

CUADERNO FIRP S350-A

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

en español

USO de los SURFACTANTES en la INDUSTRIA PETROLERA

Jean-Louis Salager

LABORATORIO DE FORMULACION, INTERFASES
REOLOGIA Y PROCESOS



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Mérida-Venezuela
Versión # 1 (1991)

USO DE LOS SURFACTANTES EN LA INDUSTRIA PETROLERA

Contenido

1. PERFORACION y TERMINACION de POZOS	
1.1. Lodos de perforación	2
1.2. Cementos	3
1.3. Fluidos de terminación	3
1.4. Estimulación de pozos	3
2. RECUPERACION MEJORADA	5
3. OPERACIONES de PRODUCCION	
3.1. Emulsión de la mezcla crudo-agua	6
3.2. Prevención	7
3.3. Deshidratación, desalación y procesos relacionados	7
3.4. Otros usos de surfactantes en producción	8
4. SURFACTANTES en los PRODUCTOS de REFINACION	
4.1. Gasolinas	10
4.2. Otros tipos de combustibles	11
4.3. Aceites lubricantes	11
4.4. Grasas lubricantes	12
4.5. Aceites de corte y relacionados	12
4.6. Emulsiones asfálticas	12
REFETENCIAS	14

USO de los SURFACTANTES en la INDUSTRIA PETROLERA

PROLOGO

Un surfactante es una sustancia cuya molécula posee una parte polar y una parte apolar. Por tal razón se encuentra en general ubicado en una interfase aceite-agua, y son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera (1).

El petróleo contiene sustancias surfactantes, llamadas "surfactantes naturales" en los cortes pesados (resinas, maltenos, asfaltenos); estos estabilizan las emulsiones de agua en aceite (w/o) y su efecto se contrarresta con otros surfactantes en la llamada deshidratación.

En todas las operaciones en que existen dos o más fases presentes, se encontrará la presencia de un surfactante con el propósito particular de estabilizar o desestabilizar una dispersión, una emulsión ó una espuma, o para modificar la tensión interfacial o la mojabilidad.

Para el productor de surfactantes se usa como dispersantes de lodo, tensoactivos y emulsionantes en estimulación, y desemulsionantes en deshidratación. Recientemente, PDVSA ha ido produciendo emulsiones de crudos extra-pesados bajo la marca "Orimulsión™" como combustible para plantas termoeléctricas.

Para el refinador, los surfactantes se usan como detergentes y dispersantes en gasolinas y en aceites lubricantes, gelificantes en grasas, antiespumantes en columnas e inhibidores de corrosión en la mayoría de las operaciones de transporte y almacenamiento.

Se encontrará en la colección de los cuadernos FIRP (2), textos introductorios sobre los surfactantes, y sus propiedades en solución, así como sobre los fenómenos interfaciales fundamentales. También existen cuadernos FIRP sobre la deshidratación, la recuperación del petróleo y las emulsiones.

1. PERFORACION Y TERMINACION DE POZOS

1.1. Lodos de Perforación

Los lodos de perforación son fluidos complejos que suelen poseer varias propiedades, de acuerdo al papel que deben jugar (3,4). El lodo de perforación debe remover el calor producido por el trabajo de la barrena; por su papel de agente enfriador contiene agua. También debe lubricar las partes móviles, y por eso contiene aceite. Además deben ser densos; y por eso contiene sólidos suspendidos como la bentonita, u otras arcillas. Finalmente debe ser viscoso para no "perdersé" en las formaciones y para arrastrar el residuo de molienda de la barrena. Adicionalmente debe contener inhibidores de corrosión (fig. 1).

La composición típica de los lodos de perforación incluye agua, aceite y sólidos suspendidos, y a veces burbujas de gas. El agua y el aceite se encuentran en forma de emulsión O/W (la más corriente) ó W/O. Los surfactantes de los lodos de perforación actúan como emulsionantes, dispersantes, espumantes o antiespumantes, e inhibidores de corrosión.

Los lignosulfonatos son los agentes dispersantes más utilizados. Al dispersar las partículas de arcilla y otros sólidos, evitan la formación de grumos y ayudan a mantener la homogeneidad del fluido, reduciendo así las pérdidas por filtración lateral. Los agentes emulsionantes más usados en lodos O/W son los alquil aril sulfonatos, particularmente los sulfonatos de petróleo, y los alquil fenoles etoxilados.

En los lodos de base aceite (W/O) se usan sales de iones divalentes (calcio o magnesio) de ácidos de resinas o de sulfonatos de petróleo. Se usan adicionalmente sulfonatos de asfalto o sulfonatos de triglicéridos como agentes lubricantes surfactantes.

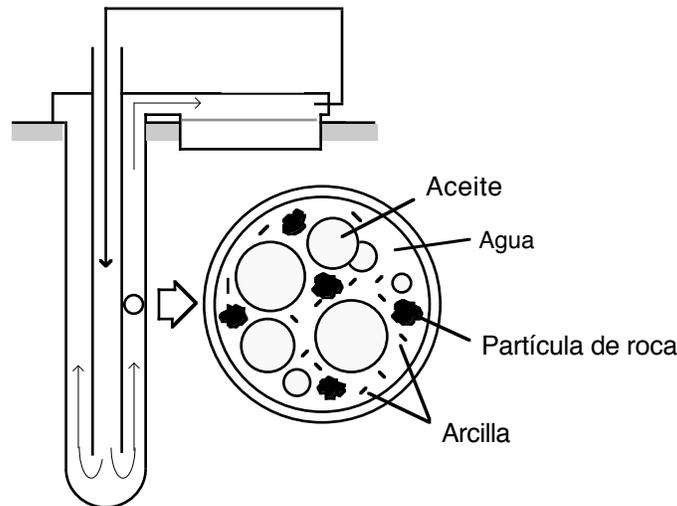


Fig. 1: Recorrido de los Lodos de Perforación

En ciertos casos se quiere producir un lodo espumoso, en otros no. En los lodos de base gas se usan agentes espumantes como alcohol éster sulfatos, alcohol etoxi-sulfatos o alquil fenoles etoxilados. Para reducir la formación de espumas en lodos de base agua o aceite se usan agentes antiespumantes como los alquil aril sulfonatos o el estearato de aluminio.

