DE FLUJOS DE SALIDA

La separación de dos fases líquidas es principalmente una función de los flujos involucrados en el proceso. La fracción de flujos volumétricos que sale del hidrociclón (F) es necesaria para mantener la estructura de flujo interno.^[12]

$$F = \frac{Q_o}{Q_u} \quad (8)$$

Donde:

Q_o = Flujo volumétrico de salida superior (m³/s)

Q_u = Flujo volumétrico de salida inferior (m³/s)

Usualmente en el proceso de separación de dos líquidos inmiscibles (emulsión crudo en agua) el valor de dicha relación se encuentra por debajo de 1, con el fin de obtener una baja concentración de crudo en la corriente inferior. En la operación se logra obtener este valor de F usando válvulas que restringen el paso de ambas corrientes a través de la tubería. Otra alternativa consiste en variar el diámetro de los orificios de salida, sin embargo esta opción es considerada poco práctica.^[12]

La principal consecuencia de un valor muy alto de la relación de corrientes de salida (F) es una alta concentración de agua en la corriente superior. Por otro lado la caída de presión en la corriente superior aumenta en exceso. Por lo tanto ambas consecuencias afectan negativamente el desempeño del hidrociclón.^[13]

2.2.5. EFICIENCIA EN HIDROCICLONES APLICADA EN SEPARACIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO [18,06]

La eficiencia de un hidrociclón para la separación líquido-líquido depende principalmente del diseño, de las condiciones de operación y del tamaño de gota de la emulsión. Los parámetros más útiles para medir la eficiencia son la relación de separación de los flujos de salida (split) y la concentración de la emulsión. Se conocen dos expresiones para determinar la eficiencia de separación, la primera (ecuación 9) toma en cuenta la influencia de la relación de separación (split):

$$E = 1 - \frac{1}{1 + F} \left(\frac{C_u}{C_f} \right) \quad (9)$$

Donde:

E = Eficiencia de remoción de crudo en la corriente de descarga superior

F = Fracción de flujo volumétrico que sale del hidrociclón

C_u = Concentración de crudo en la corriente de descarga inferior (Kg/m^3)

C_f = Concentración de crudo en la alimentación (Kg/m^3)

La segunda expresión usada para determinar la eficiencia de separación del hidrociclón es:

$$E = \left(\frac{Q_o * C_o}{Q_f * C_f} \right) \quad (10)$$

Donde:

Q_o = Caudal de la corriente de salida superior (m^3/s)

Q_f = Caudal de la corriente de alimentación (m^3/s)

C_o = Concentración en crudo del caudal de salida superior (Kg/m^3)

C_f = Concentración en crudo del caudal de alimentación (Kg/m^3)

En la ecuación (10) se toma en cuenta la influencia de la concentración de la emulsión a la entrada. El hidrociclón será más efectivo cuando la concentración de crudo en el flujo de salida inferior (C_u) tienda a cero (ecuación 9). Por otro lado, la eficiencia disminuye cuando la concentración C_u se acerca a la concentración C_f (ecuación 9).

Para altas velocidades de flujo, se puede producir emulsificación como consecuencia del rompimiento de las gotas en tamaños más pequeños, disminuyendo así la eficiencia de separación. El máximo tamaño de gota estable es dado por Hinze^[18]:

$$d_{max.} = 0,725 \cdot \left(\frac{\rho}{\gamma} \right)^{-0.6} \cdot (\varepsilon)^{-0.4} \quad (11)$$

Donde:

ρ = Densidad del agua (kg/m^3)

γ = Tensión interfacial entre la gota y el crudo (entre 0.025 a 0.05 N/m)

ε = Energía de disipación en la región turbulenta (W/kg)

(Valores de energía de disipación entre 50-100 W/kg se pueden obtener con una velocidad de entrada entre 5-10 m/s.)

CAPITULO III. METODOLOGÍA

El proceso de recuperación del crudo de la fosa Orocual, requiere de dos etapas fundamentales de estudio, la primera consiste en definir a nivel de laboratorio, el tratamiento químico con el cual se obtiene eficientemente la separación de fases.

El proceso que se plantea para lograr la separación de fases en la primera etapa, se denomina Proceso de Inversión de Fases (PIP) que sugiere la formación de una emulsión inversa (O/W) poco estable, activando los agentes tensoactivos naturales del crudo o bien agregando agentes tensoactivos sintéticos y luego inducir la separación de fases manipulando adecuadamente las variables fisicoquímicas del sistema. Inicialmente el proceso se desarrolla a nivel de laboratorio para luego llevarlo a una escala semi-piloto con la finalidad de ajustar las variables del proceso.

La segunda etapa comprende la evaluación de equipos mecánicos, incorporados al tratamiento químico. La emulsión se introduce al equipo cuando se encuentra invertida e inestable, es decir próxima a romperse. Seguidamente la emulsión se separa por la acción de la fuerza centrífuga generada dentro del hidrociclón. Con la introducción del equipo mecánico se busca lograr la separación de fases en menor tiempo y disminuir los costos de tratamiento asociados a la recuperación.

Con la finalidad de cumplir los objetivos propuestos se establece realizar el siguiente esquema de trabajo:

- A) Barridos de formulación en botellas de 30 ml, con el fin de evaluar dos tipos de surfactantes sintéticos del tipo alquilpoliglicosidos (APG), sobre el comportamiento de fases del crudo en estudio.

-
-
- B) Definir los mapas de formulación del sistema , estudiando el efecto de variables de formulación tales como: pH , concentración de surfactante y concentración de electrolitos.
- C) Evaluar el efecto de tres mezclas de productos químicos en la separación de fases. Dichas mezclas se preparan en botellas de 1 litro.
- D) Definir las condiciones de mínima estabilidad e inversión por medio de ensayos de laboratorios.
- E) Realizar pruebas a escala semi-piloto del tratamiento óptimo desarrollado a nivel de laboratorio.
- F) Evaluar hidrociclones como una de las alternativas en equipos de separación mecánica de dos fases líquidas.

3.1. MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS QUÍMICOS

En esta sección se describen los materiales, equipos y reactivos químicos usados para la realización del plan experimental propuesto.

En los equipos usados se encuentran:

- Centrífugas a 1500 RPM, cabezal de 6 probetas de 100 ml y 12,5. Marcas: Seta Oil 90000-0 y Damon/ IEC Division, respectivamente.
- Balanzas digitales. Modelo AB204, marcas: Mettler.

-
- Baños térmicos Marcas: Memmert y Precision.
 - Densímetro modelo DMA 58, Marca Anton Paar.
 - Tanques de 208 lts.
 - Hidrociclones de una y dos entradas respectivamente.
 - Bombas centrifugas y de desplazamiento positivo.
 - Conductímetro marca metrohm

Las siguientes figuras muestran con detalle alguno de los equipos antes mencionados:

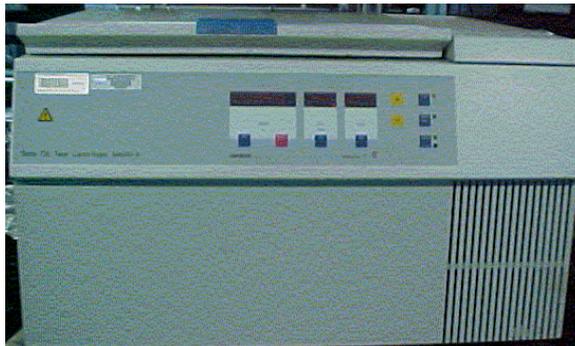


Figura 18 : Centrifuga para probetas de 100 ml



Figura 19: Centrifuga para probetas de 12.5 ml

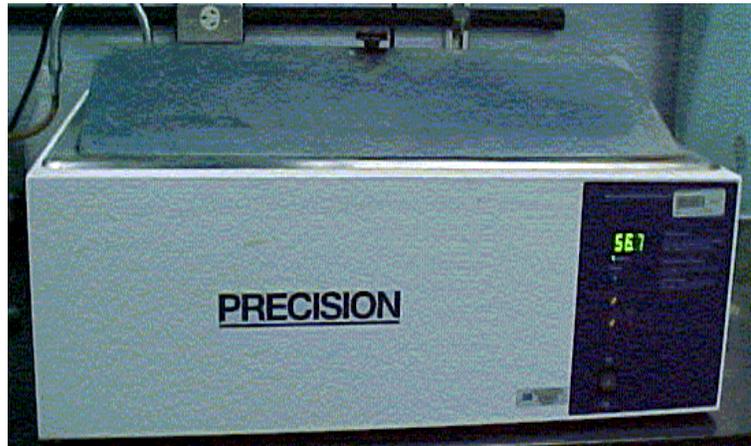


Figura 20: Baño térmico marca Precision

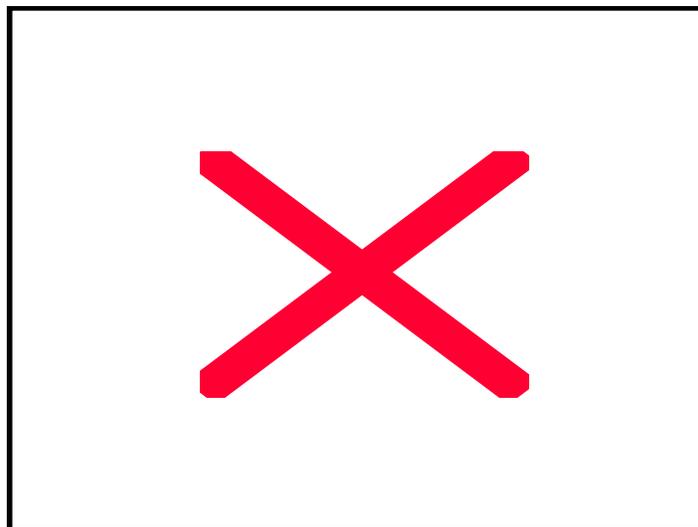


Figura 21: Tensiómetro de gota rotatoria

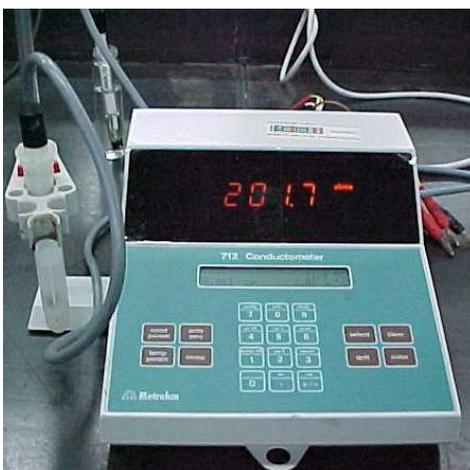


Figura 22: Conductimetro



Figura 23: Tanques de proceso

Entre los principales materiales usados se encuentran: tubos graduados de 30 ml, tubos de centrífuga de 100 y 50 ml, micropipetas de 100, 50, y 10 μ l, vasos de precipitados de 500 y 1000 ml, embudos de separación de 1000 ml.

Entre los principales productos químicos y surfactantes se encuentran:

- Desmulsificante de base química formada por acrilato modificado, isobutanol y nafta (Nalco Exxon).
- Surfactante A y B: Emulsificantes de base química formada por alquil poliglicosidos (Nalco Exxon).
- Surfactante C: Emulsificante conformado por polimerizados de oxido de etileno y oxido de propileno (BASF).
- Surfactante D: Emulsificante de base química formada por tridecanol etoxilado (Pdvsa).

Entre los reactivos químicos usados se encuentran:

- Hidróxido de sodio (Merck)
- Cloruro de sodio (Merck)
- Tolueno (Merck)
- Xileno (Merck)

CAPITULO IV: PLAN DE TRABAJO

En la siguiente sección se describen con detalles las actividades previstas para ejecutar la metodología presentada.

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO DE LA FOSA

Las siguientes pruebas se realizan con el fin de conocer las características más importantes del crudo, antes y después de ser sometido al tratamiento.

