



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Apuntes de apoyo a la docencia
para comprender las emulsiones
y su influencia en el transporte
de aceite crudo pesado**

MATERIAL DIDÁCTICO

Que para obtener el título de

Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A N

Analaura Itzayania Gallardo Mata

Nayely Montalvo Maldonado

ASESOR DE MATERIAL DIDÁCTICO

M.I. Oswaldo David López Hernández



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022

RESUMEN

En México, el sector energético es importante para el desarrollo económico del país, así como su relación con el resto del mundo. México, fue considerado el onceavo país con mayor reserva de petróleo crudo, sin embargo, aproximadamente la mitad de la producción total es crudo pesado.

El crudo pesado ha sido y sigue siendo un problema desde su extracción hasta su transporte, es por ello que se buscan alternativas para facilitar su manejo.

Se debe considerar que, a lo largo del proceso de extracción, producción y transporte, se generan emulsiones (sistemas que consisten en dos líquidos inmiscibles) debido a la turbulencia producida en algunos equipos, complicando el manejo del crudo. Estas emulsiones pueden ser del tipo agua en aceite (W/O por sus siglas en inglés) donde la fase continua es el aceite o aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés) donde la fase continua es el agua y la fase dispersa el aceite, siendo las más comunes W/O.

Este trabajo describe las características de las emulsiones, así como su comportamiento, composición del petróleo y algunos otros factores que las afectan, al igual que la reología, puesto que juega un papel muy importante en las emulsiones y en el cálculo del flujo multifásico. Las propiedades reológicas de una emulsión dependen de cada una de sus fases y de los cambios en la microestructura, dichas propiedades pueden cambiar en el tiempo de acuerdo con el flujo.

El transporte de petróleo pesado es un gran reto, es por ello que se busca generar alternativas para lograr un transporte óptimo y poder manejar y controlar las emulsiones, así como el correcto tratamiento de ellas. La finalidad de este trabajo es presentar una alternativa de transporte, la emulsificación, generando emulsiones del tipo O/W recurriendo a la inversión de fase. El transporte por emulsificación puede ser económicamente viable, sin embargo, esta técnica es aplicable según las características del crudo a transportar. El presente trabajo contiene las bases teóricas de las emulsiones, cuyo fin es facilitar la realización de experimentos a nivel laboratorio para su posterior aplicación en redes de transporte de crudos mexicanos, permitiendo satisfacer las necesidades que la industria petrolera tiene actualmente en el ámbito de transporte de crudos.

ABSTRACT

In Mexico, the energy sector is important for the economic development of the country, as well as its relationship with the rest of the world. Mexico was considered the eleventh country with the largest reserve of crude oil, however, approximately half of the total production is heavy crude oil.

Heavy crude oil has been and continues to be a problem from its extraction to its transport, for this reason some alternatives have been sought to facilitate its handling.

It should be considered that, throughout the extraction, production and transportation process, emulsions (systems consisting of two immiscible liquids) are generated due to the turbulence produced in some equipment, complicating the handling of crude oil. These emulsions can be of the water in oil (W / O) where the continuous phase is oil, or oil in water (O / W) where the continuous phase is water and the phase disperses the oil, the most common being W / O.

This written work describes the characteristics of emulsions, their behavior, oil composition and other factors that affect them, as well as rheology, since it's a very important in emulsions and in the calculation of multiphase flow. The rheological properties of an emulsion depend on their phases and on the changes in the microstructure, these properties can change over time according to the flow.

The transport of heavy oil is a great challenge, which is why it seeks to generate alternatives to achieve optimal transport and be able to handle and control the emulsions, as well as the correct treatment of them. The purpose of this work is to present a transportation alternative; the emulsification, generating O/W type emulsions using phase inversion. Transport by emulsification can be economically viable, however, this technique is applicable according to the characteristics of the crude oil to be transported. .This work contains the theoretical bases of emulsions, the purpose is to facilitate the performance of laboratory experiments to apply them in transportation networks in Mexican crude oil, allowing to meet the needs that the oil industry currently has in the field of transportation of raw.

ÍNDICE

| | | |
|-------------------------|-------|----|
| Resumen | | 3 |
| Abstract | | 5 |
| Índice | | 7 |
| Lista de figuras | | 12 |
| Lista de tablas | | 17 |
| Introducción | | 18 |
| Objetivo | | 20 |

CAPÍTULO 1

EMULSIONES: Principios Básicos

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1 | Introducción..... | 23 |
| 1.2 | Definición..... | 24 |
| 1.3 | Tipos de emulsiones de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa..... | 24 |
| 1.3.1 | Normales o directas (W/O)..... | 25 |
| 1.3.2 | Inversas (O/W)..... | 25 |
| 1.3.3 | Complejas..... | 26 |
| 1.4 | Tipos de emulsiones de acuerdo con el tamaño de gota..... | 27 |
| 1.5 | Formación de emulsiones..... | 28 |
| 1.6 | Propiedades físicas de las emulsiones..... | 30 |
| 1.6.1 | Color de las emulsiones..... | 30 |
| 1.7 | Estabilidad de las emulsiones..... | 31 |
| 1.7.1 | Mecanismos de ruptura de emulsiones..... | 33 |

| | | |
|---------|---------------------------------------|----|
| 1.7.1.1 | Sedimentación Inversa / Creaming..... | 33 |
| 1.7.1.2 | Floculación..... | 34 |
| 1.7.1.3 | Coalescencia..... | 34 |
| 1.7.1.4 | Ostwald Ripening..... | 35 |
| 1.7.1.5 | Inversión de fase..... | 36 |

CAPÍTULO 2

Composición del petróleo y sus efectos en las emulsiones

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Introducción..... | 38 |
| 2.2 | Asfaltenos | 40 |
| 2.3 | Resinas..... | 43 |
| 2.4 | Saturados..... | 46 |
| 2.5 | Aromáticos..... | 47 |
| 2.6 | Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)..... | 48 |
| 2.7 | Muestreo y análisis de emulsiones | 51 |

CAPÍTULO 3

Reología de emulsiones

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Introducción..... | 55 |
| 3.2 | Propiedades reológicas de una emulsión..... | 55 |
| 3.2.1 | Viscosidad..... | 56 |
| 3.2.2 | Tixotropía de emulsiones..... | 58 |
| 3.3 | Clasificación de fluidos respecto a su comportamiento..... | 59 |
| 3.3.1 | Fluidos Newtonianos..... | 59 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.3.2 | Fluidos no Newtonianos | 60 |
| 3.4 | Comportamiento de fluidos independientes del tiempo..... | 65 |
| 3.4.1 | Fluidos adelgazantes o pseudoplásticos..... | 65 |
| 3.4.2 | Comportamiento del fluido dilatante o de cizallamiento..... | 67 |
| 3.5 | Relación entre las emulsiones y los fluidos independientes del tiempo..... | 67 |
| 3.6 | Comportamiento de fluidos dependientes del tiempo..... | 69 |
| 3.6.1 | Tixotropía de fluidos dependientes del tiempo..... | 69 |
| 3.6.2 | Reopexia o tixotropía negativa de fluidos dependientes del tiempo..... | 71 |
| 3.7 | Comportamiento de fluidos viscoelásticos..... | 72 |
| 3.8 | Reometría para fluidos no Newtonianos..... | 75 |
| 3.8.1 | Geometrías de medición..... | 76 |
| 3.8.1.1 | Viscosímetros capilares..... | 77 |
| 3.8.1.2 | Viscosímetro rotacional..... | 78 |
| 3.8.1.3 | Viscosímetro rotacional de espacio amplio..... | 80 |
| 3.8.1.4 | Reómetro de tensión controlada..... | 80 |
| 3.9 | Experimento para la reología de una emulsión..... | 82 |
| 3.9.1 | Pruebas reológicas en flujo cortante estacionario para el experimento..... | 83 |
| 3.9.2 | Resultado para los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante estacionario..... | 84 |
| 3.9.3 | Resultados para los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante oscilatorio del experimento..... | 87 |
| 3.9.4 | Conclusiones del experimento..... | 96 |

CAPÍTULO 4**Emulsiones para el transporte de crudo pesado**

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1 | Introducción..... | 102 |
| 4.2 | Inversión de fase..... | 104 |
| 4.2.1 | Factores que afectan la emulsión..... | 105 |
| 4.2.2 | Agentes químicos en la inversión de fase..... | 106 |
| 4.3 | Emulsificación..... | 106 |
| 4.3.1 | Agentes tensoactivos..... | 107 |
| 4.3.2 | Emulsiones HIPES (High Internal Phase Emulsions)..... | 111 |
| 4.4 | Experimento: Inversión de fase en un flujo disperso en una tubería bifásica agua - aceite..... | 112 |
| 4.4.1 | Temperatura de Inversión de Fase (PIT)..... | 118 |
| 4.5 | Transporte por oleoductos mediante emulsificación de petróleo..... | 119 |
| 4.5.1 | Consideraciones para el transporte de aceite emulsionado por tubería..... | 123 |
| 4.6 | Experimento de emulsificación de petróleo crudo para su transporte..... | 128 |
| 4.6.1 | Resultados y discusión del experimento..... | 131 |
| 4.7 | Tratamiento de emulsiones..... | 137 |
| 4.7.1 | Desemulsificación..... | 138 |
| 4.7.2 | Métodos utilizados en el tratamiento de emulsiones..... | 139 |
| 4.7.2.1 | Calentamiento..... | 141 |
| 4.7.2.2 | Desemulsionantes químicos..... | 142 |
| 4.7.2.3 | Agitación..... | 147 |
| 4.7.2.4 | Coalescencia electrostática..... | 148 |
| 4.7.2.5 | Lavado con agua..... | 150 |
| 4.7.2.6 | Filtración..... | 150 |

| | | |
|---------------------|---------------------------------|-----|
| 4.7.2.7 | Empaque fibroso..... | 151 |
| 4.7.2.8 | Sedimentación por gravedad..... | 151 |
| 4.7.2.9 | Tiempo de retención..... | 152 |
| 4.7.2.10 | Centrifugación..... | 152 |
| 4.7.2.11 | Destilación..... | 152 |
| Conclusiones | | 155 |
| Referencias | | 157 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 1. | Emulsión W/O..... | 25 |
| Figura 2. | Emulsión O/W..... | 25 |
| Figura 3. | Emulsión triple o compleja O/W/O..... | 26 |
| Figura 4. | Emulsión triple o compleja W/O/W..... | 26 |
| Figura 5. | Microfotografía de la emulsión de aceite en agua en aceite. Las gotas de aceite se muestran dispersas en gotas de agua que se dispersan en la fase continua de aceite..... | 28 |
| Figura 6. | Microfotografía de una emulsión de etapas múltiples. La fase acuosa dispersada contiene pequeñas partículas de aceite..... | 28 |
| Figura 7. | Representación esquemática de dos mecanismos para la demulsificación por una gota de líquido. Arriba: adelgazamiento de la película debido a la dispersión de las gotas, abajo: ruptura de la película debido a puentes y deshumectación..... | 32 |
| Figura 8. | Emulsión estable O/W..... | 33 |
| Figura 9. | Sedimentación inversa / Creaming..... | 33 |
| Figura 10. | Floculación..... | 34 |
| Figura 11. | Coalescencia..... | 35 |
| Figura 12. | Ostwald Ripening..... | 35 |
| Figura 13. | Inversión de fase..... | 36 |
| Figura 14. | Composición del petróleo..... | 40 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 15. | Asfaltenos, familia con mayor polaridad del petróleo y peso molecular..... | 41 |
| Figura 16. | Posibles estructuras moleculares de los asfaltenos..... | 42 |
| Figura 17. | Ejemplo de estructuras presentes en la fracción de resinas..... | 44 |
| Figura 18. | Solubilización de asfaltenos por moléculas de resina..... | 45 |
| Figura 19. | Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados..... | 46 |
| Figura 20. | Pentaceno, compuesto aromático con un punto de ebullición de 278.36 °C..... | 47 |
| Figura 21. | Método de separación de las fracciones SARA..... | 48 |
| Figura 22. | Esquema de la separación SARA..... | 50 |
| Figura 23. | Ejemplo de un comportamiento perfectamente Newtoniano de un aceite del mar del Norte de 21° API a 5 °C..... | 60 |
| Figura 24. | Curvas de flujo típicas del esfuerzo contra la rapidez de corte..... | 61 |
| Figura 25. | Curvas típicas de la viscosidad contra la rapidez de corte.. | 62 |
| Figura 26. | Comportamiento no Newtoniano de aceites pesados antes de la cristalización de la cera a diferentes temperaturas..... | 63 |
| Figura 27. | Tipos de comportamiento de flujo independiente del tiempo..... | 65 |
| Figura 28. | Representación esquemática del comportamiento de adelgazamiento..... | 66 |
| Figura 29. | Comportamiento adelgazante típico de emulsiones..... | 68 |

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figura 30. | Comportamiento esquemático de la tensión de cizallamiento-esfuerzo cortante para el comportamiento del fluido dependiente del tiempo..... | 70 |
| Figura 31. | Comportamiento tixotrópico de una pasta de cemento..... | 71 |
| Figura 32. | Diferencias cualitativas entre un fluido viscoso y un elástico sólido..... | 73 |
| Figura 33. | Representación esquemática de una extensión uniaxial (a), biaxial (b) y plana (c)..... | 74 |
| Figura 34. | Flujo extensional uniaxial..... | 75 |
| Figura 35. | Esquema de un viscosímetro capilar: (a) dispositivo de presión constante y (b) dispositivo de gasto constante..... | 77 |
| Figura 36. | Sección parcial de un viscosímetro de cilindro concéntrico..... | 78 |
| Figura 37. | (a) Geometrías de cono y placa y (b) placas paralelas (inferior)..... | 79 |
| Figura 38. | Esquema de un reómetro de tensión controlada CSL 100/CSL ² de instrumentos TA..... | 82 |
| Figura 39. | Viscosidad de la emulsión, la fase acuosa y la fase aceite en flujo cortante estacionario, medida en la geometría de Couette..... | 85 |
| Figura 40. | Esfuerzo de la emulsión y sus fases bajo condiciones de flujo cortante estacionario..... | 87 |
| Figura 41. | Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de la emulsión..... | 89 |
| Figura 42. | Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de las fases. Las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones en que se estudió la emulsión..... | 91 |
| Figura 43. | Esfuerzo de la emulsión y sus fases en flujo cortante oscilatorio..... | 92 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 44. | Viscosidad compleja en flujo cortante oscilatorio..... | 94 |
| Figura 45. | Comportamiento de la viscosidad en flujo cortante estacionario de la emulsión de aceite en agua para distintos tiempos de corte..... | 95 |
| Figura 46. | Evolución en el tiempo del esfuerzo de la emulsión..... | 96 |
| Figura 47. | Comparación de los módulos de pérdida (G'') de la emulsión y sus fases, contra la frecuencia..... | 97 |
| Figura 48 | Ilustración del movimiento de las gotas en una emulsión en reposo (a) y durante la aplicación de una deformación cortante (b)..... | 99 |
| Figura 49. | Inversión de fase..... | 104 |
| Figura 50. | Molécula típica de un agente tensoactivo..... | 108 |
| Figura 51. | Micela esférica..... | 109 |
| Figura 52. | Micrografías de emulsiones estabilizadas por polímeros antes y después de la emulsificación..... | 110 |
| Figura 53. | Caída de presión como función de la velocidad de la mezcla a diferentes cortes de agua para la tubería de 90 mm..... | 113 |
| Figura 54. | Emulsiones antes y después de la inversión de fase al 90% de corte de agua..... | 114 |
| Figura 55. | Patrones de flujo observados durante el proceso de inversión de fase de una emulsión W/O/W (a) a una emulsión de W/O (e)..... | 116 |
| Figura 56. | Variación de la tensión interfacial con el incremento temperatura para una emulsión O/W..... | 119 |
| Figura 57. | Transporte por emulsiones a través de un oleoducto..... | 122 |
| Figura 58. | Factor de ajuste de la viscosidad con base de emulsiones que contienen 30% de agua..... | 125 |

| | | |
|-------------------|--|-----|
| Figura 59. | Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura en emulsificación..... | 127 |
| Figura 60. | Diagrama de Pareto para los factores que influyen en la viscosidad de emulsiones a) del crudo A y b) del crudo B... | 131 |
| Figura 61. | Influencia de la concentración de tensoactivo y el contenido de aceite sobre la viscosidad del a) crudo A y b) del crudo B..... | 133 |
| Figura 62. | Diagrama de Pareto para los factores que influyen en la estabilidad de la emulsión a) del crudo A y b) del crudo B.. | 134 |
| Figura 63. | Influencia de la concentración de tensoactivo y el contenido de aceite en la estabilidad de la emulsión, a) crudo A, b) crudo B..... | 135 |
| Figura 64. | Estabilidad de las muestras de emulsión 2,4 y 8 del crudo A..... | 136 |
| Figura 65. | Procesos de separación de las muestras 5 del crudo A..... | 137 |
| Figura 66. | Medio coalescente para emulsiones de petróleo..... | 148 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|-----------------|--|-----|
| Tabla 1. | Rango y valores típicos de la composición elemental de los asfaltenos..... | 43 |
| Tabla 2. | Aplicación de surfactantes no iónicos de acuerdo al rango HLB..... | 111 |
| Tabla 3. | Propiedades de los fluidos utilizados en el experimento..... | 112 |
| Tabla 4. | Principales propiedades de los crudos medio (A) y pesado (B)..... | 129 |
| Tabla 5. | Diseño de experimento para el crudo A..... | 130 |
| Tabla 6. | Diseño de experimento para el crudo B..... | 130 |
| Tabla 7. | Métodos de desestabilización, coalescencia y sedimentación..... | 140 |

INTRODUCCIÓN

En la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de petróleo se extrae en forma de emulsiones, generalmente de tipo W/O donde el contenido de agua puede llegar al 60 % en volumen y que deben ser tratadas, incluso en los campos donde no hay producción inicial de agua. Estas emulsiones son termodinámicamente inestables y es necesario separarlas en dos fases, la velocidad de separación depende de varios factores, como la diferencia de densidad entre las dos fases, la tensión interfacial, la temperatura, la presencia de sustancias químicas desemulsionantes, etc.

Estas emulsiones las podemos encontrar durante la producción, transporte y procesamiento del petróleo crudo, ya sea en el yacimiento, pozos, instalaciones superficiales, sistemas de transporte y refinerías. Por lo que se vuelve necesario entender el comportamiento de las emulsiones para controlar y mejorar los procesos en las etapas antes mencionadas.

Existe una creciente demanda de petróleo que requiere la explotación de crudos pesados y extrapesados; estas reservas tienen una explotación baja debido a su alta viscosidad. Adicionalmente la producción de agua formara emulsiones dificultando aún más su producción, el transporte y la refinación.

El conocimiento adecuado de la composición del petróleo, su reología, y características, pueden ayudar a desarrollar nuevos métodos de transporte. La emulsificación es una alternativa que se ha analizado a nivel de laboratorio y suele ser factible, siempre y cuando se tomen en cuenta las características del crudo, así como de los agentes químicos.

Esta alternativa de transporte requiere considerar algunos puntos importantes como lo es el contenido de sedimentos, agua y sal en el aceite para su venta y durante su transporte. La separación final de fases debe llevarse a cabo por razones económicas y operativas.

El enfoque de este trabajo es integrar y aportar a los estudiantes de ingeniería petrolera, conocimiento sobre el tema de las emulsiones, abarcando su origen, composición, comportamiento reológico y sus efectos en la industria del petróleo, de manera que enriquezca su preparación profesional.

OBJETIVO

Las emulsiones siempre han estado presentes en la industria petrolera, sin embargo, muy pocas veces se les ha dado la relevancia necesaria. El objetivo del trabajo es mostrar la importancia de las emulsiones, partiendo de sus características, clasificación, principios básicos, su reología y el papel que juegan los componentes del aceite crudo en las emulsiones, con el fin de utilizar la emulsificación como alternativa de transporte. Este material de apoyo no únicamente va dirigido a los estudiantes de la carrera de Ingeniería Petrolera, sino a todas las personas involucradas en algunos de los procesos del petróleo.



CAPÍTULO 1

EMULSIONES:

Principios básicos



CAPÍTULO 1

EMULSIONES: Principios básicos

Conocer las características que rigen el comportamiento de las emulsiones es de suma importancia dentro de la industria petrolera. En este primer capítulo se presenta un panorama general acerca de su origen, los tipos, sus propiedades físicas y los mecanismos de ruptura, entre otros aspectos importantes ya que en muchos de los procesos y/o en las etapas operacionales (perforación, producción, transporte, tratamiento, etc.), están presentes o se presentarán eventualmente, principalmente en elementos que generan una diferencia de presión como lo son las bombas de fondo, flujo a través de tuberías, estranguladores, válvulas del medio árbol y otros equipos de superficie. Comprender adecuadamente las emulsiones ayudara a dar solución a los diversos problemas que pueden generar.

1.1 Introducción

En las diferentes etapas del proceso de producción del petróleo, las emulsiones se encuentran presentes generando problemas operacionales, puesto que es inevitable su formación.

Para generar soluciones es necesario conocer las características de las emulsiones como son: su origen, tamaño, color, propiedades físicas, entre otras. Para ello es indispensable saber qué son, cómo y dónde se originan, y sus mecanismos de ruptura, así como otros factores que influyen en la

estabilidad de estas y que corresponden a propiedades únicas del petróleo (emulsionantes naturales).

El conocimiento adecuado de las emulsiones ayuda a lidiar con los problemas que se puedan generar a lo largo de las distintas etapas de producción del petróleo, y el saber manejarlas tiene la finalidad de evitar y/o disminuir su impacto en los diferentes equipos antes, durante y después del transporte de crudo.

1.2 Definición

Las emulsiones son sistemas que consisten en dos líquidos inmiscibles. Estos dos líquidos se conocen como fase dispersa y fase continua, la fase dispersa está constituida por gotas suspendidas en otra, llamada fase continua. La diferencia entre una emulsión y una dispersión es que en la primera, la fusión de gotitas en contacto de un fluido con el otro se inhibe debido a la presencia de un emulsionante natural y en la segunda, la inhibición no está presente. Las emulsiones se consideran sistemas termodinámicamente inestables; es por ello que tienden a la completa separación de fases.

1.3 Tipos de emulsiones de acuerdo a la naturaleza de la fase dispersa

En la Industria Petrolera generalmente se produce agua emulsionada con petróleo, como resultado de la mezcla de ambos durante las operaciones de perforación, producción, transporte, etc. Las emulsiones de las que hablamos se clasifican dependiendo de la naturaleza de la fase dispersa.

1.3.1 Normales o directas (W/O)

En este tipo de emulsión la fase continua es el aceite y la fase dispersa el agua. Estas son las más comunes en la Industria, sobre todo en las operaciones en superficie y su contenido de agua puede llegar al 60% en volumen.

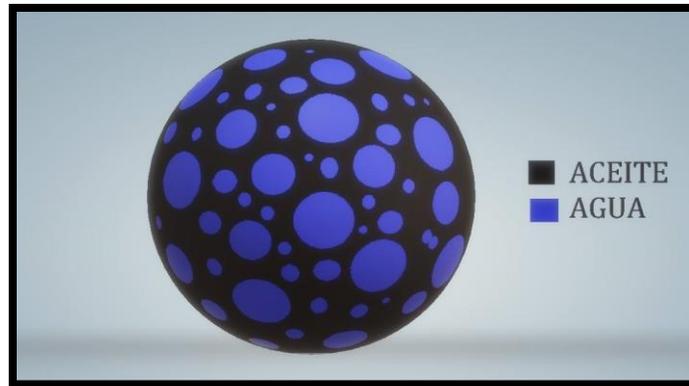


Figura 1. Emulsión W/O.

1.3.2 Inversas (O/W)

En este tipo de emulsión la fase continua es el agua y la fase dispersa el aceite.



Figura 2. Emulsión O/W.

1.3.3 Complejas

Este tipo de emulsiones son del tipo O/W/O o W/O/W y comúnmente se presentan en crudos muy pesados.

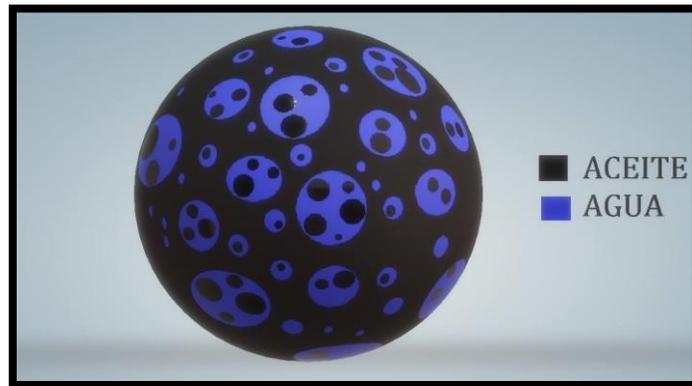


Figura 3. Emulsión triple o compleja O/W/O.



Figura 4. Emulsión triple o compleja W/O/W.

1.4 Tipos de emulsiones de acuerdo con el tamaño de gota

Existe otro tipo de emulsiones, las cuales se clasifican respecto al tamaño de gota. Esta clasificación se realiza con la finalidad de analizar la estabilidad de las emulsiones, puesto que entre más pequeña la gota, más estable es la emulsión, es así que a continuación se menciona dicha clasificación.

Como primer tipo, tenemos las macroemulsiones (emulsiones O/W y W/O) con un tamaño de gota de 0.1 - 5 μm , el segundo tipo nanoemulsiones cuyo intervalo de gota es de 20 - 100 nm, consideradas cinéticamente estables y finalmente se tienen las microemulsiones, cuyo intervalo es de 5 - 50 nm, siendo termodinámicamente estables.

De acuerdo a los tipos de emulsiones antes mencionadas, estas se pueden clasificar en otros dos tipos de emulsiones, las emulsiones dobles o múltiples, que son emulsiones del tipo W/O/W y/o O/W/O con tamaños de gota que incluye una combinación de los tamaños antes mencionados y las emulsiones mixtas que son sistemas compuestos por dos dispersiones diferentes de tamaños de gotas que no se mezclan en un medio continuo.

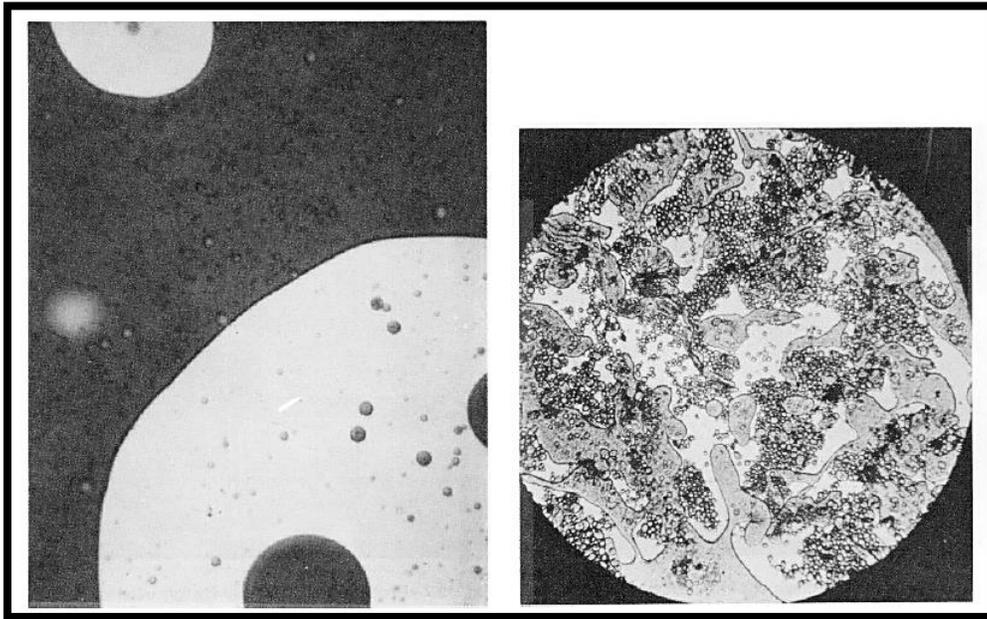


Figura 5. Microfotografía de la emulsión de aceite en agua en aceite. Las gotas de aceite se muestran dispersas en gotas de agua que se dispersan en la fase continua de aceite. [1]

Figura 6. Microfotografía de una emulsión de etapas múltiples. La fase acuosa dispersada contiene pequeñas partículas de aceite. [2]

1.5 Formación de emulsiones

Existen tres condiciones para la formación de una emulsión:

1. Deben estar presentes dos líquidos inmiscibles.
2. Debe existir suficiente agitación para dispersar gotitas de un líquido en el otro.
3. Se debe tener la presencia de un agente emulsionante.

Haciendo hincapié en la condición número uno; los dos líquidos inmiscibles a considerar son aceite y agua.

Con lo referente a la condición número dos; la agitación necesaria para formar una emulsión puede ser el resultado de una fuente o la combinación de varias, por ejemplo:

- ✚ Bomba de fondo.
- ✚ Flujo a través de la tubería, cabeza de pozo o líneas de flujo.
- ✚ Bomba superficial.
- ✚ Caída de presión a través de estranguladores, válvulas u otro equipo de superficie.

En el caso de la caída de presión en un estrangulador, éste se ubica a boca de pozo, el cual se utiliza para controlar el gasto de producción y reducir la presión en la tubería de descarga siendo favorable para el procesamiento posterior del petróleo. El régimen de flujo turbulento predomina en el estrangulador, como corriente de fluidos en forma de remolinos que mezcla los dos fluidos inmiscibles formando emulsiones estables. La estabilidad de la emulsión formada se debe al diámetro de la gota y a los componentes químicos que se encuentran en la interfaz de las gotitas, así como los asfaltenos y resinas que son tensoactivos naturales del petróleo.

Las emulsiones formadas en la boca de los pozos, producidas por estranguladores es un problema común en la industria, es por ello que se deben realizar experimentos para investigar y conocer el impacto de las propiedades físico-químicas del petróleo, la temperatura, la presión y el contenido de gas disuelto en la formación de emulsiones.

Se ha descubierto que algunas bombas centrífugas pueden causar coalescencia cuando se instalan en el proceso sin una válvula de estrangulación aguas abajo. Cuando sea posible se debe minimizar la caída de presión a través de los estranguladores y las válvulas de control antes de la separación de aceite y agua.

Las propiedades físicas de una emulsión dependen de la composición y forma en la cual fue preparada, ya que de ellas depende la estabilidad del sistema. La estabilidad de una emulsión es afectada por:

1.6 Propiedades físicas de las emulsiones

1. La Viscosidad de ambas fases de la emulsión (fase continua y fase dispersa).
2. El Tamaño de la gota de la fase dispersa.
3. La Tensión interfacial.
4. La Fracción en volumen de las fases.
5. La diferencia de densidad entre las fases.
6. La temperatura, la cual afecta la estabilidad de la emulsión alterando uno o más de los factores antes mencionados.

1.6.1 Color de las emulsiones

El color de una emulsión es variable, ya que depende del contenido de aceite y agua de la emulsión. El color de las emulsiones va desde verde claro, amarillo, gris y en algunos casos negro, pero el más común es café rojizo oscuro. El “brillo” es un indicador de la presencia de una emulsión, el agua sin aceite y el aceite sin agua son claros y brillantes, sin embargo, las emulsiones son turbias y opacas.

Cuando una emulsión contiene muchas gotas pequeñas de agua, tiende a ser más clara y ligera, en comparación con una emulsión donde predominan las gotas grandes. Esto se debe a que mientras más pequeña la gota, mayor es el área interfacial total entre las fases.

1.7 Estabilidad de las emulsiones

La estabilidad de las emulsiones está controlada por el contenido de agentes emulsionantes, los cuales forman películas interfaciales alrededor de las gotas de la fase dispersa impidiendo la fusión de éstas, generando emulsiones estables. La presencia, cantidad y naturaleza de un agente emulsionante establece si se formará una emulsión, así como su estabilidad. En ausencia del agente emulsionante las gotas dispersas coalescerán rápidamente.

Los aceites con alto porcentaje de asfáltenos tienden a emulsionarse con mayor facilidad. Estos corresponden a aceites con baja gravedad API, que forman emulsiones más estables debido a su alta densidad y viscosidad, a diferencia de los aceites que contienen mayor cantidad de parafina y que corresponden a los aceites de alta gravedad API y baja viscosidad.

En una emulsión, cuando se absorben cantidades suficientemente grandes de asfáltenos en su superficie, la capa adsorbida se refuerza ya que el grosor es mayor y la capa es más difícil de romper.

Si las partículas de los emulsionantes son más solubles en aceite o agua, no se absorberán en la superficie de las gotas.

Si permanecen en la fase continua, no entrarán en las películas y actuarán como estabilizadores de película. Si son más solubles en la fase dispersa, pueden extenderse en la superficie de la película (si son líquidos) o unir las dos superficies de la película (**Figura 7**). Estos dos escenarios son clásicos en la acción antiespumante y conducen a una rápida ruptura de las películas. [3]

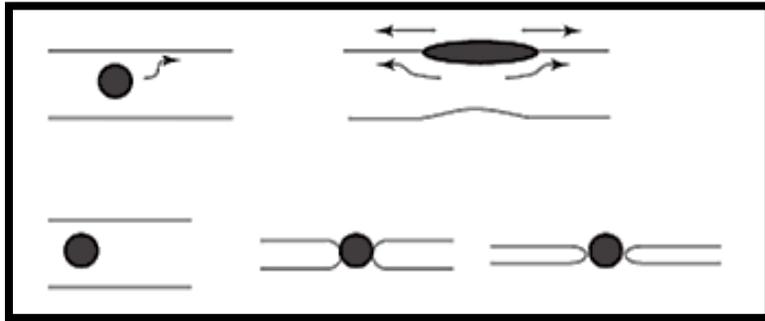


Figura 7. Representación esquemática de dos mecanismos para la demulsificación por una gota de líquido. Arriba: adelgazamiento de la película debido a la dispersión de las gotas, abajo: ruptura de la película debido a puentes y deshumectación. [4]

Las emulsiones estables son difíciles de tratar debido a que la alta viscosidad del aceite dificulta e impide el movimiento de las gotas dispersas de agua, retardando así su coalescencia. Cabe mencionar que estas emulsiones son estables regularmente para tiempos muy largos, no obstante, al estudiar su estabilidad bajo condiciones de flujo, presentan un comportamiento complejo.