En todos casos se usan inhibidores de corrosión, los cuales son surfactantes con cierto carácter catiónico. Según los problemas de compatibilidad con las demás sustancias surfactantes presentes en el lodo, se usan aminas grasas o derivados de la imidazolina para tales fines.

1.2. Cementos

Una de las operaciones de terminación consiste en llenar el espacio entre el tubo y el agujero de perforación con cemento. La cementación permite sellar las diferentes capas de la formación y evitar comunicaciones indeseables.

La primera etapa consiste en remover el lodo de perforación presente en el espacio anular entre la pared del agujero y el tubo. Para eso se bombea en el tubo un fluido desplazador, el cual vuelve a subir en el espacio anular y desplaza el lodo de perforación. Adicionalmente, el fluido desplazador para una buena adhesión del cemento. Por eso el fluido desplazador contiene sulfonatos de petróleo y a veces algunos surfactantes noiónicos.

Los cementos son dispersiones sólido-líquido susceptibles de fraguar en un tiempo más o menos corto. Contienen sulfonatos de naftaleno como agentes dispersantes. En pozos profundos y calientes se reduce la velocidad de fraguado mediante la adición de agentes retardadores como lignosulfonatos de calcio.

En formaciones altamente permeables, el agua del cemento puede tener tendencia en filtrarse adentro de la formación; esta pérdida de agua puede alterar las propiedades del cemento y debe evitarse. A tales fines se añaden al fluido desplazador o al cemento agentes anti-filtración como los polietileno-aminas y los sulfonatos de naftaleno.

Los cementos se inyectan en forma fluida y durante el proceso de mezclado pueden formarse burbujas que después del fraguado pueden resultar en zonas de tipo espuma sólida de baja resistencia mecánica. Como en las otras aplicaciones de los cementos y concretos se añaden agentes antiespumantes, tales como el dodecil alcohol o el dibutil ftalato.

1.3. Fluidos de Terminación

Al llegar la barrena a la zona productora se usa a menudo un lodo de perforación especial con el fin de reducir al máximo la penetración del lodo en la formación y el tapo-namiento resultante. Si el lodo de perforación es de base aceite, se cambia por un lodo de base agua (O/W) que contiene sulfonatos de calcio o sales cálcicas de ácidos grasos.

1.4. Estimulación de Pozos

Para aumentar la producción de un pozo se debe tratar la roca situada en la cercanía para aumentar su permeabilidad; esto se debe a que la geometría cilíndrica del pozo produce una mayor resistencia al flujo en la vecindad del mismo. Existen esencialmente dos métodos de estimulación, que pueden emplearse solos o juntos: la fracturación y la acidificación.

En ambos tipos de procesos se usan surfactantes como dispersantes de partículas finas (alquil fenoles y alquil amonios etoxilados) y como inhibidores de corrosión (alquil piridinos).

En el proceso de fracturación, se inyecta bajo alta presión una mezcla de agua y de arena. La arena penetra en las fracturas producidas e impide que se vuelvan a cerrar cuando la presión retorna a lo normal.

En la acidificación, se inyecta una solución ácida (HCl, HF) extremadamente corrosiva para los metales, pero capaz de disolver la roca almacén (carbonato, sílica). Se usan alquil piridinius como inhibidores de corrosión, alquil fenoles etoxilados como humectantes y alquil amonios etoxilados como dispersantes de partículas finas.

A menudo, particularmente en presencia de carbonatos, se desea retardar la acidificación, para que el fluido ácido pueda penetrar a cierta distancia del pozo antes de reaccionar con la roca.

Uno de los métodos de retardación consiste en emulsionar la fase acuosa ácida en kerosén en forma W/O. Para tales emulsiones se usan sulfonatos de petróleo o sales de ácidos carboxílicos. Siendo el kerosén la fase continua, el contacto ácido-roca no se produce inmediatamente y la emulsión puede penetrar a varios metros del pozo antes de que se consuma todo el ácido (fig. 2).

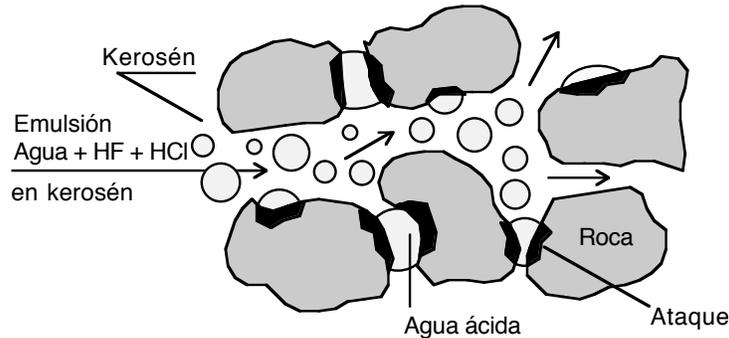


Fig. 2 Acidificación controlada mediante la inyección de una emulsión de ácido en kerosén

Otro método de retardación consiste en inyectar nitrógeno con la solución ácida, la cual contiene agentes espumantes como alquil éster sulfatos, surfactantes etoxilados y a veces surfactantes fluorocarbonados. La espuma formada juega dos papeles. De una parte reduce el contacto entre el ácido y la roca y por lo tanto reduce la velocidad de ataque. Por otra parte tienen tendencia en llenar las fracturas y taponarlas (efecto Jamin), lo que obliga al ácido a penetrar en las zonas de baja permeabilidad (fig. 3).