4.1.1. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE AGUA Y SEDIMENTOS

Una de las características más importantes del crudo de fosa es la heterogeneidad en el contenido de agua. Por lo tanto antes de realizar cualquier tratamiento químico se determina el porcentaje de agua y sedimentos mediante la norma ASTM D-96, la cual consiste en centrifugar volúmenes iguales de tolueno saturado con agua y crudo en una botella de centrifuga en forma cónica previamente calentados a $60 \pm 3^{\circ}\text{C}$ con un producto desmulsificante que favorece la separación del agua de la muestra. Luego se registra el volumen de agua y sedimentos separados en el fondo de la botella en términos de porcentajes. Esta misma prueba se realiza una vez finalizado un tratamiento químico, con el fin de conocer si el crudo tratado se encuentra dentro de las especificaciones de agua y sedimentos.

4.1.2. NÚMERO ÁCIDO DEL CRUDO

Este valor indica la presencia de ácidos carboxílicos en el crudo, las unidades son: mg de KOH / g crudo. Se determina por medio de una titulación potenciométrica según la norma ASTM – D 664 – 95.

4.1.3. VISCOSIDAD DEL CRUDO

El equipo más usado para medir la viscosidad en una emulsión es el viscosímetro rotacional. la muestra se coloca entre dos anillos coaxiales, uno de los cuales tiene un movimiento rotatorio y el otro permanece fijo. En este caso se usa un viscosímetro rotacional marca HAAKE modelo 5008.

4.1.4. PH DEL AGUA EMULSIONADA

Esta prueba consiste en medir el pH del agua que se obtiene de la deshidratación del crudo. La deshidratación se realiza por destilación, en el agua separada se introduce el electrodo que detecta el pH de la misma.

4.2. BARRIDOS DE FORMULACIÓN

En estos barridos la variable de formulación evaluada es la concentración de producto surfactante alquilpoliglicosido (APG) , se realizan con el fin de conocer la concentración en la cual se produce mayor separación de fases.

4.2.1. BARRIDO DE PRODUCTOS SURFACTANTE ALQUILPOLIGLICOSIDOS (APG)

Con el propósito de determinar la concentración óptima del surfactante alquilpoliglicosido, se realiza un barrido de concentración con y sin variación del pH del crudo. Como primer paso se dosifica un producto desmulsificante en una concentración de 300ppm. Luego se adiciona el álcali en una concentración dada, de manera que se obtenga el pH deseado en el agua que contiene el crudo. La dosificación se realiza a

60 °C. Una vez que se tiene la condición de pH, se dosifica el surfactante en estudio y se procede a aumentar la temperatura hasta 80°C. El tiempo de contacto es de 24 horas. Para un volumen de 30 ml de crudo, la concentración del surfactante va desde 600 ppm hasta 3000 ppm. Se evalúan dos tipos de surfactantes (APG) en idénticas condiciones (surfactante A y surfactante B).

4.2.2. BARRIDO DE SURFACTANTE APG MEZCLADO CON EL SURFACTANTE C

Una vez conocido el surfactante alquilpoliglicosido (APG) que tiene mejor acción sobre la separación de fases, se procede a variar el HLB del sistema usando un co-emulsificante hidrofóbico (surfactante C), este surfactante posee una base química formada por polimerizados de óxido de etileno y óxido de polipropileno. Se realiza un barrido en relación de surfactantes APG/surfactante C de 4:6. Como primer paso se dosifica un producto desmulsificante en una concentración de 300 ppm. Se mantiene el pH del sistema en 13. La temperatura de dosificación es 60°C. La temperatura de reposo es 80°C por 24 horas. Con este barrido se busca determinar la concentración de la mezcla de surfactantes en la cual se produce la formulación óptima.

4.3. CONSTRUCCIÓN DE MAPAS DE FORMULACIÓN

Como primer paso para la elaboración de los mapas de formulación, se adiciona agua al crudo en la proporción suficiente para lograr una composición de 30%, 50% y 75% de agua. Se agita y se deja en reposo por una hora. Se mantienen la concentración de producto desmulsificante en 300 ppm. Las variables de formulación a estudiar son pH, concentración de cloruro de sodio y concentración de producto surfactante tridecanol etoxilado (surfactante D). El pH varía desde 10 hasta 14. La concentración de cloruro de sodio varía desde 500 hasta 14000 ppm la concentración de surfactante D varía desde 1500 hasta 3500 ppm. Para cada variable se realiza el barrido correspondiente en botellas de 30 ml. La temperatura de dosificación y reposo es 60°C. Por medio de los mapas de formulación se puede conocer cual es el comportamiento de la emulsión presente en el crudo ante cambios en las variables de formulación para cierto contenido de agua.

4.4. OTROS ANÁLISIS

Para completar el estudio del comportamiento de fases del crudo de la fosa orocual, se realizan las medidas de tensión interfacial con el fin de determinar la concentración del surfactante D en el cual el sistema presenta la mínima estabilidad, además de conocer el pH del sistema en el cual se produce la inversión de las fases. Otra variable importante es el tiempo de inversión de la mezcla, ya que este parámetro permite conocer que tan rápido la emulsión cambia la fases dispersa ante la presencia de un medio alcalino específicamente en pH 13.

4.4.1. MEDIDAS DE TENSIÓN INTERFACIAL

Para conocer el efecto de las variables de formulación: pH concentración de surfactantes sobre la emulsión, se mide la tensión interfacial entre una solución acuosa y el crudo, usando un tensiómetro de gota rotatoria (figura 21). El crudo en estudio debe

estar completamente deshidratado. La deshidratación se lleva a cabo por destilación, de este modo se evita interferencias en la medida, a causa de la presencia de productos químicos o de agua emulsionada. Se evalúa el efecto pH y concentración de surfactante sobre la tensión interfacial. Por medio de estos datos se construyen los gráficos de la variable de formulación correspondiente versus tensión interfacial.

4.4.2. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INVERSIÓN DE LA MEZCLA

Antes de introducir la mezcla de fluidos en estudio al hidrociclón, ésta debe estar invertida (O/W) de tal manera que la separación de fases sea eficiente. Se evalúan tres mezclas, la primera esta compuesta por el crudo en estudio, producto químico desmulsificante y suficiente hidróxido de sodio para alcanzar pH 13 (mezcla A), la segunda (mezcla B) esta compuesta por el crudo, producto químico desmulsificante y surfactante D y por último la mezcla C la cual es idéntica a la anterior, solo se aumenta la concentración del producto desmulsificante. Para determinar el tiempo de inversión se utiliza a nivel de laboratorio un conductímetro con un electrodo de análisis iónico (figura 29).

4.5. EVALUACIÓN DE DISTINTAS MEZCLAS QUÍMICAS SOBRE LA SEPARACIÓN DE FASES.

Con esta prueba se espera determinar la mezcla de productos surfactantes con la cual se obtiene un mayor volumen de crudo deshidratado y la mínima cantidad de interfase. Es decir la mezcla mas eficiente en la separación de fases. Las mezcla a evaluar se clasifican en: mezcla 1 (M1) compuesta por 300 ppm de desmulsificante. La segunda mezcla (M2) consiste de 300 ppm desmulsificante y 3000 ppm de surfactante D. Por último, la tercera mezcla (M3) compuesta de 3000 ppm de desmulsificante y 3000 ppm de surfactante D. Las tres mezclas se realizan en un medio alcalino de pH 13 a una

temperatura de 60 °C para la dosificación. Como se explica en el capítulo III, la separación de fases se produce por medio del proceso de inversión de fases (PIP).

4.6. DISEÑO DE EQUIPOS MECÁNICOS USADOS EN LA SEPARACIÓN DE DOS FASES LÍQUIDAS.

Los hidrociclones son una alternativa como equipo de separación líquido-líquido. Para diseñar estos equipos se procede como primer paso a investigar la bibliografía existente acerca de separación mecánica de crudo y agua, específicamente en emulsiones de fase continua agua. Con las diferentes relaciones encontradas entre las dimensiones del equipo, se construyen dos modelos de hidrociclones con la finalidad de evaluar su efecto sobre la separación de fases del fluido en estudio, a escala semi-piloto.

4.7. TRATAMIENTO QUÍMICO-MECÁNICO A ESCALA SEMI- PILOTO

Una vez definida en la sección 4.5, la mezcla con mayor efecto en la separación de fases del fluido en estudio, se procede a evaluar el tratamiento químico-mecánico a escala semi- piloto con la finalidad de ajustar las variables del proceso y evaluar la incorporación del hidrociclón como equipo de separación mecánica por cargas.

La primera prueba consiste en evaluar la separación de fases solo con tratamiento termo-químico. En la segunda prueba se aplica el tratamiento termo-químico, junto con el tratamiento mecánico. La figura 24 muestra el diagrama de bloque del tratamiento propuesto

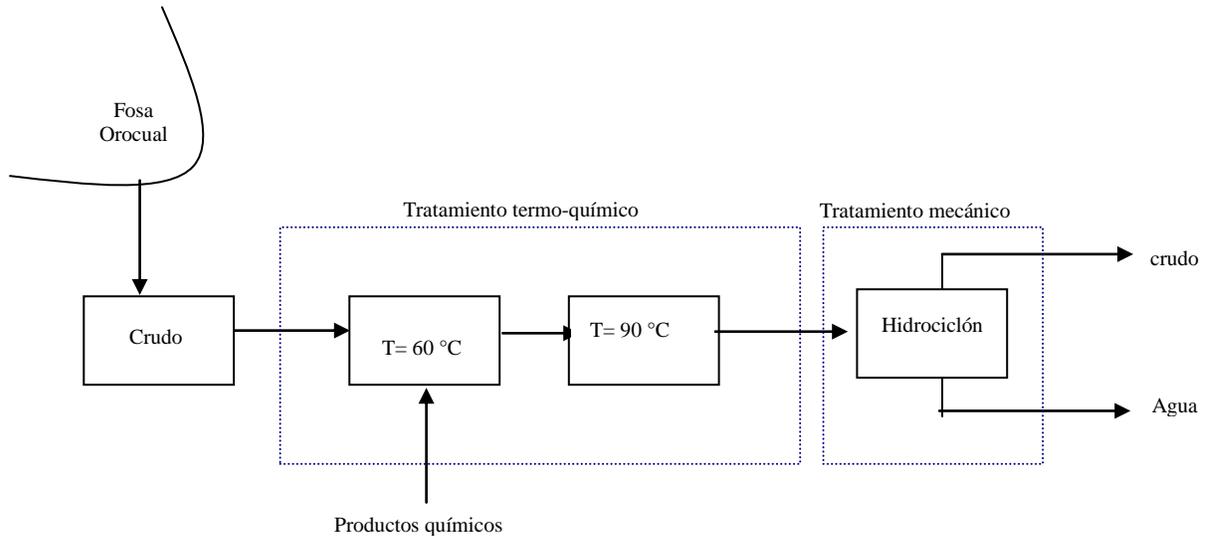


Figura 24: Diagrama de bloque del proceso químico-mecánico sobre el crudo de fosa Orocual

El proceso consiste en bombear desde la fosa hacia un primer tanque donde se agrega la mezcla de productos químicos a una temperatura de 60°C. El objetivo principal en esta etapa es obtener la mezcla formando una emulsión inversa (O/W). La segunda etapa del tratamiento consiste en bombear la mezcla contenida en el primer tanque hacia otro en el cual la temperatura se incrementa hasta 90°C, el incremento de calor favorece a desestabilizar la emulsión, favoreciendo el trabajo de separación del equipo mecánico (hidrociclón).

Se espera que el crudo separado por este proceso se encuentre dentro de las especificaciones de agua y sedimentos, de no ser así se recircula hacia el hidrociclón hasta alcanzar las condiciones en agua y sedimento requeridas. Por otro lado, la otra corriente, que consiste en agua con una baja concentración de crudo se almacena para su posterior tratamiento. Este proceso es una prueba a escala semi-piloto, por lo

tanto, los volúmenes de fluido obtenidos son bajos, lo que permite que éstos sean almacenados en tanques dispuestos para este fin.