Como se mencionó anteriormente las emulsiones son inestables termodinámicamente, es por ello que el control de su estabilidad está limitada a la separación del agua y aceite que la componen. Existen metodologías para aumentar o disminuir la estabilidad de las emulsiones, las cuales cambian las propiedades interfaciales de las gotas (fase dispersa), así como las propiedades viscosas de la fase continua.

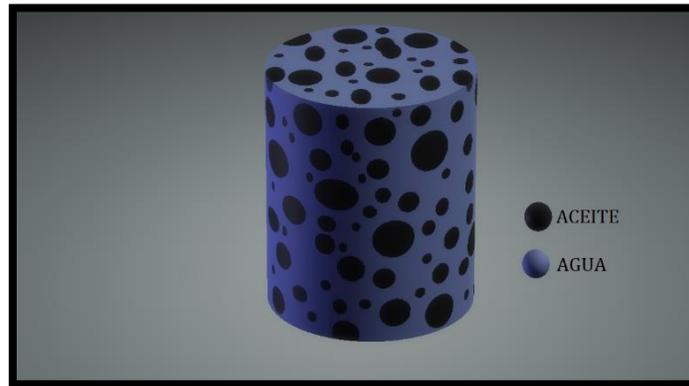


Figura 8. Emulsión estable O/W.

1.7.1 Mecanismos de ruptura de emulsiones

1.7.1.1 Sedimentación Inversa / Creaming

Es un proceso, en el cual se forma una fase superior creada por gotas de la emulsión, ésta tiene una densidad menor que la fase continúa. Debido a la diferencia de densidades entre el agua y el aceite. Este proceso es causado por la acción de la gravedad, sin variar la distribución del tamaño de gotas.

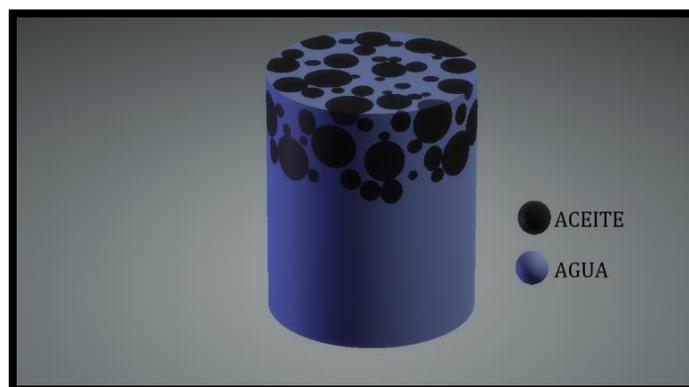


Figura 9. Sedimentación inversa / Creaming.

1.7.1.2 Floculación

Este proceso consiste en la adhesión de gotas sin que sufran algún cambio en su tamaño, generando unidades mayores. La floculación sucede cuando no existe suficiente repulsión para mantener las gotas separadas. Cabe mencionar que no hay ruptura en la película de la gota ya que las partículas permanecen separadas por una capa fina de fase continua.

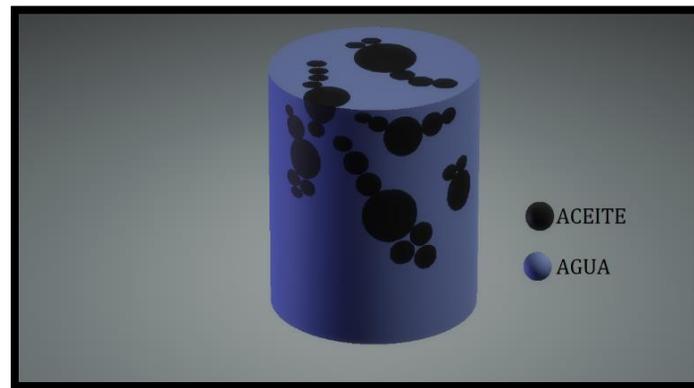


Figura 10. Floculación.

1.7.1.3 Coalescencia

Es un proceso en donde dos o más gotas se fusionan para crear una gota más grande, esto es provocado por el adelgazamiento de la película y rotura de ésta. Las gotas generadas sufren con mayor facilidad el mecanismo de creaming o sedimentación inversa, favoreciendo la inestabilidad del sistema y en algunos casos provocando la separación total de fases.

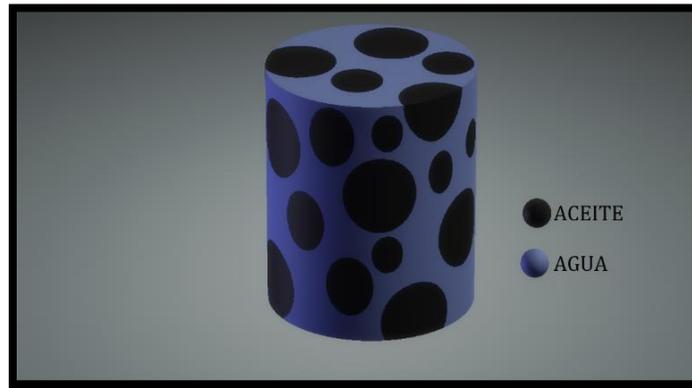


Figura 11. Coalescencia.

1.7.1.4 Ostwald Ripening

Es el proceso en el que se produce la disolución de gotas pequeñas de la fase dispersa en la fase continua. El crecimiento de las gotas grandes se debe a la unión de las pequeñas, pero existen gotas aún más pequeñas, que prácticamente desaparecen. Esto se debe a que estas gotas tienen mayor solubilidad que las gotas grandes.

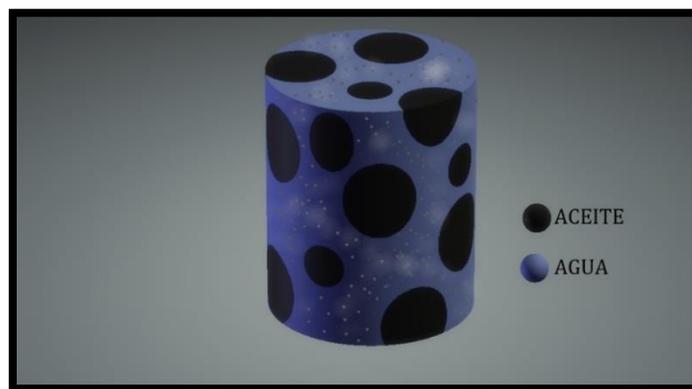


Figura 12. Ostwald Ripening.

1.7.1.5 Inversión de fase

Proceso mediante el cual existe un intercambio entre la fase dispersa y la fase continua, es decir, una emulsión W/O puede cambiar a una emulsión O/W, esto dependerá del volumen de la fase dispersa, temperatura, tipo de emulsionante, entre otros aspectos que se abordarán más adelante. Cabe mencionar que en algunos casos durante el proceso de inversión de fase se pueden generar emulsiones múltiples.



Figura 13. Inversión de fase.



CAPÍTULO 2

COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO Y SUS EFECTOS EN LAS EMULSIONES



CAPÍTULO 2

COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO Y SUS EFECTOS EN LAS EMULSIONES

En la industria petrolera existen varios tipos de aceites y conocer su composición es importante para poder mejorar y controlar las emulsiones que se forman con dicho aceite. En este segundo capítulo se muestra que los aceites están formados con cierta cantidad de asfáltenos, resinas, ácidos grasos y parafinas, etc. El análisis SARA (Saturados, Asfáltenos, Resinas y Aromáticos) es el que nos permite conocer la composición del aceite crudo.

En este capítulo también se presenta la importancia de la toma de muestras de emulsiones, que es indispensable para el tratamiento adecuado de ellas, por ello se requiere la toma de muestras representativas, las cuales se pueden adquirir en múltiples puntos del sistema a través de diversos métodos. La selección del método dependerá de las condiciones que se tengan.

2.1 Introducción

La composición del petróleo depende del tipo de yacimiento, en promedio contiene entre 83% y 86% en peso de carbono y entre 11% y 13% en peso de hidrógeno, así como cantidades pequeñas de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales (níquel y vanadio), donde las concentraciones dependerán de las características del crudo (ligero o pesado).

Debe considerarse que mientras mayor sea el número de átomos de carbono con relación a los del hidrógeno, el crudo será sólido, líquido o gaseoso. Las parafinas son cadenas lineales de carbono asociadas al hidrógeno; las isoparafinas son cadenas ramificadas; las olefinas son dobles uniones entre los átomos de carbono; los naftenos son moléculas en las que se forman ciclos de carbono y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene a la familia de los aromáticos.

Para poder mejorar y controlar los procesos en todas las etapas, desde la extracción hasta el tratamiento del petróleo, es necesario conocer las emulsiones que se forman; la complejidad de las emulsiones está dada por la composición del aceite. El petróleo contiene asfaltenos que actúan como emulsionantes naturales, así como resinas, ácidos grasos (ácidos nafténicos), parafinas y cristales de cera, entre otros. La estabilidad de las emulsiones se ve afectada si los compuestos se asocian con los asfaltenos.

Los componentes del petróleo se pueden separar a través de un análisis llamado SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), siendo las resinas y los asfaltenos los componentes más polares y pesados, a la mezcla de saturados, aromáticos y resinas se llama máltenos.

El petróleo puede tener otras partículas, tales como sílice, arcilla y óxidos de hierro por mencionar algunas, éstas, combinadas con los asfaltenos pueden llegar a formar emulsiones más estables que las que únicamente contienen asfáltenos.

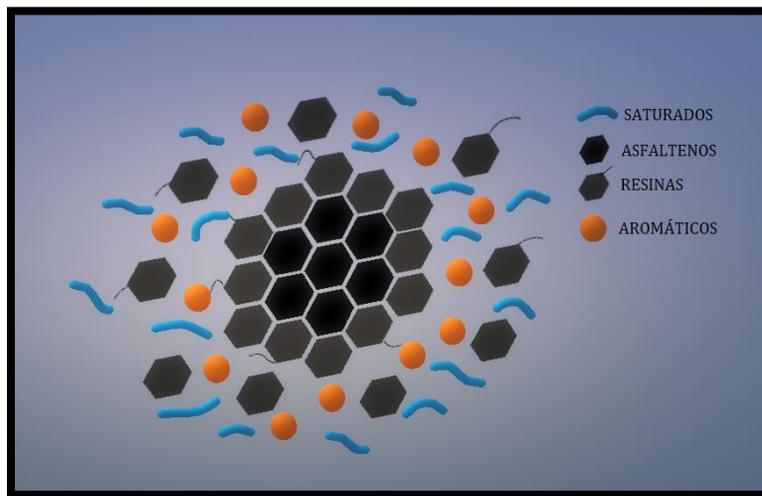


Figura 14. Composición del petróleo.

2.2 Asfaltenos

La presencia de los asfaltenos en el crudo se debe a la interacción asfalteno-resina (aromáticos) y los saturados que balancean a la molécula. La desestabilización de los asfaltenos permite la separación de fases. La fracción del petróleo insoluble en n-pentano o n-heptano, pero soluble en tolueno se conoce como asfaltenos.

Los asfaltenos son moléculas complejas de alto peso molecular, polares y con niveles altos de aromáticos que se encuentran en los crudos pesados y residuos. Están constituidos por moléculas juntas y condensadas de anillos aromáticos, y en sus orillas por cadenas alifáticas (saturados) o sistemas de anillos nafténicos complejos, donde se concentra la mayor cantidad de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (níquel, vanadio, hierro, cobre).

El contenido de asfaltenos es el factor más importante en la formación de emulsiones. Los asfaltenos son capaces de formar estructuras rígidas

reticuladas o películas elásticas que son los principales agentes en la estabilización de las emulsiones.

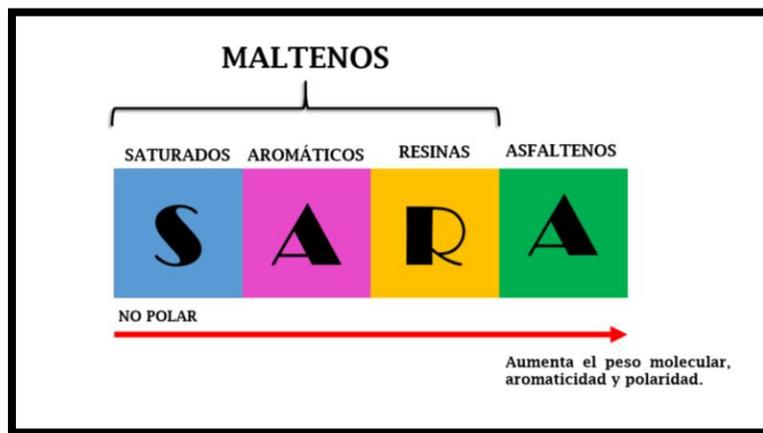


Figura 15. Asfaltenos, familia con mayor polaridad del petróleo y peso molecular.

Otra característica de los asfaltenos es que son partículas que tienen una apariencia fina, como polvo, de color café a negro, semi cristalina y brillante, con peso molecular alto, punto de ebullición mayor a 538 °C, que espuman y se expanden cuando se calientan.

Cuando el aceite es separado de su fracción asfáltica, se conoce como aceite desasfaltado (DAO) o máltenos, y la parte que precipita se llama asfaltenos.

Los asfaltenos son compuestos que no pueden representarse químicamente por una sola estructura, debido a que tienen forma de hoja o lámina plana, por lo que, en el crudo, las láminas de moléculas de asfaltenos permanecen dispersas y tienden a atraerse unas con otras, dando como resultado la formación de un aglomerado. En la **Figura 16** se muestran algunas estructuras de los asfáltenos.

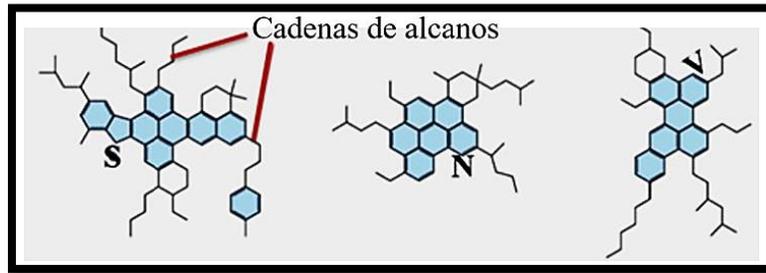


Figura 16. Posibles estructuras moleculares de los asfaltenos. [5]

Una de las dificultades que se presenta durante la explotación por los asfaltenos, se debe a su propiedad polar, que facilita el mojado de las rocas por los hidrocarburos. Otro ejemplo es durante la extracción, donde los asfaltenos se pueden precipitar obturando tuberías, además de que en parte, estos son responsables de los valores altos de densidad y viscosidad en los crudos pesados, de modo que provocan problemas durante su transporte.

Como se mencionó anteriormente los asfaltenos son los componentes principales para la estabilización de una emulsión. Cuando los asfaltenos se dispersan en la interfaz agua-aceite y el tamaño de gota disminuye, se forma una película que se comporta como una capa rígida alrededor de las gotas. Así mismo al agregarse moléculas de resina, se impide la coalescencia de las gotas mediante interacción estérica. Los asfaltenos están relacionados con el tamaño de gota, el contenido de asfaltenos es inversamente proporcional a ese tamaño, en función de esto, la emulsión puede volverse más estable disminuyendo la coalescencia.

Tabla 1. Rango y valores típicos de la composición elemental de los asfaltenos.

| ELEMENTO (en wt.%) | RANGO | TÍPICO |
|--------------------|------------|-----------|
| Carbono | 78 - 90 | 82 - 84 |
| Hidrógeno | 6.1 - 10.3 | 6.5 - 7.5 |
| Nitrógeno | 0.5 - 3.0 | 1.0 - 2.0 |
| Sulfuro | 1.9 - 10.8 | 2.0 - 6.0 |
| Oxígeno | 0.7 - 6.6 | 0.8 - 2.0 |
| Vanadio (ppm) | 0 - 1200 | 100 - 300 |
| H/C | 0.8 - 1.5 | 1.0 - 1.2 |

2.3 Resinas

Las resinas se pueden definir como la parte más polar y aromática presente en el aceite libre de asfaltenos, contribuyen a la solubilidad de los asfaltenos en el petróleo y juegan un papel importante en la precipitación y estabilización de las emulsiones. Las resinas están formadas por dos partes importantes; las cabezas polares que rodean a los asfaltenos y las colas alifáticas que son afines al aceite.

Son solubles en alcanos ligeros como n-pentano o n-hexano pero insolubles en propano líquido. Consisten en anillos aromáticos, así como estructuras nafténicas y alquílicas, contienen heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno como se muestra en la **Figura 17**. El níquel, hierro y vanadio son elementos metálicos presentes en su composición, otras características generales son que las resinas son sustancias semi líquidas (algunas veces casi sólidas), presentan un color que va del café oscuro a negro, una gravedad específica de 1.0 y sus estructuras son similares a la de los asfaltenos, pero con menor peso molecular. Cabe mencionar que los ácidos nafténicos se consideran parte de la fracción resina.

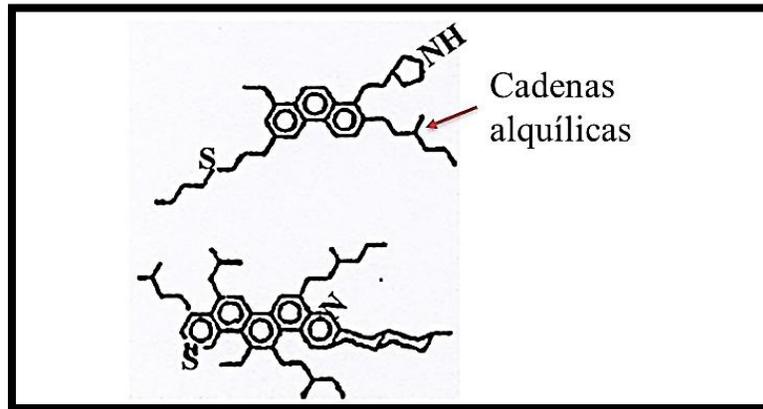


Figura 17. Ejemplo de estructuras presentes en la fracción de resinas. [6]

Las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos con la finalidad de mantener estable el sistema.

Las resinas pueden actuar como estabilizadores de dispersión de asfaltenos y pueden convertirse en asfaltenos por oxidación, son consideradas solubles en el petróleo. Las resinas puras son líquidos pesados y volátiles como los hidrocarburos del mismo tamaño. Hasta ahora no se ha encontrado que las resinas por sí solas estabilicen significativamente las emulsiones.

Se ha demostrado que las resinas reducen la influencia de los asfaltenos en la viscosidad, actuando de dos formas: en la primera actúan como un agente estabilizador al cubrir los asfaltenos y en la segunda disocian los asfaltenos al disminuir el tamaño y la masa molecular de éstos.

Las resinas forman una capa alrededor de los asfaltenos para poder estabilizarlos e impedir que se asocien, logrando así la reducción de la viscosidad de las emulsiones.



Figura 18. Solubilización de asfaltenos por moléculas de resina.

2.4 Saturados

Los saturados son las partes no polares que consisten en alcanos normales (parafinas, n-parafinas o n-alcanos), alcanos ramificados (iso-parafinas o iso-alcanos) y ciclo alcanos (naftenos). Existen ramificaciones que se sitúan en diferentes puntos de la cadena, dando lugar a moléculas diferentes, pero con el mismo número de átomos de carbono, llamados isómeros, como se observa en la **Figura 19**.

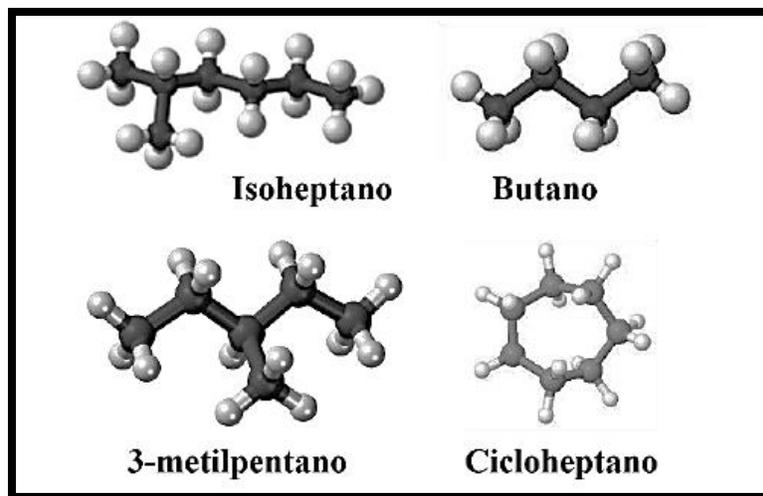


Figura 19. Ejemplo de compuestos presentes en la fracción de saturados. [7]

La proporción de los saturados en crudos pesados es menor a la que se consigue en los crudos ligeros y medios, debido a que no tienen enlaces dobles ni triples, por esta razón los saturados en general es la fracción más ligera del crudo.

Los saturados están presentes en mayor cantidad en las ceras de petróleo, que se clasifican como parafina, cera microcristalina y/o vaselina. La parafina es el

principal componente de la mayoría de los yacimientos de petróleo pesado y extrapesado.

2.5 Aromáticos

Son hidrocarburos que se encuentran presentes en el petróleo crudo. Su fórmula es de uno o más ciclos con tres dobles enlaces conjugados, sus primeros compuestos son benceno, tolueno y xileno. Los aromáticos son hidrocarburos polares comunes para todos los crudos y poseen un olor intenso, por ello el término de compuestos aromáticos.

La fracción aromática que contiene uno o más anillos en su estructura es de tipo nafténico o parafínico. Los compuestos aromáticos polares de mayor peso molecular pueden estar en la resina o en la fracción de asfaltenos.

De acuerdo al análisis SARA y acorde a la norma ASTM D 2007-11 [8], la fracción aromática corresponde a compuestos con puntos de ebullición mayores a 260 °C, como se muestra en la **Figura 20**.

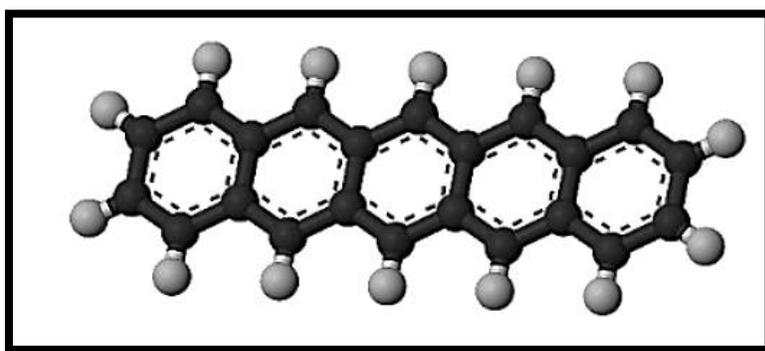


Figura 20. Pentaceno, compuesto aromático con un punto de ebullición de 278.36 °C. [9]

2.6 Análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos)

La caracterización de las moléculas de los crudos a nivel individual es compleja, por lo que se emplea un análisis de hidrocarburos por grupos moleculares afines, análisis SARA, que es un método de caracterización de crudos pesados que se basa en el fraccionamiento, donde una muestra de petróleo pesado se separa en cantidades más pequeñas o fracciones, con la finalidad de que cada fracción tenga una composición diferente.

En esta prueba el fraccionamiento radica en la solubilidad de los componentes de hidrocarburo en los diversos solventes utilizados.

El análisis SARA es la separación de los crudos en cuatro fracciones, ácidos grasos saturados (S), compuestos aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A) y es un recurso muy útil para caracterizar residuos y crudos pesados.

Existen métodos de separación de las fracciones SARA como se muestra en la **Figura 21**.

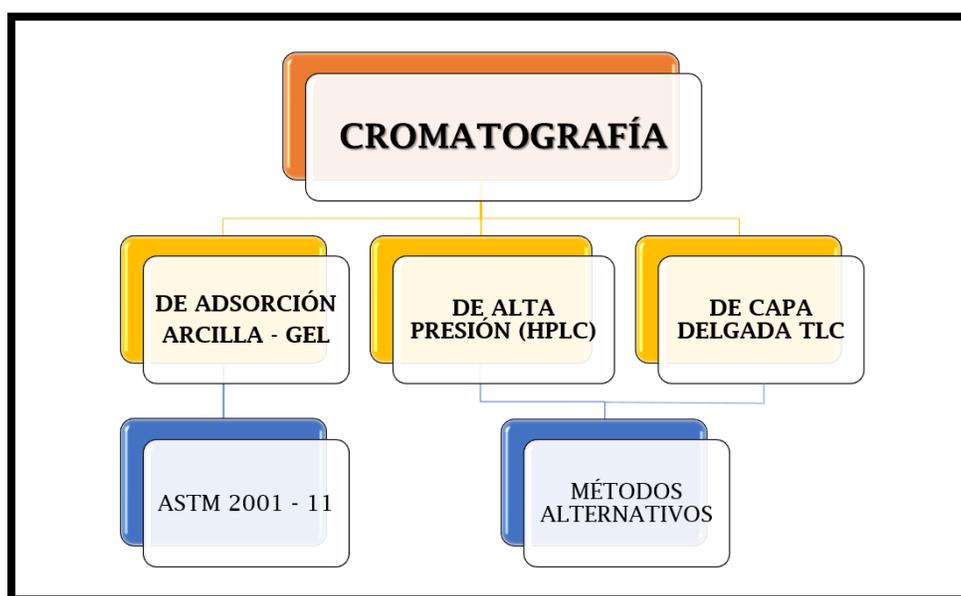


Figura 21. Método de separación de las fracciones SARA. [10]

La cromatografía líquida es una técnica de separación basada en la adsorción sobre un sólido, sílice o alúmina o una mezcla de los dos, esta técnica consiste en un adsorbente que es la fase fija y un disolvente o una mezcla de disolventes que es la fase líquida; Una columna es llenada por la fase fija y se atraviesa permanentemente por la fase líquida y la mezcla a estudiar se inyecta en la parte superior de la columna, las moléculas que contienen son desabsorbidas por la fase líquida y adsorbidas por la fase fija, finalmente los elementos de la mezcla se separan y salen de la columna con el disolvente.

Se usa el análisis SARA de acuerdo a la norma ASTM D 2007-11 para la caracterización de fracciones pesadas, esta técnica analiza la muestra entera y permite la comparación entre hidrocarburos de la misma naturaleza, cabe mencionar que en esta técnica se generan pérdidas significativas de compuestos volátiles en muestras con puntos de ebullición inicial de por debajo de 260° C y tiempos de respuesta prolongados.

Un mismo petróleo puede tener dos o más resultados de análisis SARA, dependiendo del precipitante utilizado, por lo que los métodos de laboratorio difieren considerablemente y la solubilidad de los asfaltenos varía con el tipo de n-alcano utilizado para precipitarlos. Es así que los resultados no son representativos de la forma en la que se comportaría el petróleo a condiciones de yacimiento.

En el fraccionamiento SARA, la precipitación de los asfaltenos usando como disolvente un n-alcano se realiza antes de la cromatografía líquida. Posteriormente por cromatografía de elusión se separan los componentes remanentes, fracción desasfaltada o maltenos. Haciendo pasar la muestra por una columna, cada componente es removido con ayuda de diferentes fases estacionarias y lavados con diversos disolventes de polaridad variada.

La separación de hidrocarburos entre saturados y aromáticos es más sencillo que en aromáticos y resinas. Los saturados se remueven por medio de lavado de n-alcano, para los aromáticos se utiliza tolueno y en las resinas una mezcla de tolueno, acetona o etanol. El disolvente de cada fracción eluída se remueve por evaporización y el análisis SARA finaliza por la determinación de los pesos de las fracciones.

Para la adsorción arcilla-gel se realiza la separación SARA por eliminación previa de los asfaltenos como se muestra en la **Figura 22**.

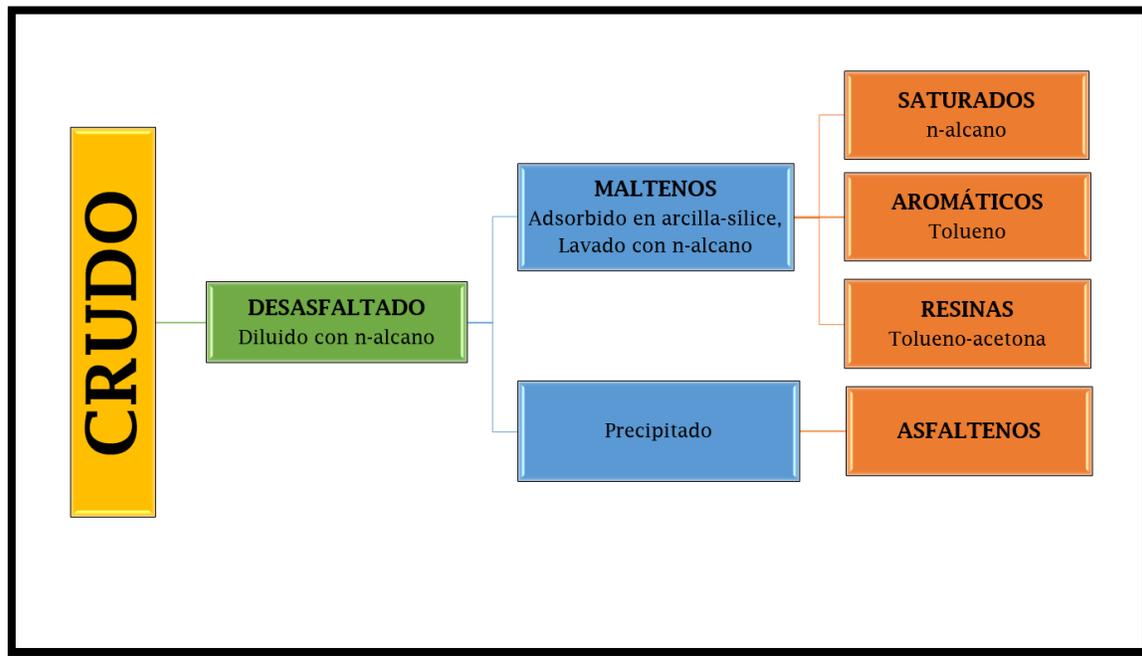


Figura 22. Esquema de la separación SARA.

A continuación mencionaremos algunas de las aplicaciones que se pueden realizar a partir del análisis SARA

- ✚ Estudios de correspondencias entre residuos de pozo y petróleo, que consiste en la comparación de resultados entre el análisis SARA del petróleo producido y el residuo recuperado en el pozo, permitiendo inferir modelos de deposición.
- ✚ Separación y Caracterización de Fracciones SARA donde el fraccionamiento SARA es el primer paso para la obtención de propiedades utilizadas en cálculos de propiedades termodinámicas y equilibrio de fases.
- ✚ Correcciones a correlaciones para viscosidad. En crudos pesados de entre 8 a 24°API se ha encontrado que relacionar la viscosidad a un término (CAPI) es

más representativo cuando se correlaciona la viscosidad con el ° API. El término CAPI se calcula a partir del análisis SARA como:

$$CAPI = \frac{Sa}{(Ar + Re + As)}$$

Donde, Sa es la fracción de saturados, Ar de aromáticos, Re de resinas y As de asfaltenos respectivamente.

- ✚ Análisis de la fracción saturada aislada previamente por el fraccionamiento SARA. Aislar la fracción a analizar permite efectuar un detallado estudio cromatográfico.

2.7 Muestreo y análisis de emulsiones

La extracción de la muestra debe realizarse de manera cuidadosa para no alterar la muestra original ya que en un principio el aceite y el agua en el yacimiento no se pueden emulsionar, a menos que se sometan a un proceso que involucre turbulencia. Las muestras se pueden obtener en boca de pozo o un separador de aceite y gas, que muestran un alto porcentaje de emulsión.

Uno de los métodos para tomar una muestra sin emulsificación adicional es por medio del control de la velocidad del líquido de descarga, usando una tubería de diámetro pequeño de aproximadamente 3 a 4 m de largo, un extremo está conectado a una válvula de purga en la línea de descarga o del separador de donde se extraerá la muestra y el otro extremo en un recipiente de muestra. Para permitir que la muestra fluya por el tubo pequeño se debe abrir completamente la válvula de purga, cabe mencionar que el flujo a través de la tubería puede llegar a causar coalescencia o emulsificación adicional.

Otro método para obtener una muestra de emulsión es usar un contenedor de muestra que debe estar lleno de agua inicialmente, el cual está equipado con válvulas en la parte superior e inferior, la primera, conectada en el punto donde se extraerá la muestra. La válvula superior se abre primero y el contenedor se presiona desde la línea, posteriormente la válvula inferior del contenedor se abre y el agua se descarga cuando la muestra ingresa al contenedor, debido a que no existe una diferencia de presión entre el contenedor y la fuente no habrá turbulencia y por lo tanto no habrá emulsificación. Si se llega a presentar una pequeña caída de presión, ésta se puede extraer a través de una tercera válvula que afecta en menor medida la muestra.

Para determinar el contenido de agua y sedimentos del petróleo, BS&W por sus siglas en inglés, se utilizan equipos de centrifugación que se manejan a mano o con un motor eléctrico. Se colocan pequeñas cantidades de muestra de emulsión en recipientes de vidrio graduados, las cuales se introducen en el equipo de centrifugación y se giran a alta velocidad, que varía de 2000 a 4000 rpm durante varios minutos. La separación del aceite, el agua y sólidos se logra con la fuerza centrífuga y los porcentajes de cada uno se leen directamente de los recipientes graduados.



CAPÍTULO 3

REOLOGÍA DE EMULSIONES



CAPÍTULO 3

REOLOGÍA DE EMULSIONES

Además de conocer las características de las emulsiones y su composición, es importante, entender y comprender su comportamiento, en este tercer capítulo titulado Reología de emulsiones, se hablará acerca de la importancia de la reología, donde la viscosidad es la propiedad más importante de la emulsión. Para ello es necesario conocer el comportamiento de los fluidos, ya sean Newtonianos o no Newtonianos, y entender su relación con las emulsiones.