Sin embargo estos dos últimos métodos deben emplearse con cierto cuidado para evitar el taponamiento del pozo con emulsiones o espumas, lo que puede tener un efecto desfavorable sobre la producción. Después de la acidificación se pone el pozo en producción para eliminar el residuo de ácido y las partículas finas producidas por la desagregación de la roca. Es en esta etapa que se requieren agentes dispersantes.

Ciertos métodos de estimulación consisten en inyectar surfactantes para bien sea cambiar la mojabilidad de la roca de "mojable por el agua" a "mojable por el aceite", bien sea desplazar el crudo atrapado en la cercanía del pozo. Tales métodos se usan para estimular pozos que han dejado de producir por cierto tiempo o que han sufrido un daño.

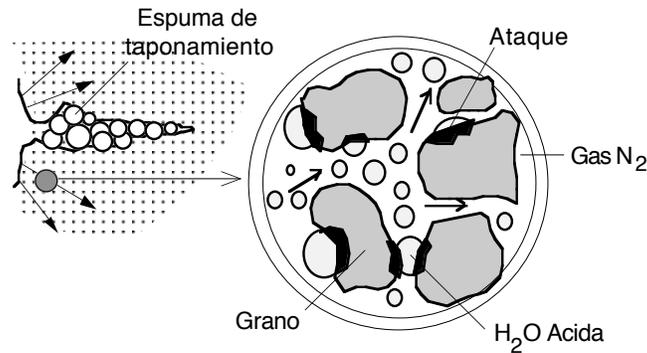


Fig. 3 Acidificación y taponamiento con inyección de espumas

2. RECUPERACION MEJORADA

Los procesos convencionales de producción dejan en el yacimiento del orden de 60-80% del crudo originalmente en sitio. Este crudo residual se encuentra atrapado en los poros de la roca o arena del yacimiento por las fuerzas capilares. Se ha hallado que al inyectar surfactantes formulados adecuadamente se puede reducir la tensión interfacial hasta en cuatro ordenes de magnitud, lo que elimina prácticamente las fuerzas capilares (5,10). En ensayos pilotos se ha logrado recuperaciones de 70% en el volumen barrido. La figura 4 indica el esquema de un proceso de recuperación mejorada por inyección de surfactante (11). Combinado con la inyección de agentes tensoactivos se utilizan soluciones de polímeros hidrosolubles (poliacrilamidas, polisacáridos) de viscosidad suficientemente alta para empujar el tapón de surfactante y el petróleo movilizado.

Con crudos ácidos, se puede producir el agente tensoactivo in situ al inyectar una solución acuosa alcalina. La reacción de neutralización ácido-base se produce a la interfase agua-crudo, resultando la formación de un jabón con propiedades surfactantes. Tal método, referido como drenaje alcalino, puede producir emulsiones estables de alta viscosidad que resultan en pérdidas de carga intolerables. Todos estos métodos son muy complejos y requieren todavía muchos estudios; en la situación actual no es urgente desarrollarlos, pero es probable que dentro de algún tiempo vuelvan a ser importantes.

Este tipo de proceso puede limitarse a la zona cercana al pozo, como método de estimulación. Al desplazar el crudo en la periferia del pozo y al producir una roca mojable por agua, se aumenta la producción.

En ciertos casos puede ser provechoso emulsionar el crudo en fondo de pozo, como por ejemplo para yacimientos de crudos pesados. La emulsión O/W producida posee una baja viscosidad, lo que elimina los problemas de bombeo.

En Venezuela, la mayoría de los crudos tienen una alta viscosidad y se puede por lo tanto pensar que los métodos térmicos tales como la inyección de vapor tendrán a desarrollarse más. En los procesos de inyección continua se deben controlar los problemas de digitación viscosa y segregación gravitacional del vapor. Al inyectar agentes espumantes del tipo alquil éster sulfatos, alquil fenoles etoxilados y aún esteres fluorocarbonados, se puede producir una espuma que tapona los caminos preferenciales y obliga el vapor a penetrar en las zonas todavía no barridas.

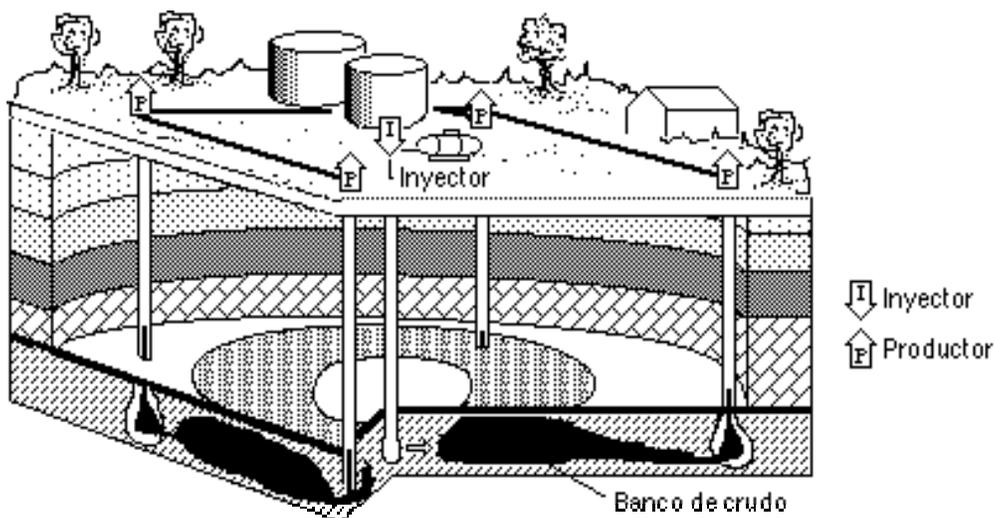


Fig. 4 Principio de los métodos de recuperación mejorada por inyección de productos químicos.