Los parámetros a estudiar para diferentes caudales de alimentación son: velocidad tangencial a la entrada del equipo y caída de presión, la cual se determina midiendo la presión en la línea de alimentación y en la línea de salida del flujo superior.

La primera etapa del proceso se mantiene, para luego evaluar dos hidrociclones de diferentes diseños. Este estudio se realiza con el fin de comparar la geometría de ambos hidrociclones. El hidrociclón más eficiente será aquel en el cual se logre separar mayor cantidad de crudo en especificaciones de agua y sedimentos.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en el presente trabajo con su respectiva discusión.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS

En la tabla N° 1 y N° 2 se encuentran reportados los valores de las principales características de del crudo de la fosa en estudio. Sin embargo, debido a las condiciones climáticas a las que se encuentran sometidos los fluidos depositados en dicha fosa, se hace necesario realizar de nuevo las pruebas más relevantes que permiten conocer las características físico químicas mas recientes. La tabla N° 3 muestran los valores de dichas pruebas. Los valores de estos nuevos análisis se aproximan a los reportados en la tabla 1 y 2.

Tabla 3: Características más importantes de los fluidos de la Fosa

Porcentaje de agua y sedimentos (%)	Numero ácido (mg KOH/ g crudo)	pH del agua emulsionada	Viscosidad a 60°C (mpa.s)	Salinidad del crudo (ppm)
40-50	5.76	5.21	1000	187

5.2. COMPORTAMIENTO DE FASES

A continuación se explican los resultados obtenidos al estudiar el comportamiento de fases del sistema en estudio.

5.2.1. Evaluación de surfactantes sintéticos del tipo alquilpoliglicosidos (APG)

En esta prueba se compara el efecto de dos surfactantes sintéticos del alquilpoliglicosidos (surfactante A y surfactante B). En las tablas 4 y 5 se observa que al usar este tipo de producto químico surfactante, sin variar el pH original del crudo, no hay separación de fases, el fluido tratado se mantiene formando una emulsión de agua en crudo.

Tabla 4: Volumen de fases separadas usando el surfactante A

Concentración de surfactante A	Volumen de fases separadas (ml)		
	EmulsiónW/O	Interfase	Crudo
900	30	N/O	N/O
1500	30	N/O	N/O
2000	30	N/O	N/O
2500	30	N/O	N/O
3000	30	N/O	N/O
5000	30	N/O	N/O

N/O: No se observa

Tabla 5: Volumen de fases separadas usando el surfactante B

Concentración de surfactante B	Volumen de fases separadas (ml)		
	EmulsiónW/O	Interfase	Crudo
900	30	N/O	N/O
1500	30	N/O	N/O
2000	30	N/O	N/O
2500	30	N/O	N/O
3000	30	N/O	N/O
5000	30	N/O	N/O

N/O: No se observa

Para conocer el efecto del pH alcalino al usar este tipo de surfactantes, se realiza la siguiente prueba, donde se fija el valor de pH en 13 y se varía la concentración del producto surfactante, el resto de las condiciones permanecen idénticas al barrido anterior. La tabla 6 y 7 muestra el volumen de fases separadas para cada surfactante en estudio. En ambos casos el medio alcalino no favorece la separación de las fases, sin embargo la emulsión original (W/O) cambia la condición de fase continua, es decir, la fase continua para cualquier concentración de surfactante es agua.

Tabla 6: Volumen de fases separadas usando el surfactante A, en pH 13

Concentración de surfactante A	Volumen de fases separadas (ml)		
	EmulsiónW/O	Interfase	Crudo
900	30	N/O	N/O
1500	30	N/O	N/O
2000	30	N/O	N/O
2500	30	N/O	N/O
3000	30	N/O	N/O
5000	30	N/O	N/O

N/O: No se observa

Tabla 7: Volumen de fases separadas usando el surfactante B, en pH 13

Concentración de surfactante B	Volumen de fases separadas (ml)		
	EmulsiónW/O	Interfase	Crudo
900	30	N/O	N/O
1500	30	N/O	N/O
2000	30	N/O	N/O
2500	30	N/O	N/O
3000	30	N/O	N/O
5000	30	N/O	N/O

N/O: No se observa

5.2.2. Evaluación de una mezcla de surfactantes (APG/ surfactante C)

La primera mezcla consiste de surfactante A/ surfactante C y la segunda mezcla de surfactante B/ surfactante C. En este barrido no se cambia el pH del sistema, se mantiene en el valor original del fluido (pH 6). En la tabla 8 se observa que para la mezcla de concentración de surfactante A/ surfactante C: 2500/3750, se obtiene el mayor valor de recuperación de crudo (33.33%). sin embargo esta mezcla de productos surfactantes no es eficiente en la separación de fases, ya que el crudo se obtiene con un valor de agua y sedimentos por encima de la especificación. Del mismo modo, para la mezcla de surfactante B / surfactante C, no se observa separación de fases. Por lo tanto, el surfactante B mezclado con el surfactante C no es efectivo en la separación de las fases.

Tabla 8: Volumen de fases separadas usando surfactante A/ surfactante C

concentración (ppm)		Volumen de fases separadas (ml)				
Surfactante A	Surfactante C	Emulsión O/W	Interfase	Crudo	Agua y sedimentos en el crudo (%)	Porcentaje recuperado de crudo
900	1350	25	N/O	5	12	23,81
1500	2250	25	N/O	5	20	23,81
2000	3000	24	N/O	6	22	28,57
2500	3750	23	N/O	7	20	33,33
3000	4500	24	N/O	6	20	28,57
5000	7500	25	N/O	5	22	23,81

N/O: No se observa

Tabla 9: Volumen de fases separadas usando surfactante B/surfactante C

Surfactante B	Surfactante C	Emulsión O/W	Interfase	Crudo
900	1350	30	N/O	N/O
1500	2250	30	N/O	N/O
2000	3000	30	N/O	N/O
2500	3750	30	N/O	N/O
3000	4500	30	N/O	N/O
5000	7500	30	N/O	N/O

Entre los dos surfactantes APG evaluados, el más efectivo en la separación de fases es el surfactante A. Por lo tanto se descarta el surfactante B y se realiza la siguiente prueba cuando el pH del sistema es 13. En la tabla 10 se encuentran registrados los valores obtenidos. Para la mezcla de concentración 900/1350 ppm de surfactante A/surfactante C, se obtiene 81 % de recuperación con un porcentaje de agua y sedimentos de 1,2%, el cual se encuentra dentro del valor requerido para este tipo de crudos. En esta prueba la acción de cada surfactante se combina para obtener un efecto favorable en la separación de fases.

Tabla 10: Volumen de fases separadas usando surfactante A/ surfactante C/ pH 13

concentración (ppm)		Volumen de fases separadas (ml)				
Surfactante A	Surfactante C	Crudo	Interfase	Agua	Agua y sedimentos en el crudo (%)	Porcentaje recuperado de crudo (%)
900	1350	17	5	8	1,2	81,0
1500	2250	16	3	11	1,2	76,2
2000	3000	14	8	8	4	66,7
2500	3750	16	3	11	2	76,2
3000	4500	13	2	15	4	61,9
5000	7500	13	4	13	2,4	61,9

El mejor resultado de esta prueba se repite usando un mayor volumen de fluidos, en este caso es 1000 ml. El porcentaje de recuperación de crudo es de 82%. La tabla 11 muestra el volumen de cada fase separada obtenida en esta condición. El crudo separado se obtiene con un porcentaje de agua y sedimentos de 0.4%.

Tabla 11: Volumen de fases separadas usando surfactante A/ surfactante : 900/1350 ppm para un volumen de 1000 ml

concentración (ppm)		Volumen de fases separadas (ml)			Porcentaje recuperado de crudo (%)
surfactante A	Surfactante C	Crudo	Interfase	Agua	
900	1350	580	140	280	82,0

En la figura 25 se observan las fases separadas: la superior corresponde al crudo separado, la intermedia es una interfase muy emulsionada y la inferior es agua. En este volumen se diferencia claramente la formación de una interfase, la cual no se aprecia en las botellas de 30 ml debido a la poca cantidad de muestra usada.



Figura 25 : Fases separadas usando una mezcla de surfactante A / surfactante C : 900/1350 ppm

5.2.3. Construcción de mapas de formulación

Para conocer el comportamiento del crudo emulsionado ante cambios en variables tales como pH, concentración de surfactante y concentración de electrólitos, se construyen los mapas de formulación. En la figura 26 se muestra el mapa construido al variar el pH y el porcentaje de agua del crudo. En este mapa se observa que para un porcentaje de agua entre 30 y 50 % la emulsión se invierte en pH 13. Para un porcentaje de agua de 75 %, la emulsión observada es del tipo O/W, para todos los valores de pH. En este caso, tal como se describe en la teoría, un alto contenido de agua hace que la emulsión original (W/O) se invierta. Sin embargo, variar el contenido de agua del crudo para promover la inversión y la separación de las fases, no es una alternativa factible en el tratamiento de este crudo, debido al límite de agua que se maneja en el área donde se encuentra la fosa.

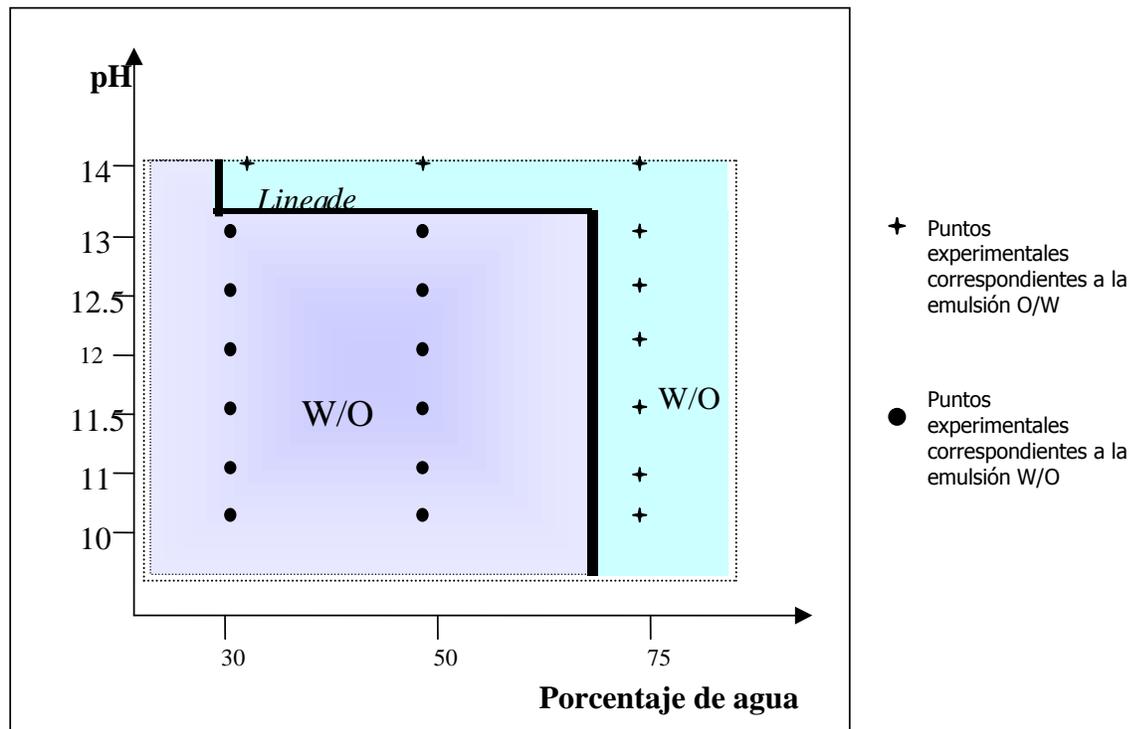


Figura 26: Mapa de pH- composición para el crudo de fosa Orocual.