Conocer la reometría de un fluido es de suma importancia, para ello se recurre al uso de reómetros, el reómetro a utilizar se selecciona de acuerdo con su geometría de medición, entre ellos se encuentran el viscosímetro capilar, viscosímetro rotacional, viscosímetro rotacional de espacio amplio, reómetro de tensión controlada, etc. En este capítulo se explica brevemente el funcionamiento de cada uno.

Al final se analiza un experimento que involucra la preparación de emulsiones y las propiedades que las afectan, tal como la rapidez de corte, tensión de corte, viscosidad, módulo de almacenamiento, módulo de pérdida relacionado con el esfuerzo de corte en un intervalo dado y sus propiedades reológicas las cuales cambian con el tiempo, esto bajo condiciones isotérmicas y seleccionando geometría de medición más adecuada para la emulsión.

3.1 Introducción

Los problemas causados por la formación de emulsiones de agua en aceite son comunes en la industria petrolera, especialmente aquellos relacionados con el incremento de la viscosidad aparente del petróleo y su impacto en la producción. Sin embargo, se carece de información real sobre el efecto de las emulsiones en la caída de presión en las tuberías y sus consecuencias. Esta información es importante para un estudio de viabilidad técnica y económica.

Como se mencionó anteriormente, el petróleo es una mezcla compleja que va desde los gases más simples como el metano hasta grandes moléculas asfálticas. La variación química se manifiesta en el cambio de las viscosidades, que van desde fracciones de un centipoise a miles de centipoise, y un comportamiento reológico que va desde newtoniano hasta no newtoniano.

La reología de la emulsión es de suma importancia en el cálculo del flujo multifásico, éste se realiza generalmente con fines de diseño de campo. El uso de la reología de una emulsión en la simulación de flujo numérico permite el buen funcionamiento de los campos petroleros y el diagnóstico adecuado de posibles problemas de aseguramiento de flujo en pozos y ductos. Para ello se utilizan una amplia variedad de técnicas experimentales y enfoques de modelado, que permiten estudiar los valores medidos experimentalmente y representarlos con la simulación.

3.2 Propiedades reológicas de una emulsión

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la estabilidad de las emulsiones depende en gran medida de los componentes que tiene el aceite (asfáltenos, resinas, aromáticos, saturados y otros componentes).

Para comprender la movilidad de los hidrocarburos desde el yacimiento hasta las instalaciones superficiales es necesario conocer las propiedades esenciales de los hidrocarburos como la viscosidad. Estas propiedades idealmente deben medirse en un laboratorio PVT utilizando muestras representativas del yacimiento. Desafortunadamente, estas muestras de hidrocarburo se obtienen generalmente en forma de emulsiones W/O, como consecuencia de las actividades de perforación, muestreo, tratamientos químicos, producción, entre otros. En las emulsiones W/O las interacciones entre las fases modifican los patrones de flujo provocando un cambio en la viscosidad, jugando así, un papel importante en la reología de las emulsiones.

Las propiedades de la fase continua y la fase dispersa de una emulsión pueden llegar a ser muy diferentes a las de la emulsión. Las propiedades reológicas de una emulsión dependen de la de sus fases, principalmente de la fase dispersa, debido al tamaño, forma, cantidad, deformabilidad de sus gotas y las interacciones que ocurren entre ellas.

3.2.1 Viscosidad

La viscosidad de las emulsiones depende de tres factores importantes; viscosidad de la fase continua, concentración de la fase dispersa y del tamaño y distribución de la gota (entre más pequeño y uniforme sea el tamaño de la gota mayor será la viscosidad).

En el proceso de producción, la viscosidad de una emulsión W/O aumenta al incrementar su fracción en volumen de agua y disminuye su temperatura, también depende de la distribución y tamaño de las gotas de agua, así como del esfuerzo cortante durante el proceso de producción.

La viscosidad de las emulsiones se puede controlar por el tipo de agente emulsionante, la viscosidad de la fase dispersa, la temperatura del sistema y la velocidad de corte. Las emulsiones no son fluidos newtonianos puesto que en algunos casos se comportan como fluidos pseudoplásticos, plásticos o viscoelásticos.

Es importante considerar que las emulsiones son siempre más viscosas que el aceite limpio contenido en la emulsión, la relación entre las viscosidades de ambas fases depende de la velocidad de cizallamiento a la que es sometida la emulsión.

El comportamiento de las emulsiones está influenciado por el empaquetamiento de las gotas, así como de la distribución del tamaño de gota de la fase dispersa. La reducción del tamaño de gota provoca un aumento significativo en la viscosidad, aplicable únicamente a emulsiones no newtonianas. Se considera que a valores de corte de agua baja y/o moderada las emulsiones podrían presentar un comportamiento newtoniano, sin embargo, a valores de corte de agua más altos las emulsiones muestran un comportamiento de adelgazamiento.

La viscosidad de las emulsiones W/O aumenta a medida que aumenta el corte de agua, siempre y cuando sea antes del punto de inversión. Sin embargo, en las emulsiones de O/W la viscosidad disminuye con el aumento en el agua, es por eso por lo que la viscosidad aparente máxima de estas emulsiones se produce en el punto de inversión de fase.

En las emulsiones que presentan un comportamiento newtoniano, el tamaño de gota no genera ninguna influencia sobre la viscosidad, sin embargo, la viscosidad newtoniana aumenta a medida que aumenta el corte de agua. Cabe mencionar que el tamaño de gota de agua es directamente proporcional a la fracción volumétrica de agua.

Conocer el punto de inversión de fase de una emulsión y su viscosidad, son parámetros importantes para el transporte de emulsiones de aceite crudo pesado en agua, el diseño óptimo de tuberías y el diseño de instalaciones. La viscosidad de las emulsiones O/W es considerablemente menor que la del aceite pesado, esto se presenta en campos maduros donde el corte de agua incrementa a medida que aumenta la vida productiva del campo de petróleo.

Considerando un modelo ideal en estado estacionario con densidades de fases similares y baja tensión interfacial, la viscosidad de las emulsiones W/O monodispersas suele ser una función de las siguientes variables: temperatura, fracción volumétrica en fase dispersa, viscosidad de la fase continua, viscosidad de la fase dispersa, velocidad de corte, radio de la gota y presión. A presión y velocidad de corte constante, las principales variables que pueden afectar la viscosidad de una emulsión O/W son la temperatura y la fracción en volumen de agua.

La medición de la viscosidad aparente de una emulsión se puede obtener mediante el uso de viscosímetros electromagnéticos, capilares y de bola descendente, reómetros de placas paralelas, etc. No obstante, el viscosímetro capilar es probablemente el instrumento más utilizado para medir la viscosidad en función de la velocidad de corte y puede usarse para medir la viscosidad de petróleo pesado a temperaturas y presiones mayores a las atmosféricas.

3.2.2 Tixotropía de emulsiones

La viscosidad aparente de las emulsiones se ve afectada por el tiempo y la velocidad de corte debido a un esfuerzo de cizalla, y a la temperatura. Se conoce como tixotropía a la propiedad que tienen algunos fluidos no

newtonianos, en el caso de las emulsiones, su viscosidad aparente se ve afectada con el tiempo, cuanto mayor sea el esfuerzo de cizalla al que se somete el fluido a una temperatura dada, menor será su viscosidad.

El comportamiento tixotrópico del petróleo crudo se debe a la presencia de parafinas, asfáltenos, resinas (máltenos) y en menor medida a otros compuestos. Cabe mencionar que no solo depende de la temperatura y composición, sino del tipo de emulsión.

3.3 Clasificación de fluidos respecto a su comportamiento

3.3.1 Fluidos Newtonianos

Los fluidos Newtonianos son fluidos cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo, la relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de deformación es lineal, es decir, aquellos fluidos donde el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la rapidez de deformación se denominan fluidos newtonianos. En este tipo de fluidos la viscosidad puede considerarse dependiente de la temperatura.

Entre sus principales características encontramos que estos fluidos carecen de propiedades elásticas, son incompresibles, isotrópicos e irreales y cumplen con la ley de Newton de la viscosidad.

La viscosidad en los fluidos newtonianos solo depende de la temperatura y en algunas ocasiones de la presión, a medida que aumenta la temperatura su viscosidad disminuye, es decir la viscosidad es inversamente proporcional al incremento de la temperatura. Para fluidos Newtonianos, su viscosidad es constante para toda rapidez de corte.

La **Figura 23** muestra un comportamiento casi perfectamente Newtoniano de un aceite pesado del Mar del Norte incluso a bajas temperaturas.

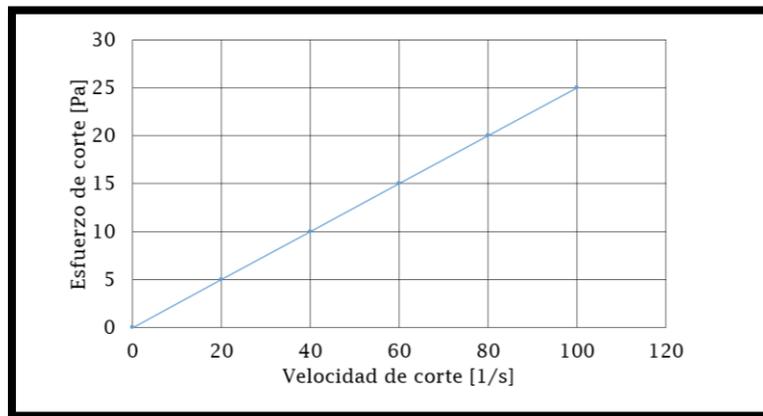


Figura 23. Ejemplo de un comportamiento perfectamente Newtoniano de un aceite del mar del Norte de 21° API a 5 °C. [11]

3.3.2 Fluidos no Newtonianos

Los fluidos no newtonianos poseen las propiedades de un líquido y un sólido, en algunas ocasiones puede fluir como un líquido y en otras exhiben propiedades de elasticidad, plasticidad y resistencia similares a la de un sólido y su viscosidad varía con la velocidad de corte.

Los fluidos no newtonianos se pueden clasificar en dos grupos; el primer grupo son aquellos donde la viscosidad cambia con la velocidad de deformación. Dentro de este grupo tenemos:

- ✚ Los fluidos dilatantes, que son aquellos fluidos que aumentan su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación.
- ✚ Los Pseudoplásticos, que son aquellos fluidos que disminuyen su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación.

- Los viscoelásticos, que son materiales que se comportan como un sólido elástico hasta que el esfuerzo alcanza un valor umbral, una vez alcanzado este valor pasan a comportarse como fluidos donde el esfuerzo puede tener una dependencia lineal con la velocidad de deformación.

La segunda categoría, son aquellos para los cuales la viscosidad cambia con el tiempo durante el esfuerzo:

- Los Tixotrópicos son aquellos para los cuales la viscosidad disminuye con el tiempo. Este es el caso de pinturas o gelatinas.
- Los Reopécticos son aquellos para los cuales la viscosidad aumenta con el tiempo.

En los fluidos No Newtonianos, la viscosidad es función de la velocidad de corte. Se pueden clasificar mediante sus curvas de flujo, las cuales se obtienen al graficar el esfuerzo cortante (τ) o la viscosidad (η) contra la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$).

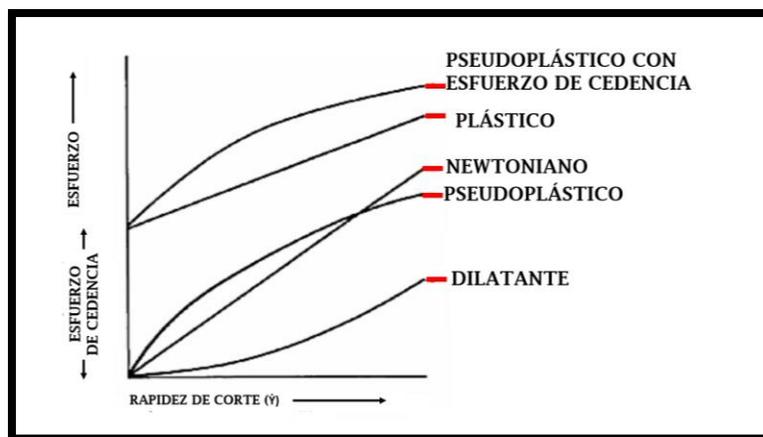


Figura 24. Curvas de flujo típicas del esfuerzo contra la rapidez de corte. [12]

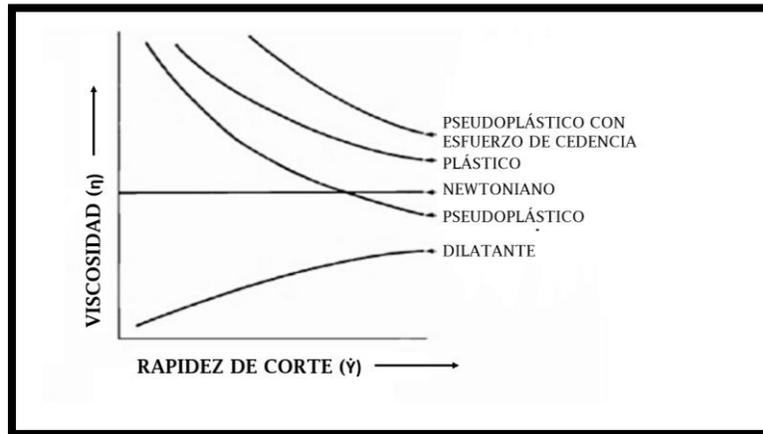


Figura 25. Curvas típicas de la viscosidad contra la rapidez de corte. [13]

Cuando los cristales de parafina (ceras) comienzan a precipitar en el aceite, el comportamiento comienza a desviarse del comportamiento Newtoniano, debido a la dependencia de la temperatura de Arrhenius que es un método para detectar el inicio de la cristalización de la cera o la temperatura de aparición de ésta, los primeros cristales de cera tienen muy poco impacto en la viscosidad y la reología.

La **Figura 26** muestra el comportamiento no Newtoniano de diferentes aceites pesados, donde se puede observar la relación entre la velocidad de corte y la viscosidad aparente a diferentes temperaturas, por debajo del inicio de cristalización de la cera.

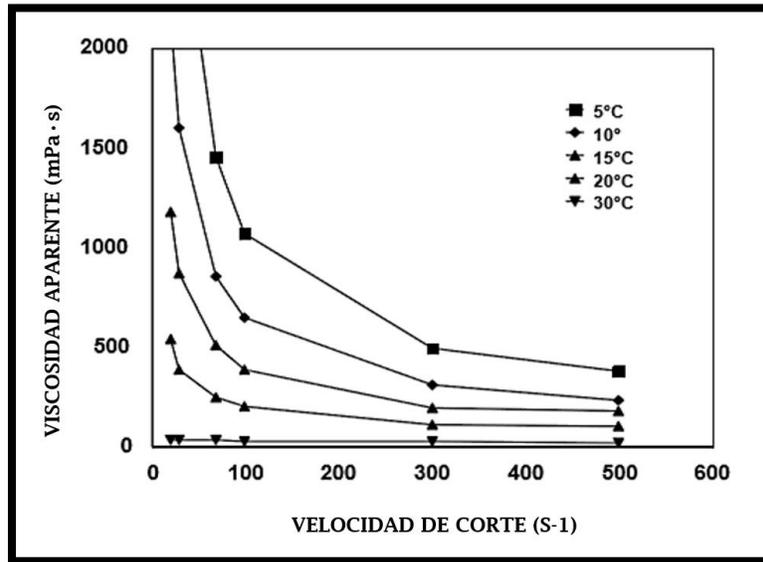


Figura 26. Comportamiento no Newtoniano de aceites pesados antes de la cristalización de la cera a diferentes temperaturas. [14]

El modelado y la predicción de la viscosidad no Newtoniana es difícil en comparación con la viscosidad Newtoniana, sin embargo, es posible usar un modelo semi empírico de viscosidad para modelar el efecto del agua dispersa en el petróleo. Para obtener un modelo semi empírico es necesario contar con datos experimentales del aceite en estudio, el modelo de viscosidad se debe relacionar directamente con un modelo termodinámico, donde el cálculo de la fracción de cera cristalizada será función de la presión y la temperatura.

Comportamiento de fluidos no Newtonianos

En un fluido no newtoniano, la relación del esfuerzo de corte contra la velocidad de corte no es lineal. En este tipo de fluidos la viscosidad aparente, la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte no son constantes a una presión y temperatura dadas, sino que, depende de las condiciones de flujo, como la geometría.

Los fluidos no newtonianos se pueden agrupar en tres clases generales; el primero, donde la velocidad de corte se determina solo por el valor de la tensión de corte. Estos fluidos se conocen como “independientes del tiempo”, “puramente viscoso”, “inelástico” o “fluidos newtonianos generalizados” (GNF); en la segunda clase encontramos los fluidos donde la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte depende de la duración del corte y su comportamiento previo cinemático; estos fluidos se conocen como “fluidos dependientes del tiempo”. Por último encontramos aquellos con características de fluidos ideales, sólidos elásticos y recuperación elástica parcial después de la deformación, se conocen como “fluidos viscoelásticos”.

En la **Figura 27** se presenta los tipos de comportamiento de flujo, cabe mencionar que la mayoría de los materiales reales tienen dos o más características de fluidos no newtonianos. Sin embargo, es posible identificar la característica no newtoniana dominante y tomarlo como base para cálculos de procesos posteriores. Es conveniente definir la viscosidad aparente de estos fluidos como la relación entre la tensión de corte y la velocidad de corte aun cuando la última relación es una función de la tensión de corte o la velocidad de corte y / o del tiempo.

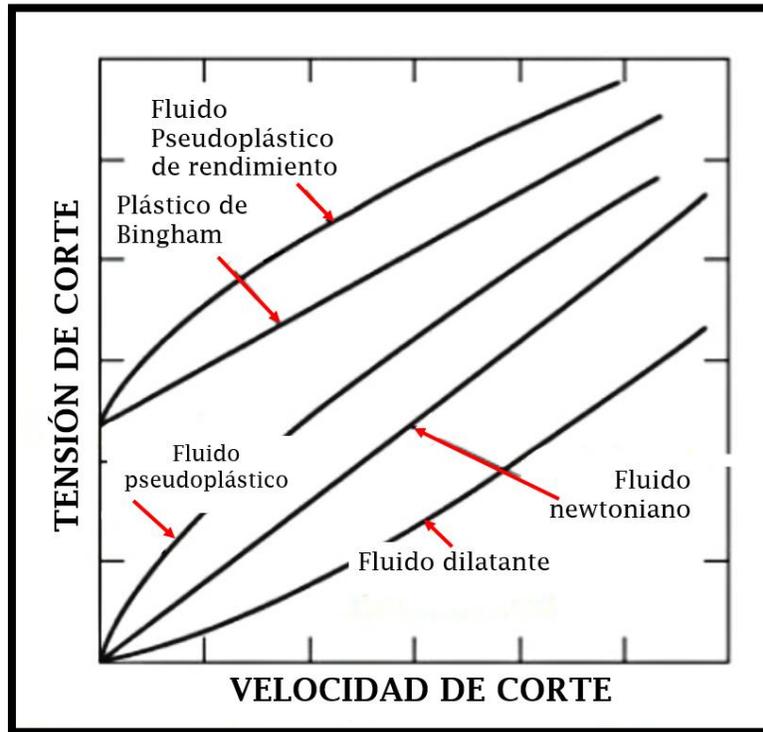


Figura 27. Tipos de comportamiento de flujo independiente del tiempo. [15]

3.4 Comportamiento de fluidos independientes del tiempo

3.4.1 Fluidos adelgazantes o pseudoplásticos

El comportamiento del fluido no newtoniano independiente del tiempo más común es la pseudoplasticidad o el adelgazamiento por cizallamiento, el cual se caracteriza por una viscosidad aparente que disminuye con el aumento de la velocidad de cizallamiento, sin embargo, cuando los índices de cizallamiento son muy bajos o muy altos la mayoría de las soluciones de polímeros presentan un comportamiento newtoniano, debe considerarse la

concentración del polímero, su peso molecular, la naturaleza del disolvente, entre otras características.

Es decir, los diagramas de esfuerzo de corte y velocidad de corte se convierten en líneas rectas y en una escala lineal pasarán a través del origen como se muestra en la **Figura 28**.

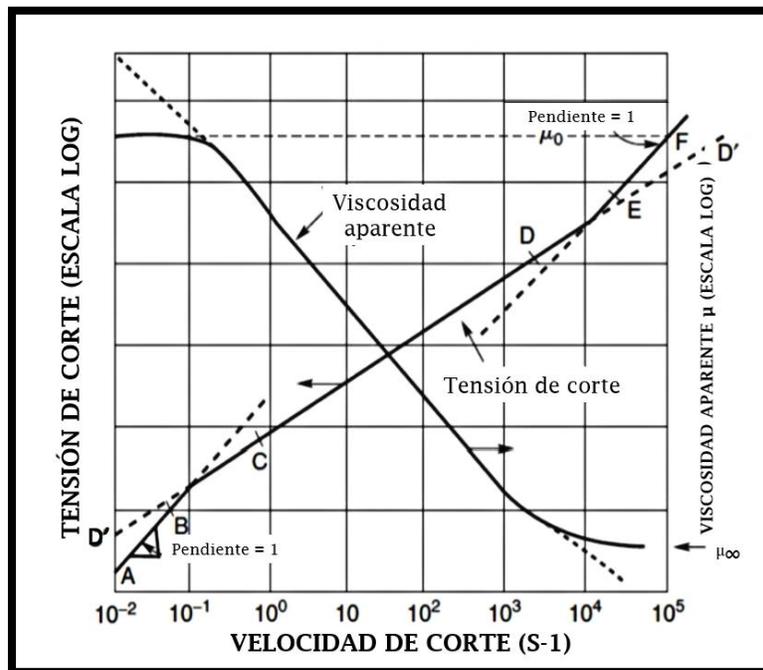


Figura 28. Representación esquemática del comportamiento de adelgazamiento. [16]

Con base en lo mencionado anteriormente, los valores resultantes de la viscosidad aparente a velocidades de corte muy bajas y altas se conocen como viscosidad aparente cero (μ_0) y viscosidad aparente infinita (μ_∞) respectivamente, debido al aumento de la velocidad de corte, la viscosidad aparente de un fluido de dilución por cizallamiento disminuye de μ_0 a μ_∞ .

3.4.2 Comportamiento del fluido dilatante o de cizallamiento

Los fluidos dilatantes son parecidos a los sistemas pseudoplásticos ya que no muestran una tensión de rendimiento, pero su viscosidad aparente aumenta al aumentar la velocidad de cizallamiento, estos fluidos de igual forma se conocen como fluidos de engrosamiento por cizallamiento. El término dilatante también se ha utilizado para los fluidos que exhiben una viscosidad aparente creciente con una tasa de cizallamiento creciente.

El comportamiento del fluido dilatante se puede observar en suspensiones moderadamente concentradas a altas tasas de corte y, aun así, la misma suspensión puede presentar un comportamiento pseudoplástico a velocidades de corte más bajas.

3.5 Relación entre las emulsiones y los fluidos independientes del tiempo

Las emulsiones presentan un comportamiento de flujo característico, conocido como adelgazante o pseudoplástico **Figura 29**, para este tipo de flujo la viscosidad de la emulsión disminuye cuando se incrementa la rapidez de corte. Al ser sometidas a una deformación cortante, las gotas se alinean, estiran o deforman, como resultado del adelgazamiento.

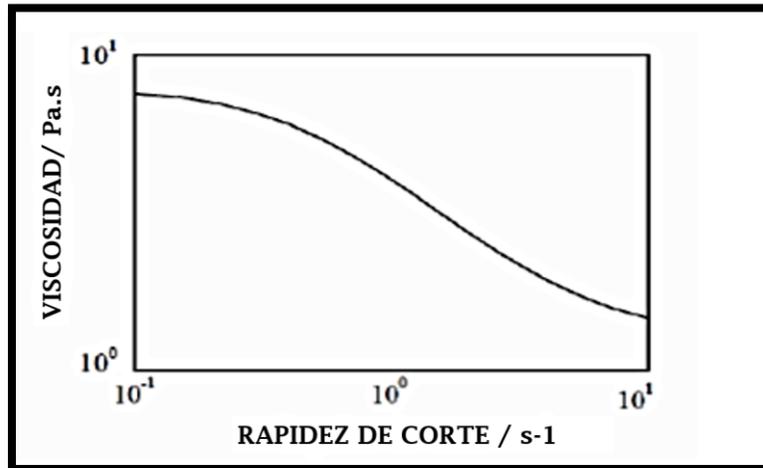


Figura 29. Comportamiento adelgazante típico de emulsiones. [17]

Algunas emulsiones, para muy baja rapidez de corte pueden llegar a comportarse como un fluido Newtoniano. Por encima de un valor crítico de rapidez de corte los efectos de la deformación cortante dominan y se observa el flujo adelgazante. En ocasiones, después de algún periodo de tiempo en ciertas emulsiones el flujo será reversible.

La microestructura de una emulsión es la forma en que se acomodan espacialmente las fases, la cual está determinada por las propiedades de cada una de las fases de la emulsión y por la historia de flujo. Por lo tanto, los cambios en la microestructura se reflejan en la reología de dicha emulsión. Es necesario señalar que las propiedades reológicas de una emulsión cambian con el tiempo, cuyos cambios se aprecian en las propiedades de la emulsión debido a procesos que ocurren en la microestructura, como resultado de la deformación.

Cuando una emulsión está sujeta a una condición de flujo, sus gotas se mueven y pueden romperse y/o formar gotas más grandes. Por esta razón las

mediciones en un reómetro de una misma emulsión no son las mismas a distintos tiempos.

3.6 Comportamiento de fluidos dependientes del tiempo

El comportamiento del flujo de muchos materiales, no se puede describir con una ecuación reológica, puesto que en la práctica las viscosidades aparentes dependen de la velocidad de corte, al igual que del tiempo durante el cual el fluido ha sido sometido a corte. Después de que ciertos fluidos permanecen en un largo periodo de reposo y posteriormente se someten a una velocidad constante de corte, sus viscosidades aparentes se vuelven gradualmente menores debido a que la estructura interna del fluido se modifica.

El comportamiento del fluido dependiente del tiempo puede subdividirse en dos categorías: tixotropía y reopexia o tixotropía negativa.

3.6.1 Tixotropía de fluidos dependientes del tiempo

Un material presenta tixotropía cuando está sometido a una velocidad de corte constante, su viscosidad aparente disminuye con el tiempo de corte. Considerando un experimento, donde la velocidad de corte aumenta constantemente de una velocidad constante de cero a algún valor máximo y posteriormente se reduce nuevamente a la misma velocidad, se forma una curva cerrada, en la cual la altura, la forma y el área encerrada de dicha curva depende de la duración del corte, la tasa de aumento y/o disminución de la velocidad de corte y el comportamiento previo cinemático de la muestra, como se observa en la **Figura 30**.

Cabe mencionar que cuanto mayor sea el área cerrada, más fuerte es el comportamiento dependiente del tiempo de los materiales, por esta razón no se observan curvas cerradas para fluidos independientes del tiempo, debido a que el área cerrada de la curva es cero.

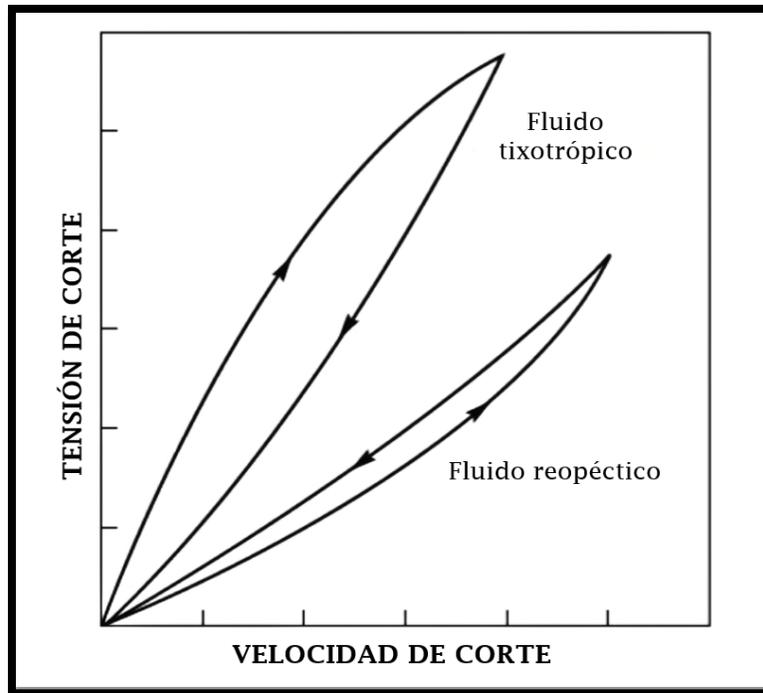


Figura 30. Comportamiento esquemático de la tensión de cizallamiento-esfuerzo cortante para el comportamiento del fluido dependiente del tiempo. [18]

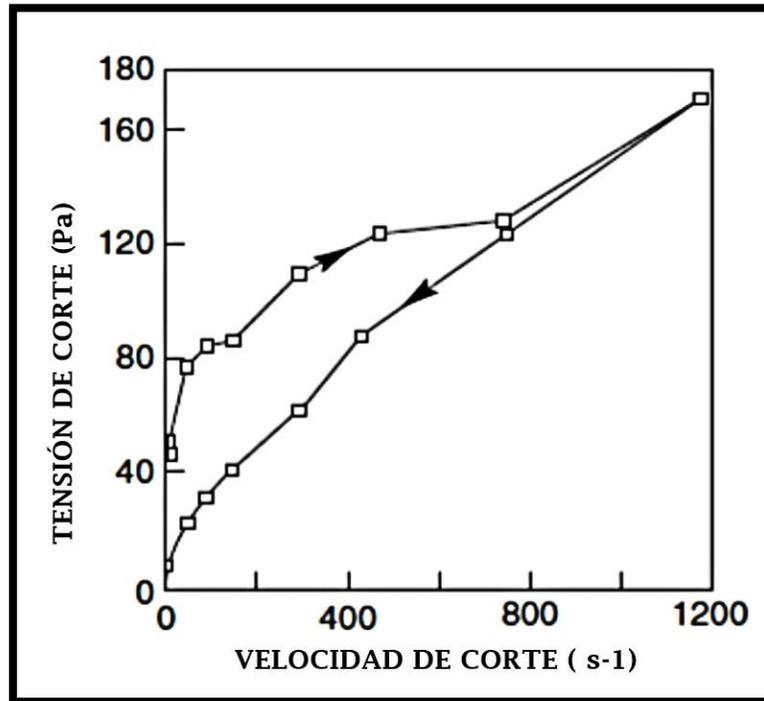


Figura 31. Comportamiento tixotrópico de una pasta de cemento. [19]

Las suspensiones concentradas, suspensiones de bentonita, emulsiones de aceite y agua, fluidos de perforación, aceites crudos cerosos, entre otros presentan un comportamiento tixotrópico.

3.6.2 Reopexia o tixotropía negativa de fluidos dependientes del tiempo

La tixotropía negativa se presenta en pocos fluidos, donde la viscosidad aparente aumenta con el tiempo de cizallamiento, de igual forma se presentan efectos de histéresis en la curva de flujo, pero en este caso se invierte en comparación con un material tixotrópico como se observó en la **Figura 30**.

Cuando un fluido reopéctico está sometido a una velocidad de corte y posteriormente se deja en reposo, el material se rompe, es decir después de agitar dicho material, se resolidifica en estado de reposo en un periodo corto de tiempo, cabe mencionar que dicho material debe estar sometido a un movimiento suave de cizallamiento, pero si el movimiento es más intenso lo destruye.

Para describir el comportamiento del fluido dependiente del tiempo, no es posible utilizar modelos matemáticos simples, ya que es necesario realizar mediciones en el rango de condiciones de interés, las curvas convencionales de esfuerzo cortante contra velocidad de corte son de uso limitado a menos que se relacionen con el punto de interés.

3.7 Comportamiento de fluidos viscoelásticos

En la teoría clásica de la elasticidad, el esfuerzo de un cuerpo es directamente proporcional a la tensión. Para la tensión, se aplica la ley de Hooke y el coeficiente de proporcionalidad se conoce como módulo de Young, G .

$$\tau_{yx} = -G \frac{dx}{dy} = G (\gamma_{yx})$$

Donde dx es el desplazamiento cortante de dos elementos separados por una distancia d y cuando un sólido perfecto se deforma elásticamente, recupera su forma original al eliminar la tensión. Sin embargo, si la tensión aplicada excede la tensión de rendimiento, característica del material, no se producirá una recuperación completa y se producirá un "arrastre", es decir, el "sólido" habrá fluido.

En circunstancias apropiadas algunos materiales muestran efectos tanto elásticos como viscosos, sin embargo, en ausencia del comportamiento dependiente del tiempo se dice que dicho material es viscoelástico. Las dos limitantes del comportamiento viscoelástico son la deformación perfectamente elástica y el flujo perfectamente viscoso.

El comportamiento de un material depende de su estructura y de las condiciones cinemáticas a las que ha sido sometido de tal forma que, la distinción entre "sólido" y "fluido" y entre "elástica" y "viscosa" es, hasta cierto punto, arbitraria y subjetiva. En otras palabras, no es raro que un material se comporte como un fluido viscoso en una situación y como un sólido elástico en otra situación.

Muchos materiales de interés práctico presentan un comportamiento viscoelástico; tienen cierta capacidad para almacenar y recuperar la energía de corte, como se muestra esquemáticamente en la **Figura 32**.