3. OPERACIONES DE PRODUCCION

3.1. Emulsión de la mezcla crudo-agua

Tarde o temprano se produce agua junto al crudo. Dependiendo de los casos, esto puede ocurrir al inicio mismo de la producción si el acuífero está cerca del fondo del pozo o si hay penetración lateral de agua, o mucho más tarde durante la recuperación secundaria por inyección de agua.

Con excepción de los procesos de recuperación mejorada por inyección de surfactante o de agua alcalina y de los fluidos residuales de estimulación, el agua y el crudo penetran en el fondo del pozo como dos fases separadas. Durante el ascenso en el tubo, el bombeo, el empuje con gas y la expansión en las válvulas de alivio, la mezcla crudo-agua está sometida a diferentes esfuerzos que resultan en agitación y cizallamiento, los cuales producen una dispersión de una fase en la otra, en general en forma de gotas de agua dispersadas en el aceite (fig. 5).

De no ser estabilizadas, estas dispersiones se romperían fácilmente sin producir mayores problemas. Sin embargo no es en general el caso. En efecto la gran mayoría de los crudos contienen surfactantes "naturales", es decir moléculas anfífilas tales como derivados porfirínicos, asfaltenos, ácidos nafténicos, fenoles, bases nitrogenadas, etc (12). Estos anfífilos poseen un carácter lipofílico dominante, y con una relación agua/aceite inferior a 3, producen casi siempre emulsiones del tipo W/O.

Estas emulsiones pueden ser muy viscosas y extremadamente estables. Por otra parte la experiencia indica que al envejecer, estas emulsiones forman películas interfaciales rígidas que aumentan aún más su estabilidad. Los transportistas y los refinadores no aceptan sino un máximo de 1% de agua en el crudo en el sitio de producción.

La mejor manera de separar el agua del crudo es por supuesto evitar que se mezclen en forma emulsionada, es decir que consiste en prevenir la formación de emulsiones. Si esto no es posible se debe proceder a la ruptura de éstas, mediante las operaciones llamadas de deshidratación.

3.2. Prevención

Hay dos formas de prevenir la formación de emulsiones. La primera consiste en evitar la producción difásica, eliminando bien sea las posibilidades de mezclas o las pérdidas de carga bruscas u otras fuentes de cizallamiento.

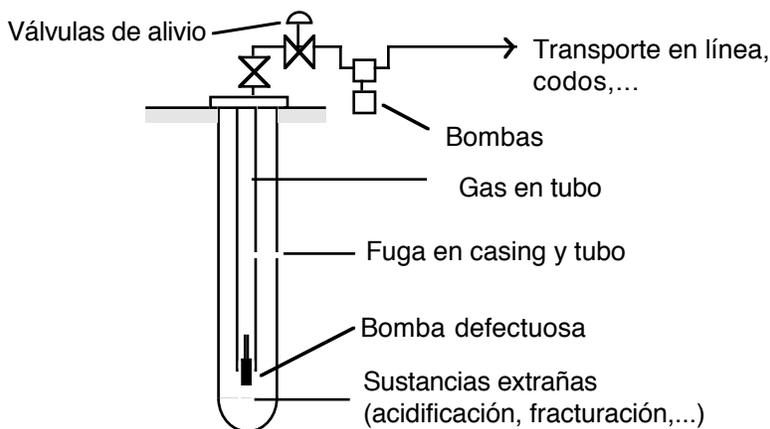


Fig. 5 Dónde y porqué se producen emulsiones agua/crudo

Para eso se debe evitar de producir en la vecindad del acuífero, y se debe reducir las entradas laterales de agua, separar el gas producido de los líquidos, no usar el levantamiento por gas en presencia de una mezcla agua/crudo, y preferir la producción intermitente a pleno flujo a la producción a través de válvulas de expansión.

El segundo método de prevención consiste en impedir que las emulsiones formadas sean estables. Por eso se inyecta la "química" desemulsionante en fondo del pozo, lo cual resulta en la formación de emulsiones O/W de baja viscosidad y más fáciles de romper. En ambos casos se trata de que los agentes emulsionantes sean los agentes sintéticos inyectados y no los agentes naturales, que por su alto peso molecular tardan más en llegar a la interfase producida por la formación de la dispersión. Esto supone que se puede controlar los efectos de los surfactantes inyectados más fácilmente que aquellos de los surfactantes naturales. ¡Es generalmente el caso!

Incluso en el caso de los crudos extra-pesados puede ser interesante producir una emulsión O/W de baja viscosidad para su transporte, almacenamiento y aún su uso como combustible.

3.3. Deshidratación, desalación y procesos reacionados

Las operaciones de deshidratación deben llevarse a cabo lo antes posible, ya que mientras es más "vieja" la emulsión, más difícil es romperla. Se inyecta el agente desemulsionante (la "química") lo antes posible y se deja separar la emulsión por gravedad (fig. 6). A menudo es necesario calentar para aumentar la velocidad de

sedimentación por reducción de la viscosidad del aceite y por aumento de la diferencia de densidad. Finalmente la coalescencia de finas gotas pueden inducirse con un campo eléctrico en los llamados separadores electrostáticos.

Los procesos de desalación llevados a cabo en refinería consisten en mezclar el crudo que contiene agua salada emulsionada con agua fresca y romper la emulsión. Son esencialmente semejantes a los procesos de deshidratación de campo.

Los desemulsionantes para emulsiones W/O son en general surfactantes níonicos de alto peso molecular tales como resinas fenólicas etoxilados, etileno y óxido de propileno. Los desemulsionantes para las emulsiones O/W (menos frecuentes) son catiónicos del tipo aminas poliméricas y sus sales.