La siguiente variable de formulación corresponde a la concentración de surfactante D, la figura 27 muestra el mapa construido, la línea de inversión no aparece ya que la emulsión se mantiene invertida (O/W) para cualquier concentración de surfactante, entre los valores de porcentaje de agua entre 30 y 75%

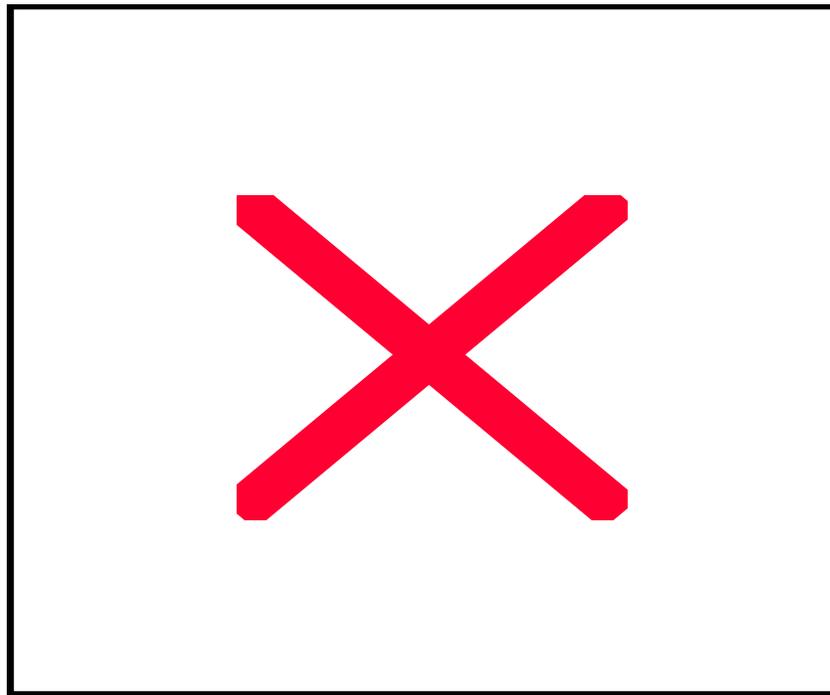


Figura 27: Mapa de concentración de surfactante D- composición para el crudo de fosa Orocual

La siguiente variable de formulación usada para la construcción del mapa de la figura 28 es la concentración de electrolitos. En este caso la inversión de la emulsión no es posible con la sola presencia de la sal, por lo tanto no se aprecia la línea de inversión ya que para cualquier fracción de agua la emulsión es del tipo w/o.

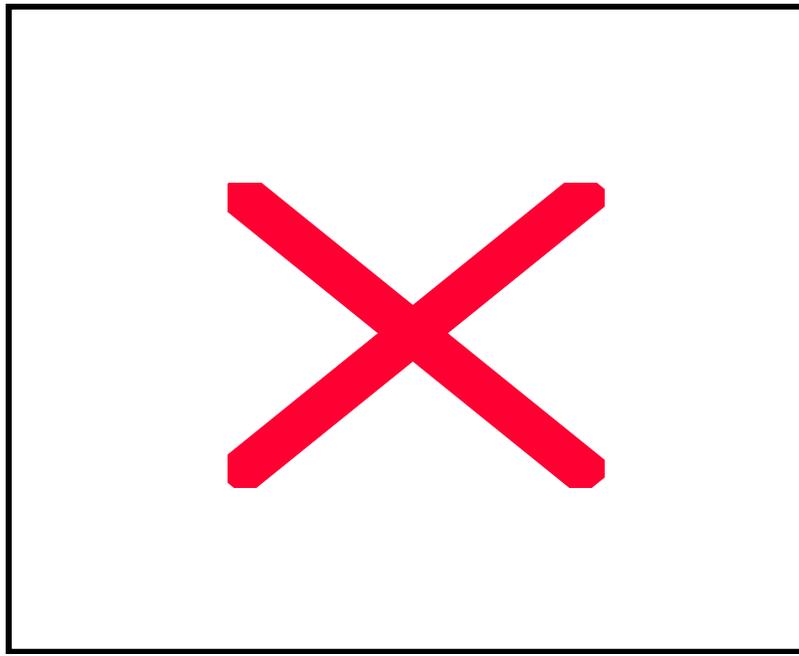


Figura 28: Mapa de concentración de electrolito- composición para el crudo de fosa Orocual

5.2.4. Medidas de tensión interfacial

La tensión interfacial es una medida de la estabilidad de la emulsión, el equipo usado en esta experiencia es el tensiómetro de gota rotatoria, los datos obtenidos permitieron construir el gráfico de la figura 27, en el cual se observa que en la emulsión los valores de mínima tensión interfacial están alrededor de pH 13, esta zona corresponde a la región donde la emulsión presenta la condición de máxima inestabilidad. Por debajo de pH 13 la tensión interfacial es mayor, lo que implica que la emulsión se encuentre estable.

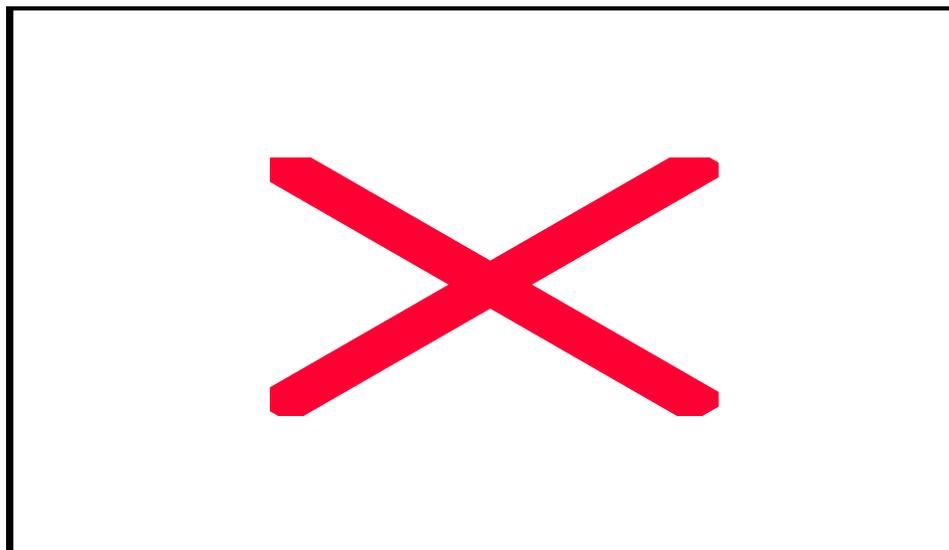


Figura 29: Gráfico de tensión interfacial entre el crudo en estudio y soluciones acuosas de distintos pH.

Para completar el estudio de tensión interfacial, se realizan medidas entre soluciones acuosas de surfactante D y el crudo de fosa. En el gráfico de la figura 30 se observa que para concentraciones por debajo de 2500 ppm de surfactante D, la tensión interfacial permanece constante y disminuye en 3000 ppm. Esto indica que para una concentración de 3000 ppm de surfactante D la emulsión es inestable y próxima a romperse.

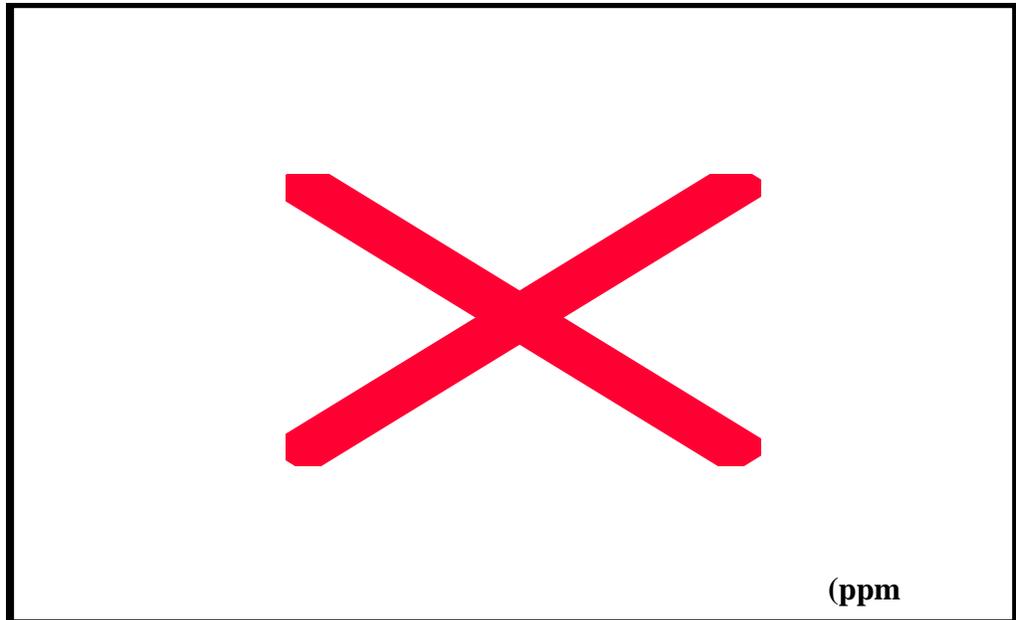


Figura 30 : Grafico de tensión interfacial entre el crudo en estudio y soluciones acuosas de distintas concentraciones de surfactante D

5.2.5. tiempo de inversión de la emulsión usando distintas mezclas de productos químicos

La conductividad es el parámetro que indica el cambio de la emulsión de fase continua crudo a fase continua agua, ya que se obtienen mayores valores de conductividad cuando la fase continua es agua. Para homogeneizar la mezcla se usa un agitador del tipo hélice a 100 rpm. La figura 31 muestra los equipos usados en esta prueba.

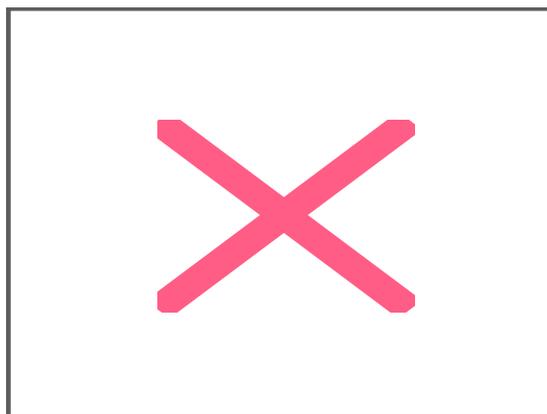


Figura 31: Montaje usado en la determinación del tiempo de inversión, usando diferentes mezclas de productos químicos.

La primera mezcla de producto químico usada para invertir la emulsión consiste de 300 ppm de desmulsificante y pH 13. La emulsión obtenida en estas condiciones presenta la ventaja de ser más fluida, y no se adhiere a las paredes del recipiente, lo cual la hace más manejable que una emulsión de fase continua crudo. En la figura 32 se observa que la emulsión obtenida tiene un color marrón claro.