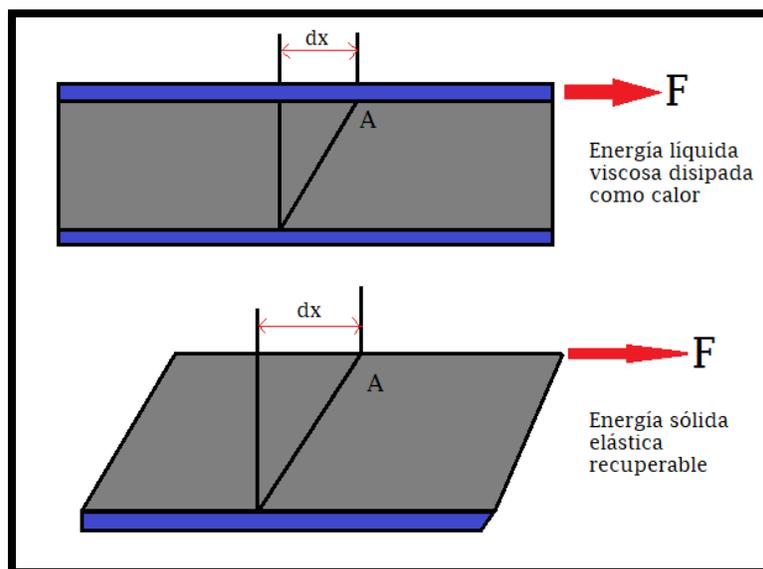


Figura 32. Diferencias cualitativas entre un fluido viscoso y un elástico sólido.

Las emulsiones concentradas pueden tener viscoelasticidad, además del comportamiento adelgazante, para que una emulsión muestre un comportamiento viscoelástico, sus gotas deben ser deformables, aun cuando sean Newtonianas, dando lugar a que tendrá propiedades elásticas además de propiedades viscosas, cuyo efecto elástico puede tener su origen en diversos fenómenos físicos.

Flujo de elongación

Para este tipo de flujo existen tres formas principales, uniaxial, biaxial y plana, como se muestra esquemáticamente en la **Figura 33**.

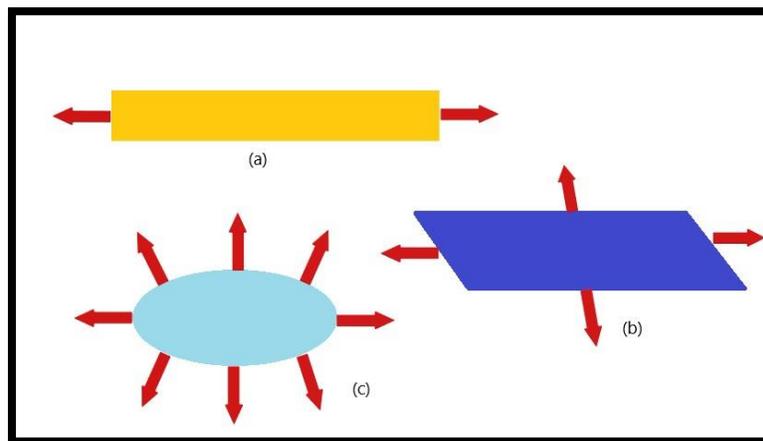


Figura 33. Representación esquemática de una extensión uniaxial (a), biaxial (b) y plana (c).

La manera de extensión afecta la forma en que el fluido resiste la deformación y dicha resistencia puede ser cuantificada en términos de una viscosidad elongacional o extensiva que depende del tipo de flujo elongacional (uniaxial, biaxial o plana). Para facilitar su entendimiento, se puede considerar el comportamiento de un elemento de fluido incompresible que se alarga a una velocidad constante ϵ en la dirección x , como se muestra en la **Figura 34**.

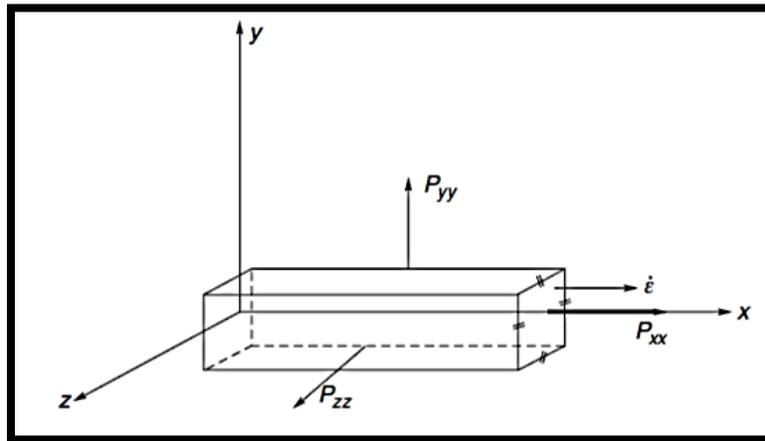


Figura 34. Flujo extensional uniaxial. [20]

3.8 Reometría para fluidos no Newtonianos

Cada fluido Newtoniano tiene características únicas y la información real sobre la reología de dicho material, resulta de los puntos experimentales o curvas de flujo que se obtienen de los reómetros.

Cuando se dispone de suficientes puntos experimentales la interpolación regularmente puede ser satisfactoria, no obstante, debe evitarse la extrapolación, debido a que con frecuencia puede llevar a resultados erróneos. Es posible ajustar varias ecuaciones diferentes (ley de potencia y el modelo plástico de Bingham) a un conjunto dado de datos, cuya elección se basa en la conveniencia o preferencia individual, dado que con frecuencia no es posible establecer si existe una verdadera tensión de rendimiento o no, en ocasiones suele referirse a una “tensión de rendimiento aparente”, el cual es un parámetro operacional cuya evaluación implica la extrapolación de datos a una tasa de corte cero. Habitualmente el valor depende del rango de datos que se utilizan para evaluarla. Para los valores de tensión aparente de rendimiento se

pueden ajustar en los modelos de Bingham, Herschel-Bulkley y Casson dando resultados diferentes para el mismo fluido, por esta razón se debe tener cuidado al analizar, interpretar y utilizar datos reológicos.

3.8.1 Geometrías de medición

La caracterización reológica de fluidos no Newtonianos usualmente es difícil, por ejemplo las emulsiones concentradas, cuyas mediciones reológicas pueden llegar a complicarse por las propiedades mecánicas no lineales, dispersivas y tixotrópicas; donde la tensión de rendimiento aparente se puede modificar debido a estas características.

El obtener la relación de velocidad de corte contra el esfuerzo de corte es un problema en este tipo de fluidos, dado que la velocidad de corte solo se puede determinar directamente si es en su mayoría constante en todo el sistema de medición empleado. El uso de geometrías de medición muy estrechas, por ejemplo el cilindro coaxial y el cono coaxial, proporcionan buenas aproximaciones para esta relación, sin embargo, para la caracterización de fluidos multifásicos no Newtonianos, tales como suspensiones, emulsiones y espumas, dichos sistemas regularmente tienen una utilidad limitada.

La limitación del uso de la mayoría de las geometrías de medición ha llevado a idear algunas otras estrategias de medición como se mencionarán a continuación:

3.8.1.1 Viscosímetro capilar

Es el instrumento más utilizado para medir la viscosidad, en gran parte debido a su relativa simplicidad y bajo costo. Sin embargo, cuando la presión conduce un fluido a través de una tubería, la velocidad es máxima en el centro: el gradiente de velocidad o la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ son máximas en la pared y cero en el centro de la tubería. Por lo tanto, el flujo no es homogéneo y los viscosímetros capilares se limitan a medir las funciones de cizallamiento constante, es decir, el comportamiento constante de la tensión de cizallamiento para los fluidos independientes del tiempo. Los viscosímetros capilares se emplean ampliamente en aplicaciones de ingeniería de procesos y con frecuencia se convierten o adaptan (con relativa facilidad) para producir flujos de ranura o anulares.

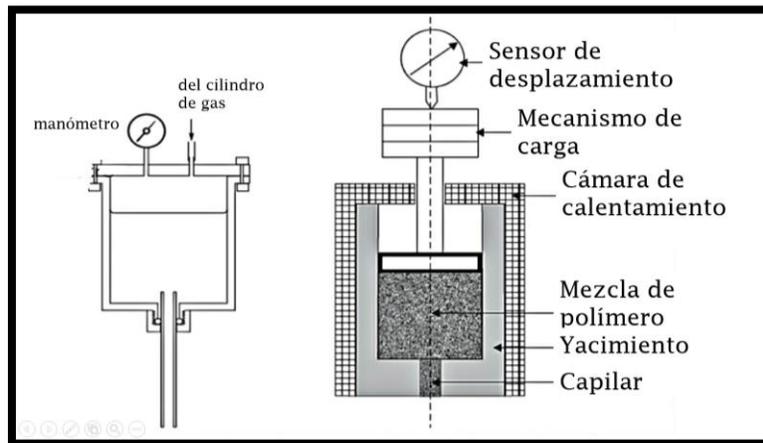


Figura 35. Esquema de un viscosímetro capilar: (a) dispositivo de presión constante y (b) dispositivo de gasto constante. [21]

3.8.1.2 Viscosímetro rotacional

Este tipo de viscosímetros tienen una gran importancia en la caracterización reológica del comportamiento del fluido no Newtoniano, se consideran dos tipos principales: los instrumentos de velocidad de corte controlada, e instrumentos de tensión controlada. Ambos se suministran con el mismo rango de geometrías de medición, principalmente los sistemas de cilindro concéntrico, placa de cono y placa paralela, los cuales a continuación se describirán brevemente.

a) Geometría de cilindro concéntrico

Para esta geometría, la muestra está contenida en un espacio estrecho entre dos cilindros concéntricos (como se muestra en la **Figura 36**). Por lo general, la "copa" externa gira y se mide el torque T en el cilindro interno, que generalmente se suspende de un cable o barra de torsión.

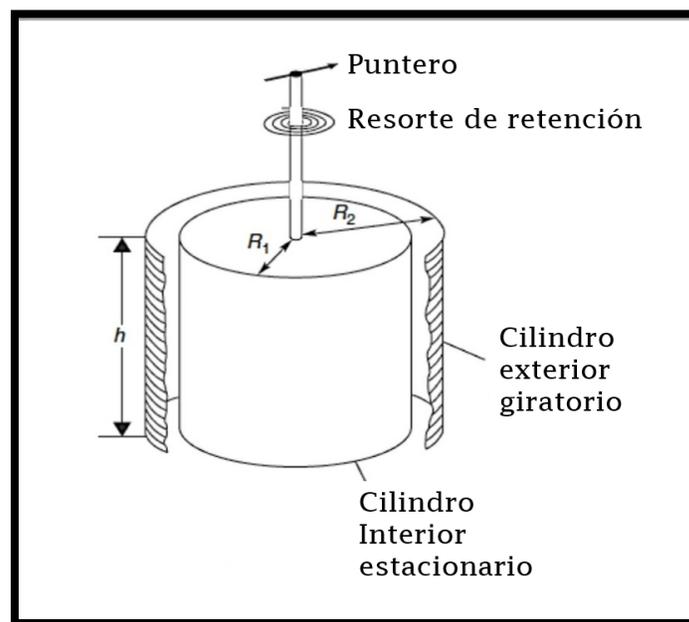


Figura 36. Sección parcial de un viscosímetro de cilindro concéntrico. [22]

b) Geometría de cono y placa

Para la geometría de cono y placa, la muestra de prueba está contenida entre un cono superior giratorio y una placa estacionaria (**Figura 37a**). Esta geometría, se limita a los sistemas que contienen partículas pequeñas o agregados, y la sensibilidad a la tensión es fija.

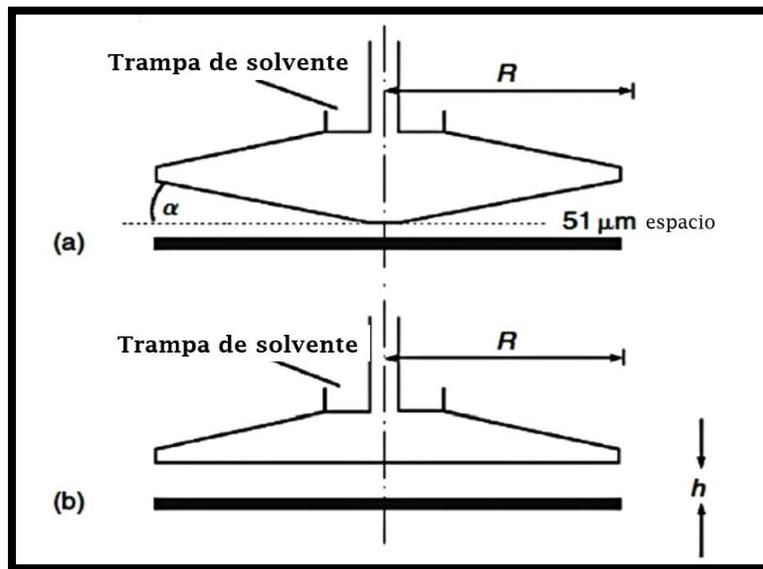


Figura 37. (a) Geometrías de cono y placa y (b) placas paralelas (inferior). [23]

Finalmente, la geometría de cono y placa es adecuada para materiales de viscosidad de baja a media, en particular cuando es necesario someter a toda la muestra a una tasa de corte uniforme.

c) Geometría de la placa paralela

En esta geometría de medición, la muestra está contenida entre una placa de acero inoxidable plana giratoria superior y una placa estacionaria inferior (**Figura 37b**).

Este tipo de geometría tiene una utilidad particular y es obtener datos de viscosidad aparente y tensión normal a velocidades de corte elevadas, el incremento de la tensión normal es posible incrementando o disminuyendo el tamaño del espacio de corte. Cabe mencionar que un beneficio adicional es que los errores debido a flujos secundarios, efectos de borde y calentamiento por cizallamiento pueden reducirse.

3.8.1.3 Viscosímetro rotacional de espacio amplio

Este tipo de viscosímetro es mayormente utilizado en sistemas de fluidos no Newtonianos, generalmente de interés industrial o comercial, ya que pueden contener partículas o agregados de partículas relativamente grandes, por lo tanto, se requiere un espacio de corte para que se realicen mediciones adecuadas, esto es, un tamaño de espacio de aproximadamente 10 a 15 veces el tamaño más grande de partícula. Puede coincidir con el tamaño del espacio de separación requerida para asegurar una tasa de corte casi constante dentro del espacio. Para realizar la mayoría de estos procedimientos de tratamiento de datos es necesario tener algún supuesto con respecto a la forma funcional de la curva de flujo del material.

La geometría del cilindro concéntrico es más adecuada para sistemas de viscosidad baja a media ($<100 \text{ Pa s}$) y altas velocidades de corte, en comparación con la geometría de cono y placa, ya que, la separación inducida por la gravedad en muestras multifásicas no es tan problemática.

3.8.1.4 Reómetro de tensión controlada

Este tipo de instrumento tiene la capacidad y/o facilidad de realizar tres tipos diferentes de pruebas: cizallamiento constante, oscilación y arrastre, lo cual lo hace particularmente rentable. Debido a su capacidad para producir velocidades de corte extremadamente bajas, se considera que la técnica de tensión controlada es adecuada para determinar la tensión de rendimiento

aparente, dicho instrumento se considera más exitoso en comparación con otros instrumentos de velocidad de corte controlada, puesto que, para esfuerzos adecuadamente bajos, la estructura del fluido se puede conservar bajo las condiciones de la prueba.

Cabe mencionar que la elección de un viscosímetro o reómetro depende en gran medida de la naturaleza del material a analizar y el propósito de las mediciones, la elección de un dispositivo depende del rango de velocidades de corte donde se necesitan datos en el aspecto reológico, por ejemplo, para sustancias homogéneas. Para sistemas heterogéneos, por ejemplo, suspensiones, espumas y emulsiones, la elección de un dispositivo es más difícil debido a la naturaleza inestable inherente de estos sistemas y la tendencia general a exhibir deslizamiento de la pared.

Se recomienda que el espacio o diámetro del capilar sea 50 veces el tamaño de la partícula/gota para evitar atascos y segregaciones que surjan de la migración de partículas en los flujos de cizallamiento. Otro punto importante es que pueden surgir dificultades adicionales en materiales tixotrópicos o mezclas en disolventes altamente volátiles, lodos con partículas abrasivas, etc. Por esta razón la elección adecuada de un instrumento de medición y geometría depende principalmente de la naturaleza del material y del rango de condiciones en el que necesita ser caracterizado.

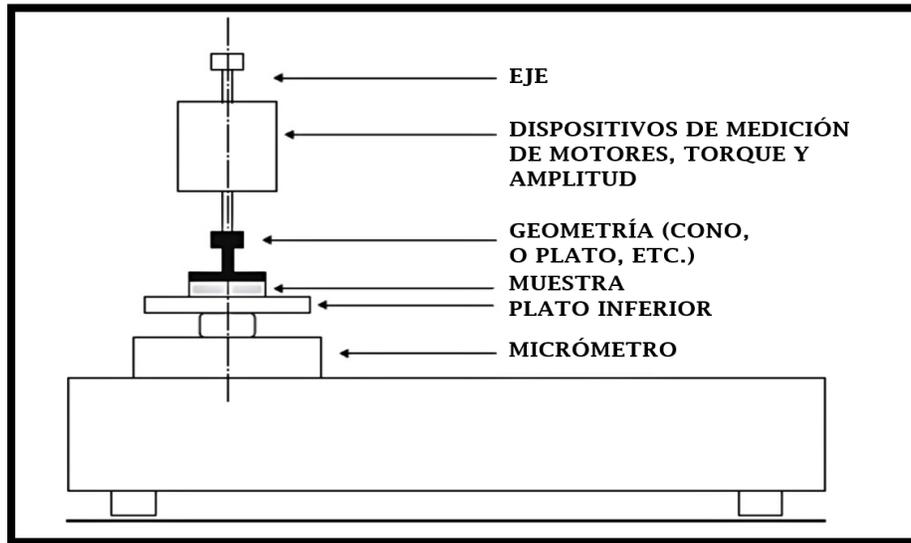


Figura 38. Esquema de un reómetro de tensión controlada CSL 100/CSL² de instrumentos TA. [24]

3.9 Experimento para la reología de una emulsión

De acuerdo al trabajo desarrollado por Joana Rojas Gallardo [25] para conocer la reología de una emulsión, en su experimento utilizó una emulsión de aceite en agua, tomando en cuenta que las propiedades de la emulsión dependen de la forma de su preparación. La emulsión como se ha mencionado en capítulos anteriores está formada por dos fases, una acuosa y una fase aceite.

La primera emulsión considerada en su experimento fue una mezcla de agua des ionizada, óxido de polietileno y un alcohol de bajo peso molecular, el cual ayudó a ajustar la densidad de la fase acuosa, los cuales se mezclaron durante siete días. Para la fase aceite se mezclaron hidrocarburos lineales con un polímero para aumentar su viscosidad y un disolvente orgánico. Las sustancias químicas utilizadas sirvieron para evitar la separación de fases durante la experimentación a una temperatura dada. Posteriormente se determinaron las

densidades de cada fase con un picnómetro, 0.950 g/ml a 303.15 K para ambas fases.

Para las mediciones se utilizó un reómetro de deformación controlada y la geometría de Couette (geometría de cilindros concéntricos).

La emulsión que se utilizó fue de tipo O/W, a una proporción del 70% para la fase aceite y para la fase acuosa 30%. La emulsión se preparó por agitación mecánica con un homogeneizador Macro Omni ES, a una temperatura por encima de la fusión de los alcanos. [26]

La emulsión realizada se mantuvo estable un período de tres días permitiendo las mediciones en el reómetro.

3.9.1 Pruebas reológicas en flujo cortante estacionario para el experimento

La emulsión, así como sus fases, fueron probadas en el reómetro de deformación controlada ARES, a una temperatura de 303 K. Se utilizó la geometría Couette, debido a que algunas de las muestras tenían poca viscosidad, similar a la fase acuosa.

Las muestras fueron sometidas a un barrido de deformación constante con un intervalo de rapidez de [0.1 a 10 s⁻¹]. En esta prueba el motor del reómetro aplica una deformación cortante a la muestra con una rapidez de corte fija, el transductor mide las propiedades del fluido al llegar al estado estacionario durante un periodo de tiempo y entrega una medida promedio. Posteriormente el motor incrementa la rapidez de deformación y se repite el proceso de medición. Se comprobó que todos los líquidos alcanzaban el estado estacionario en los primeros 5 segundos. [27]

En la primera etapa del experimento se realizaron pruebas en flujo cortante estacionario a la fase acuosa, fase aceite y finalmente a la emulsión.

La emulsión y sus fases fueron sujetas a un flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud para saber si la emulsión presentaba viscoelasticidad, las pruebas fueron realizadas a la misma temperatura y con la misma geometría que las pruebas anteriores.

Como se mencionó anteriormente las propiedades reológicas de una emulsión pueden cambiar con el tiempo, por lo que se tomó otra muestra de emulsión para ser sometida a pruebas reológicas. Estas consistieron en medir sus propiedades a distintos tiempos a un flujo con rapidez constante. Las pruebas fueron realizadas a condiciones isotérmicas a 303K con variaciones ± 0.1 K como máximo. Las propiedades importantes que se midieron en el experimento realizado fueron la viscosidad y los esfuerzos. Los cambios en las propiedades con el tiempo son importantes para entender su comportamiento bajo condiciones de flujo.

3.9.2 Resultados para los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante estacionario

En las **Figuras 39** y **40** se presenta la comparación de los resultados de las pruebas en flujo cortante estacionario entre las propiedades de las fases y las propiedades de la emulsión.

En la **Figura 39**, en el intervalo de $[0.01$ a $10 \text{ s}^{-1}]$, las fases presentaron un comportamiento Newtoniano, puesto que se encontraban a condiciones de flujo estacionario. Para la fase aceite la viscosidad permaneció constante en todo el intervalo de rapidez de corte estudiado, con viscosidad de 1.42 Pa s . Con respecto a la fase acuosa, la viscosidad aumentó muy poco para valores

pequeños de rapidez de corte debido a la sensibilidad del reómetro ya que no puede medir una rapidez de corte pequeña con la precisión deseada; posterior a eso se mantiene una viscosidad constante, de 0.22 Pa s.

Bajo las mismas condiciones de flujo, el comportamiento de la viscosidad de la emulsión es no Newtoniano. La viscosidad de la emulsión es función de la rapidez de corte, por lo tanto, en el intervalo de [0.01 a 0.06 s⁻¹] presenta una meseta de viscosidad constante de 14 Pa s, con valores pequeños de rapidez de corte. Para el intervalo de [0.06 a 10 s⁻¹] a velocidades de corte más altas presentó un comportamiento adelgazante al corte. Probablemente para valores mayores de rapidez de corte, la viscosidad hubiera presentado un comportamiento constante debido a que con valores cercanos a 10 s⁻¹ la pendiente de la curva de viscosidad se hace menos pronunciada.

La emulsión mostró una viscosidad muy próxima a la de la fase aceite, con valores de rapidez de corte grandes.

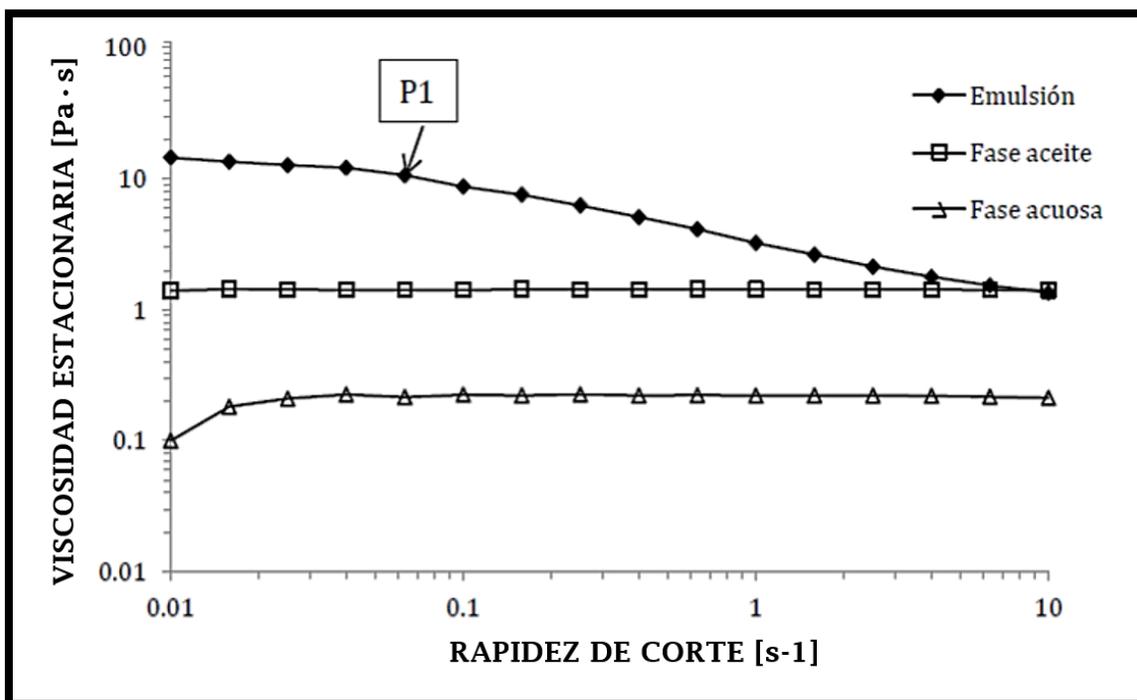


Figura 39. Viscosidad de la emulsión, la fase acuosa y la fase aceite en flujo cortante estacionario, medida en la geometría de Couette. [28]

La **Figura 40** muestra que el comportamiento de la fase aceite es newtoniano y la fase acuosa muestra una desviación del 2.5% del comportamiento newtoniano, esto se debe a valores pequeños de rapidez de corte. Por lo tanto, ambas fases presentan un comportamiento Newtoniano.

Para la emulsión el esfuerzo de corte no varía linealmente con la rapidez, Se puede observar que presenta un comportamiento no lineal, característico de fluidos no newtonianos. La curva del esfuerzo de la emulsión es la de un fluido adelgazante al corte o pseudoplástico. El esfuerzo de la emulsión se ajustó en intervalos de $[0.01 \leq \dot{\gamma} \leq 0.06 \text{ s}^{-1}]$, $[0.06 \leq \dot{\gamma} \leq 2.51 \text{ s}^{-1}]$ y $[2.51 \leq \dot{\gamma} \leq 10 \text{ s}^{-1}]$. Los cambios de pendiente ocurren en 0.06 s^{-1} con un esfuerzo de 0.67 Pa y en 2.51 s^{-1} con un esfuerzo de 4.17 Pa , señalados en la **Figura 40** como T1 y T2 respectivamente.

Comparando los esfuerzos, la fase acuosa mostró menores esfuerzos al ser deformada y la emulsión presentó mayores esfuerzos. Sin embargo, para valores grandes de rapidez de corte, el esfuerzo de la emulsión llega a alcanzar un valor cercano al esfuerzo de la fase aceite.

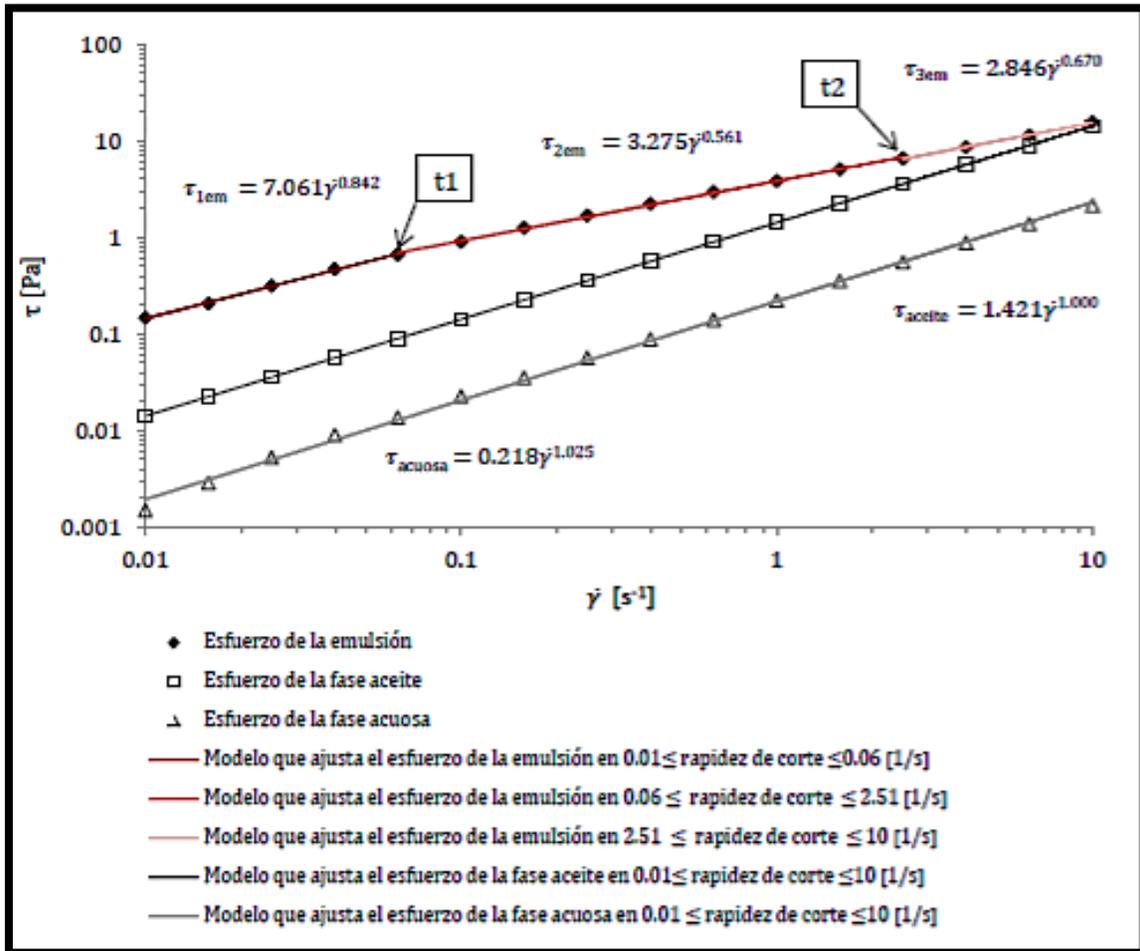


Figura 40. Esfuerzo de la emulsión y sus fases bajo condiciones de flujo cortante estacionario. [29]

3.9.3 Resultados para los esfuerzos y la viscosidad en flujo cortante oscilatorio del experimento

De acuerdo con el experimento mencionado con anterioridad se hicieron pruebas para estudiar las propiedades viscosas y elásticas de la emulsión y sus fases a las condiciones descritas anteriormente. En estas pruebas se midió: el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G''), el esfuerzo cortante

(τ) y la viscosidad compleja (η^*) de las muestras, en el intervalo de frecuencias de 0.1-100 s⁻¹.

Se debe mencionar que los fluidos complejos presentan un comportamiento intermedio entre sólidos y líquidos, es por ello, que muestran características elásticas y viscosas simultáneamente, las cuales se reflejan en los módulos G' y G'' que son usadas para caracterizar mecánicamente un material. Para estos experimentos la emulsión y sus fases presentan valores para estos dos módulos.

En la **Figura 41** se presentan los módulos de almacenamiento y pérdida de la emulsión contra el intervalo de frecuencias, los cuales presentan comportamientos complejos. Para poder interpretar el módulo de pérdida, fue necesario dividir en tres intervalos, $[0.1 \leq \omega \leq 0.63 \text{ s}^{-1}]$, $[0.63 \leq \omega \leq 19.95 \text{ s}^{-1}]$ y $[19.95 \leq \omega \leq 100 \text{ s}^{-1}]$, ya que no se tiene una variación lineal con la frecuencia; existen dos cambios de pendiente, el primero se señala como “tp1” a una frecuencia de 0.63 s⁻¹ y un módulo de pérdida de 1.3 Pa, para el segundo se señala como “tp2” a una frecuencia de 19.95 s⁻¹ y un módulo de pérdida de 24.18 Pa.

Para el módulo de almacenamiento de igual forma fue necesario dividir en tres intervalos, $[0.1 \leq \omega \leq 0.63 \text{ s}^{-1}]$, $[0.63 \leq \omega \leq 19.95 \text{ s}^{-1}]$ y $[19.95 \leq \omega \leq 100 \text{ s}^{-1}]$, con dos cambios de pendiente, el primero en 0.20 s⁻¹ y 0.22 Pa y el segundo en 3.98 s⁻¹ y 1.33 Pa, señalados como “ta1” y “ta2” respectivamente.

De acuerdo con los resultados, la emulsión se comporta claramente más como un líquido en el intervalo de frecuencias probado (0.1-100 s⁻¹). Es decir, su módulo de almacenamiento es más pequeño que su módulo de pérdida. El módulo de pérdida de la emulsión (G'') aumentó de 0.42 Pa (en 0.1 s⁻¹) hasta 74.45 Pa (en 100 s⁻¹). Por su parte, el módulo de almacenamiento (G') varió desde 0.13 (en 0.1 s⁻¹), hasta 36.58 Pa (en 100 s⁻¹). Por consiguiente, la

emulsión presenta poca elasticidad comparada con las pérdidas por disipación viscosa. [30]

Este experimento presenta más de un cambio de pendiente, por lo que se piensa que la distribución de tamaños de gota de la emulsión no es homogénea, estos cambios de pendiente G' probablemente están relacionados con la liberación de las gotas que forman la emulsión.

En la **Figura 41** también se puede observar que G'' es mayor tanto para la emulsión como para las fases, lo cual significa que estos sistemas se comportan más como líquidos que como sólidos.