El residuo aceitoso del agua de deshidratación se elimina, cuando necesario, por flotación con espuma. Los agentes espumantes más utilizados a tales fines son los alcohol-éster-sulfatos y los polietoxi-sulfatos.

En ciertos pozos la expansión resulta en producción de gas que forma una espuma estable; se deben usar agentes antiespumantes como sales de aluminio de ácidos grasos o alcoholes grasos.

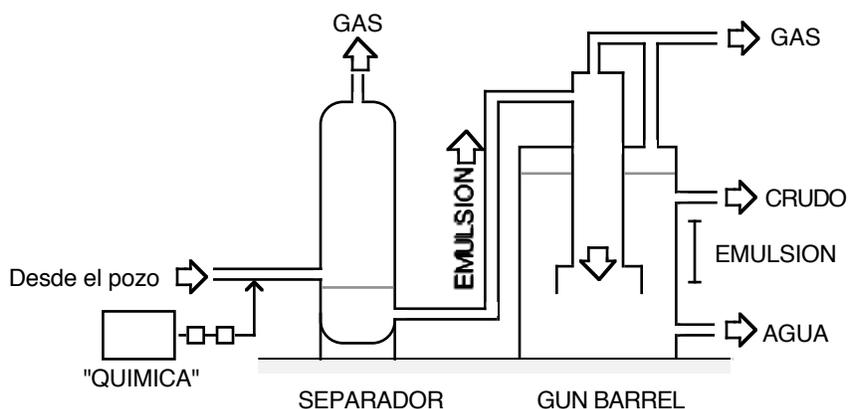


Fig.6 Deshidratación de crudo en cabeza de pozo

3.4. Otros usos de los surfactantes en producción

Se usan extensivamente agentes surfactantes catiónicos (aminas grasas, imidazolinas y alquilamonio cuaternarios) como inhibidores de corrosión, cuidándose de los problemas de compatibilidad con los demás surfactantes antes de mezclarlos.

Tanto en producción como en refinación, los inhibidores de corrosión actúan para bloquear una de las etapas del proceso de corrosión. Por ejemplo (Fig. 7) en presencia de hidrógeno sulfurado en medio acuoso se sabe que los equilibrios de disociación pueden desplazarse si se consumen los iones H^+ . Se adsorbe el ion HS^- sobre la superficie metálica, lo que produce una carga negativa que favorece la adsorción de los protones. Al reducirse los protones se produce el ion metálico y la corrosión resultante por pasaje del ion en la fase acuosa.

Una amina grasa puede reaccionar con un protón para dar un amonio cuaternario, el cual se adsorbe sobre el metal y bloquea los sitios de adsorción de los protones. Tal bloqueo inhibe eficazmente el proceso de corrosión. Este comportamiento es típico de los inhibidores de corrosión ; basta que estos bloqueen una de las etapas del fenómeno de

corrosión para reducirlo considerablemente. Al adsorberse sobre las paredes metálicas, los surfactantes catiónicos producen adicionalmente un recubrimiento hidrófobo que reduce la posibilidad de contacto entre la pared y los protones hidratados y resulta en una protección adicional. Los catiónicos se usan también como bactericidas en las aguas de reinyección y en los tanques de almacenamiento de crudo.

Los depósitos de escamas se inhiben con órgano-fosfonatos, mientras que los depósitos de parafina se eliminan con agentes dispersantes como los alquil fenoles etoxilados. En ambos casos los surfactantes actúan como agentes dispersantes, agentes anti-nucleación y agentes anti-depósito.

Otra aplicación importante de los surfactantes en Venezuela es la producción de emulsiones O/W de crudos extrapesados. Estos crudos de baja gravedad API son extremadamente viscosos (10^5 cp); las únicas alternativas simples de transporte y almacenamiento consistente en calentarlos o diluirlos con crudos livianos o gasóleos. Ambos métodos implican enormes costos de inversión y de funcionamiento. Se está desarrollando una nueva técnica de transporte en forma de emulsión O/W de baja viscosidad que permita su bombeo, transporte y almacenamiento.

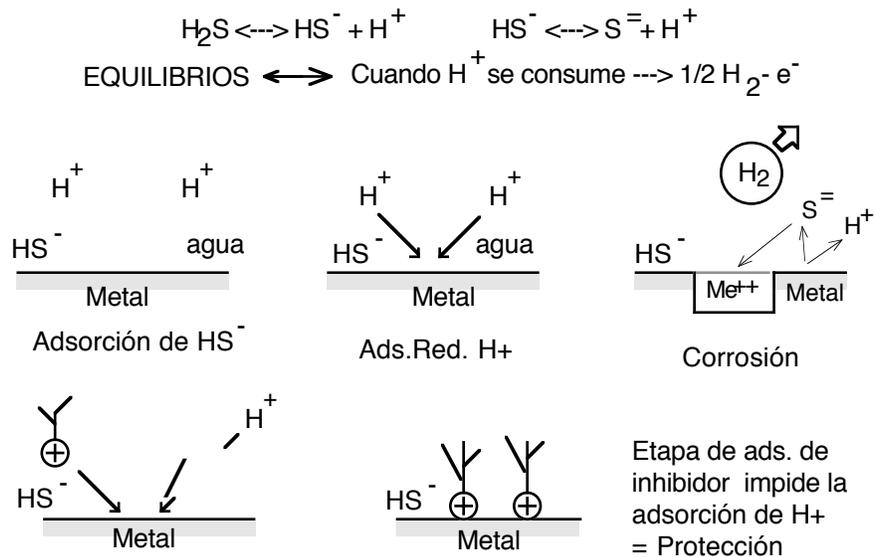


Fig.7: Corrosión en medio sulfhídrico e inhibición por adsorción de surfactantes catiónicos.