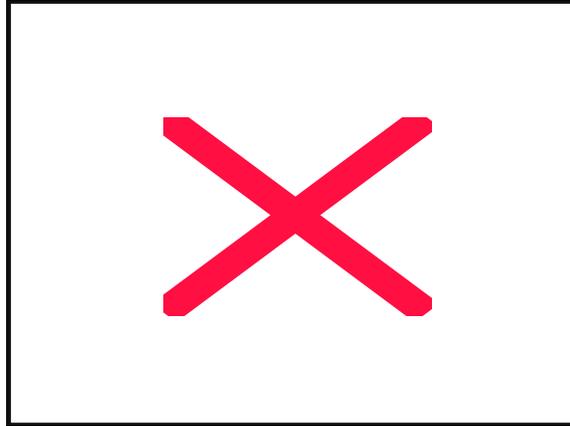


Figura 32: Vista de la emulsión invertida

En la figura 33 se observa el gráfico de conductividad en función del tiempo para la mezcla M1, se puede ver que para los primeros minutos de prueba los valores de conductividad se encuentran por debajo de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$, luego comienza a aumentar progresivamente hasta mantenerse en un valor de conductividad alrededor de $8 \mu\text{S}/\text{cm}$. El tiempo de inversión de la emulsión al usar esta mezcla (M1) es de aproximadamente 35 minutos, el cual es el tiempo que se produce el cambio de conductividad desde 2.5 hasta $5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

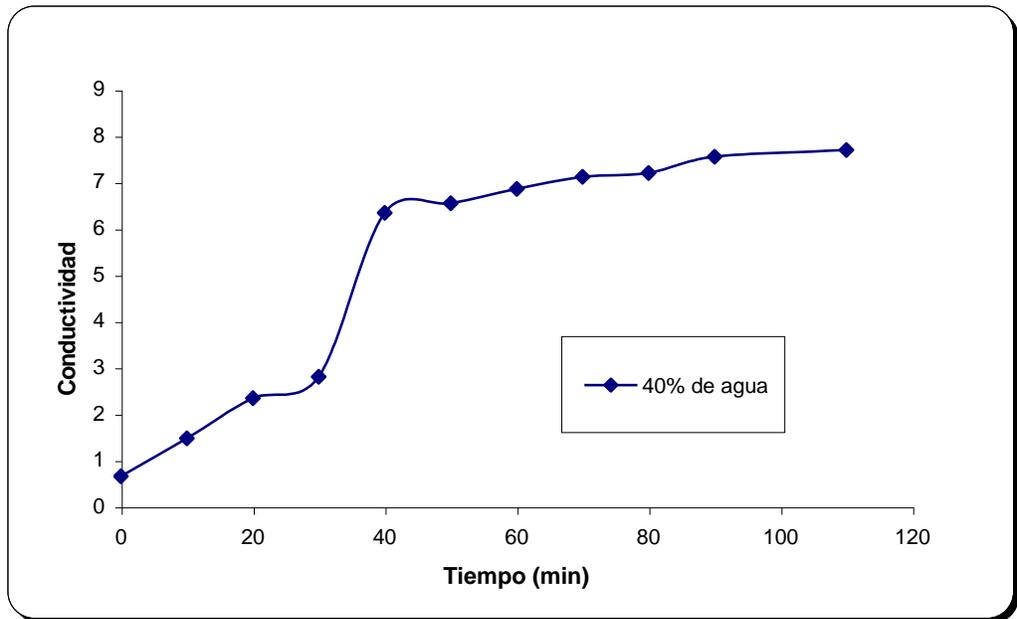


Figura 33: Tiempo de inversión de la emulsión al usar la mezcla de 300 ppm de desmulsificante y pH 13

La segunda mezcla evaluada (M2) esta formada por desmulsificante, pH 13 y surfactante D. La figura 34 muestra el gráfico construido para la mezcla 2 (M2), los valores de conductividad se encuentra en el mismo orden que los obtenidos con la mezcla M1, inicialmente se encuentra en $0.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ y alcanza $5.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ en 30 minutos, el cual se considera el tiempo de inversión.

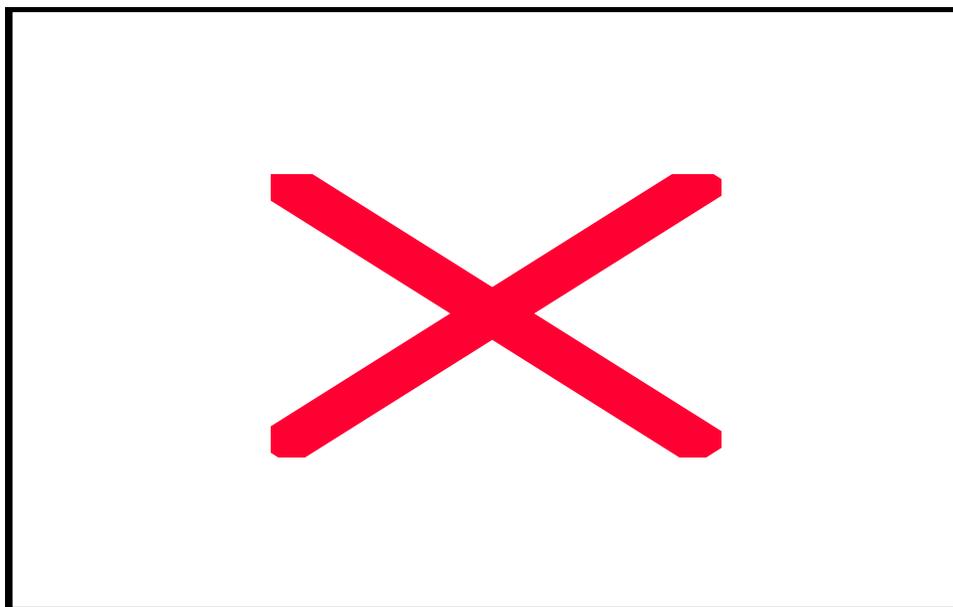


Figura 34: Tiempo de inversión de la emulsión al usar la mezcla de 300 ppm de desmulsificante / pH 13 / surfactante D

La conductividad es una variable que indica si la emulsión esta invertida sin embargo, la medición con este tipo de electrodos tiene errores debido a que no hay homogeneidad alrededor del área de contacto de las placas por el poco espacio que existe entre ellas, esto trae como consecuencia que el movimiento del crudo entre las placas sea deficiente.

5.2.6. Separación de fases

Los productos surfactantes estudiados para la separación de fases del crudo de fosa Orocuál comprenden dos grupos: los APG y los polietoxilados. El primer grupo (APG), como se demostró en la sección 9.2.1, no son eficientes en la separación de fases, por otra parte, con el surfactante D que pertenece al segundo grupo, se ha demostrado en estudios anteriores^[2] que estos tienen mayor acción sobre la separación de las fases, como se muestra la figura 35. En este gráfico la concentración de surfactante D en la cual se obtiene el crudo con la menor cantidad de agua y sedimentos es en 3000 ppm manteniendo la concentración de desmulsificante en 300 ppm. En base a este resultado el surfactante D se toma como la alternativa que produce mejores resultados y por lo tanto es el usado en algunas de las siguientes pruebas que a continuación se presentan.

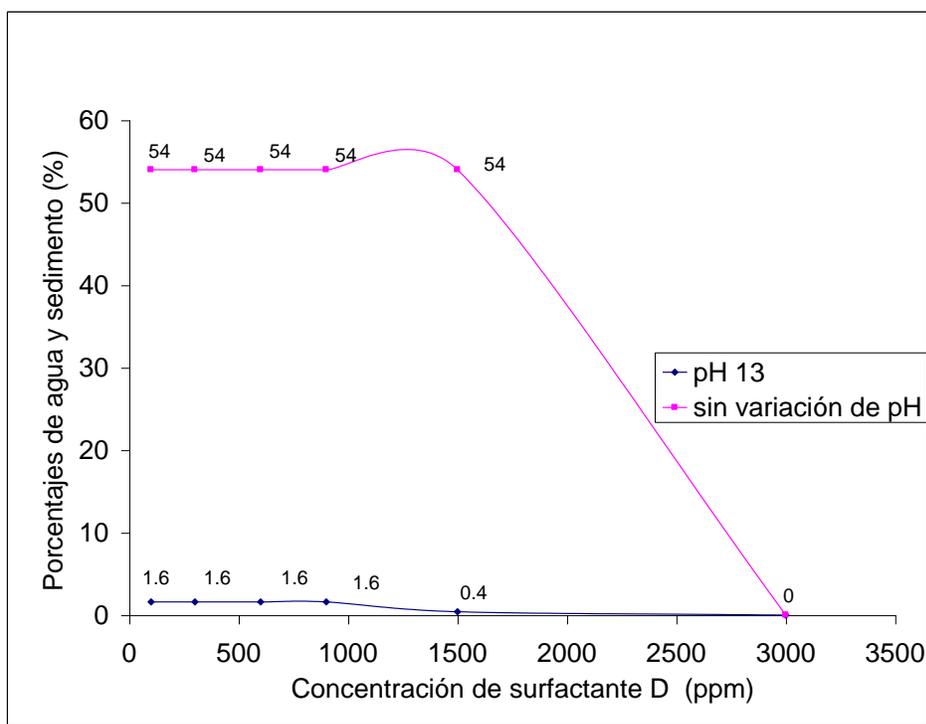


Figura 35: Variación del porcentaje de agua y sedimentos al variar la concentración de surfactante D

La primera mezcla a evaluar (M1) consiste de 300 ppm de desmulsificante y pH 13. Esta mezcla se deja en reposo por 24 horas a 60°C en un volumen de 1000 ml. La figura 36 muestra que no hay separación de las fases, sólo se observa un pequeño volumen de agua en el fondo del envase de vidrio, el cual no es representativo de la cantidad de agua que se debe separar.

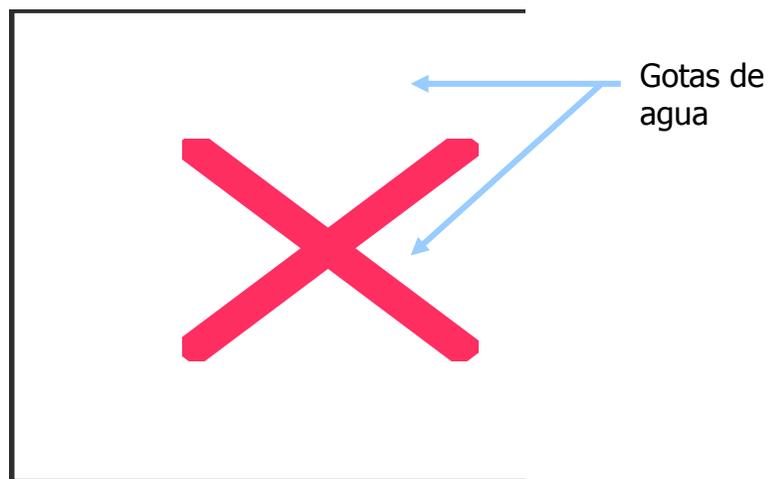


Figura 36: Prueba en 1 lt. usando la mezcla M1

La segunda mezcla evaluada (M2) consiste de 300 ppm de desmulsificante, 3000 ppm de surfactante D y pH 13. La temperatura inicial es 60°C y luego se aumenta a 90°C. Los resultados de esta prueba se presentan en la tabla 12. Con esta mezcla (M2) se obtiene un alto porcentaje de recuperación de crudo con un bajo contenido de agua y sedimentos. El número ácido indica la cantidad de ácidos carboxílicos que se encuentran en el crudo, para esta muestra de fluido sin aplicación de tratamiento químico el número ácido es de 5.76 mg de KOH/ g de crudo, por lo tanto se puede decir que posee un alto contenido de ácidos carboxílicos lo cual hace posible su activación. Los resultados de esta prueba se muestran en la tabla 12.

Una vez aplicado el tratamiento químico, el crudo llega a un contenido ácido de 1.9 mg de KOH/g de crudo. La disminución de este número comprueba que los ácidos carboxílicos reaccionaron con el álcali de la mezcla de tratamiento M2. Por otra parte, el agua separada presenta un pH de 8.68, este parámetro es muy importante para la disposición final del agua, ya que ésta debe estar en un rango de pH determinado dependiendo del uso de la misma. El valor de viscosidad obtenido, indica la reducción de la misma en un 59%, lo cual permite que el crudo sea más manejable en condiciones de operación en una escala piloto donde se utilicen bombas para transportar el fluido. La figura 37 muestra las fases separadas para un volumen de crudo de 800 ml usando la mezcla M2.