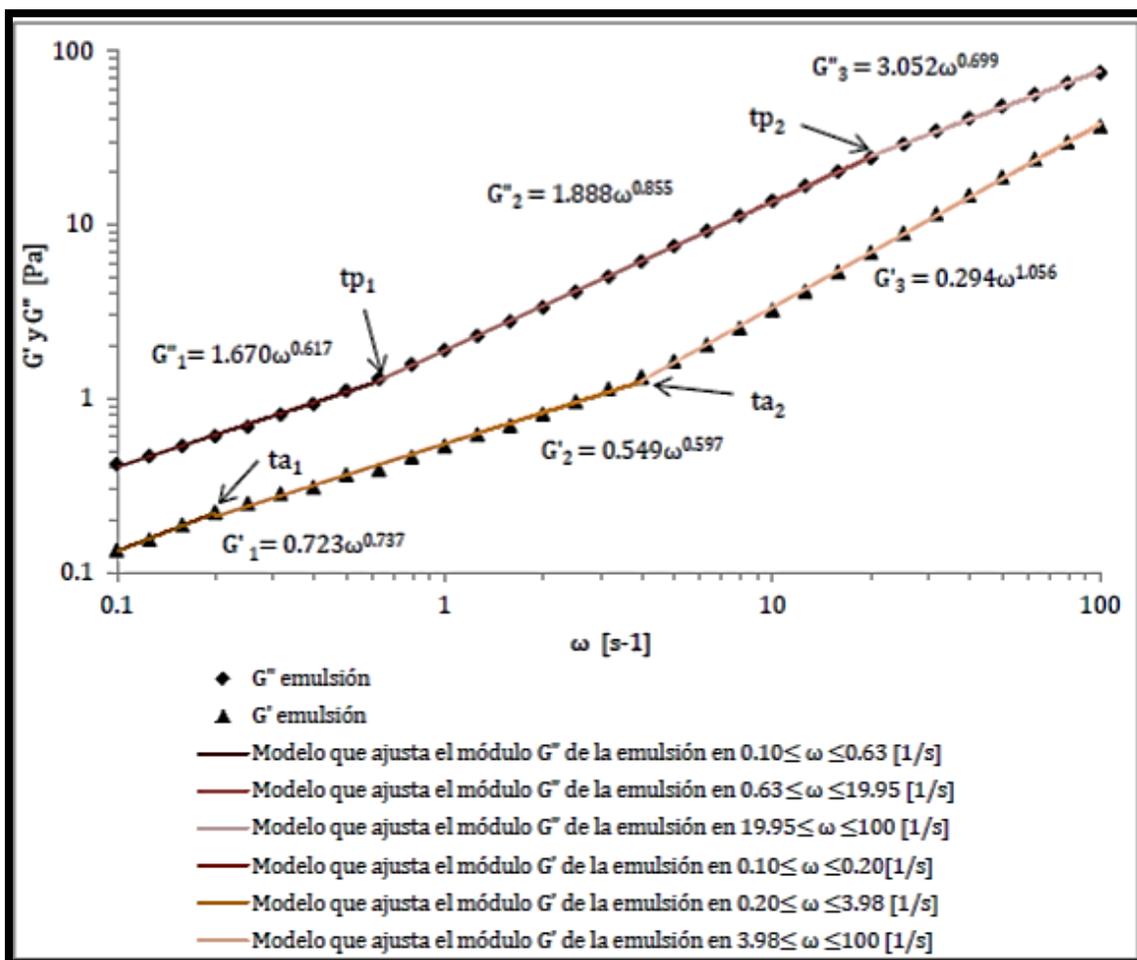


Figura 41. Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de la emulsión. [31]

Para las fases, los resultados de G' y G'' se muestran en la **Figura 42**. Estas también presentan cierta elasticidad aunque menor que la de la emulsión. Para el módulo de almacenamiento de la fase acuosa los valores que se presentaron fueron de 0.0073 (en 1 s⁻¹) hasta 5.73 Pa (en 100 s⁻¹) y para la fase aceite desde 0.02 (en 1 s⁻¹) hasta 39.46 Pa (en 100 s⁻¹). Para la fase acuosa y la fase aceite predominan las propiedades viscosas sobre las propiedades elásticas, así como en la emulsión.

Los módulos de pérdida de las fases varían linealmente con la frecuencia, para la fase acuosa los valores que toman G'' varían de 0.03 Pa (en 0.1 s⁻¹) hasta 11.56 Pa (en 100 s⁻¹). Para la fase aceite los valores varían de 0.16 Pa (en 0.1 s⁻¹) hasta 121.05 Pa (en 100 s⁻¹).

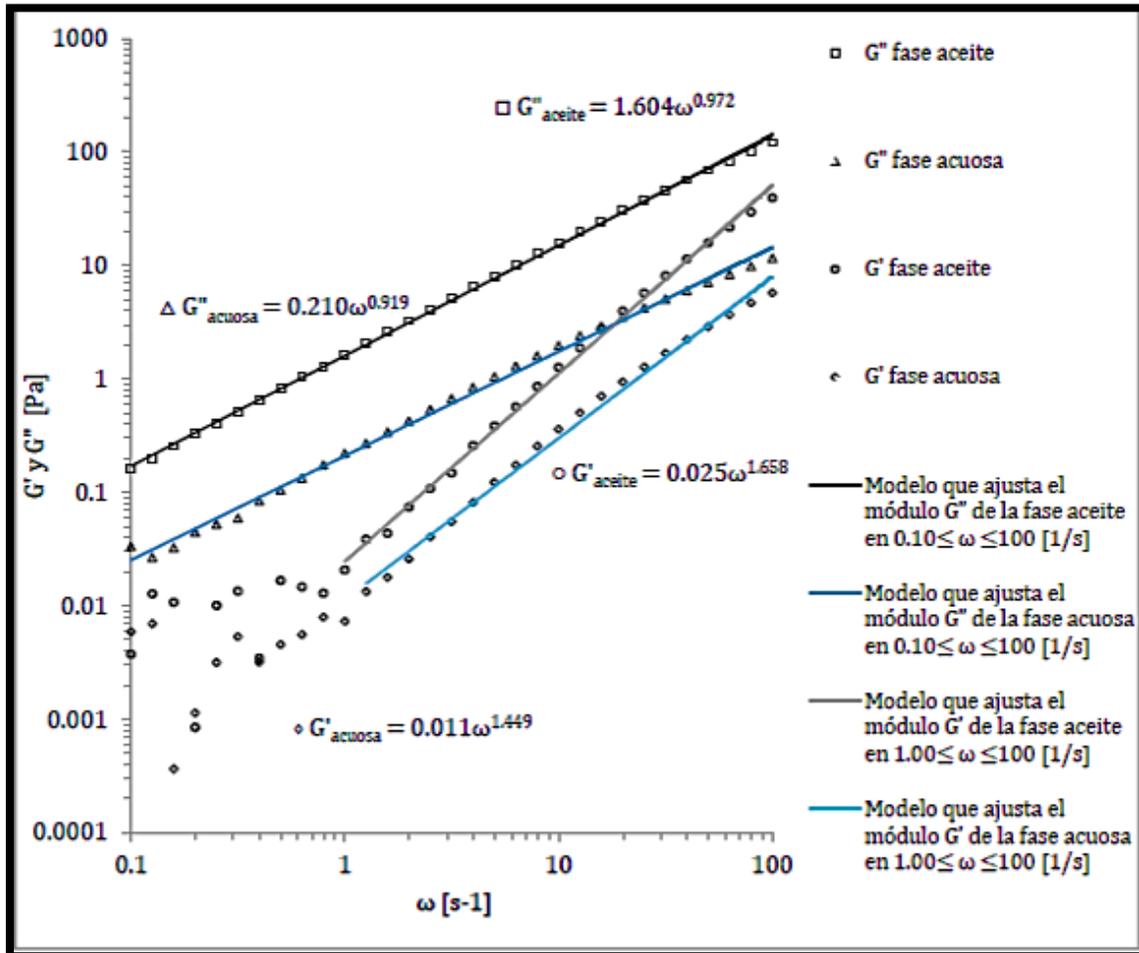


Figura 42. Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') de las fases. Las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones en que se estudió la emulsión. [32]

En la **Figura 43** se compara el esfuerzo de la emulsión, el de la fase aceite y el de la fase acuosa, después de ser sometidas a un flujo cortante oscilatorio. Donde el esfuerzo cortante en flujo oscilatorio es diferente al obtenido en flujo estacionario. En la gráfica podemos observar que el esfuerzo de la emulsión y el esfuerzo de las fases, varían linealmente con la frecuencia de oscilación ω , debido a que en el experimento se encontraba en un régimen lineal. El esfuerzo

de la fase acuosa, fase aceite y la emulsión aumentó en el intervalo de [0.1 a 100 s⁻¹], de [0.003 a 1.283 Pa], [0.016 a 12.658 Pa] y de [0.044 a 8.246 Pa], respectivamente.

Por último, se puede observar que el esfuerzo de la emulsión es mayor que el esfuerzo de sus fases para frecuencias menores a 3.16 s⁻¹ y es en este punto donde el esfuerzo de la emulsión es igual al de la fase aceite y en valores mayores a este punto la emulsión presenta menores esfuerzos que la fase aceite.

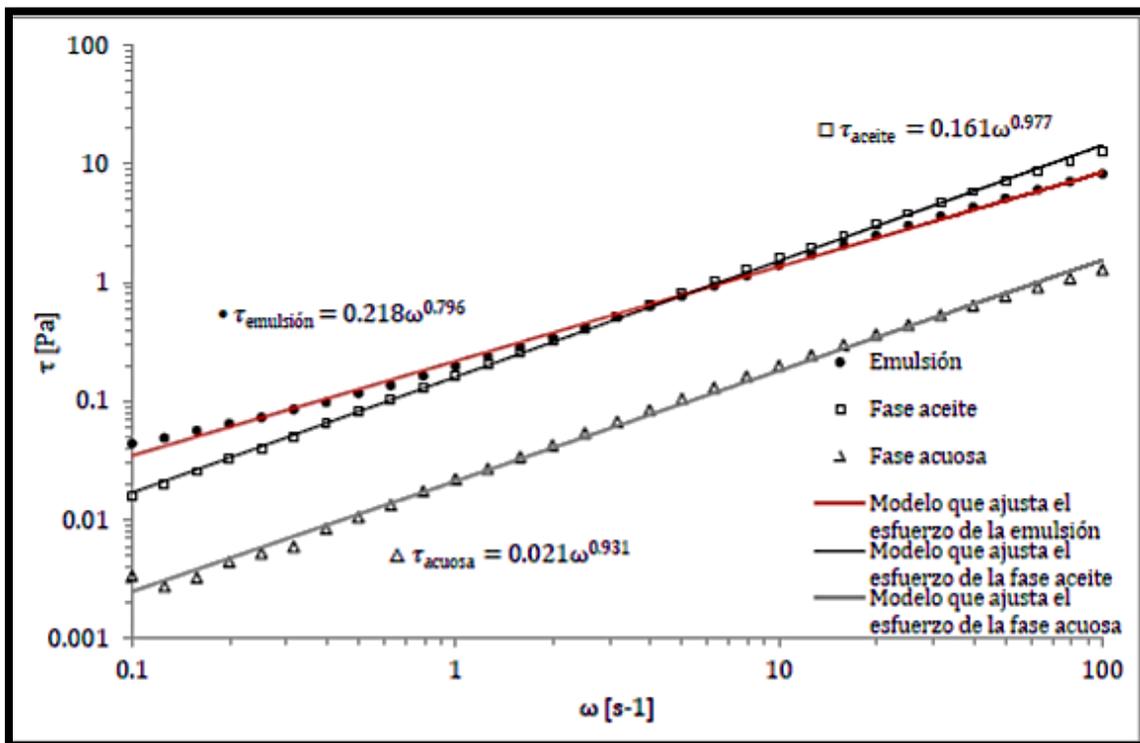


Figura 43. Esfuerzo de la emulsión y sus fases en flujo cortante oscilatorio. [33]

De acuerdo con el experimento, en la **Figura 44** se puede observar el comportamiento de la viscosidad compleja de la emulsión y sus fases contra la frecuencia, donde la viscosidad obtenida en flujo estacionario es diferente

a la obtenida en flujo oscilatorio, así como un ligero adelgazamiento al corte con frecuencias de oscilación grandes en las fases. La viscosidad compleja de la fase acuosa se mantiene constante en 0.21 Pa s de [0.1 a 10s-1] y disminuye hasta 0.13 Pa s a una frecuencia de 100 s-1. La viscosidad de la fase aceite se mantuvo constante en 1.62 Pa s desde [0.1 hasta 20 s-1] y disminuyó hasta 1.27 Pa s a una frecuencia de 100 s-1. Se observa adelgazamiento de las fases, lo cual se señala en la figura como t_0 acuosa, t_0 aceite. El adelgazamiento para la fase acuosa y la fase aceite comienzan aproximadamente en 10 s-1 y 20 s-1 respectivamente.

A frecuencias mayores de rapidez de corte el comportamiento es distinto al de las fases y para valores menores a 10 s-1 las fases presentaron viscosidad constante tanto en flujo estacionario como en flujo oscilatorio, cuyo valor no muestra un cambio significativo en ambos tipos de flujo.

Sin embargo, para la emulsión ocurren cambios entre su viscosidad en ambos flujos, tanto oscilatorio como estacionario. La región adelgazante se puede modelar con una recta con pendiente constante en flujo estacionario y múltiples cambios de pendiente en flujo oscilatorio. El cambio de pendiente se dividió en tres intervalos, cuyos cambios de pendiente se señalan como: t_1 emulsión, t_2 emulsión, t_3 emulsión en todo el intervalo de frecuencias la viscosidad compleja de la emulsión disminuyó desde 4.40 Pa*s hasta 0.83 Pa*s en 0.1 s-1 y 100 s-1 respectivamente.

A frecuencias mayores a 3.16 s-1 la viscosidad compleja de la emulsión es mayor que la viscosidad de las fases, para esta frecuencia la viscosidad de la emulsión y de la fase aceite es la misma. A valores menores de 3.16 s-1 la viscosidad de la fase aceite es mayor que la de la emulsión.

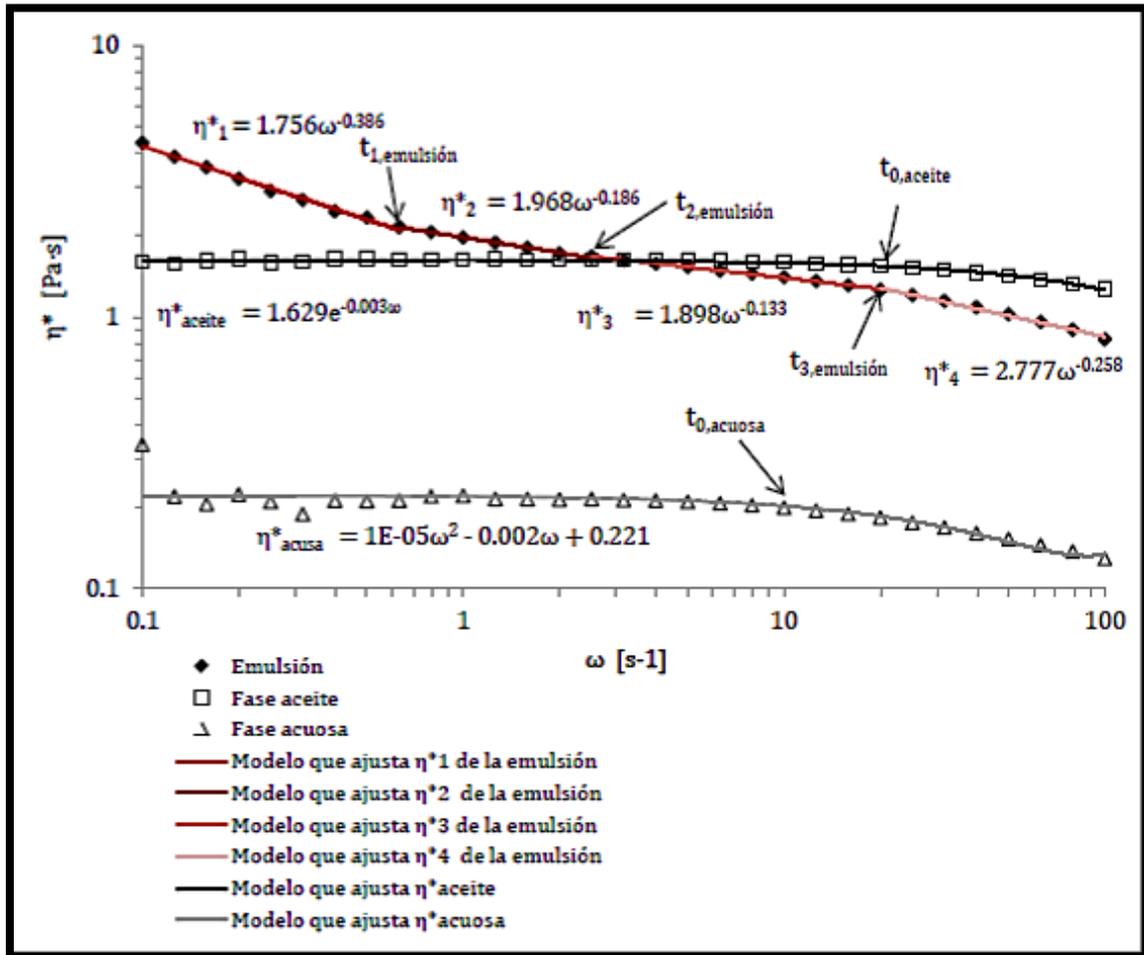


Figura 44. Viscosidad compleja en flujo cortante oscilatorio. [34]

En este experimento, la emulsión fue sometida a un flujo cortante con la geometría de Coutte a 303 K, para medir sus propiedades en distintos tiempos. Dicho comportamiento se muestra en la **Figura 45**, donde se observa lo siguiente: la viscosidad de la emulsión cambia dependiendo de cuánto tiempo esté sometida la muestra al flujo cortante. El flujo que se le aplicó a la muestra tiene una rapidez de corte constante de 1.6 s⁻¹, y cada 20 minutos se aplicó un flujo cortante estacionario para medir la viscosidad en el intervalo de rapidez de corte de [0.01 a 10 s⁻¹]. Además, se observa que la viscosidad de la

emulsión disminuye conforme la muestra es deformada por periodos de tiempo más largos. La viscosidad inicial de la emulsión varía desde 14.52 hasta 1.64 Pa·s, para 0 y 280 minutos, respectivamente.

Las curvas mostradas en la **Figura 45** presentan una primera región de viscosidad constante seguida de una región adelgazante.

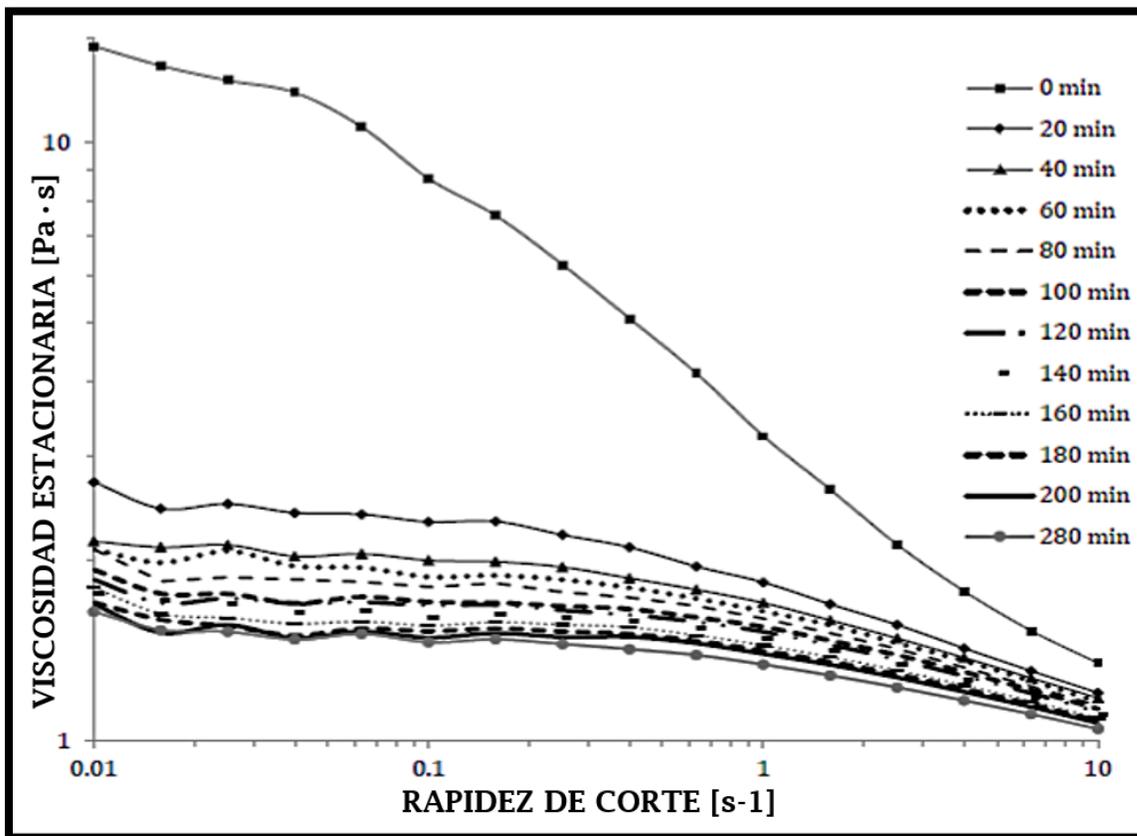


Figura 45. Comportamiento de la viscosidad en flujo cortante estacionario de la emulsión de aceite en agua para distintos tiempos de corte. [35]

En la **Figura 46** se muestran los esfuerzos de la emulsión, donde se observa como disminuyen al incrementar el tiempo que esta es sometida al flujo cortante. Para un tiempo cero la emulsión presenta los mayores esfuerzos,

debido a que no se ha sometido a flujo, los esfuerzos disminuyen al incrementar el tiempo de corte; con la rapidez de corte crecen de manera lineal. Entre 0 y 20 minutos se observa un cambio significativo debido a una rapidez de corte pequeña, sin embargo, después de 40 minutos los esfuerzos cambian muy poco y tienden a ser muy cercanos, considerando valores grandes de rapidez de corte.

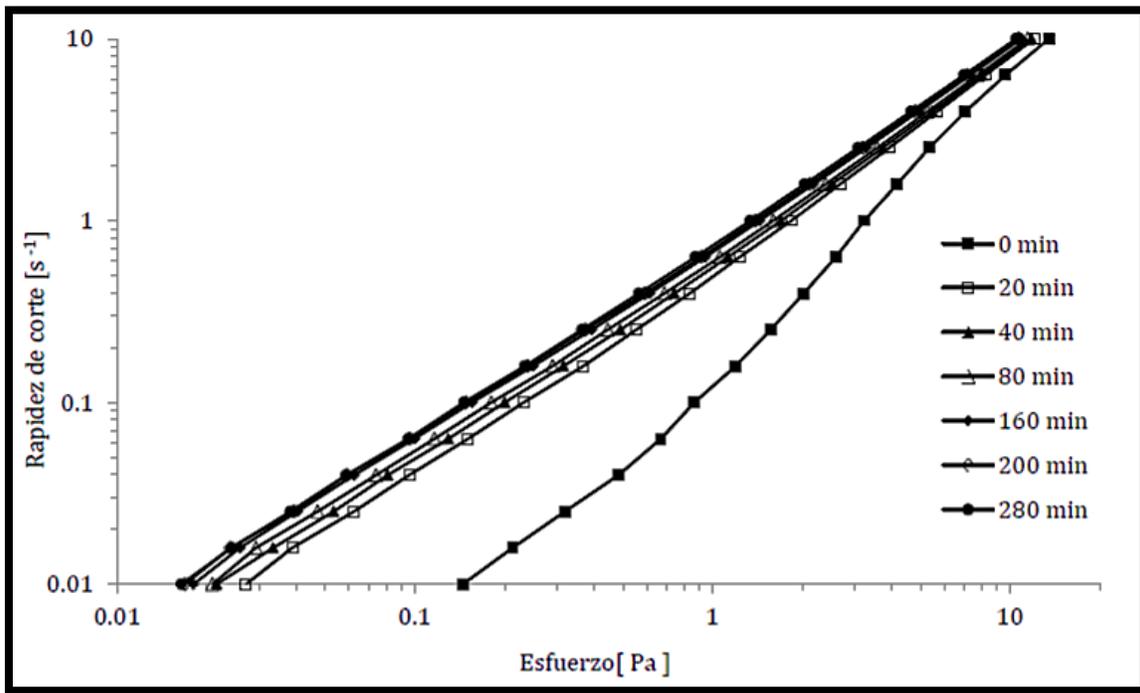


Figura 46. Evolución en el tiempo del esfuerzo de la emulsión. [36]

3.9.4 Conclusiones del experimento

Los resultados de las pruebas reológicas realizadas en el experimento muestran que la emulsión presentó el comportamiento de un fluido complejo, adelgazante al corte con propiedades viscoelásticas.

En la **Figura 39** se observó que la viscosidad de la emulsión es mayor que la de las fases por separado, debido a la gran cantidad de gotas presentes e interacciones que ocurren entre ellas.

De acuerdo con Rojas Gallardo, autora del experimento, la emulsión al ser sometida a una deformación oscilatoria mostró valores diferentes de cero para el módulo elástico y de pérdida, presentando propiedades viscoelásticas, es decir propiedades elásticas y viscosas.

En la **Figura 47** se comparan los módulos de pérdida (G'') de la emulsión y sus fases. Se observa que la emulsión tiene un módulo de pérdida menor que la fase aceite en frecuencias de oscilación altas, se puede interpretar como una menor pérdida por disipación viscosa en la emulsión que en la de la fase aceite en ese intervalo de frecuencias, en su mayoría las pérdidas dependen de la viscosidad del medio continuo.

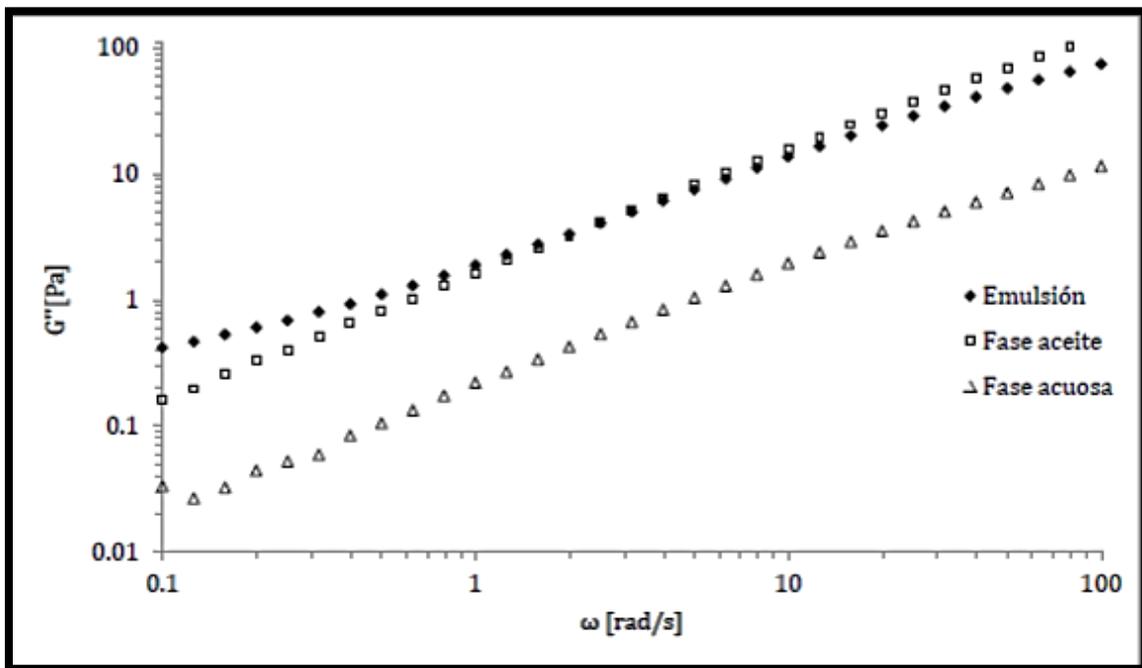


Figura 47. Comparación de los módulos de pérdida (G'') de la emulsión y sus fases, contra la frecuencia. [37]

Este experimento permitió entender que el comportamiento no Newtoniano de una emulsión se debe a la microestructura que se forma al mezclar dos líquidos inmiscibles Newtonianos. En literatura se pueden encontrar diversos estudios donde las dispersiones no Newtonianas son formadas por constituyentes Newtonianos.

Otro punto importante del experimento es que al preparar una emulsión se forman gotas debido a la concentración y forma de preparación, las cuáles al estar sometidas a una condición de flujo, se mueven e interaccionan entre ellas, conocida como interacción hidrodinámica. Debe considerarse que, en emulsiones concentradas, éstas presentan mayor cantidad de gotas que afectan su movilidad, además de que los cambios en la microestructura afectan las propiedades reológicas de la emulsión.

Se debe considerar que la resistencia al flujo de la emulsión está relacionada con la presencia de un gran número de gotas, debido al incremento del área interfacial y como consecuencia, se forma una película más delgada entre las fases.

Otro punto para tomar en cuenta es la elasticidad de las emulsiones concentradas, la cual depende de las gotas. Dicha elasticidad se debe a que la superficie interfacial total de las gotas permite el almacenamiento de energía interfacial, conocida como tensión interfacial presente en la interfase de dos fluidos. Esta es responsable de que las gotas se relajen y regresen a su forma esférica. Otros investigadores mencionan que, al haber mayor cantidad de gotas, estas interaccionan formando una red la cual se comporta como un sólido débil, produciendo elasticidad.

Cabe mencionar que cuando la emulsión se encuentra en reposo las gotas se mueven aleatoriamente, sin embargo, al aplicar una deformación cortante a baja rapidez de corte, las gotas se moverán con la finalidad de mantener su

distribución aleatoria reflejando una alta viscosidad. Contario a esto cuando la emulsión es deformada más rápidamente las gotas se alinean y deforman en dirección del flujo como se muestra en la **Figura 48** provocando que las gotas se puedan mover más fácilmente, por lo tanto, la emulsión presenta una menor resistencia al flujo y una menor viscosidad. Es así como la viscosidad de un aceite se debe a la variación química de cada uno a causa de su composición, pudiendo presentar un comportamiento reológico, newtoniano, no newtoniano, viscoelástico y casi sólido. De esta manera las emulsiones presentan un comportamiento de flujo adelgazante o pseudoplástico, donde la viscosidad de la emulsión disminuye cuando se incrementa la rapidez de corte.

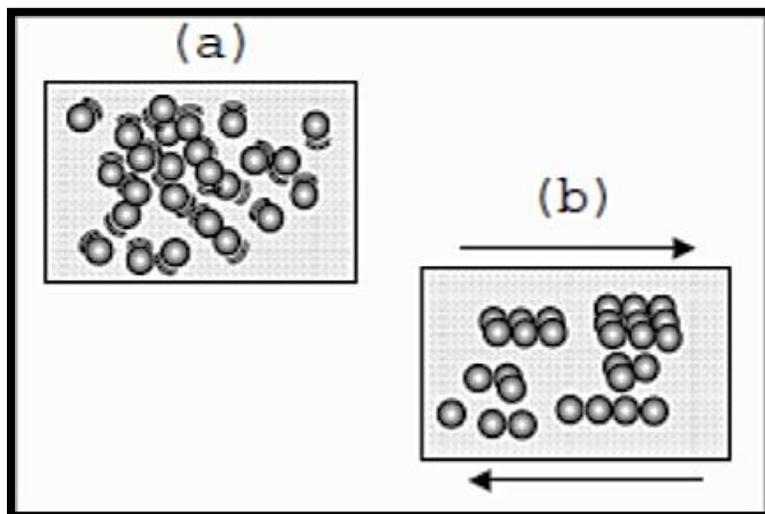


Figura 48. Ilustración del movimiento de las gotas en una emulsión en reposo (a) y durante la aplicación de una deformación cortante (b). [38]



CAPÍTULO 4

EMULSIONES PARA EL TRANSPORTE DE CRUDO PESADO



CAPÍTULO 4

EMULSIONES PARA EL TRANSPORTE DE CRUDO PESADO

Conocer el origen, características, reología y otros aspectos importantes en el tema de las emulsiones, así como la composición del petróleo nos puede ayudar a mejorar el transporte del aceite crudo. En este último capítulo titulado Emulsiones para el transporte de crudo pesado se hablará sobre la inversión de fase, cuyo objetivo es alcanzar una emulsión del tipo aceite en agua (O/W) para transportarlo fácilmente, recordado que en la mayoría de los pozos se producen emulsiones agua en aceite (W/O). Para entender un poco mejor lo antes mencionado abordaremos un experimento sobre inversión de fase en flujo disperso en una tubería bifásica.

En este capítulo también se menciona la emulsificación como alternativa de transporte, puesto que el transporte de petróleo crudo es un gran reto dentro de la industria petrolera, considerando que esta técnica es aplicable según las características del crudo a transportar; para comprender esta alternativa se analiza un segundo experimento.

Otro punto del cual se hablará en este capítulo es el tratamiento de las emulsiones en la industria petrolera, ya que es indispensable conocer las características de estas, así como también las propiedades del petróleo. Dicho tratamiento busca que el aceite contenga la menor cantidad de agua y sedimentos posibles para su venta, para ello se recurre a diferentes métodos. Existen diversos tratamientos para romper una emulsión, los más utilizados

son los desemulsionantes químicos, su elección se debe realizar en base a un estudio económico, para determinar si es el correcto.

4.1 Introducción

La producción actual de petróleo crudo pesado y extrapesado caracterizados por una baja gravedad API ($<20^\circ$) y una alta viscosidad ($>10^3$ cp a 298.15 K) está aumentando en todo el mundo, el transporte de dichos crudos desde cabeza de pozo hasta una refinería es de suma importancia por la dificultad del flujo a través de las tuberías.

La tecnología convencional de flujo de aceite a través de las tuberías está diseñada para crudos ligeros y medianos, pero en crudos pesados y extra pesados es un gran desafío debido a sus altas viscosidades, alto contenido de asfáltenos y parafinas, producción de agua de formación, contenido de sal y problemas de corrosión.

Históricamente la demanda de petróleo pesado y extra pesado ha sido limitada debido a la alta viscosidad y composición compleja que los hace difíciles y costosos de producir, transportar y refinar. La producción del petróleo crudo pesado dentro de los mercados energéticos presenta importantes desafíos que requieren significativos desarrollos tecnológicos. El transporte de este tipo de petróleo presenta grandes dificultades operativas que conllevan a poca viabilidad económica.

Los sistemas de tuberías son el medio por el que se transporta el petróleo de forma continua y económica, pero en el crudo pesado y extra pesado esto se dificulta debido a la baja movilidad y fluidez del crudo, así como el depósito de asfáltenos en las superficies de las paredes de las tuberías. Este medio de transporte presenta problemas como inestabilidad de los asfáltenos,

precipitación de parafina y alta viscosidad, ocasionando flujo multifásico, obstrucción de tuberías, caídas de presión e interrupción de producción.