Sin embargo el problema no es simple; para darse cuenta de las dificultades, basta con notar que la emulsión debe ser estable al transportarla y almacenarla, pero fácil de romper más adelante si se quiere separar el crudo del agua. Las investigaciones realizadas hasta el momento, indican que se puede producir una emulsión O/W estable conteniendo hasta el 70% de crudo pesado, con viscosidad del orden de 100 cp.

La Figura 8 indica la reología de emulsiones O/W de crudo pesado (Tía Juana Pesado, 1500 cp a 55°C) y extrapesados (Cerro Negro, 20000 cp a 55°C) preparadas con varios surfactantes. La viscosidad de estas emulsiones conteniendo 70% de crudo es inferior a 50 cp, y varía muy poco con el cizallamiento, lo que indica un comportamiento casi newtoniano. Tales resultados pueden probablemente extenderse a otros hidrocarburos pesados como los combustibles residuales. Se sabe, en efecto, que un cierto porcentaje de agua del orden de 10 a 30% no es desfavorable al proceso de

combustión, más bien lo contrario. Se puede, por lo tanto, pensar que en el futuro se fluidizarán combustibles pesados en forma de emulsiones O/W. Tal es el reto del producto registrado bajo el nombre "Orimulsión™" por PDVSA.

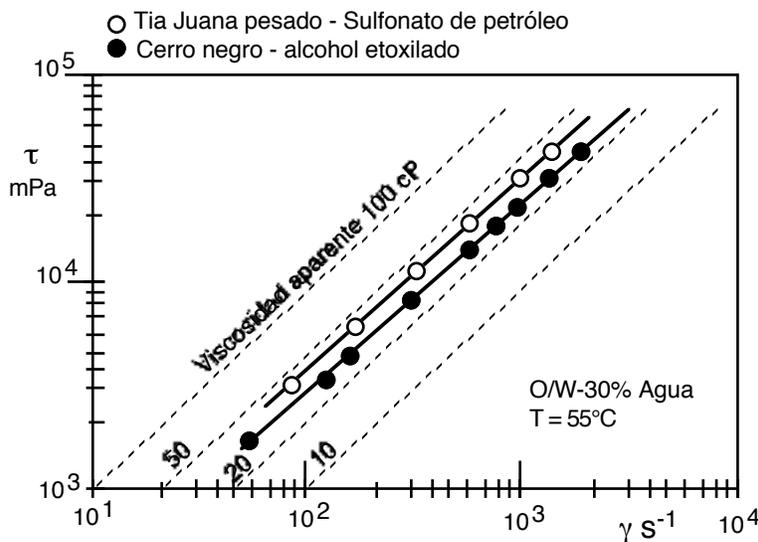


Fig. 8: Reología de emulsiones O/W de crudos pesados con varios surfactantes. Diagrama log - log: esfuerzo-cizallamiento.

4. SURFACTANTES en los PRODUCTOS de REFINACION

4.1. Gasolinas

Se añaden surfactantes a las gasolinas por sus propiedades detergentes, dispersantes y como inhibidores de corrosión. Las figuras 9 y 10 indican esquemáticamente la acción detergente y solubilizante de los surfactantes en medio no-polar.

Los detergentes reducen los depósitos en la sección de vaporización de gasolina del carburador. Los dispersantes evitan además tales depósitos en el sistema de inyección, válvula o aguja. Tales surfactantes se llaman aditivos anti-depósito e incluyen sustancias que reducen la formación de barnices y calamina en las partes en contacto con la gasolina.

La mayoría de los aditivos para gasolinas se queman sin producir cenizas. Los aditivos contienen surfactantes no iónicos con carácter catiónico tales como alquil diaminas, alquil succinimidias de dietilen triamina, alquil aminas fenólicas y alquil imidazolinias, o surfactantes iónicos como sales de ácidos carboxílicos, alquil sulfónicos o fosfóricos. Se usan también derivados polimerizados con grupos amino o amino-amido.

Los inhibidores de corrosión usados en gasolinas son en general del tipo aniónico como los derivados de ácidos alquil carboxílicos, alquil sulfónicos y alquil fosfóricos. Los inhibidores de escarcha son sales de aminas de los anteriores así como no iónicos polietoxilados derivados de alquil amidas e imidazolinias.

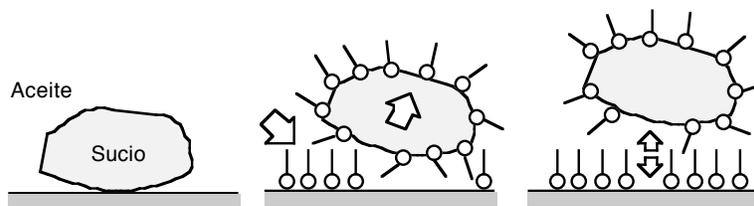


Fig. 9: Acción detergente en medio no-polar.

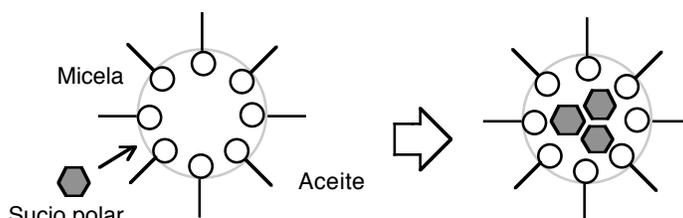


Fig. 10: Solubilización micelar de una sustancia polar en medio no-polar.

4.2. Otros tipos de combustibles

Los gasóleos para motores diesel contienen el mismo tipo de aditivos que las gasolinas. No hay carburador, pero sí una sección de compresión y expansión en los filtros y en las agujas de inyección, las cuales pueden taparse.