Tabla 12: Resultados obtenidos usando la mezcla 2 (M2) de productos surfactantes

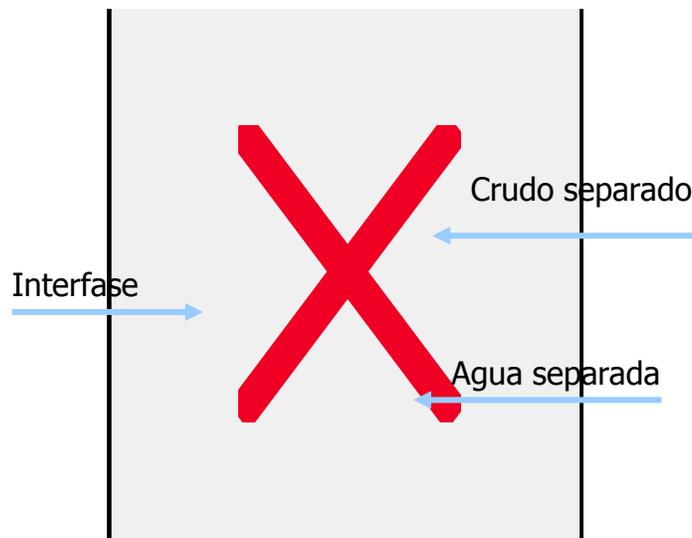
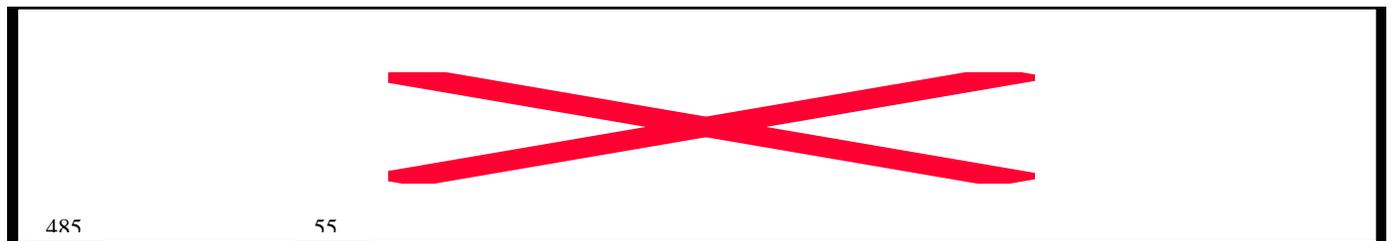


Figura 37: Fases separadas usando la mezcla de productos químico M2

La tercera mezcla evaluada (M3) consiste de 3000 ppm de desmulsificante , 3000 ppm de surfactante D y pH 13. Se realiza en las mismas condiciones de la prueba anterior pero esta vez se aumenta la concentración de desmulsificante. Con la mezcla M3, se obtiene un porcentaje de recuperación de 98%, igual al obtenido con la mezcla M2. Sin embargo, el porcentaje de interfase es de 9 %, un poco mayor al obtenido usando la mezcla M2 (ver tabla 12). En este caso el aumento de la interfase es una consecuencia negativa, ya que lo que se busca es tener la separación con la mínima cantidad de interfase. En la figura 38 se muestra la interfase aislada, la cual tiene forma compacta y muy viscosa. Tanto para la mezcla M1 como la mezcla M2 la interfase obtenida se presenta con las mismas características.

Tabla 13: Resultados obtenidos usando la mezcla 3 (M3) de productos surfactantes

Volumen de fases separadas			Porcentaje de recuperación de crudo (%)	Porcentaje de agua y sedimentos en el crudo separado (%)	Número ácido del crudo 8mg KoH/g de crudo)	pH del agua separada	Porcentaje de Interfase (%)
Crudo	Agua	Interfase					
450	270	75	98	0.6	2.15	9.82	9.38

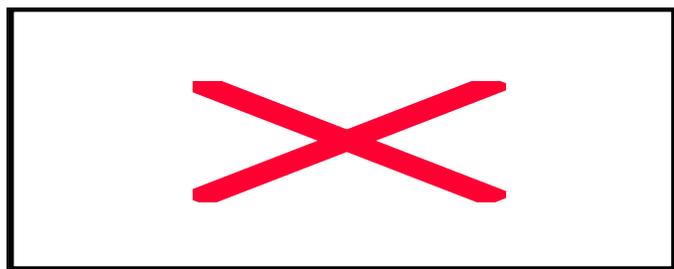


Figura 38: Interfase formada con las mezclas de productos químico M1 y M2

5.3. HIDROCICLONES DISEÑADOS

Una vez consultada la bibliografía referente a diseños de hidrociclones para separar emulsiones de agua en crudo, se procede a su construcción en los talleres de Pdvsa- Intevep. El diseño del hidrociclón con dos entradas tangenciales es tomado del propuesto por el autor Martín Thew ^[15]. Como primer paso se fija un volumen para el hidrociclón de 0.2 litros, para este volumen corresponde un diámetro de la cámara de alimentación (D) de 2 cm. Se fija este valor de volumen basado en la cantidad de fluidos que se maneja a escala semi-piloto. A partir del volumen y con las relaciones entre las dimensiones que se muestran en la figura 39 se construye el hidrociclón de dos entradas tangenciales.

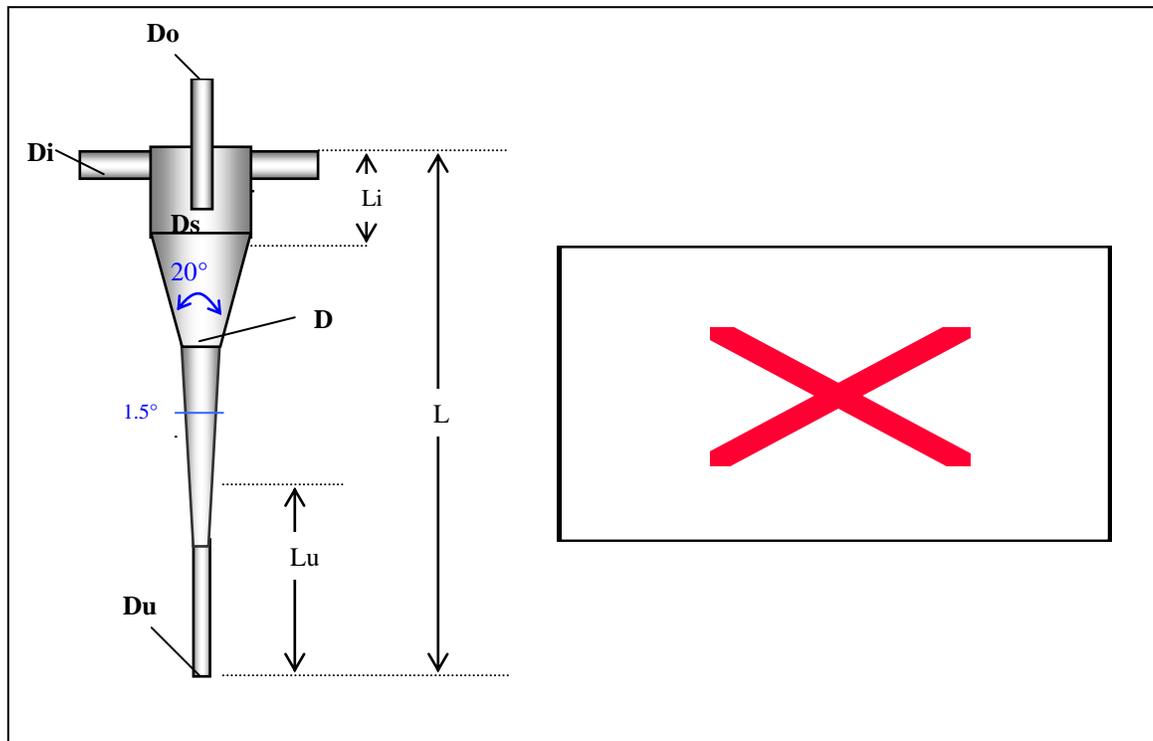


Figura 39: Dimensiones usadas para la construcción del hidrociclón con dos entradas tangenciales

Para el diseño del hidrociclón de una entrada tangencial de igual manera que el equipo anterior, se toman las relaciones geométricas de en las cuales coinciden los autores: Martín Thew, Rietema y Swarosky. ^[15, 14, 17] el volumen de este equipo es de 0.2 litros, para este valor el radio de la cámara de alimentación (D) es de 3.95 cm. La figura 40 muestra los valores y las relaciones usadas para construir el hidrociclón convencional.

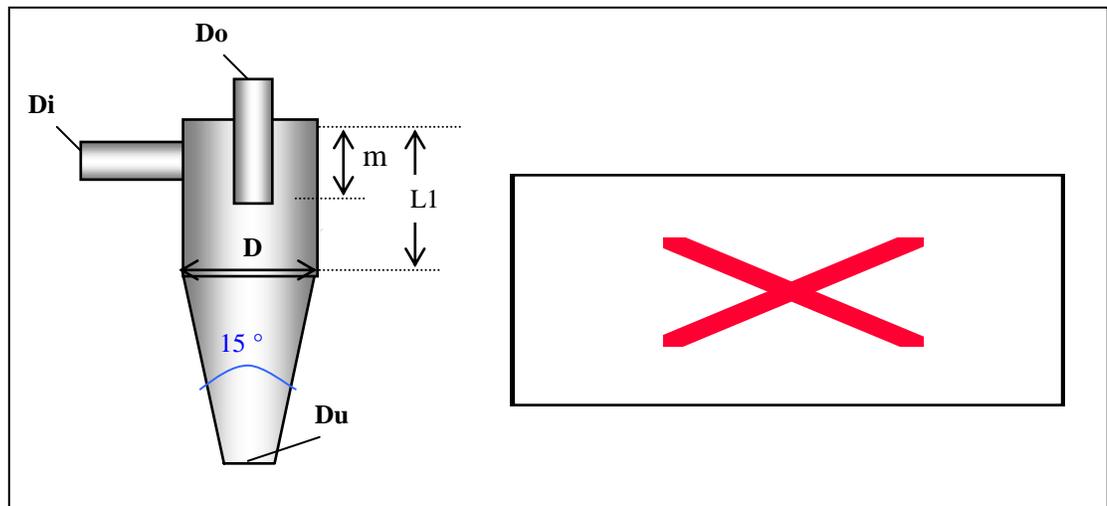


Figura 40: Dimensiones usadas para la construcción del hidrociclón con una entrada tangencial

Cada hidrociclón es evaluado en el tratamiento a escala semi-piloto por separado, usando la mezcla de surfactantes M2. Para determinar la caída de presión en el equipo durante la operación, se colocan un manómetro en la línea de entrada y de salida al equipo. La figura 41, muestra los equipos construidos e instalados en la planta semi-piloto.