Debido a los problemas antes mencionados, se han desarrollado diferentes técnicas con el fin de reducir los requerimientos de presión, calor y diámetro de tubería. Sin embargo, dichas técnicas son caras y no son prácticas en muchas situaciones, por lo que se necesitan nuevos métodos para reducir los costos de bombeo sin elevar considerablemente los costos de manejo de aceite crudo pesado y extra pesado.

Para ello se consideran tres enfoques generales: reducción de la viscosidad, minimización de la resistencia y mejora del petróleo in situ.

La reducción de la viscosidad se puede lograr por medio de:

- ✚ Dilución con otras sustancias.
- ✚ Formación de una emulsión de O/W.
- ✚ Aumento y/o conservación de la temperatura del aceite.
- ✚ Depresión del punto de congelación del crudo.

La minimización de la resistencia, la cual consiste en reducir la fricción entre la tubería y el petróleo pesado, se puede lograr mediante:

- ✚ Adición de sustancias que reducen el arrastre dentro de la tubería (aditivos reductores de la fricción).
- ✚ Desarrollo de un tipo diferente de flujo

La mejora del aceite crudo in situ se logra modificando las propiedades fisicoquímicas del petróleo pesado que consiste en el aumento de la gravedad API, menor viscosidad y menor contenido de contaminantes como azufre y nitrógeno. La combinación de dos o más de los enfoques antes mencionados pueden usarse para mejorar el transporte de crudo pesado y extra pesado.

4.2 Inversión de fase

En la Industria Petrolera la Inversión de Fase se presenta en tuberías donde se transportan emulsiones de agua y aceite crudo. Cuando aumentamos la cantidad de fase dispersa, las gotitas coalescen provocando que la fase continua inicial se disperse en el medio. La fracción en volumen de fase en la cual ocurre este proceso recibe el nombre de Punto de Inversión de Fase (PIP por sus siglas en inglés). Cabe mencionar que el proceso de inversión puede asociarse con un aumento significativo de la viscosidad efectiva de la emulsión, provocando mayores caídas de presión en la tubería y por ende incrementando la energía necesaria para transportar los fluidos.

Ser capaz de medir el comportamiento de inversión de fase real es un área de investigación importante, ya que es necesaria la predicción adecuada de las condiciones de transporte en las tuberías, utilizando equipos de laboratorio a pequeña escala.

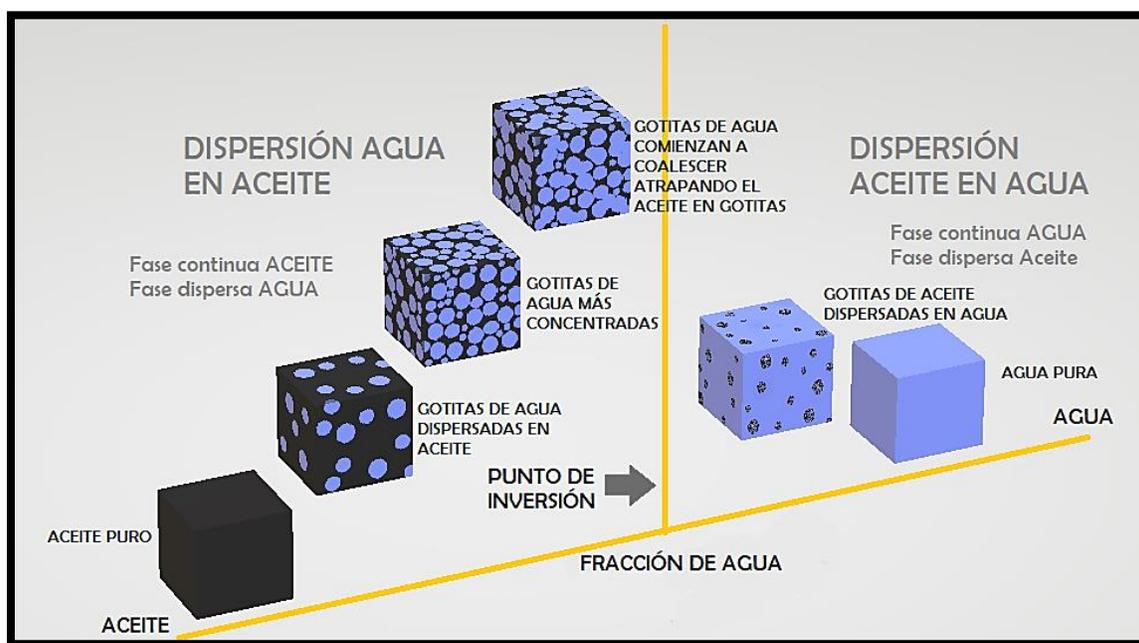


Figura 49. Inversión de fase.

Existen distintos factores que afectan el punto de inversión de fase, entre las propiedades físicas más importantes de ambas fases se tienen: la viscosidad, la diferencia de densidades y la tensión interfacial. También se debe considerar la temperatura, la composición química de las fases y la presencia de impurezas que de igual forma afectan la estabilidad de la emulsión. Otro factor relevante es el efecto de la mojabilidad sobre la pared de la tubería, ya que la fase que mejor moja la pared será la fase continua. El humedecimiento previo de la pared del tubo con una u otra fase puede afectar la aparición de la inversión de fase. En crudos pesados, se ha encontrado que si la pared de la tubería es mojada por aceite y presenta una caída de presión considerable, ocurre la inversión de una emulsión de O/W a una de W/O.

4.2.1 Factores que afectan la emulsión

La estabilidad de las emulsiones del aceite crudo se ve afectada por diversos factores, las resinas y los asfáltenos son algunos de ellos. Cuando el contenido de asfáltenos es bajo las gotas no pueden formar una película estable provocando la coalescencia de las gotas.

También debe considerarse la densidad y viscosidad de un aceite pesado, ya que cuanto mayor sean, mayor será su punto de inversión de fase (PIP), posiblemente por el alto contenido de sus emulsionantes naturales (asfáltenos, resinas, aromáticos, ácidos orgánicos, etc.), los cuales se absorben en la interfaz aceite-agua provocando una buena dispersión de las gotitas de agua, por lo tanto, si el corte de agua incrementa lo suficiente y rompe la película interfacial, éstas gotitas de agua podrían coalescer y la emulsión W/O se convertiría a una O/W con menor viscosidad y resistencia al flujo. La investigación de inversión de fase en emulsiones de aceite crudo pesado es compleja debido a que pueden tener un PIP diferente.

4.2.2 Agentes químicos en la inversión de fase

Al agregar un tensoactivo a una emulsión W/O, su PIP y su viscosidad aparente pueden disminuir. El agente químico reduce la tensión interfacial rompiendo el equilibrio de la película y provocando la coalescencia, dando lugar a la inversión de fase y pasando de ser una emulsión W/O a una O/W.

Antes de usar un agente químico en una emulsión, se requiere su evaluación, ya que las diferencias en su estructura, peso molecular y capacidad hidrófila-lipófila varía los efectos sobre la inversión de fase de las distintas emulsiones W/O.

Debe existir una adecuada dosificación del agente químico para generar la inversión de fase, ya que dependiendo de la concentración tendrá un efecto en la viscosidad y en el PIP de la emulsión W/O. Algunas moléculas del agente químico no se compactan adecuadamente en la interfaz aceite-agua de una emulsión W/O ya que el efecto del agente es débil para poder convertir una emulsión W/O en una O/W con un corte de agua inferior. Debe considerarse que un incremento en la concentración del agente provoca que una mayor cantidad de moléculas se absorban en la interfaz, las cuales se disuelven formando una interfaz aceite-agua más gruesa y así evitan la coalescencia de gotas de aceite, si se llega a la saturación del agente químico no habrá una caída evidente del PIP. El PIP de las emulsiones no es directamente proporcional a la concentración del agente químico a ocupar.

4.3 Emulsificación

Originalmente las emulsiones son termodinámicamente inestables, debido a la presencia de los agentes tensoactivos pueden convertirse en estables, puesto que tienen la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.

El tipo de emulsión que se forma depende de las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsionante. Aranberri et al (2006) aseguran que generalmente se suele cumplir la regla de Bancroft: la fase continua es aquella que solubiliza al agente emulsionante. La naturaleza anfótera de los agentes tensoactivos puede ser expresado en términos de una escala empírica que comúnmente se denomina el balance HLB (balance hidrófilo-lipófilo). [39]

Bancroft propuso que cuando se mezclan aceite, agua y surfactante, la fase continua de la emulsión que se forma es la fase en la que el surfactante es más soluble. Cuando se usan aditivos para estabilizar las emulsiones, la regla de Bancroft se traduce en una condición para el ángulo de contacto θ entre la partícula y la interfaz aceite-agua, por lo tanto, si $\theta > 90^\circ$ la emulsión formada es W/O, si $\theta < 90^\circ$ la emulsión será de tipo O/W. El ángulo de contacto debe de estar lo más próximo a 90° , si no es así la energía requerida para eliminar partículas de la interfaz es pequeña y las emulsiones no son muy estables. Para partículas con $\theta \sim 90^\circ$, las emulsiones O/W y W/O pueden estabilizarse durante largos periodos.

4.3.1 Agentes tensoactivos

Los agentes tensoactivos tienen una estructura molecular que les permite absorberse en las interfaces, formando agregados y auto asociarse en soluciones acuosas. Estas moléculas constan de dos partes naturalmente opuestas, una polar y otra apolar, la parte polar o hidrófila puede llevar una carga positiva o negativa, la cual define al agente tensoactivo como catiónico o aniónico respectivamente. La parte apolar o hidrófoba por lo general puede ser una cadena longitudinal.

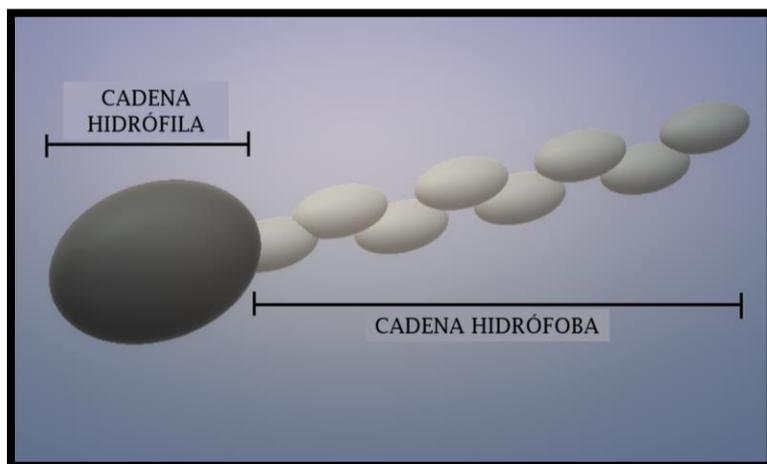


Figura 50. Molécula típica de un agente tensoactivo.

Los agentes tensoactivos se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza:

- ✚ Aniónicos: Estos agentes tensoactivos que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos poseen un contra-ion positivo.
- ✚ Catiónicos: Agentes tensoactivos que presentan una cabeza positiva y contra-iones negativos.
- ✚ Zwitteriónicos: Estos agentes tensoactivos contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contra-iones
- ✚ No-iónicos: Agentes que carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos, mostrando gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo dipolo en los enlaces de hidrógeno.

La parte hidrófoba del agente tensoactivo generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos olefínicos.

Los agentes tensoactivos tienden a minimizar la interfaz agua-aceite, para esto se tienen dos posibles mecanismos; a bajas concentraciones de agentes tensoactivos las moléculas se acumulan en la interfaz agua-aire, donde la parte hidrófila se mantiene inmersa en el agua y la parte hidrófoba puede escapar del medio acuoso. Por encima de cierta concentración se forman agregados en la interfaz conocida como concentración micelar crítica (CMC). Estos agregados también llamados micelas toman formas y tamaños variados en función de la concentración y naturaleza del tensoactivo.

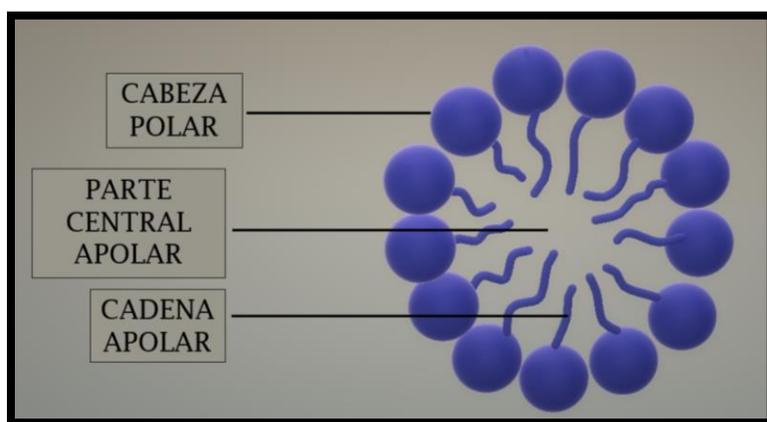


Figura 51. Micela esférica.

Las emulsiones también pueden ser estabilizadas por polímeros anfifílicos. Estas emulsiones suelen mostrar mayor viscosidad y se comportan como geles. La fase continua acuosa presenta una mayor viscosidad impidiendo el movimiento de las gotas dispersas, disminuyendo la probabilidad de fusión entre ellas. Las emulsiones estabilizadas por polímeros presentan estabilidad evitando el crecimiento de las gotas por largos periodos de tiempo.

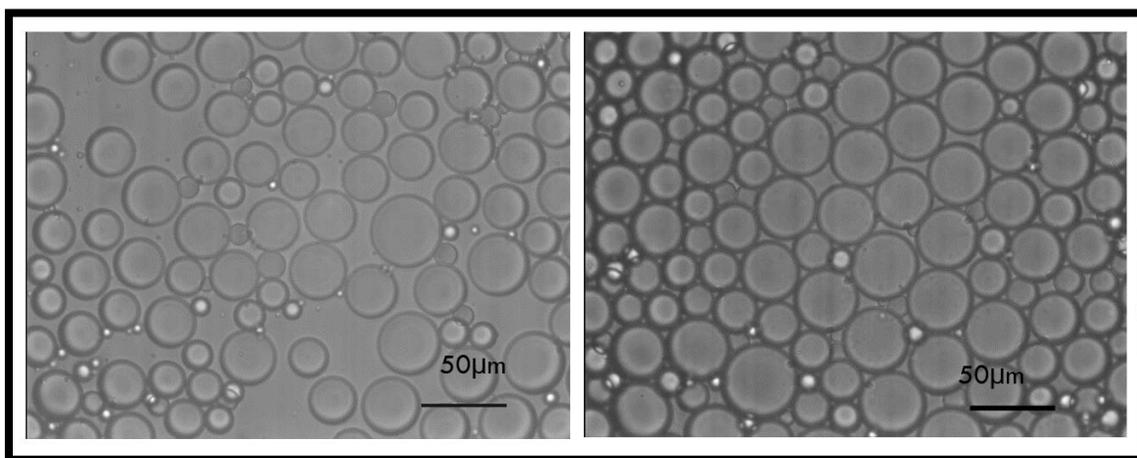


Figura 52. Micrografías de emulsiones estabilizadas por polímeros antes y después de la emulsificación. [40]

Equilibrio HLB (Balance Hidrofílico - Lipofílico)

El sistema de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB), es un parámetro para determinar el funcionamiento adecuado de un emulsionante con la fase oleosa de una emulsión, ya sea W/O o O/W. Los emulsionantes tienen una cabeza hidrofílica (afín al agua), compuesto por un grupo funcional soluble en agua y una cola lipofílica (afín al aceite), que se compone de un ácido graso. Un número bajo de HLB es asignado a un emulsionante de carácter lipofílico y un número alto es asignado a un emulsionante de carácter hidrófilo. Los valores asignados han oscilado entre uno y cuarenta, diez es el punto medio aproximadamente.

Se cree que un valor bajo de HLB de un emulsionante tiende a ser soluble en aceite y a valores altos tienden a ser solubles en agua. Si bien esto no siempre ocurre, por ejemplo, dos emulsionantes pueden tener el mismo HLB y mostrar características de solubilidad diferentes.

A continuación, se presenta una tabla donde se muestran las aplicaciones para surfactantes no iónicos de acuerdo al rango de valores HLB.

Tabla 2. Aplicación de surfactantes no iónicos de acuerdo al rango HLB.

| Rango HLB | Aplicación |
|------------------|---------------------|
| 4-6 | Emulsionantes W/O |
| 7-9 | Agentes humectantes |
| 8-18 | Emulsionantes O/W |
| 13-15 | Detergentes |
| 10-18 | Solubilizantes |

4.3.2 Emulsiones HIPES (“High Internal Phase Emulsions”)

Las emulsiones HIPES, son emulsiones de alta fase interna que contienen un alto volumen de fase dispersa. Según Aranberri et al [41]. Cuando la fracción de volumen es igual al 74% de la fase dispersa en una emulsión monodispersa las gotas no se deforman y se acomodan en un empaquetamiento hexagonal, sin embargo, cuando se supera este valor la gota se deforma creando una película fina en cada punto donde chocan dos gotas. Para emulsiones polidispersas que superan el valor antes mencionado las gotas no sufren deformación y los huecos generados entre las gotas pueden ser rellenadas por otras más pequeñas. Las emulsiones con fracción de volumen alta pueden llegar al punto de inversión de fase o formar emulsiones múltiples.

4.4 Experimento: Inversión de fase en un flujo disperso en una tubería bifásica agua-aceite

Con el fin de estudiar la inversión de fase en emulsiones agua en aceite (W/O), J. Plasencia, et. al. [42] llevó a cabo un experimento en el que identificó el punto de inversión de fase mediante mediciones de la caída de presión.

En el experimento se utilizaron 4 tuberías de distintos diámetros internos, 16, 32, 60 y 90 mm, con una longitud de 4 m para la primera y 15 m para las restantes, se utilizaron sondas de conductancias (anillos de electrodos paralelos del mismo diámetro interno que las tuberías) para detectar la presencia de agua en la pared de las tuberías; también se utilizó un densitómetro gamma de desplazamiento para estudiar la distribución de la fase dispersa en la sección transversal de la tubería en diferentes fracciones de agua.

Las propiedades físicas de los fluidos que se utilizaron en el experimento se muestran en la **Tabla 3**. El surfactante lipofílico Span 80 fue añadido a la fase aceite y presentaron un balance hidrofílico - lipofílico (HLB) igual a 4.3.

Tabla 3. Propiedades de los fluidos utilizados en el experimento.

| Fluido | Propiedades (20°C) |
|--|--|
| Agua salada (3.5 % w/v) | $\rho = 1023 \text{ kg/m}^3$ |
| Exxsol D80 | $\rho = 815 \text{ kg/m}^3$; $\mu = 1.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ |
| Tensión Interfacial (20°C) | |
| Agua salada - Exxsol D80+ 0.25% v/v Span 80 | 2.6 mN/m |

El proceso de inversión de fase (PIP) se presentó en un corte de agua muy alto (94%) en las tuberías de 16 y 32 mm. No obstante, en las tuberías de 60 y 90 mm el PIP se presentó al 90% de corte de agua ya que se aumentó la velocidad de cizallamiento en ellas.

En la **Figura 53** se muestra la caída de presión como función de la velocidad de la mezcla a diferentes cortes de agua para la tubería de 90 mm. A un corte de agua de 83% la mezcla permanecía siendo una emulsión W/O donde al incrementar la velocidad de la mezcla también se presentó mayor caída de presión. Para un corte de agua de 90% se observa una mayor caída de presión con el aumento de la velocidad ($0,9 \frac{m}{s}$ a $1,0 \frac{m}{s}$), en este punto se genera la inversión de fase. Finalmente, a 94% de corte de agua la caída de presión se mantiene baja, ya que el agua es ahora la fase continua.

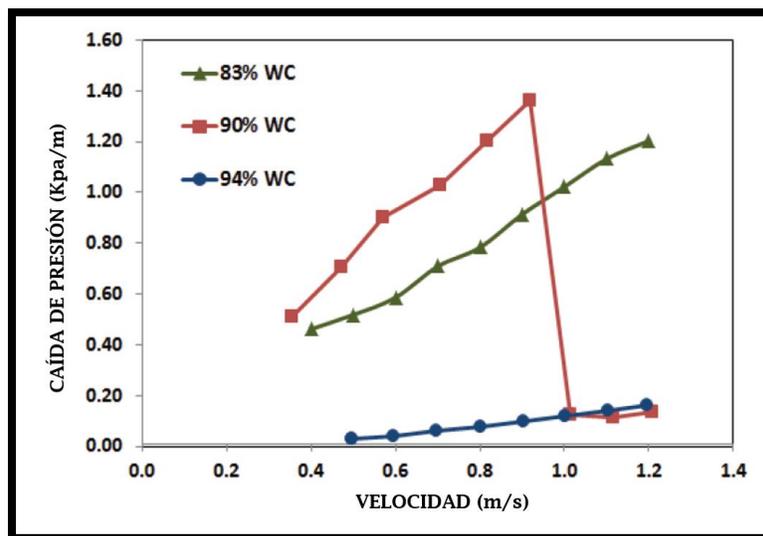


Figura 53. Caída de presión como función de la velocidad de la mezcla a diferentes cortes de agua para la tubería de 90 mm. [43]

En la **Figura 54**, para las tuberías de mayor diámetro con inversión de fase al 90 % de corte de agua, se muestran las emulsiones obtenidas antes y después de la inversión, donde las emulsiones W/O obtenidas antes de la inversión fueron estables (a) y después de ésta resultaron inestables (b). Cabe mencionar que el proceso de inversión se puede revertir, si la velocidad de mezcla se reduce.

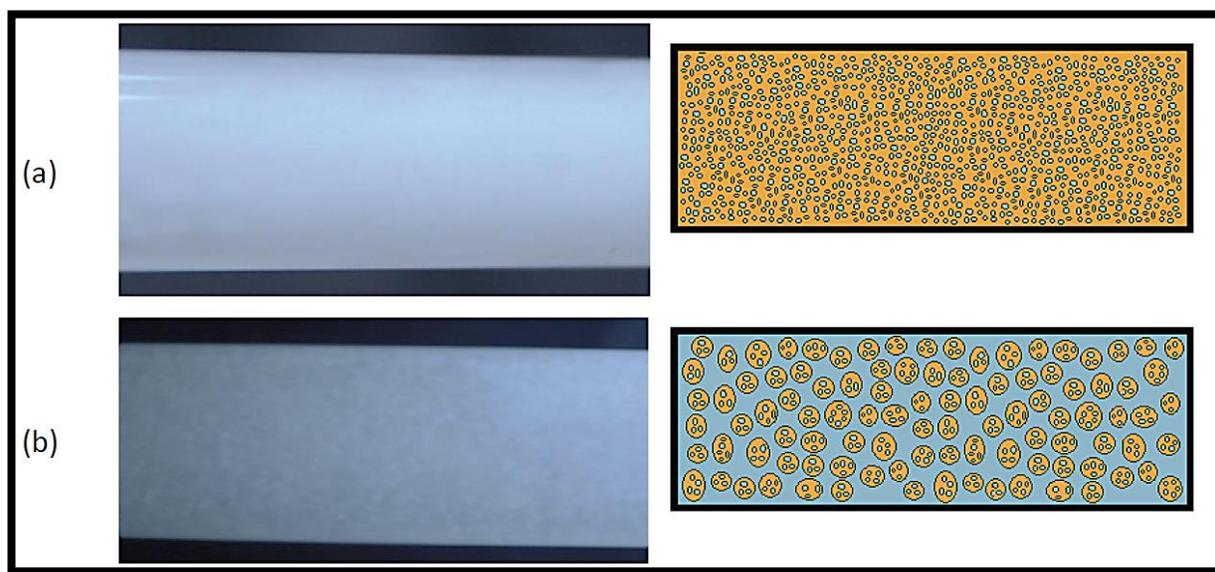


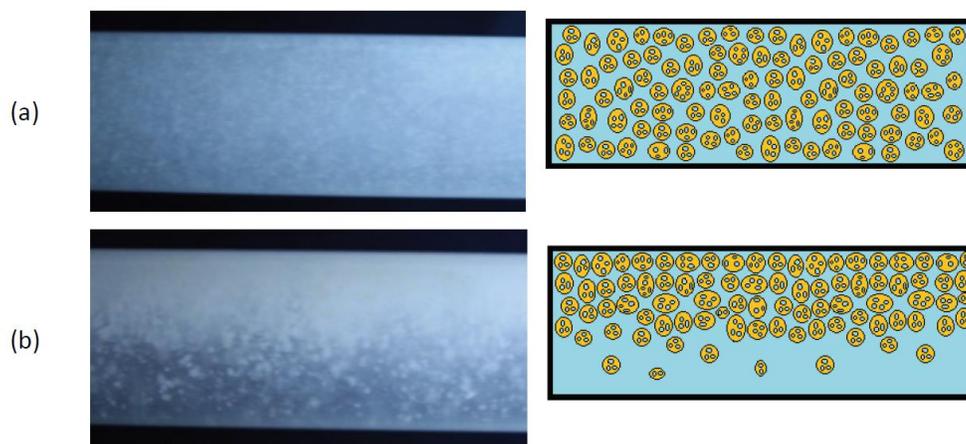
Figura 54. Emulsiones antes y después de la inversión de fase al 90% de corte de agua. [44]

En las tuberías de 60 y 90 mm se muestra el cambio de patrón de flujo al reducir la velocidad de mezcla en las emulsiones múltiples formadas durante la inversión, **Figura 55 (a)**. También se observa que las gotas de agua en aceite en agua se concentraron en la parte superior de la tubería (b), seguido de un proceso de coalescencia que formó una capa de grandes gotas de emulsión W/O cerca de la parte superior de la tubería (c). Al mismo tiempo que ocurrió la coalescencia, el agua libre se dispersó en el aceite ocupando la mayor parte de la tubería (d), en este último proceso se presentaron dos tipos de flujo; estratificado y/o anular dependiendo del diámetro de la tubería. Se observó de

igual forma que cuando la fase de aceite entra en contacto con la pared del tubo, el flujo anular cambió fácilmente a un flujo estratificado. Conforme se redujo la velocidad de mezcla, es así como la emulsión W/O se dispersó en el agua libre provocando una caída de presión repentina.

Los patrones de flujo antes mencionados se visualizaron en todos los diámetros de tubería del experimento. El régimen de flujo anular se presentó con mayor frecuencia en los diámetros pequeños de tubería (16 y 32 mm), y en los diámetros mayores (60 y 90 mm) el patrón de flujo predominante fue el flujo estratificado.

El comportamiento antes mencionado es el que probablemente se puede esperar en el petróleo después de la inversión de fase cuando no se tienen aditivos químicos presentes. En lo que refiere a la figura (e), ésta muestra que existe mayor agua dispersa que la mostrada en la figura (a).



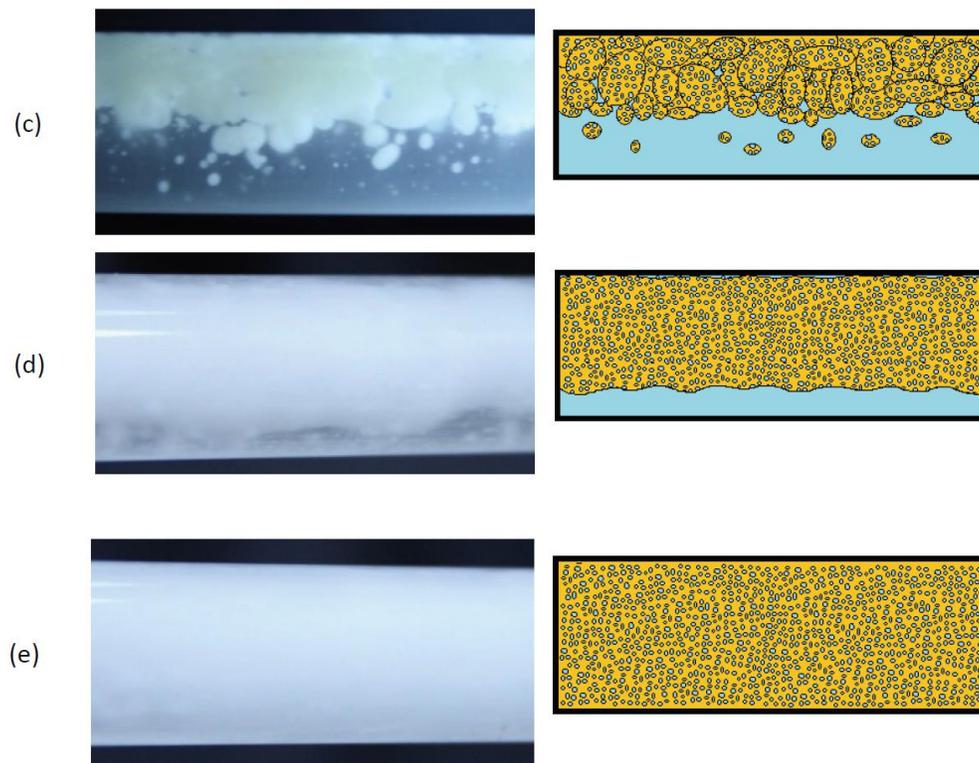


Figura 55. Patrones de flujo observados durante el proceso de inversión de fase de una emulsión W/O/W (a) a una emulsión de W/O (e). [45]

Con el experimento se observaron tres parámetros importantes que afectan los regímenes de flujo: la velocidad de la mezcla, la cantidad de agua separada y la viscosidad efectiva de la emulsión. En el caso de tener un aceite altamente viscoso debe considerarse la presencia de un régimen de flujo burbuja.

Los autores mencionan que el tamaño de gota crece al aumentar la concentración de la fase dispersa en tuberías grandes y pequeñas. El tamaño decrece cuando la velocidad de la mezcla aumenta en ambos diámetros de tubería. De igual forma mencionan que las gotas antes de la inversión de fase eran grandes y después de la inversión decrecieron al aumentar la velocidad de mezcla.

Las conclusiones de este trabajo experimental fueron las siguientes:

1. No se observaron emulsiones múltiples W/O/W antes de la inversión de fase sino después de ésta, lo que provocó reducciones de presión en la tubería. Dichas emulsiones eran inestables y en condiciones de reposo segregaban rápidamente.
2. Al aumentar el corte de agua de 90% a 94% se presentó la inversión de fase en tuberías de 16 y 32 mm, en cambio, en las tuberías de 60 y 90 mm se presentó al 90% de corte de agua con un aumento en la velocidad de la mezcla.
3. Se presentó una emulsión múltiple W/O/W después de la inversión de fase de una emulsión W/O provocada por el aumento de la velocidad de mezcla. El proceso de inversión resultó ser reversible al reducir la velocidad de mezcla.
4. En tuberías de 16 y 32 mm se presentó con mayor frecuencia un régimen de flujo anular y en las tuberías de 60 y 90 mm un régimen de flujo estratificado.
5. La emulsión W/O formada se asemeja a un aceite pesado que puede utilizarse como referencia.
6. Cuantificar la cantidad de agua presente después de la inversión de fase es un reto, esto puede ayudar a mejorar la estimación de las propiedades físicas.
7. Observaron que las gotas aumentaron de tamaño al aumentar el corte de agua antes de la inversión. Asimismo, al aumentar la velocidad de mezcla el tamaño de las gotas disminuyó en todos los diámetros. Después de la inversión de fase los tamaños fueron aún más pequeñas como consecuencia de la unión de las gotas más grandes que formaron la nueva fase continua.

4.4.1 Temperatura de Inversión de Fase (PIT)

Shinoda y colaboradores [46] realizaron estudios sobre emulsiones O/W estabilizadas con tensoactivos no iónicos, donde observaron que estas experimentan un proceso de inversión de fase a una temperatura crítica, Temperatura de Inversión de Fase (PIT por sus siglas en inglés). El PIT se puede determinar midiendo la conductividad de la emulsión en función de la temperatura. En emulsiones O/W la conductividad aumenta con el aumento de la temperatura hasta que se alcanza el PIT, con temperaturas mayores a éste habrá una reducción rápida de la conductividad, formando emulsiones W/O.

De acuerdo con Shinoda et. al [47] el PIT está relacionado con el número HLB del surfactante. El tamaño de las gotas de la emulsión depende de la temperatura y del número HLB de los emulsionantes. Las gotitas son menos estables cerca del PIT, sin embargo, con el enfriamiento rápido de la emulsión se puede generar un sistema estable. Las gotas cercanas al PIT son más pequeñas comparadas con las gotas a temperaturas más bajas. Las gotas cerca del PIT son relativamente inestables, pero debido al enfriamiento rápido de la emulsión se puede conservar el tamaño más pequeño, este procedimiento es aplicable para la preparación de mini (nano) emulsiones.

La tensión interfacial disminuye con el aumento de la temperatura llegando a un punto cercano al PIT, después de éste la tensión interfacial incrementa.

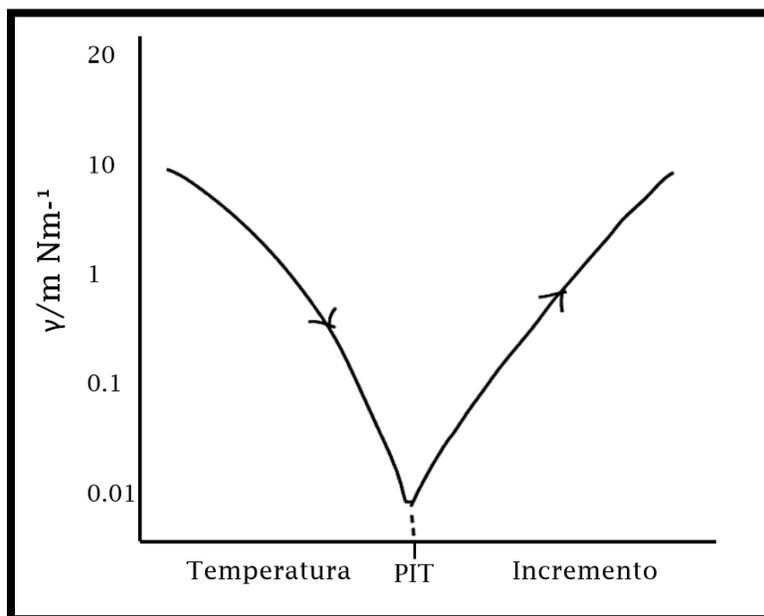


Figura 56. Variación de la tensión interfacial con el incremento temperatura para una emulsión O/W. [48]

Es importante medir el PIT de la emulsión en su conjunto, ya que la estabilidad óptima de la emulsión es relativamente insensible a cambios de HLB o el PIT del emulsionante, en cambio la inestabilidad es sensible al PIT del sistema.