Para los combustibles de tipo jet-A, para aviones de chorro se usan también los mismos aditivos. Adicionalmente se añaden surfactantes con propiedad antiestática para evitar los peligros del fenómeno llamado potencial de flujo. Tales agentes antiestáticos son electrólitos liposolubles como los alquil succinatos de manganeso, alquil salicilatos de cromo, sales carboxílicas, sales de aminas grasas, etc.

4.3. Aceites lubricantes

Los aceites lubricantes para motor contienen detergentes del tipo sulfonatos de petróleo, alquil fenolatos o alquil salicilatos de metales divalentes (Ba, Ca, Mg). Algunos, como las alquil succinimidias y otros derivados de las succinimidias, no producen cenizas al quemar. Estas sustancias retardan la deposición del carbón y de la calamina al adsorberse sobre la superficie de las partes de motor. También actúan como agentes secuestradores (en micelas inversas) de los coloides producidos por la combustión.

Estos surfactantes permiten adicionar al aceite lubricante sustancias alcalinas polares que contrarresten la acidez de los productos de combustión.

Los aceites lubricantes contienen también agentes dispersantes que mantienen en suspensión las finas partículas de carbón y calamina producidas por la combustión, y previenen su depósito. Tales partículas son responsables del ennegrecimiento del aceite. Los agentes dispersantes más utilizados son surfactantes poliméricos de tipo copolímeros de metacrilato con vinil piridina o metil vinil pirolidona, o copolímeros oxidados de etileno y propileno neutralizados por una poliamina. También se usan polibuteno-anilinas sustituidas y etoxiladas. Estos surfactantes poliméricos poseen además la propiedad de mejorar el índice de viscosidad del aceite lubricante, es decir, de reducir la variación de su viscosidad con la temperatura.

4.4. Grasas lubricantes

Las grasas son aceites lubricantes gelificadas por surfactantes tales como los jabones de litio; también se usan jabones de sodio, calcio y aluminio, o polímeros de urea. Las grasas lubricantes de tipo fibroso contienen cristales líquidos y polímeros.

Ciertas grasas contienen sólidos coloidales suspendidos como sulfuro de molibdeno, cuya dispersión está asegurada con surfactantes iónicos lipofílicos.

Se usan geles de aceites de parafina purificados en productos cosméticos y farmacéuticos. Estos geles pueden contener proporciones variables de agua y de aceite atrapados en una red tridimensional de tipo cristal líquido.

4.5. Aceites de corte y relacionados

Los aceites de corte son aceites lubricantes llamados "solubles" para fines de enfriamiento y lubricación de instrumentos de corte como tornos, fresadoras, etc. Se venden en forma de "concentrado" a dispersar en 10 veces su volumen de agua.

Los "concentrados" son aceites lubricantes que contienen agentes emulsionantes del tipo O/W tales como sulfonatos de petróleo o alquil aril sulfonatos sintéticos; también contienen a menudo jabones y alcoholes pesados. Al verter el concentrado en agua, se produce una emulsión espontánea debida a la rápida transferencia de masa, resultando en una fina emulsión O/W. Los aceites de corte contienen también inhibidores de corrosión tales como los derivados de ácidos alquil succínicos o salicílicos.

4.6. Emulsiones asfálticas

Los asfaltos se acondicionan bajo varias formas. Para poder utilizarlos es necesario fluidizarlos, bien sea calentándolos, diluyéndolos, o emulsionándolos. El tercer método no gasta energía y no produce contaminación ambiental; se está aplicando cada día más (13).

Se fabrican emulsiones asfálticas de tipo O/W tanto con surfactantes aniónicos (sulfonatos de petróleo, jabones de ácido de origen vegetal o petrolero) como con surfactantes catiónicos (aminas grasas y derivados, alquil amido poliaminas derivados de la lignina o de ácidos resinosos). Los emulsionantes catiónicos se adaptan a cualquier tipo de relleno, que sea de carácter calcáreo o silicatos, y por eso se prefieren.

El mecanismo de acción del surfactante en una emulsión asfáltica es complejo, pero muy ingenioso porque toma ventaja de varias propiedades del sistema. Por eso y como ejemplo final de esta revisión, se examinará este mecanismo, aún de manera superficial, en el caso de un emulsionante catiónico.

La emulsión asfáltica debe permanecer estable cuando está almacenada en un tambor. Por eso el surfactante debe impedir que las gotas de asfalto puedan tocarse y coalescer. El surfactante catiónico, por ejemplo, un cloruro de alquil amonio, se adsorbe en la superficie de las gotas, con la parte alquil en el asfalto y el grupo amonio en el agua. Los iones cloruros quedan en la fase acuosa en la proximidad de la gota. Como resultado, las gotas poseen una carga superficial positiva y al acercarse dos gotas se ejerce una fuerza de repulsión electrostática que las mantiene a cierta distancia (fig. 11 izq.).

Por otra parte, la fase externa es una solución acuosa que contiene electrólitos. Los cationes están adsorbidos pero los aniones (iones cloruros) que se encuentran en la solución acuosa, cerca de la interfase y repartidos en los que se llama la capa difusa de la

doble capa eléctrica. Al acercarse dos gotas, se drena la película de fase acuosa intergota, el fluido arrastra los aniones y por lo tanto se desbalancea la electroneutralidad del sistema. Como consecuencia, se produce un campo eléctrico intenso que tiende a oponerse al drenaje de la película. Tal proceso llamado "electroviscoso" retarda la coalescencia de las gotas y contribuye a la estabilidad de la emulsión (fig. 11 der.).