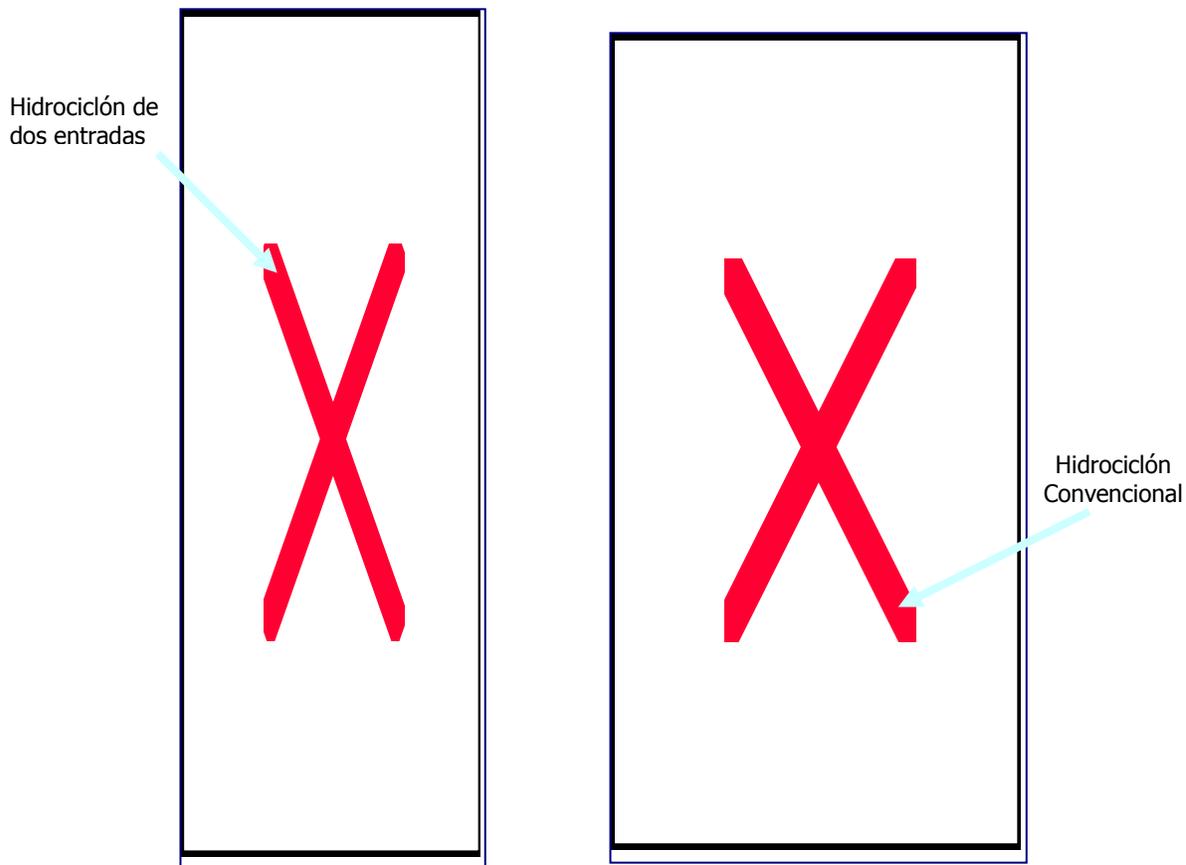


Figura 42: Hidrocilones contruidos e instalados en la planta semi-piloto.

5.4. TRATAMIENTO QUÍMICO MECANICO A ESCALA SEMI-PILOTO

las pruebas del tratamiento químico-mecánico se dividen en dos partes, la primera consiste de evaluar la mezcla de surfactante más efectiva en la separación de fases obtenida en la sección 5.2.6, esta mezcla resulto ser la M2, ya que con ésta se obtiene menor cantidad de interfase y se utiliza menor cantidad de desmulsificante. En la segunda prueba se evalúa el efecto mecánico en la separación de fases. La mezcla de surfactantes usada también es la M2, solo que la separación es inducida por la fuerza centrífuga generada dentro del hidrociclón.

En el anexo 1 se muestra el diagrama de flujo del proceso de recuperación del crudo a escala semi- piloto, el cual consiste en un proceso semi-continuo donde inicialmente el fluido es enviado desde la fosa hacia un primer tanque de almacenamiento T-101 a temperatura ambiente, la cual oscila entre 30 y 40 °C, por medio de la bomba P-101. La tubería de succión dentro de la fosa es colocada en el centro de una cesta de protección que asegura que la tubería no se tape por la presencia de restos de plantas, como son las hojas y pedazos de tallos. La cesta de protección se muestra en el anexo 2.

Una vez que el fluido se encuentra en el tanque T-101 es bombeado hacia el tanque T-102, en la línea entre estos dos tanques se inyectan primero el desmulsificante (Prod.1) por medio de la bomba P-102, simultáneamente en un segundo punto se inyecta el hidróxido de sodio con la bomba P-103, estos tres fluidos pasan a través de un mezclador en línea (ME-101) con la finalidad de producir el mezclado antes de entrar al tanque T-102. Una vez en el tanque T-102, la temperatura de reposo es de 60 °C por dos horas. Desde allí es enviado hacia el tanque T-103 por medio de la bomba P-106. Una vez en el tanque T-103 la temperatura se lleva a 80 °C , el tiempo de reposo a esta temperatura es de 24 horas.

Todos los tanques usados en el proceso tienen una capacidad de 208 litros. El sistema de calentamiento de los tanques T-102 y T-103, es suministrado por cintas metálicas que cubren las paredes externas. Cada uno de los tanques se encuentran aislados para evitar la pérdida de calor al ambiente. Los requerimientos de energía para calentar la masa de crudo depositado en el tanque es suministrada por el proveedor de las cintas de calentamiento.

Para la incorporación del equipo mecánico, el proceso se realiza de la misma forma que el descrito anteriormente con la diferencia que el tiempo de reposo en el tanque T-102 a 90 °C es de dos horas, para luego ser bombeado hacia el hidrociclón por medio de la bomba P-106.

5.4.1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO SIN EQUIPO DE SEPARACIÓN MECÁNICA

De las tres mezclas evaluadas en la separación de fases, la mezcla M2 mostró mayor efectividad. Por lo tanto, esta mezcla es la utilizada en la prueba semi-piloto. En esta prueba el efecto que induce la separación de fases es causado por las propiedades de los surfactantes y el calentamiento. La tabla 14 muestra los resultados obtenidos usando la mezcla M2: 300 ppm de desmulsificante, 3000 ppm de surfatante D, pH 13.

Tabla 14: Resultados de la prueba a escala semi-piloto usando la mezcla M2, sin equipo mecánico.

Volumen de fases separadas (Lt)			Porcentaje de recuperación de crudo (%)	Porcentaje de agua y sedimentos en el crudo separado (%)	Número ácido del crudo (mg KOH/g de crudo)	pH del agua separada	Porcentaje de Interfase (%)
Crudo	Agua	Interfase					
59	138	13	88	1,1	0,41	10	6,00

El porcentaje de recuperación de crudo es menor al obtenido en las pruebas de laboratorio (tabla 12), la diferencia de los valores se espera, ya que la dinámica a la que se está sometiendo a los fluidos en el proceso piloto, es diferente a la que se tiene en el laboratorio. Por otra parte, el fluido de la fosa se encuentra expuesto a distintos cambios climáticos, como son las constantes lluvias que se presentaron en el periodo de las pruebas. Sin embargo, el resto de las variables evaluadas permanecen alrededor de las obtenidas en la prueba de laboratorio, tal es el caso del porcentaje de interfase, que en ambas escalas se obtiene 6 %.

5.4.2. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO AL INCORPORAR HIDROCICLONES

Las pruebas planteadas en la sección 4.7, proponen la variación de los caudales de la bomba con la finalidad de obtener una velocidad tangencial a la entrada del equipo que genere la aceleración centrífuga del fluido necesaria para obtener la separación de las fases. Sin embargo, por problemas operacionales con la bomba usada a la entrada del hidrociclón, no se logró variar los caudales de la bomba. Por lo tanto se trabaja a un caudal fijo de 4.4 GPM.

En la figura 43 se muestra el esquema usado en la evaluación de cada hidrociclón, los fluidos resultantes se vuelven a introducir al hidrociclón con la finalidad de conocer si con la recirculación de los fluidos es posible obtener mejores resultados. Sin embargo, no se logra separar las fases que conforman la emulsión y por el contrario la emulsión se vuelve más estable. La energía aplicada a la emulsión en estas condiciones de operación (ver tabla 15) es tan alta que se produce re-emulsificación. Es decir, se produce la ruptura de las gotas en gotas más pequeñas, lo cual trae como consecuencia una disminución del diámetro de gota, tal como se explica en la sección 2.2.2, con una

disminución en el diámetro de la gota se dificulta la velocidad de separación, como lo explica la ecuación de Stokes (ecuación 4) esta variable es de mucha importancia cuando se habla de separar dispersiones de dos fases líquidas. Las fotos al microscopio de la emulsión obtenida en la corriente del fondo y del tope, muestran la disminución del tamaño de gota una vez que se somete el fluido a la recirculación. (anexo 4).

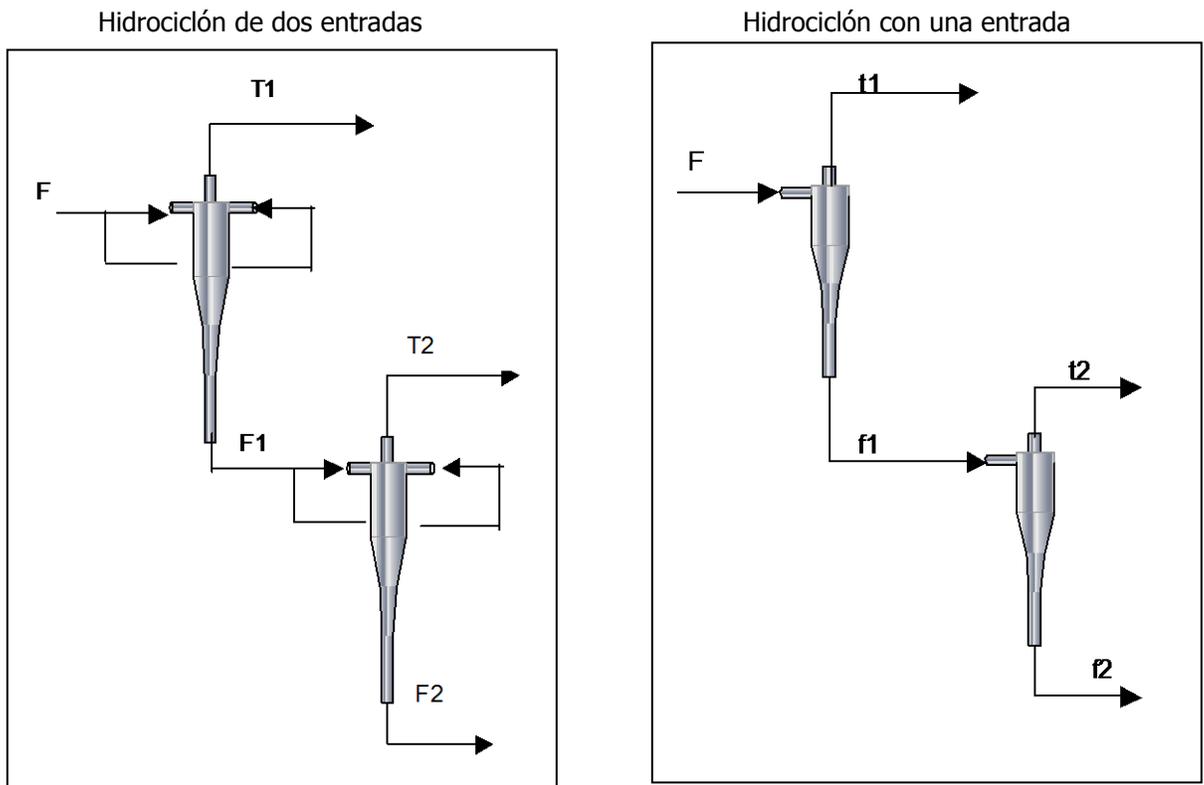


Figura 43: Esquema de recirculación usado en cada hidrociclón

En la tabla 16 se muestran los porcentajes de fases obtenidos para cada uno de los hidrociclones. En ambos hidrociclones se obtiene un porcentaje de emulsión de 70% en la primera corrida del proceso.

En la recirculación, se obtiene mayor porcentaje de emulsión (74%). Es decir, al volver a someter el fluido a la fuerza centrífuga, las gotas de la fase dispersa se vuelven a romper resultando más pequeñas.

Tabla 15. Condiciones de operación de los hidrociclones

Caudal de descarga de la bomba (GPM)	Velocidad tangencial (m/s)	Aceleración centrífuga (m/s ²)	Revoluciones por minuto (rpm)	Presión en la descarga superior (psi)	Presión en la alimentación (psi)	Caída de presión (psi)
4,4	2,13	1284,05	1467,21	8	28	18

Tabla 16: Resultados obtenidos para cada hidrociclón evaluado

	Hidrociclón de dos entradas			Hidrociclón de una entrada		
	Porcentaje de Fases (%)			Porcentaje de Fases (%)		
	Muestra	Emulsión	Crudo	Muestra	Emulsión	Crudo
Tope	T1	70,0	30,0	T1	70,0	30,0
Fondo	F1	70,0	30,0	F1	70,0	30,0
Tope	T2	70,0	30,0	T2	70,0	30,0
Fondo	F2	74,0	26,0	F2	70,0	30,0

En la figura 44 se muestran las botellas en las cuales se realiza el porcentaje de agua y sedimentos para los fluidos de salida del hidrociclón de dos entradas tangenciales.