4.5 Transporte por oleoductos mediante emulsificación de petróleo

En la actualidad se tienen diferentes estrategias que facilitan el transporte de crudos pesados por oleoductos, tales como: dilución con disolventes orgánicos o aceites más ligeros, mejoradores de flujo, reducción de arrastre mediante aditivos y el calentamiento. El aceite de alta viscosidad debe dispersarse en un

medio de baja viscosidad como el agua debido a que la viscosidad de la emulsión o la de la fase continua son múltiples, y de esta manera se pueden minimizar las pérdidas de energía durante el flujo.

Como se mencionó anteriormente las bajas viscosidades muestran mayor capacidad de transporte de crudo; el transporte por emulsificación puede ser económicamente viable ya que con este método es posible reducir la viscosidad del crudo hasta en un 70 % aproximadamente. Debe considerarse que la viscosidad de las emulsiones es menos sensible a la temperatura que la del crudo pesado.

Las características de una emulsión adecuada para el transporte de crudo pesado son las siguientes:

- ✚ Viscosidad en el rango de operabilidad de los oleoductos.
- ✚ Estabilidad para superar las condiciones de transporte (presión y temperatura).
- ✚ Mayor cantidad de crudo.
- ✚ Fácil rompimiento de la emulsión después del transporte.
- ✚ Baja cantidad de surfactante y desemulsionante.

La emulsificación permite mejorar la fluidez del petróleo crudo, generalmente las emulsiones son sistemas inestables cuya estabilidad depende de agentes emulsionantes o tensoactivos, estos últimos permiten controlar los fenómenos relacionados con la tensión superficial durante la etapa de drenaje/floculación en la interfase agua/petróleo. Cabe mencionar que los surfactantes no iónicos son los agentes emulsionantes más utilizados dentro de la industria petrolera por ser relativamente baratos, además de no verse afectados por la salinidad del petróleo y ser biodegradables.

Para líneas de flujo de corta distancia, las emulsiones deben ser fáciles de preparar; en ellas se utiliza el agua producida, la menor cantidad posible de

aditivo químico y un equipo de mezcla, las emulsiones realizadas para el transporte por emulsificación, deben separarse fácilmente una vez que ingresan a la instalación de tratamiento.

El transporte por oleoductos mediante emulsificación de petróleo se divide en tres etapas fundamentales: emulsificación del crudo, transporte del crudo emulsionado y desemulsificación, donde las variables involucradas son la estabilidad de la emulsión y la viscosidad de la mezcla. De acuerdo con lo antes mencionado, para mantener la estabilidad de la emulsión durante su transporte se requiere el uso de tensoactivos, los cuales son necesarios para reducir la tensión superficial del crudo, así como el uso de agentes estabilizantes para evitar la separación de fase.

Para que la formación de emulsiones O/W sea exitosa debe considerarse la mayor cantidad de agua posible, debido a que se ha observado que si la emulsión tiene más del 70% de aceite es más viscosa y una alta probabilidad de inversión de fase (W/O).

La estabilidad de las emulsiones depende de varios factores, como asfaltenos, ácidos nafténicos, la salinidad, el ph del agua, el tipo de tensoactivo, su concentración y la presencia de anómeros.

En el caso de los tensoactivos, estos deben permitir el rompimiento de la emulsión de manera sencilla al llegar a su último punto de proceso y la recuperación del crudo anhidro, de la misma manera que el tratamiento del agua. En general los tensoactivos no iónicos son una buena opción, ya que no son afectados por la salinidad, son relativamente baratos y no producen residuos orgánicos que afecten las propiedades del crudo.

Las emulsiones O/W necesitan de energía para ser formadas, por lo que existen varios equipos que la proporcionan, como los mezcladores estáticos, molinos coloidales, equipos de ultrasonido y homogeneizadores de alta presión.

Sistema de un oleoducto para la emulsificación

El acondicionamiento de un oleoducto para el transporte por emulsificación se compone de las siguientes etapas (**Figura 57**):

- ✚ Planta de tratamiento: Acondiciona el crudo y el agua de tal forma que se favorezca la formación de la emulsión.
- ✚ Planta de bombeo: agrega energía a los fluidos para transportarlos.
- ✚ Planta de mezcla: Es el lugar físico donde se prepara la emulsión. Es preferible tener un movimiento turbulento de los fluidos, para que exista mayor contacto entre ellos y se evite la formación de gotas pequeñas de la fase dispersa, lo cual dificulta el rompimiento de la emulsión.
- ✚ Planta de reacondicionamiento: Asegura que la emulsión llegue al oleoducto en condiciones favorables.
- ✚ Planta de rompimiento de la emulsión: Se encarga de separar el crudo del agua y la recuperación del surfactante empleado.

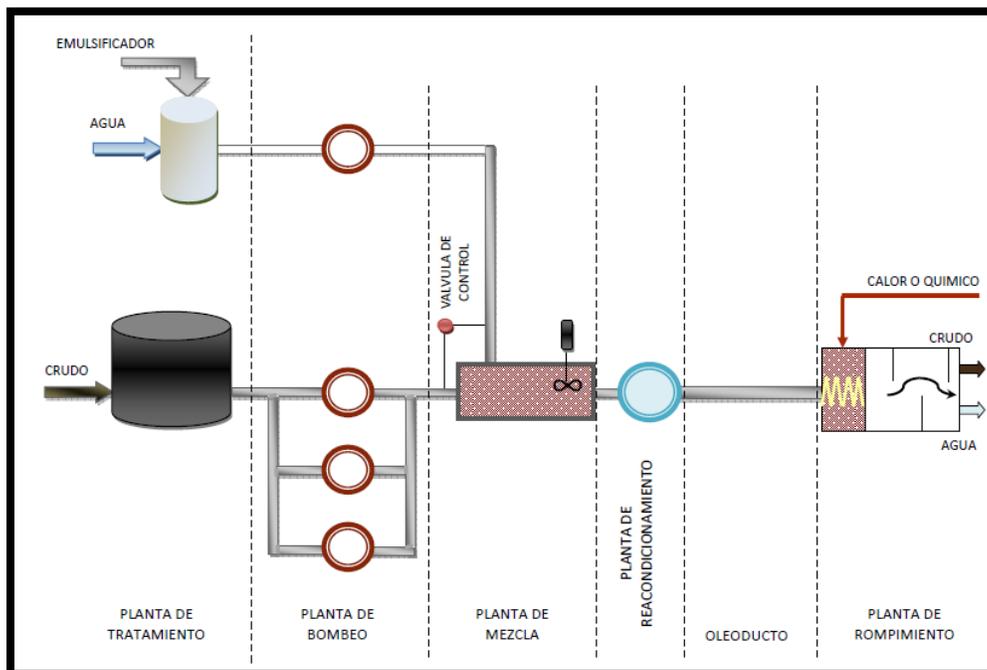


Figura 57. Transporte por emulsiones a través de un oleoducto. [49]

4.5.1 Consideraciones para el transporte de aceite emulsionado por tubería

El diseño óptimo de oleoductos es de suma importancia para el transporte del petróleo crudo y emulsiones. Se debe tomar en cuenta el efecto de diversas variables en la emulsificación. Cubides y Peña [50] realizaron un modelo hidráulico para un oleoducto horizontal, donde presentan algunas variables a sensibilizar:

1. Coeficiente global de transferencia de calor.
2. Presión de descarga de la bomba.
3. Temperatura del fluido.
4. Diámetro de la tubería.
5. Tipo y porcentaje de diluyente.
6. Contenido de agua en emulsión.
7. Perfil topográfico.

Para el cálculo de los gradientes de presión en cualquier tubería, es necesario conocer la viscosidad de la emulsión, ya que como lo mencionamos en el capítulo tres, las emulsiones no son fluidos newtonianos puesto que en algunos casos se comportan como fluidos pseudoplásticos, plásticos o viscoelásticos. Una vez estimada la viscosidad de la emulsión, es posible conocer el factor de fricción y con ello el régimen de flujo (laminar o turbulento).

Se recomiendan mediciones directas de la viscosidad a condiciones de tubería, especialmente si se espera flujo laminar en la operación. La viscosidad tiene menos importancia en el flujo turbulento debido a la alta velocidad con que se mueve.

Para el cálculo de los gradientes de presión se debe considerar el efecto que presentan las emulsiones viejas, las cuales experimentan una baja sensibilidad temperatura-viscosidad.

Cuando una emulsión es vieja, presenta coalescencia y dispersión; el incremento del tamaño de gota provoca una reducción de la viscosidad de la emulsión. La siguiente ecuación puede relacionar el envejecimiento de una emulsión con su viscosidad:

$$\mu = \mu_0 \exp(-k\theta),$$

donde, μ es la viscosidad (el sufijo 0 indica la viscosidad inicial), θ es el tiempo de transporte de la emulsión, k es un valor medido experimentalmente para una emulsión y representa la velocidad de degradación, donde esta es inversamente proporcional al diámetro de la tubería.

En emulsiones O/W, donde la viscosidad es función del contenido de agua, la correlación de la **Figura 58** permite obtener factores de ajustes de viscosidad por contenido de agua, donde el factor de ajuste es definido como 1.0 en un contenido de 30% de agua.

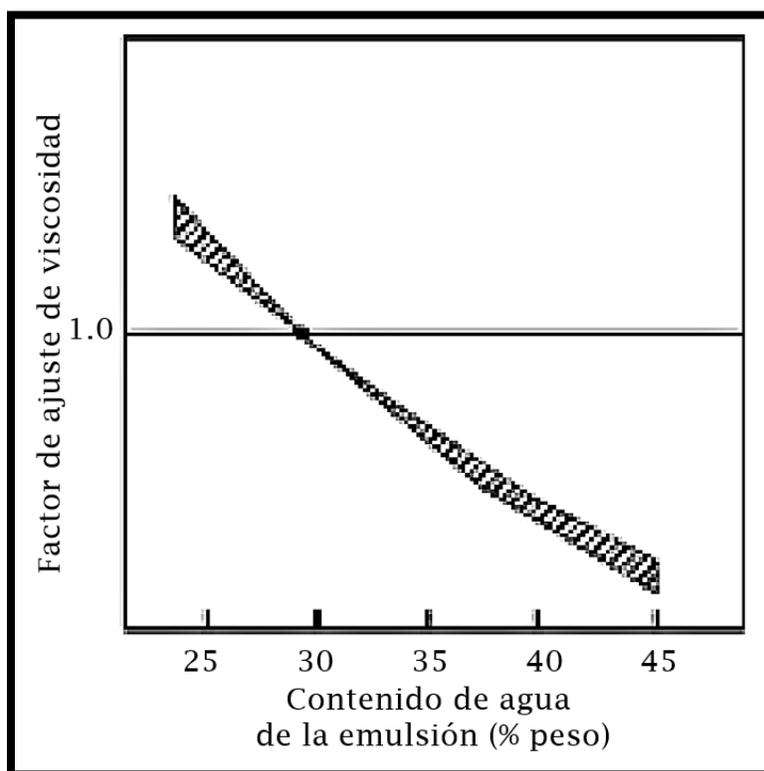


Figura 58. Factor de ajuste de la viscosidad con base de emulsiones que contienen 30% de agua. [51]

Efecto de bombas

Las bombas utilizadas para el transporte de emulsiones en tuberías pueden generar una velocidad del fluido mayor a las bombas normales. La estabilidad de corte de la emulsión no se ve afectada al pasar a través de una bomba centrífuga, en cambio a gastos bajos y altas presiones de entrada, la estabilidad se reduce. Para que las emulsiones no se vean afectadas negativamente, se pueden utilizar bombas de engranes, ya que son mecanismos de bajo corte, pero esto dependerá de los requerimientos en campo.

También debe considerarse la presencia de sales ácidas como CO_2 y H_2S en el agua de formación de la emulsión, la cual contribuye a la corrosión de la

tubería, sin embargo, cuando el aceite impregna la tubería esta se reduce. Este fenómeno debe considerarse por el punto de inversión de fase ya que en el transporte de hidrocarburos mediante emulsiones de aceite en agua (O/W), dicho fenómeno no es favorable.

Temperatura

La temperatura en el ambiente trae consecuencias para el transporte de crudos pesados y emulsiones en oleoductos. El rango óptimo del equipo de bombeo y la tubería, está definido principalmente por la viscosidad del fluido.

La viscosidad se ve afectada por el índice de consistencia de la emulsión, el cual es función de la temperatura del fluido. Cuando se aumenta la temperatura o se reduce el índice de consistencia, el factor de fluidez incrementa. Debe notarse que en la **Figura 59** la reducción de la viscosidad no es tan evidente como en el crudo sin emulsionar. La línea azul representa el comportamiento de un crudo sin emulsionar, la línea roja una emulsión O/W con un contenido de aceite del 75% y 25% de contenido de agua y finalmente la línea verde representa una emulsión O/W con un contenido de aceite del 70% y 30% de contenido de agua.

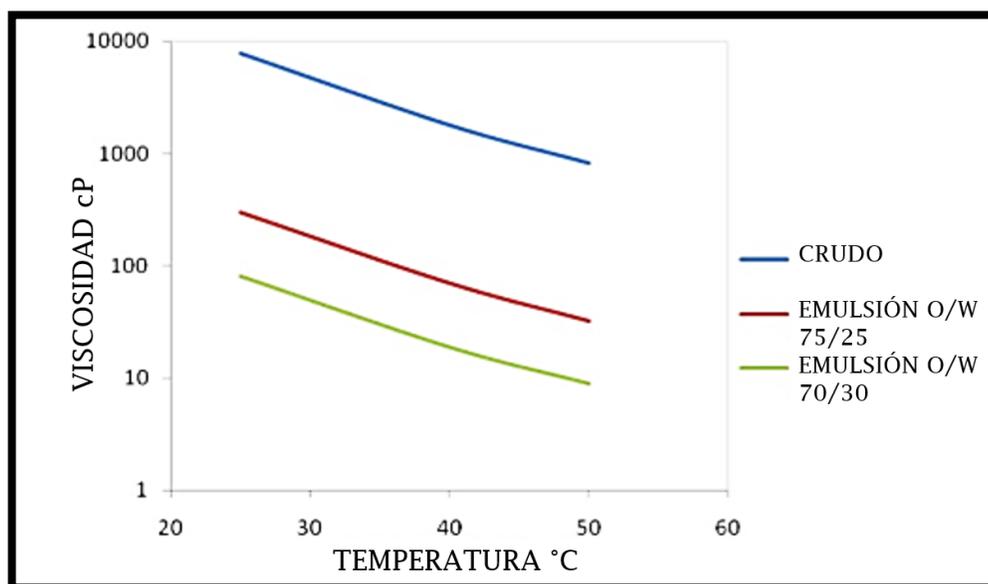


Figura 59. Comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura en emulsificación. [52]

Contenido de agua

Es necesario tomar en cuenta el contenido de agua en la emulsión para identificar el comportamiento reológico resultante, esto permite la elección de un modelo adecuado para predecir el comportamiento del flujo a lo largo de la tubería.

Fracción volumen de aceite en la emulsión

El aumento en la concentración de aceite da como resultado una mayor viscosidad, la cual origina mayores caídas de presión en el régimen de flujo laminar, en cambio en el flujo turbulento puede tener poco o ningún efecto. En vista de que las altas concentraciones de aceite en una emulsión no son económicamente atractivas para el transporte por tuberías, se debe evaluar el efecto de la fracción de aceite en una emulsión.

Costo por emulsiones

Es importante considerar el análisis económico de un sistema de transporte de emulsión por tubería, ya que el costo depende de diversos factores como: la formación, la distancia de transporte, el tipo de crudo de la emulsión y el costo del desemulsionante.

Es necesario considerar el contenido de agua en una emulsión ya que tiene efectos en los costos de bombeo, por ejemplo, al tener un mayor volumen de agua, se requiere un trabajo mayor de la bomba y con ello un incremento en el costo de bombeo, sin embargo, ese contenido de agua adicional ayuda a disminuir la viscosidad del crudo y así reducir el costo de la bomba.

Es necesario tomar en cuenta las consideraciones y leyes relacionadas con la protección y el cuidado al medio ambiente, ya que la práctica de cualquier proceso de la industria petrolera debe estar regulada por agencias gubernamentales y ambientales. La regulación a la que los productores están sometidos también aumenta los costos de producción de petróleo, en este caso el porcentaje de agua y sólidos contenidos en el aceite emulsionado pueden representar un costo importante.

4.6 Experimento de emulsificación de petróleo crudo para su transporte

Para poder mostrar mejor la importancia de la emulsificación durante el transporte del aceite y los factores a considerar, se presenta el experimento desarrollado por Martínez, Ramírez y Acosta [53], donde utilizaron un crudo de 20.4 °API denominado A y el crudo pesado denominado B con 13.3 °API. En la siguiente tabla se muestran sus propiedades:

Tabla 4. Principales propiedades de los crudos medio (A) y pesado (B).

| Propiedades | UM | Crudo A | Crudo B |
|----------------------|-----|---------|---------|
| Densidad 25°C | API | 20.4 | 11.0 |
| Viscosidad 25°C | cSt | 13.3 | 344.1 |
| Agua por destilación | % | 0.7 | 1.3 |

El emulsionante fue un agente tensoactivo no iónico llamado Tritón X -100 con el que se realizaron soluciones para emulsionar el aceite crudo con agua. Posteriormente el crudo se añadió lentamente a la solución, para la mezcla utilizaron un agitador estándar con hélice de tres palas, las muestras tuvieron un volumen total de 200 ml.

En el experimento analizaron factores experimentales como el contenido de crudo, cuyas variaciones fueron de entre 50% a 80%, concentración de tensoactivo entre 0.3% a 2.5%, velocidad de agitación de 1000 rpm a 2500 rpm y tiempo de agitación entre 60 s y 180 s. Las variables de respuesta estudiadas fueron viscosidad (cSt) y estabilidad de emulsión (%), esta última es la que gobierna el proceso de desemulsificación.

Para el crudo A elaboraron 10 muestras controlando los factores mencionados anteriormente. La **Tabla 5** presenta las combinaciones de los factores experimentales, los valores de viscosidad y estabilidad de la emulsión. Para el crudo B, realizaron 5 muestras, pero con un tiempo de agitación fijo de 120 s con la finalidad de obtener mayor claridad en los resultados experimentales e identificar los factores de mayor influencia sobre la viscosidad y la estabilidad de la emulsión (**Tabla 6**).

La viscosidad fue determinada con un viscosímetro de Engler y para su estabilidad utilizaron recipientes de 50 ml donde las muestras permanecieron

en reposo hasta su separación total. Para el análisis experimental seleccionaron el valor de la estabilidad que corresponde al estado de la emulsión después de transcurrida una hora de elaboración.

Tabla 5. Diseño de experimento para el crudo A.

| Muestra | Contenido de aceite (%) | Concentración de tensoactivo (%) | Velocidad de agitación (rpm) | Tiempo de agitación (s) | Viscosidad (cST) | Estabilidad emulsión (%) |
|----------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1 | 50 | 2.5 | 1000 | 180 | 8.03 | 61 |
| 2 | 80 | 2.5 | 2500 | 180 | 10.49 | 100 |
| 3 | 80 | 0.3 | 2500 | 60 | 10.35 | 80 |
| 4 | 65 | 1.4 | 1750 | 120 | 8.76 | 88 |
| 5 | 65 | 1.4 | 1750 | 120 | 8.41 | 87 |
| 6 | 50 | 2.5 | 2500 | 60 | 7.60 | 73 |
| 7 | 80 | 2.5 | 1000 | 60 | 8.79 | 75 |
| 8 | 50 | 0.3 | 1000 | 60 | 7.97 | 29 |
| 9 | 80 | 0.3 | 1000 | 180 | 9.70 | 84 |
| 10 | 50 | 0.3 | 2500 | 180 | 7.68 | 36 |

Tabla 6. Diseño de experimento para el crudo B.

| Muestra | Contenido de aceite (%) | Concentración de tensoactivo (%) | Velocidad de agitación (rpm) | Viscosidad (cST) | Estabilidad emulsión (%) |
|----------------|--------------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 1 | 80 | 2.5 | 2500 | 23.16 | 100 |
| 2 | 80 | 0.3 | 1000 | 22.51 | 60 |
| 3 | 50 | 0.3 | 2500 | 8.49 | 46 |
| 4 | 50 | 2.5 | 1000 | 7.56 | 50 |
| 5 | 65 | 1.4 | 1750 | 7.36 | 48 |

4.6.1 Resultados y discusión del experimento

Efectos sobre la viscosidad

En la **Figura 60** se muestra en diagrama de Pareto la influencia de cada factor sobre la viscosidad para ambos crudos, A y B, permitiendo identificar en qué medida los componentes rigen el comportamiento de una variable.

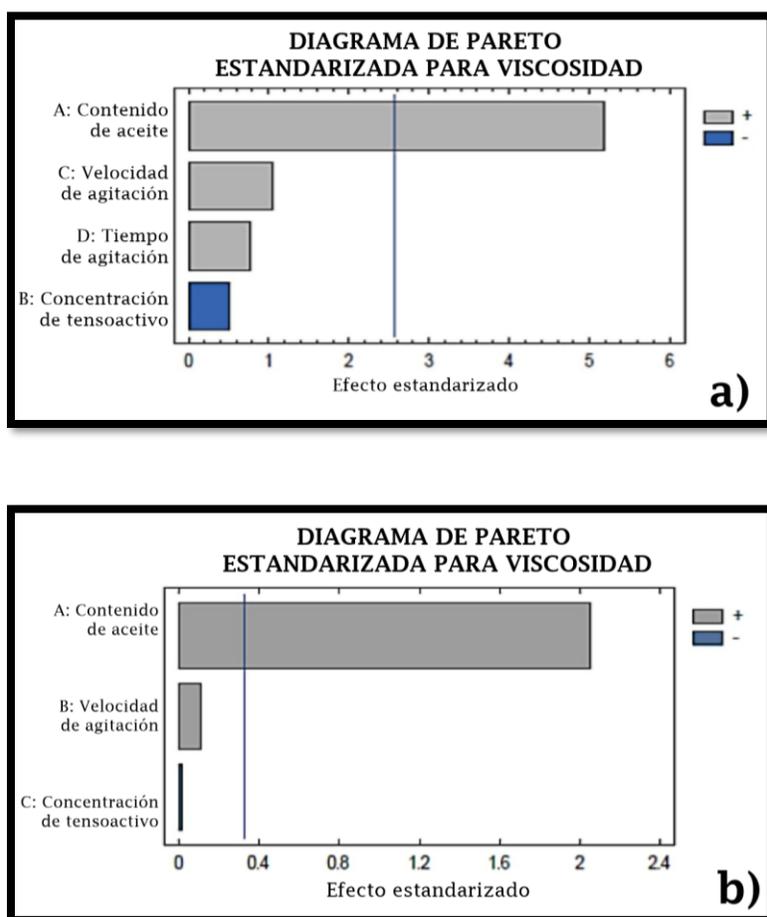


Figura 60. Diagrama de Pareto para los factores que influyen en la viscosidad de emulsiones a) del crudo A y b) del crudo B. [54]

Con base en los diagramas se concluyó que el contenido de aceite fue el factor dominante en ambos casos, cuyo resultado fue consecuencia de la inversión de la emulsión (de O/W a W/O).

El segundo factor más influyente fue la velocidad de agitación, aunque para el crudo B lo fue en menor medida. De igual forma se observó que el aumento de la velocidad de agitación (incremento de los esfuerzos cortantes) provocaba la disminución del tamaño de gota resultando en un incremento de la superficie de contacto entre el crudo y la pared de la tubería, generando mayor resistencia al movimiento y por lo tanto que la viscosidad de la mezcla aumentara.

En el experimento el factor que menos influencia ejerció sobre la viscosidad fue la concentración de tensoactivo, lo que se muestra en la **Figura 60**, a mayor concentración de tensoactivo menor viscosidad, debido a la reducción de la tensión interfacial entre el fluido y la tubería facilitando su movilidad. Para el crudo B, **Figura 60 b** la concentración del tensoactivo sobre la viscosidad es prácticamente despreciable a causa de la elevada viscosidad del crudo, incluso emulsionado.

En la **Figura 61** se muestra el comportamiento de la viscosidad con las variaciones del contenido de aceite y la concentración de tensoactivo. El valor más alto de viscosidad se alcanzó para el mayor contenido de aceite y la menor concentración de tensoactivo para ambos crudos. El tiempo de agitación y la velocidad de agitación se encuentran estrechamente vinculados, por ser ambos factores propios del proceso de mezclado.

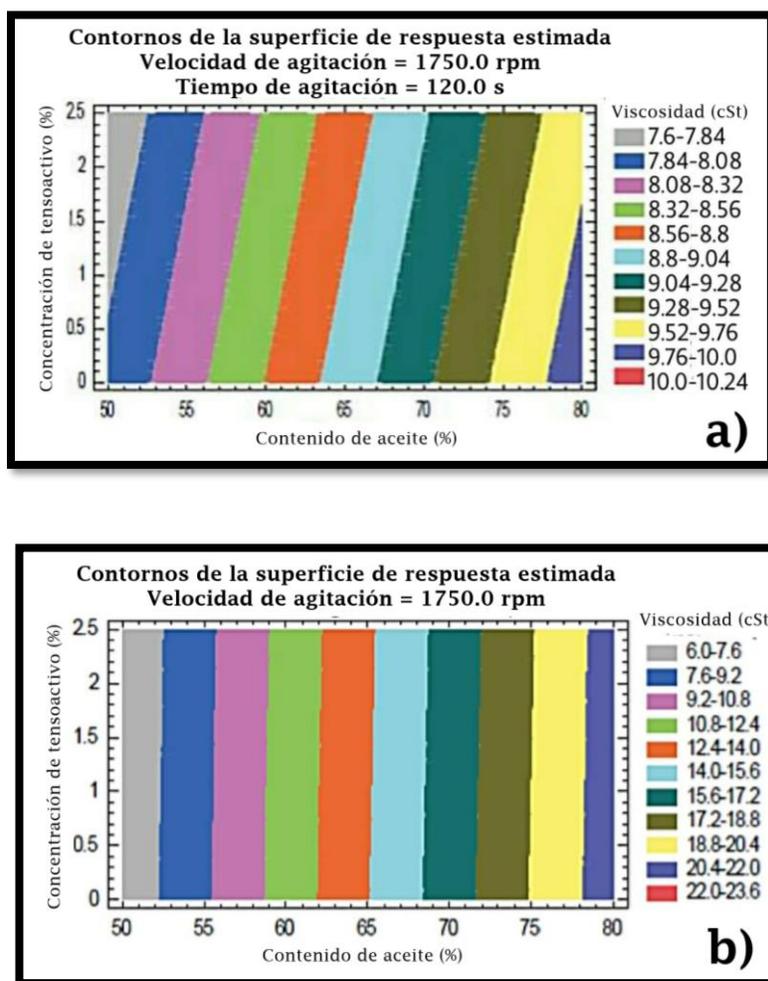


Figura 61. Influencia de la concentración de tensoactivo y el contenido de aceite sobre la viscosidad del a) crudo A y b) del crudo B. [55]

Estabilidad de emulsiones

En la **Figura 62** se muestra la influencia de los factores experimentales en la estabilidad de las emulsiones para ambos crudos.

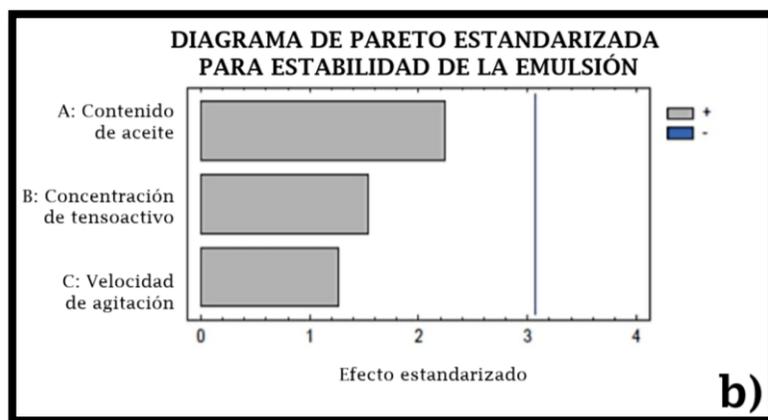
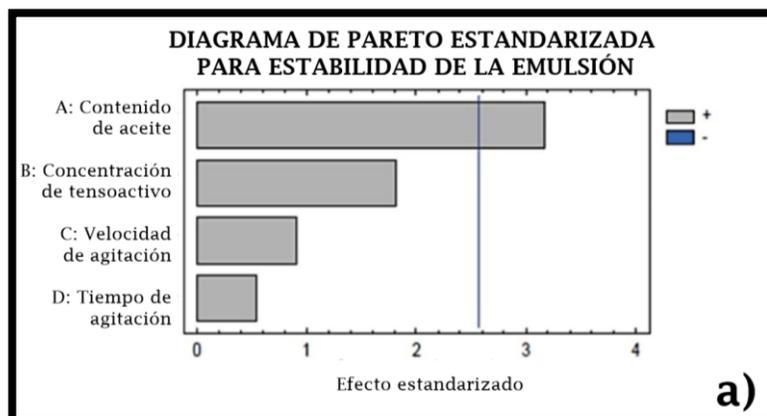


Figura 62. Diagrama de Pareto para los factores que influyen en la estabilidad de la emulsión a) del crudo A y b) del crudo B. [56]

En primer lugar, se debe considerar las fuerzas viscosas asociadas al crudo sobre las gotas de agua, las cuales actúan como inhibidor del proceso de drenefloculación. En este caso el contenido de aceite es el factor predominante en ambos casos.

El segundo factor más influyente sobre la estabilidad de las emulsiones es la concentración de tensoactivo, este último actúa como enlace permitiendo la unión entre ambas fases, retardando la coalescencia de las gotas de agua. La

velocidad de agitación y el tiempo de mezclado siguen comportamientos semejantes sobre los efectos de la viscosidad.

En la **Figura 63** se muestra la influencia de la concentración de tensoactivo y el contenido de aceite sobre la estabilidad de la emulsión en el experimento, manteniendo una velocidad de agitación constante de 1750 rpm y tiempo de agitación de 120 s.

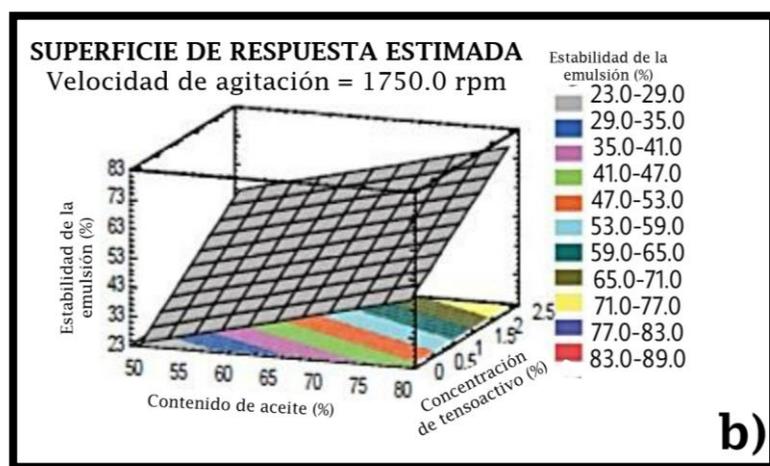
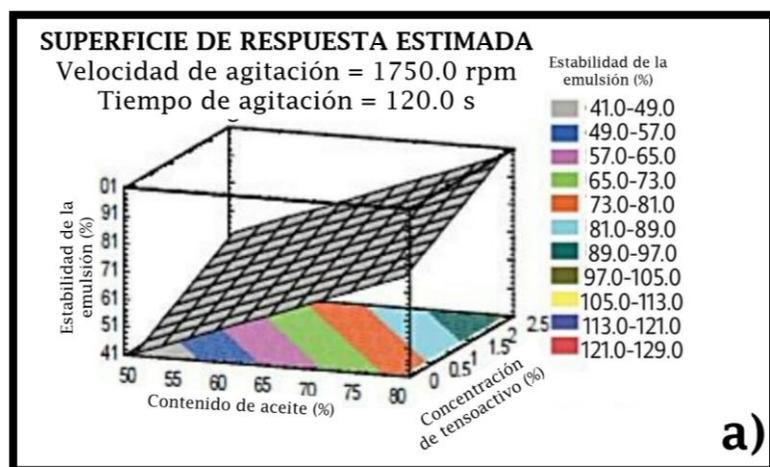


Figura 63. Influencia de la concentración de tensoactivo y el contenido de aceite en la estabilidad de la emulsión, a) crudo A, b) crudo B. [57]

En el experimento, cuando se tiene el mayor contenido de aceite y la mayor concentración de tensoactivo se alcanza el máximo valor de estabilidad en ambos casos.

En la **Figura 64** se observa el comportamiento de las muestras 2, 4 y 8 del crudo A (**Tabla 5**). La muestra 2 se elaboró utilizando la combinación de factores que generan mayor estabilidad, la muestra 4 con valores medios y la muestra 8 con la combinación menos estable, después de 10 hrs la muestra 8 se separó 90%, la muestra 4, 80% y la muestra 2 se mantuvo 100% estable.