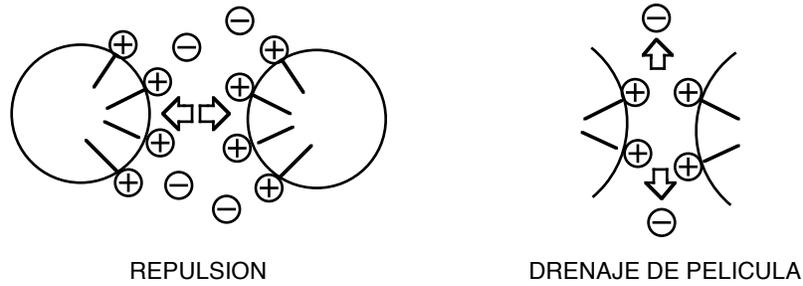


Fig. 11: Mecanismos de estabilización de una emulsión asfáltica

Al verter la emulsión asfáltica sobre un agregado rocoso, o al mezclarla con el, se tiene un sistema que contiene agua, asfalto (aceite) y una superficie sólida, por ejemplo, arena.

La mayoría de las rocas contienen sílica, aluminio-silicatos o carbonatos, es decir que poseen una superficie cargada negativamente (a pH cercano de neutro). En presencia de una superficie cargada negativamente el surfactante catiónico migra desde la interfase agua-asfalto hacia la interfase agua/sólido, y se adsorbe sobre el sólido (fig. 12, etapas 12).

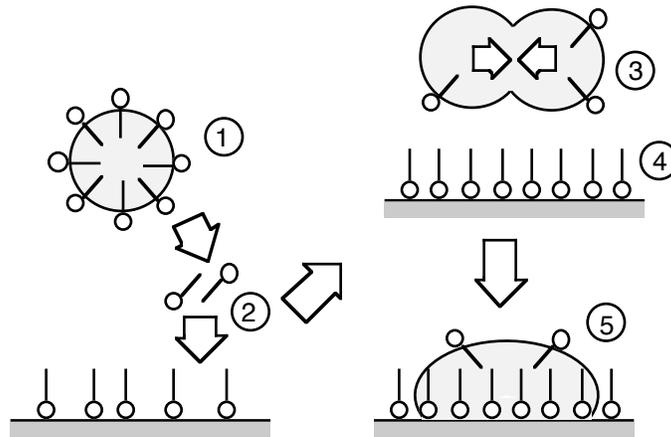


Fig. 12: Mecanismo de la coalescencia de una emulsión asfáltica al contactar un agregado rocoso.

Al desaparecer el surfactante de la interfase agua/asfalto, ya no hay repulsión electrostática entre las gotas de asfalto que comienzan a coalescer (fig. 12, etapa 3); se rompe la emulsión.

Por otra parte, las moléculas catiónicas cubren la roca con el grupo amonio cuaternario adherido al sólido y con la "cola" alquil hacia la fase acuosa (fig. 12, etapa 4). Es decir que desde la fase acuosa la superficie del sólido aparece recubierta por una capa de alcano, y es por lo tanto hidrófoba. La hidrofobación del sólido hace que el asfalto coalescido pueda adherirse a la roca, asegurando así su papel de "cemento" (fig. 12 etapa 5).

El agua de la emulsión o bien penetra por capilaridad en el sólido granulado, o se evapora; la aplicación de emulsiones asfálticas puede hacerse en todo tiempo y la carretera puede utilizarse enseguida, después de pasar una máquina compactadora.

REFERENCIAS

- AIVEPET, "Emulsiones asfálticas", Informes para FONINVES, Ministerio de Energía y Minas, Caracas (1981).
- CHILINGARIAN G.V. y VORABUTR, P. "Drilling and Drilling fluids", Elsevier (1981).
- GRAY G.R., "Composition and properties of oil well drilling Fluids", Gulf Pub. (1980).
- HOLSTEIN E.D., "Future of EOR by chemical flooding looks promizing", World Oil, July, 133-142 (1982)
- JOHANSEN R. y BERG R. Eds. "Chemistry of Oil Recovery", Am. Chem. Soc. Symp. Series N^o 91 (1979).
- LAYRISSE I., RIVAS H. y ACEVEDO S., "Solution and characterization of natural surfactants presents in extra heavy crude oils", J. Dispersion Sci. Technol., 5(1) 1-18 (1984).
- MUNGAN N., "Enhanced Oil Recovery. Part 10: Field Applications of Surfactant/polymer Flooding", World Oil, July, 187-192 (1982).
- NELSON R. C., "Application of Surfactants in the petroleum industry", J. Am. Oil Chemist's Soc., **59**, 823A- 826A (1982).
- Proceedings "Enhanced Oil Recovery", Simposia, Tulsa, Society of Petroleum Engineers (cada 2 años desde 1976).
- Publicaciones del Laboratorio FIRP, ULA (1986).
- SHAH D.O. Ed., "Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery", Plenum Press (1981).
- SHAH D.O. y SCHECHTER R.S., Eds. "Improved Oil Recovery Recovery by Surfactant and Polymer Flooding, Academic Press (1977).
- WASAN D. y PAYATAKES Eds., "Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery", AIChE Symp. Ser. **212** Vol. 78 (1982).

Texto: Uso de los Surfactantes en la industria petrolera
Autor: Jean-Louis SALAGER
Referencia: Cuaderno FIRP 350A
Versión #1: Septiembre de 1991
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA



Derechos reservados

Condiciones de Reproducción

Los cuadenos FIRP está destinados a docentes y estudiantes. Pueden reproducirse libremente solo para uso individual.

Su venta o su reproducción como material de apoyo de cursos con pago de matrícula requiere una autorización escrita del autor o del editor (firp@ula.ve)

Laboratorio FIRP, telef: ++58 (0)274 2402954 Fax: (0)274 2402947
Escuela de INGENIERIA QUIMICA,
e-mail: firp@ula.ve
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA
www.firp.ula.ve