Como se puede ver, la emulsión de la botella T2 y F2 muestran un color más oscuro a la inicial, esto se debe a que la emulsión se vuelve más estable como consecuencia de la disminución del tamaño de gota. Para ambos hidrociclones, la emulsión obtenida presenta las mismas características.



Figura 44: Botellas con la emulsión obtenida al someter al fluido al hidrociclón

CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES

- De los mapas de formulación contruidos para el sistema en estudio, sólo es posible apreciar la línea de inversión cuando la variable de formulación es pH.
- Los surfactantes sintéticos del tipo alquilpoliglicosidos no son efectivos en la separación de fases cuando son usados individualmente.
- La combinación del surfactante alquilpoliglicosido (surfactante A) con un surfactante de oxido de etileno (surfactante C) en una proporción 3:4, en un medio alcalino, produce un 81% de recuperación.
- Con la mezcla estudiada compuesta por desmulsificante en un medio de pH 13, se logra producir la inversión de las fases más no la separación de las mismas.
- Se logra obtener más del 88% de crudo recuperado de la Fosa Orocual , usando una mezcla de surfactantes compuesta por : 300 ppm de desmulsificante/ 3000 ppm de surfactante D, en presencia de pH 13.
- Es posible la separación de fases del fluido en estudio con la aplicación del proceso de inversión de fases (PIP) en dos escalas diferentes de trabajo.
- Una alta fuerza centrífuga aplicada en los hidrociclones produce la re-emulsificación del fluido en estudio.
- Con la incorporación de hidrociclones al tratamiento químico de recuperación del crudo de la Fosa Orocual, no se produce la separación de fases.

CAPÍTULO VII: RECOMENDACIONES

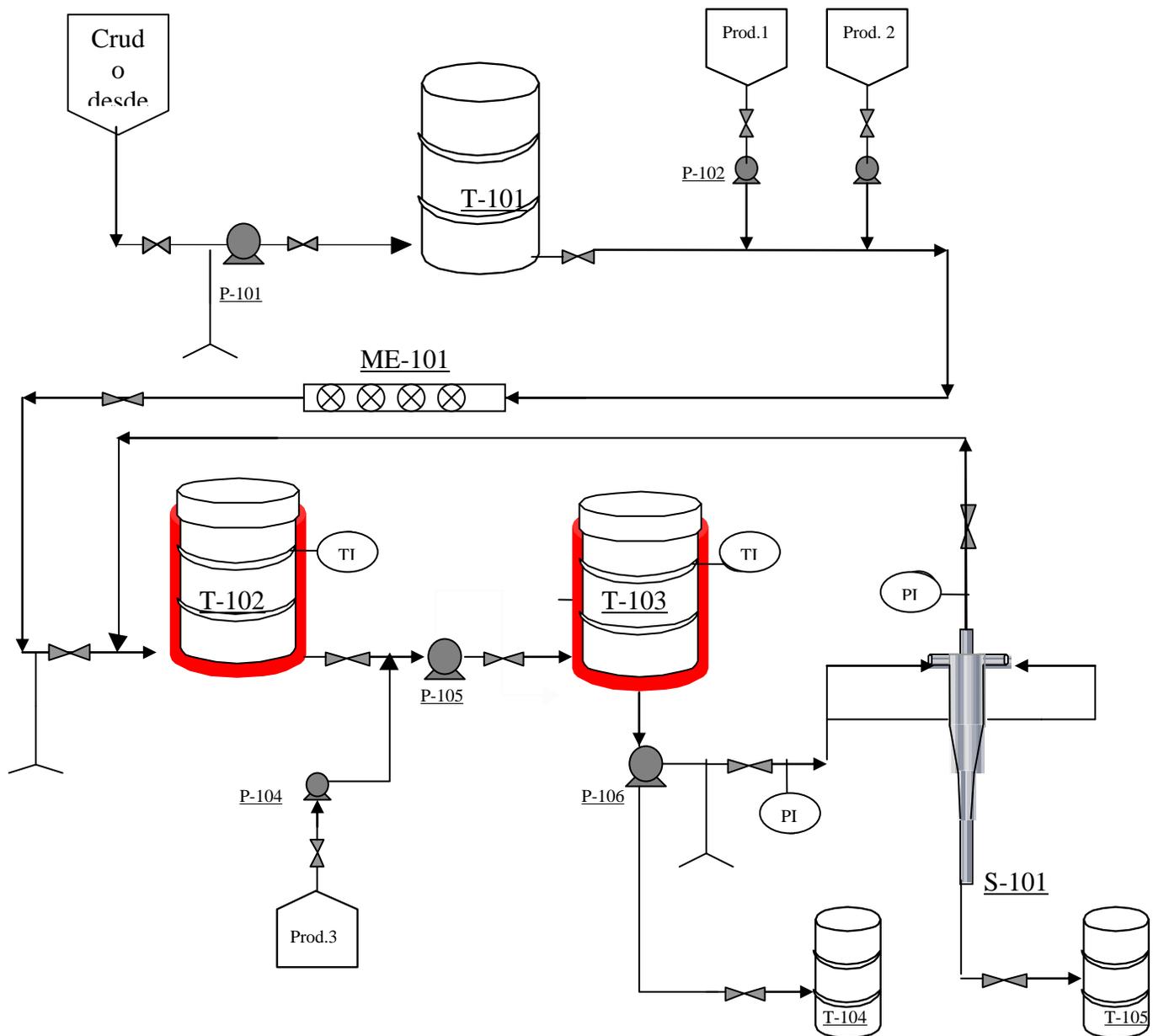
- Debido a lo sensible del surfactante C al aumento de temperatura, se recomienda que durante la preparación de soluciones concentradas en laboratorio se disuelva a una temperatura menor de 60 °C, con la finalidad de alejarse del punto de nube del mismo.
- Por las condiciones climáticas a las cuales se encuentran sometidos los fluidos depositados en las fosas, éstos cambian constantemente. Por lo tanto, se recomienda realizar las pruebas de laboratorio con muestras recién tomadas de la fosa.
- Es recomendable realizar un estudio acerca del tratamiento a ser aplicado sobre la interfase formada en el proceso de separación de fases.
- Se recomienda un análisis detallado de la influencia del mezclado dinámico en el proceso a escala piloto, ya que sólo se trabajó con mezcladores estáticos.

CAPÍTULO VII: BIBLIOGRAFÍA

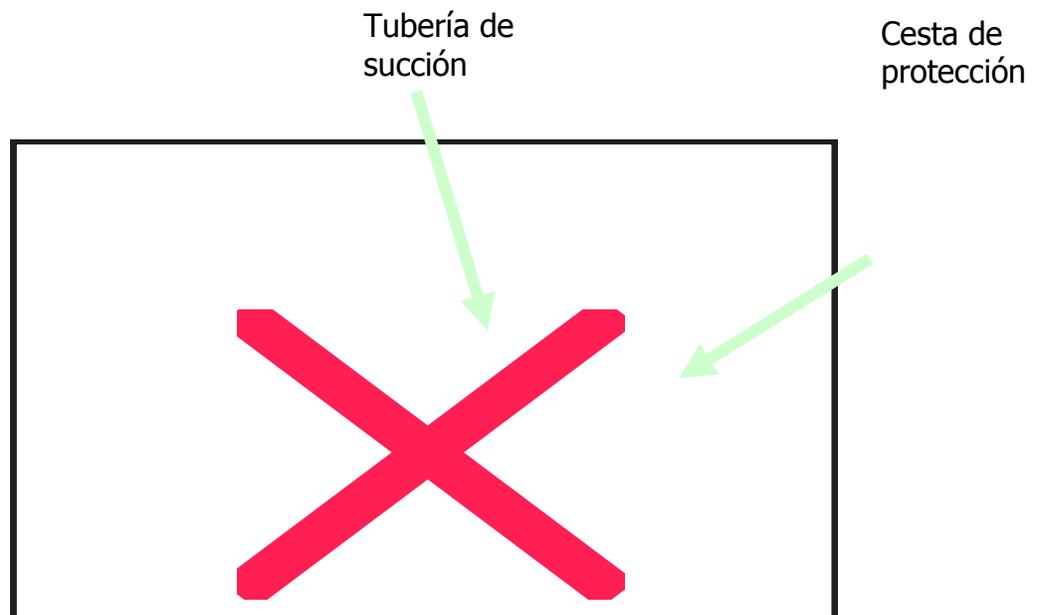
- [1] Dos santos M., Mendez F., y Morataya C. **Estudio conceptual del proceso de recuperación del crudo de fosa Orocual**. Informe Técnico: INT-6049-99. INTEVEP. Los teques, Venezuela.
- [2] Gil R., Tabata. **Estudio del comportamiento de fases del sistema agua/ crudo depositado en la fosa orocual**. Pasantía industrial PDVSA- Intevep. LSM-UCV. Agosto 2000.
- [3] Cross, J. **Nonionic Surfactants**. Surfactant Science Series. Marcel Deckker New York. Vol.19. 1985.
- [4] Case L.C. **Water problems in oil productions and operator manual**. Petrolite corporation. USA. 1984.
- [5] Adamson, A. And Gast A. **Physical Chemistry of surfaces**. Willey interscience. New York. 1997
- [6] Scharam, L.L. **Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society. Washington, DC. 1992.
- [7] Salager, J.L. **Pharmaceutical Emulsions and suspensions**. Marcel Deckker. New York. Chapter 2 .1998
- [8] Salager, J.L. **Pharmaceutical Emulsions and suspensions**. Marcel Deckker. New York. Chapter 3 .1998
- [9]] Becher, P. **Emulsiones teoría y practica**. Editorial blume. Madrid. 1992.
- [10] Ogden, P. **Chemicals in the oil industry recent development**. Leslye cooksoon edit. USA. 1996.
- [11] Afterburn, R. **The sizing of hydrocyclones**. Krebs engineers. California.1976.

-
-
- [12] Bradley, O. **Flow patterns in the hydraulic cyclone.** Chem.Eng. 37 (1959),34/35. Jul.
- [13] Trawinski, H. **Practical aspects of the desing of hydrocyclone.** Filtration & Sep. 6 (1969).651/657. Jul/aug.
- [14] Swarosky, L. **Hydrocyclones.** Holt. 1984. Londres.
- [15] Thew, M. **Hydrocyclone redesign for liquid-liquid separation.** Chem. Eng. (1986). 17/22. Jul/aug.
- [16] Sheng, H. **Liquid-Liquid Separation in a Convencional Hydrocyclone.** The canadian journal of chemical engineering. 52, p.p. 487-491, august 1974.
- [17] Rietema, K. **Performance and design of hydrocyclones.** Chem.Eng. 15 (1961).298/362. Jul.
- [18] Wallace, W. **Industrial centrifugation technology.** Mc Graw-Hill, USA. 1998.
- [19] Jones, P.C. **A field comparison of static and dynamic hidrociclones.** Chevron Petroleum Technology Co. 1993.
- [20] Guedez, A. **Comportamiento de fases, tensión superficial e intrefacial, punto de turbidez.** Laboratorio de fenómenos interfaciales y recuperación del petroleo. FIRP 031. Universidad de los Andes. Mérida.1993.

ANEXO 1: Diagrama de flujo del proceso aplicado en la recuperación del crudo de la Fosa Orocual



ANEXO 2: Cesta de protección usada en la línea de succión en la fosa.



ANEXO 3: Condiciones de operación en la prueba semi-piloto sin la incorporación de equipos mecánicos