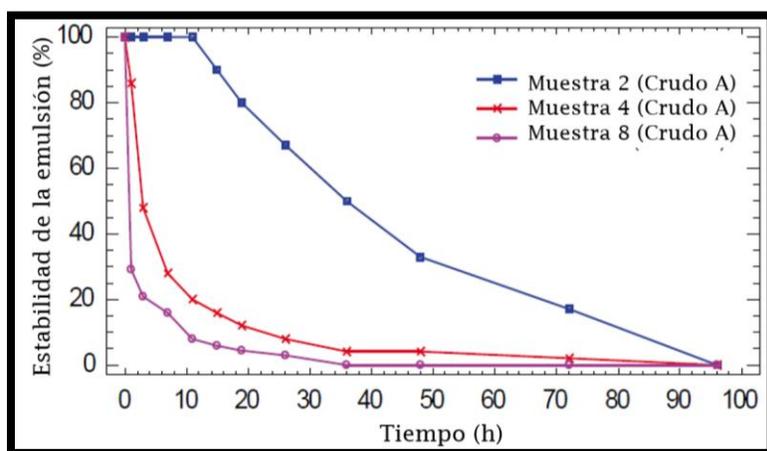


Figura 64. Estabilidad de las muestras de emulsión 2,4 y 8 del crudo A. [58]

En general las emulsiones tienden a presentar mayor velocidad de separación cuanto más contenido de agua poseen, debido a que la fase continua aumenta y existe mayor contacto entre las gotas, facilitando así la coalescencia. La mayor separación se presenta en las primeras horas del proceso a causa de la fuerza de gravedad que arrastra a las gotas con mayor peso y tamaño hacia el fondo, venciendo los esfuerzos viscosos del crudo.

Para las muestras número 5 del crudo A (**Tabla 5**) y crudo B (**Tabla 6**), se muestran los procesos de separación en la **Figura 65**, cabe mencionar que las emulsiones se elaboraron a las mismas condiciones de separación e igual combinación de factores experimentales.

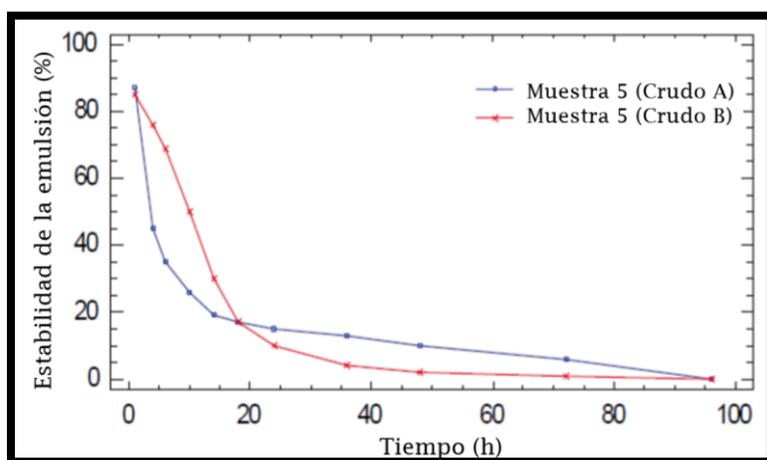


Figura 65. Procesos de separación de las muestras 5 del crudo A. [59]

El experimento anterior permite entender factores como velocidad de agitación, tiempo de agitación, contenido de aceite y concentración de tensoactivo así como viscosidad y estabilidad de las emulsiones, los cuales juegan un papel importante para el transporte de hidrocarburos por emulsificación.

4.7 Tratamiento de emulsiones

Las emulsiones más comunes en la industria petrolera son del tipo W/O, sin embargo, las emulsiones de O/W pueden encontrarse en la producción de petróleo pesado. El tratamiento de ambos tipos de emulsiones es similar, con

excepción de los tratadores electrostáticos que no se pueden usar en emulsiones de O/W.

En una emulsión, cierta cantidad de agua se separará por coalescencia y sedimentación a causa de la diferencia de densidades entre el aceite y el agua. Para una separación completa es necesario el uso de alguna forma de tratamiento, ya que las pequeñas gotas de agua que quedan presentes en el aceite incluso después de una sedimentación prolongada tendrán pocas probabilidades de coalición y sedimentación.

4.7.1 Desemulsificación

En las operaciones de producción de aceite, generalmente se forman emulsiones, las cuales conducen a problemas de producción y transporte, es por ello por lo que se necesita aplicar procesos de tratamiento de emulsiones.

La desemulsificación es un proceso de rompimiento de emulsiones, con el objeto de separar el agua del aceite.

Existen tres métodos desemulsificantes: mecánico, eléctrico y químico, siendo el método químico el más aplicado de ellos.

El tratamiento químico consiste en la adición de un agente de ruptura para mejorar la separación de fases. Dentro de los desemulsificantes encontramos grupos de aminas, polihidricos y alcoholes, así como desemulsificantes naturales por mencionar algunos.

El mecanismo de desemulsificación es complicado, es por esto por lo que no existen desemulsificantes químicos aplicables para romper todo tipo de emulsión.

La desestabilización química es originada por tres factores que son: el desplazamiento de la película asfáltica de la interfaz agua-aceite, la floculación y por último la coalescencia de las gotas. Como ya se mencionó antes, existen cuatro mecanismos que causan la desestabilización de la emulsión, el creaming, la floculación, la maduración de Ostwald y la coalescencia.

La capacidad de desestabilización está controlada por las propiedades hidrofílicas-hidrófobas del desemulsionante, la capacidad de cambiar el material original que existe en la interfaz agua-aceite, así como modificar las propiedades mecánicas y reológicas para evitar la coalescencia.

El desemulsificante más eficaz para una emulsión agua en aceite es aquel soluble en aceite, debido a que la fase continua es aceite, y que se absorberá directamente en la fase continua.

4.7.2 Métodos utilizados en el tratamiento de emulsiones

La mayoría de los métodos utilizados requieren tres pasos básicos para poder separar una emulsión en su fase aceite y agua, que son:

- ✚ **Desestabilización:** Para poder desestabilizar una emulsión es necesario debilitar y romper la película que rodea la gota de agua. Usualmente esto se logra agregando calor y/o un compuesto químico adecuando a la emulsión.
- ✚ **Coalescencia:** Posterior a la debilitación y rompimiento de las películas que rodean a las gotas de agua éstas deben fusionarse en gotas lo suficientemente grandes para sedimentar de la fase continua de aceite.

✚ **Separación por gravedad:** Después de que las gotas se fusionan se debe establecer un tiempo de residencia para que así las gotas fusionadas sedimenten del aceite a causa de la diferencia de densidad del agua y el aceite.

Para un tratamiento adecuado, rápido y económico de las emulsiones, se deben tomar en cuenta algunas variables en los puntos anteriores, tales como: la selección del químico apropiado, tasa de inyección química, temperatura y presión de tratamiento, viscosidad del aceite y la emulsión, gasto, diseño y tamaño del separador, así como niveles de líquido.

Los métodos de tratamiento que se pueden usar para la desestabilización, coalescencia y/o sedimentación para tratar una emulsión se muestran en la siguiente **Tabla 7**.

Tabla 7 Métodos de desestabilización, coalescencia y sedimentación.

| MÉTODOS PARA LA DESESTABILIZACIÓN, COALESCENCIA Y / O SEDIMENTACIÓN |
|--|
| Calefacción |
| Desemulsionantes químicos |
| Agitación |
| Coalescencia electrostática |
| Lavado con agua |
| Filtración |
| Empaque fibroso |
| Sedimentación por gravedad |
| Tiempo de retención |
| Centrifugación |
| Destilación |

4.7.2.1 Calentamiento

Los beneficios del uso de calor en el tratamiento de emulsiones de petróleo son los siguientes:

- ✚ El calor reduce la viscosidad del aceite, lo que contribuye a la coalescencia de las gotas de agua, así como el asentamiento a través del aceite menos viscoso. Las viscosidades varían de un aceite a otro.
- ✚ El calor aumenta el movimiento molecular de las gotas favoreciendo su coalescencia debido a la mayor colisión entre ellas.
- ✚ El calor puede inhibir el emulsionante natural de una emulsión o mejora el tratamiento de productos químicos haciendo que actúe de manera eficaz y rápida para romper la película que rodea las gotas de agua.
- ✚ El calor acelera la sedimentación debido a que aumenta la diferencia de densidad entre el aceite y el agua.

La adición de calor en los pozos es costosa y en los hidrocarburos ligeros puede causar pérdidas significativas, es decir, que existe una pérdida de volumen o contracción del aceite a causa de los componentes ligeros del hidrocarburo que se evaporan ocasionando que el líquido restante tenga menor gravedad API. Esto último también se refleja como pérdida de ingresos por la calidad del crudo además del costo requerido por el combustible para generar calor.

Se debe tomar en cuenta la presencia de gas liberado por el calentamiento, el cual puede dañar el equipo de tratamiento si éste no está diseñado adecuadamente. En algunos casos, en tratadores de emulsiones verticales, es posible que una cierta cantidad de gas suba a través de la sección de coalescencia, creando turbulencia e inhibiéndola.

Calentar una emulsión puede llegar a tener un efecto beneficioso en la separación del agua, siempre y cuando se aplique correctamente. Una manera económica de llevar a cabo el tratamiento de emulsiones es usando menos calor e incrementando el agente químico, la agitación y/o sedimentación.

Para el calentamiento de la emulsión se deben considerar aspectos como, el área geográfica y la temperatura atmosférica diaria y/o estacional, ya que las emulsiones son más difíciles de tratar a temperaturas atmosféricas bajas, sin embargo, cuando el ambiente es cálido el calentamiento puede no ser necesario. Cuando el problema de tratamiento es estacional, la adición de una mayor cantidad de desemulsionante químico puede resolver el problema de manera exitosa. Cabe mencionar que se debe realizar un estudio económico adecuado para determinar si el tratamiento de adición de calor y de productos químicos es el correcto.

Las emulsiones de aceite no siempre requieren el mismo equipo y temperatura de tratamiento, a pesar de que sus rangos de viscosidad sean similares o pertenezcan al mismo yacimiento, campo o formación. Es por ello por lo que se recomienda realizar pruebas a partir de la temperatura más baja.

El combustible requerido para el suministro de calor depende de la cantidad de agua en la emulsión y el gasto, ya que para calentar un volumen dado de agua se requiere aproximadamente el doble de energía en comparación con el mismo volumen de aceite, esto se ve reflejado en el aumento o disminución del uso de combustible y por ende del costo. Por esta razón es recomendable separar el agua de la emulsión.

4.7.2.2 Desemulsionantes químicos

Los desemulsionantes químicos se usan para desestabilizar y ayudar a la coalescencia de emulsiones, es un método de uso frecuente, ya que tiene un

costo razonable minimizando la cantidad de calor y el tiempo de sedimentación.

Para que los desemulsionantes funcionen se deben considerar tres puntos importantes:

- ✚ Inyectarse en la emulsión
- ✚ Mezclarse completamente con la emulsión para que llegue a las películas que rodean a las gotas dispersas.
- ✚ Anular el efecto del agente emulsionante en la interfaz.

También debe considerarse un periodo de agitación continua moderada de la emulsión a tratar para que se pueda producir contacto y coalescencia de las gotas dispersas, así como un periodo de asentamiento para la separación del aceite y del agua.

Un desemulsionante químico debe ser capaz de realizar las siguientes cuatro acciones:

- ✚ **Fuerte atracción en la interfaz aceite/agua.** El desemulsionante se debe desplazar rápidamente a través de la fase de aceite para llegar a la interfaz agua/aceite y así contrarrestar el agente emulsionante.
- ✚ **Floculación.** El desemulsionante debe atraer a las gotas de agua con tamaños similares y unir las.
- ✚ **Coalescencia.** Después de la floculación, el desemulsionante debe ser efectivo para permitir que las gotas se fusionen y así generen un tamaño de gota más grande.
- ✚ **Mojabilidad de sólidos.** Los sulfuros de hierro, las arcillas y los lodos de perforación se pueden mojar con agua, provocando que abandonen la interfaz y se dispersen en las gotas de agua, en cambio las parafinas y los asfaltenos se pueden disolver o alterar por el desemulsionante para hacer que sus películas

sean menos viscosas, también pueden hacerse con aceite para que se dispersen en el aceite.

La selección del desemulsionante debe hacerse tomando en cuenta las funciones del sistema de tratamiento. Por ejemplo, en el caso de usar un tanque de decantación se puede aplicar un desemulsionante de acción relativamente lenta, en cambio si el sistema es un proceso electrostático donde la floculación y la coalescencia se logran mediante el campo eléctrico, se aplica un desemulsionante de acción rápida.

Un punto importante es que los desemulsionantes no siempre serán satisfactorios durante la vida del campo, debido a que cambian las condiciones y/o se modifica el proceso de tratamiento, por lo que los requisitos del desemulsionante químico cambian. Se debe considerar que los cambios estacionales pueden llegar a causar problemas de emulsión inducidos por las parafinas, así como el reacondicionamiento de pozos que cambia el contenido de sólidos y altera la estabilidad de la emulsión.

Los desemulsionantes químicos también se conocen como rompedores de emulsiones, que son compuestos orgánicos complejos con características de superficie activa, las cuales se derivan de uno o la combinación de materiales no iónicos, catiónicos y aniónicos, los cuales tendrán diversos grados de equilibrio hidrófobo-hidrófilo según se desee.

Por lo general los componentes activos son viscosos y algunas veces sólidos, cuando es necesario transportarlos se utiliza un solvente orgánico, estos están diseñados para que los rompedores de emulsiones sean compatibles con el petróleo en el que se utilizan, omitiendo el uso de cloruros orgánicos, bromuros, yoduros, fluoruros y compuestos de arsénico o plomo en la fabricación de productos químicos que tratan emulsiones.

Aunque no existen productos químicos específicos para tratar todos los tipos de emulsiones, existen desemulsionantes comunes que tienen la reacción esperada en muchas emulsiones de agua en aceite. Algunos de los tipos de desemulsificantes más comunes son:

- ✚ Los ésteres de Polyglicol, que muestran tendencia similar en emulsiones con gravedad API alta.
- ✚ Los derivados de resina, que tienen una fuerte tendencia a la mojabilidad y se usan en combinación con otros materiales.
- ✚ Los sulfonatos, muestran un comportamiento de mojabilidad y muy poca tendencia en emulsiones de alta gravedad.
- ✚ Los aceites y ésteres polimerizados, aunque no tienen una aplicación general, se usan en emulsiones particulares en combinación con otros materiales.
- ✚ Los condensados de alcanolamina, que promueven la sedimentación en algunas emulsiones y para su buen rendimiento general se mezclan con otros materiales.
- ✚ Los fenoles oxialquilados, tienen propiedades de regulares a pobres en la desemulsificación, siendo necesario su uso en mezclas con otros componentes para mejorar el rendimiento, siendo agentes predominantemente mojables.
- ✚ Los derivados de poliamina, que son buenos agentes de mezcla en algunos casos.

Dentro de las categorías antes mencionadas existen muchas variantes, en donde la mezcla de ellas con otros compuestos genera la mayoría de los desemulsionantes. Los componentes seleccionados para un desemulsionante se deben elegir correctamente para lograr el tratamiento de emulsión deseado.

El tipo y composición del petróleo crudo de la emulsión que se está tratando tiene mayor influencia sobre cómo se comportará un determinado desemulsionante químico que la categoría específica de componentes del

químico tratante, por lo que el desemulsionante se debe crear para una emulsión particular.

Los químicos usados para tratar una emulsión y eliminar el agua del aceite deben ser probados y verificados para que no entren en conflicto en el sistema de tratamiento. Su compatibilidad debe probarse mediante pruebas de botella donde se observan factores como el color y la apariencia del aceite, la claridad del agua, la calidad de la interfaz y la temperatura requerida, así como el tiempo de asentamiento y el contenido de agua, sólidos y sedimentos (BS&W), y posteriormente con pruebas de campo en el sistema de tratamiento real; además deben realizarse pruebas de compatibilidad para cualquier otro químico agregado.

El producto químico óptimo es aquel que realiza la mejor separación entre el agua y el aceite a la temperatura más baja en el menor tiempo, al costo más bajo por barril tratado y que no intervenga con el proceso posterior del aceite. La aplicación de calor a una emulsión después de su combinación con el desemulsionante aumenta la eficacia del producto químico al reducir la viscosidad y facilitando la mezcla. La reacción química en la interfaz agua/aceite tiene lugar a un ritmo más rápido a temperaturas altas.

El punto de inyección del desemulsionante químico es muy importante, el producto químico se debe inyectar en la emulsión y mezclarse de manera uniforme además de distribuirse completamente cuando se calienta. El producto químico desemulsionante se debe inyectar en una corriente continua, con el volumen químico proporcional al volumen de la emulsión. Se debe tener especial cuidado en ciertos desemulsionantes con la agitación excesiva y su duración, ya que puede contrarrestarse y generar una nueva emulsión.

El uso excesivo e insuficiente de productos químicos es perjudicial para el tratamiento de emulsiones. Si se usa mayor cantidad de la necesaria puede

resultar en mayor estabilidad de la emulsión y aumentar el volumen de la emulsión interfacial, generando gastos excesivos en la adquisición del producto químico y aumentando el costo de inyección por la cantidad excesiva del producto químico. Por otro lado, si la cantidad de producto es insuficiente se puede no romper la emulsión, generando acumulaciones excesivas de ella y dando como resultado la necesidad de calor excesivo para romperlas, mayor tiempo de asentamiento, tratamiento de una menor cantidad de emulsión y la acumulación de aceite no comercial debido al alto porcentaje de agua en el petróleo crudo.

4.7.2.3 Agitación

La agitación o turbulencia es necesaria para formar una emulsión de petróleo crudo, cuando se tiene control de la turbulencia es posible ayudar a que las partículas de agua dispersas colisionen, coalescan y sedimenten permitiendo romper la emulsión, por otra parte, si la agitación es excesiva, resultará en una mayor emulsificación.

El uso de placas deflectoras ayuda al proceso de desemulsificación, cuando las placas están correctamente diseñadas y colocadas dentro del recipiente de tratamiento distribuyen la emulsión de manera uniforme en el recipiente causando una agitación suave que provoca colisiones de partículas de agua dispersa ayudando a la coalescencia. El uso excesivo de deflectores, pueden provocar mayor turbulencia y por consiguiente un incremento en la emulsificación.

Otro mecanismo utilizado son las placas perforadas que si se colocan adecuadamente dentro del recipiente de tratamiento proporcionan superficies donde pueden unirse las gotas de agua de la emulsión; dado que la emulsión fluye a través de las perforaciones se crea una ligera agitación en forma de remolinos provocando la coalescencia. Se debe tomar en cuenta el tamaño de

las perforaciones ya que si son demasiado pequeñas pueden producir el cizallamiento de las gotas de agua, dando como resultado una emulsión más estable.

Existen otros diseños de placas deflectoras que proporcionan superficies coalescentes para las gotas de agua (**Figura 66**) donde el flujo a través de las placas es laminar, pero los cambios de dirección permiten que las gotas de agua entren en contacto con las placas y se fusionen.

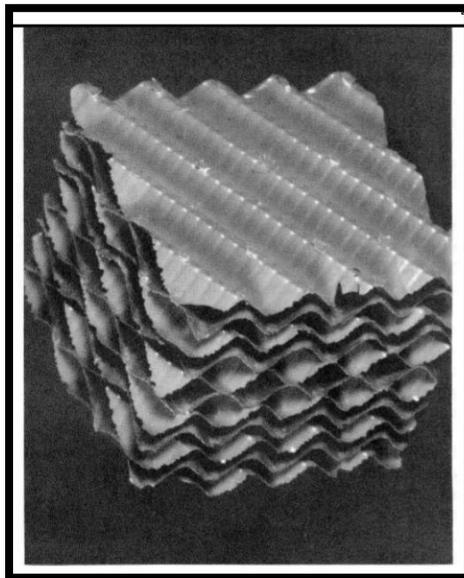


Figura 66. Medio coalescente para emulsiones de petróleo. [60]

4.7.2.4 Coalescencia electrostática

Al someter la emulsión de agua en aceite a un campo eléctrico de alta tensión las gotas de agua pueden fusionarse. En una emulsión se tiene un líquido no conductor, en este caso el aceite y un líquido conductor, el agua. Al someterse a un campo electrostático se provoca que las partículas conductoras se combinen por uno de los siguientes tres fenómenos físicos:

1. Las gotas de agua se polarizan y tienden a alinearse con las líneas de fuerza eléctrica. Al hacerlo, los polos positivo y negativo de las gotitas se ponen uno junto al otro. La atracción eléctrica une las gotitas y hace que se fusionen.
2. Las gotitas de agua son atraídas por un electrodo debido a una carga eléctrica inducida. En un campo de Corriente Alterna (AC), debido a la inercia, las pequeñas gotas vibran a una distancia mayor que las gotas más grandes, promoviendo la coalescencia. En un campo de Corriente Directa (DC), las gotas tienden a acumularse en los electrodos, formando gotas cada vez más grandes hasta que finalmente se asientan por gravedad.
3. El campo eléctrico tiende a distorsionar y debilitar la película de emulsionante que rodea las gotas de agua. Las gotas de agua dispersas en aceite sometidas a un campo de corriente alterna sinusoidal se alargarán a lo largo de las líneas de fuerza a medida que la tensión se eleve durante el primer medio ciclo. A medida que se relajan durante la parte de bajo voltaje, la tensión de la superficie tira de las gotas hacia su forma esférica. El mismo efecto se obtiene en la siguiente mitad del ciclo alterno. La película debilitada se rompe más fácilmente cuando las gotitas colisionan. [61].

El campo eléctrico provoca que las gotas se muevan rápidamente en direcciones aleatorias aumentando las posibilidades de colisión con otras gotas, cuando estas colisionan con la velocidad adecuada se produce la coalescencia, a mayor voltaje mayor será la fuerza que provoca la coalescencia.

Cuando la cantidad de agua en el aceite es grande se puede llegar a formar una cadena de partículas de agua cargadas, provocando un corto circuito conocido como “encadenamiento”. El cortocircuito libera una descarga de energía eléctrica provocando que la cadena de partículas de agua se convierta en vapor, la liberación de este gas puede crear suficiente turbulencia para impedir el proceso de coalescencia; cuando el voltaje es demasiado alto y/o las redes

eléctricas del tratador electrostático están muy juntas es cuando se produce el encadenamiento.

4.7.2.5 Lavado con agua

El principio del lavado con agua es hacer fluir una emulsión a través de un excedente de su fase interna, de tal forma que las gotas de la fase interna tenderán a unirse con el excedente, y se eliminarán de la fase continua. Para que el lavado sea beneficioso, se recomienda el uso de un desemulsionante y el calentamiento del agua. Conseguir mayor efectividad del lavado depende de la capacidad de la placa distribuidora (distribuidor), la cual divide a la emulsión en pequeñas corrientes para lograr que este en máximo contacto con el lavado de agua y así las gotas pequeñas de agua puedan coalescer.

4.7.2.6 Filtración

Este método utiliza un material filtrante con espacios de poro y relación con el área total adecuados para filtrar las gotas de agua dispersa de una emulsión. El material filtrante debe ser mojado preferentemente por aceite en emulsiones W/O.

Un tipo de filtro utilizado en el tratamiento de emulsiones es madera cortada en pequeños fragmentos o fibras de celulosa. Se recomienda usar este tipo de filtro a temperaturas menores a 180 °F de tratamiento.

Otro tipo de filtro es la lana de vidrio, que se puede usar para filtrar gotas de agua. El uso de la lana de vidrio recubierta con silicona ayuda a una mejor filtración ya que las fibras revestidas de silicona serán preferentemente mojadas por aceite. La lana de vidrio no es de uso común debido a problemas de suciedad y costo inicial.

El tratamiento de emulsiones por filtración rara vez se utiliza debido al fácil taponamiento de los materiales filtrantes y la dificultad para obtener y mantener el filtrado deseado.

4.7.2.7 Empaque fibroso

El principio en el que se basa este tipo de empaque establece que dos líquidos inmiscibles con diferentes tensiones superficiales no pueden tomar posesión simultáneamente de una superficie determinada.

El empaque se humedece con agua y cuando las gotitas dispersas de agua entran en contacto con el material coalescente éstas se unen y se adhieren a las superficies coalescentes, dejando pasar así el aceite a través de los espacios de poro del material.

La separación de dos líquidos inmiscibles en un paquete coalescente fibroso no es causada por el filtrado, sino por la mayor afinidad del material al agua por las gotas de agua. Para que las gotitas se adhieran al empaque coalescente fibroso es necesario el uso anticipado de un agente emulsionante con el fin de romper la película de aceite y así favorecer la coalescencia de las gotas de agua.

4.7.2.8 Sedimentación por gravedad

La sedimentación es un método ampliamente utilizado para tratar emulsiones, su principio se basa en la diferencia de densidad entre el aceite y el agua provocando únicamente la separación entre estas fases. En la sedimentación se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- ✚ A mayor tamaño de gota, menor será el tiempo que tarda la gota en depositarse en el fondo del recipiente y por lo tanto es más fácil tratar el aceite.
- ✚ Mientras mayor sea la diferencia de densidad entre el agua y el aceite, mayor será la velocidad descendente.

- ✚ Cuanto mayor es la temperatura, menor es la viscosidad del aceite y por lo tanto la velocidad descendente del agua es mayor.

Es necesario mencionar que este método solo puede utilizarse para emulsiones inestables.

4.7.2.9 Tiempo de retención

La adición de tiempo de retención no necesariamente significa una separación de las fases, ya que el tamaño de gota de agua sigue un comportamiento exponencial con respecto al tiempo, es decir, el tamaño de gota alcanza cierto tamaño el cual se mantiene a pesar de un incremento en el tiempo.

4.7.2.10 Centrifugación

La fuerza centrífuga se puede utilizar para romper una emulsión y separar el agua del aceite debido a la diferencia de densidad entre ellos. También se puede utilizar para determinar el contenido de BS&W. Algunas de las razones por las que las centrifugadoras no se usan en el tratamiento de emulsiones son: por su alto costo inicial, altos costos de operación, baja capacidad y tendencia a fallar.

4.7.2.11 Destilación

La destilación puede usarse para eliminar el agua de las emulsiones. El agua y las fracciones de aceite más ligeras pueden destilarse mediante calentamiento y luego separarse por cualquier otro método apropiado, regularmente las fracciones más ligeras se reintegran al petróleo. El uso común de la destilación es en el sistema flash, utilizado en aceites de 15° API e inferiores. Las desventajas de la destilación son que puede ser costosa y que los sólidos disueltos y suspendidos contenidos en la emulsión se dejan en el aceite cuando el agua se elimina por evaporación.



CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

La realización de estos apuntes que llevan por título “Apuntes de apoyo a la docencia para comprender las emulsiones y su influencia en el transporte de aceite crudo pesado”, tienen la finalidad de ser un material de apoyo para algunas asignaturas y temas considerados dentro del plan de estudios de la licenciatura en Ingeniería Petrolera de la Facultad de Ingeniería, tal es el caso de conducción y manejo de la producción de los hidrocarburos, aseguramiento de flujo, transporte por oleoductos, mejoramiento de crudo y economía de los hidrocarburos, cuyo contenido más allá de ser solo de consulta, es aplicable también al campo laboral del profesionista formado dentro de esta carrera.

1.- Se mostró de manera general las características, clasificación, tipos, formación y los mecanismos de ruptura de las emulsiones, con la finalidad de conocerlas.

2.- Las emulsiones son sistemas conformados por dos líquidos inmiscibles (aceite y agua), es por ello que se presentó la composición del aceite, lo que permite comprender el comportamiento del aceite en la emulsión, con la finalidad de mejorar el tratamiento y transporte de crudo.

3.- Con el fin de mejorar el transporte por oleoductos y otros sistemas en los que estén involucradas las emulsiones se mostraron las propiedades reológicas de éstas, entre ellas tipo de fluido, viscosidad, tixotropía y reometría por mencionar algunas, permitiendo así comprender de manera exitosa su comportamiento en algunos sistemas o equipos de producción.

4.- Se presentaron experimentos que ayudan a comprender la reología de las emulsiones, la inversión de fase y la emulsificación como alternativa de

transporte. Estos experimentos realizados a nivel laboratorio pueden ser aplicados en campo, dependiendo de las características de los fluidos.

5.- Se presentó la emulsificación como alternativa de transporte de crudo pesado, considerando ciertos aspectos que influyen en las emulsiones, tal es el caso de la inversión de fase, tratamiento de emulsiones, agentes químicos, etc. Con el propósito de facilitar el transporte por oleoductos, tomando en cuenta las consideraciones y variables que lo afectan.

REFERENCIAS

- [1, 2, 60, 61] Vernon, H. & Arnold, E. (1987). *Petroleum Engineering Handbook: Chapter 19, Crude Oil Emulsions*. SPE-1987-19-PEH.
- [3,4] Langevin, D., Poteau S., Hénaut, I. y Argillier, J. F. *Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation*. Oil & Gas and Technology. Vol. 59 (2004), No. 5, pp. 511-521.
- [5, 7, 9, 10] Fernández, Y. (2007). *Caracterización de las fracciones SARA de crudos provenientes de hidrodeseintegración* (Tesis de licenciatura). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [6] Hettinger, W.; Wesley, D.; Wombles, R. (1986). *Residual Oil Processing in Petroleum Derived Carbons*. ACS. Pp. 99-117.
- [8] American Society for Testing and Materials. (2011). Método ASTM D 2007-11. *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*.
- [11-13, 25 - 38] Rojas, J. (2012). *Reología de una emulsión de aceite en agua* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, México.
- [14] Ronningsen, H. (2012). Rheology of Petroleum Fluids. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*. Vol. 20.
- [15 - 24] Richardson, J., Chhabra, R. (2008). *Non Newtonian flow and applied Rheology*.

- [39-41] Aranberri, B., Binks, J., Clint y Fletcher, P. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 7 (No. 3), pp. 211-231.
- [42] Plasencia, J., Pettersen, B. y Nydal, O. J. (2012). Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (0).
- [43,] Plasencia, J. & Nydal, O. J. (2014). *Phase inversion in dispersed two phase oil-water pipe flow*. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology and the Multiphase Flow Assurance Innovation Centre. Noruega.
- [44] Fernández, Y. (2007). *Caracterización de las fracciones SARA de crudos provenientes de hidrodeseintegración* (Tesis de licenciatura). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [45] Plasencia, J. & Nydal, O. J. (2014). *Phase inversion in dispersed two phase oil-water pipe flow*. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology and the Multiphase Flow Assurance Innovation Centre. Noruega.
- [46] Shinoda, K. (1967). *J. Colloid Interface Sci.*, 25, 396.
- [47] Shinoda, K. & Saito, H. (1969). *J. Colloid Interface Sci.*, 30, 258.
- [48] Tadros, F. T. (2013). *Emulsion Formation and Stability*. Nueva Jersey, Estados Unidos: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [49, 50] Cubides, L. y Peña, P. (2009). *Sensibilidad de las propiedades operacionales en el transporte de crudo pesado*. (Tesis de licenciatura). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias Físico- Químicas, Bucaramanga.

- [51] Schramm, L.L. (1992). *Emulsions fundamentals and application in the petroleum industry*. Advances in Chemistry Series. Número 231, Whashington, D. C.
- [52] García, C. (2003). *Efecto de la concentración del surfactante en la estabilidad de emulsiones O/W de crudos pesados*. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias Físico- Químicas, Bucaramanga.
- [53-59] Martínez, E., Ramírez, F. y Acosta, L. (2006). Emulsificación de petróleo crudo para su transporte por oleoductos. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. Volumen 17 (número 3), pp 395-403.
- [62] Gadhave, A. (2014). *Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value*. International Journal of Science and Research (IJSR). Vol. 3, pp. 573-575.
- [63] Nuraini, M., Abdurahman, H. y Kholijah, A. (2011). Effect of chemical breaking agents on water-in-crude oil emulsion system. *International Journal of Chemical and Enviromental Engineering*. Volumen 2 (No. 4).
- [64] Abdurahman, H. & Nuraini, M. (2010). Chemical Destabilization on Water in Crude Oil Emulsion. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metalurgical Engineering*. Volumen 4 (No. 2), pp. 217-220.
- [65] El-Sayed, M. *Factors Affecting the Stability of Crude Oil Emulsions*. Egyptian Petroleum Research Institute, Egypt.
- [66] Mira, I., Zambrano, N., Tyrode, E., ... Salager, J. (2003). Emulsion Catastrophic Inversion from Abnormal to Normal Morphology. Effect of the Stirring Intensity of the Dynamic Inversion Frontier. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Volumen 42, pp. 57-61.
- [67] Duan, L., Jing, J., Wang, J., Huang, X., ... Qiu, Y. (2010). *Study on Phase Characteristics of Heavy Oil Emulsions*. International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE), Beijing, China.

- [68] Kumar, T. & Srinivasan, S. (1985). *A new model Analysis of the Rheological Properties of Crude Oil-Water Emulsion System*. Indian School of Mines, India.
- [69] Pierre, C., Barré, L., Pina, A. y Moan, M. (2004). Composition and Heavy Oil Rheology. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*. Volumen 59 (No. 5), pp. 489-501.
- [70] Oliveira, R., & Goncalves, M. (2005). *Emulsion Rheology-Theory vs Field Observation*. Petrobras, Houston, Texas, U.S.A.
- [71] Sandoval, L., Cañas, W. y Martínez, R. (2014). *Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions of Heavy and Extra-Heavy live Oils: Experimental Evaluation*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- [72] Ronningsen, H. (1995). *Correlations for predicting Viscosity of W/O Emulsions based on North sea*. Institut Français du Pétrole, New Orleans, Louisiana.
- [73] Fernández, A. (2006). *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W (Tesis Doctoral)*. Universidad de Granada, Granada.
- [74] Alboudwarej, H., Muhammad, M., Shahraki, A., ... Saleh, J. (2007). *Rheology of Heavy-Oil Emulsions*. International Operations and Heavy Oil Symposium, Alberta, Canadá.
- [75] Emulsion Stability and Testing. (2011). *Technical Brief*. Volumen 2.
- [76] Martínez, R., Mosqueira, M., Zapata, B., ... Aburto, J. (2011). Transportation of Heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volumen 75, pp. 274-282.
- [77] Farah, A., Oliveira, R., Navaes, J. y Rajagopal, K. (2004). Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Volumen 48, pp. 169-184

