

# **CUADERNO FIRP S853-PP**

MODULO DE ENSEÑANZA EN FENOMENOS INTERFACIALES

*en español*

## **DESHIDRATACIÓN DE CRUDO**

### Principios y Tecnología

\*\*\*\*\*

*Shirley MARFISI y Jean Louis SALAGER*

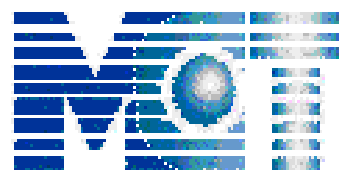
**PLAN PILOTO en ESPECIALIDADES QUIMICAS**

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES**

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

Lab. Formulacion, Interfaces, Reología y Procesos



**MINISTERIO DE  
CIENCIA Y TECNOLOGIA  
PPGEA-FONACIT**

## INDICE

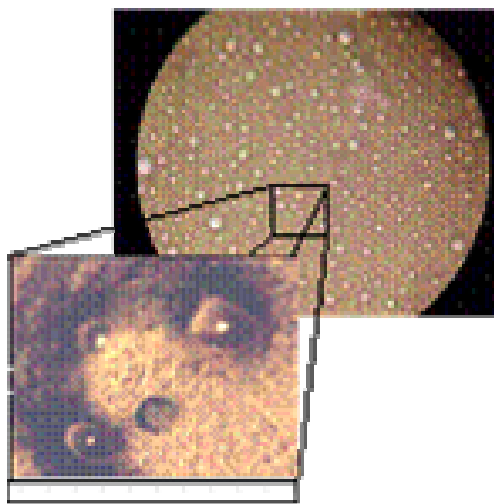
1. Deshidratación de crudos .....	3
1.1 ¿Dónde y cómo se producen las emulsiones agua en petróleo?.....	3
1.2 ¿Cuáles son los agentes emulsionantes? .....	5
1.3 ¿Cuáles son las propiedades involucradas en la estabilidad de la emulsión?.....	6
1.4 ¿Cómo prevenir la formación de emulsiones? . .....	9
1.5 ¿Cuál es el mecanismo de ruptura de la emulsión? .....	10
2. Métodos de Tratamiento .....	14
2.1 Acción de la química deshidratante .....	14
2.2 Acción del campo eléctrico .....	16
3. Aspectos prácticos y tecnológicos .....	19
3.1 Aplicación del mapa de formulación .....	19
3.2 Pruebas de botella .....	20
3.3 Medición de estabilidad .....	22
3.4 Cinética de adsorción de surfactantes .....	23
3.5 Sinergismo entre surfactantes y aditivos químicos .....	24
4. Equipos usados en la deshidratación de crudos .....	25
4.1 Separadores gas-líquido .....	26
4.2 Separadores gravitacionales .....	26
4.3 Calentadores .....	28
4.4 Coalescedores electrostáticos .....	30
5. Desalación del petróleo .....	32
Bibliografía .....	35

## 1. DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS

---

La **deshidratación de crudos** es el proceso mediante el cual se separa el agua asociada con el crudo, ya sea en forma emulsionada o libre, hasta lograr reducir su contenido a un porcentaje previamente especificado. Generalmente, este porcentaje es igual o inferior al 1 % de agua.

Una parte del agua producida por el pozo petrolero, llamada agua libre, se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad, tan pronto como la velocidad de los fluidos es suficientemente baja. La otra parte del agua está íntimamente combinada con el crudo en forma de una emulsión de gotas de agua dispersadas en el aceite, la cual se llama emulsión agua/aceite (W/O), como se muestra en la figura 1.



**Figura 1. Microfotografía de una emulsión agua en petróleo crudo.**

### 1.1 ¿Dónde y cómo se producen las emulsiones agua en petróleo?

El agua y el aceite son esencialmente inmiscibles, por lo tanto, estos dos líquidos coexisten como dos líquidos distintos. La frase “aceite y agua no se mezclan” expresa la mutua insolubilidad de muchos hidrocarburos líquidos con el agua. Las solubilidades de hidrocarburos son bajas, pero varían desde 0,0022 ppm para el tetradecano hasta 1.760 ppm para el benceno en agua. La presencia de dobles enlace carbono-carbono (por ejemplo alquenos y aromáticos) incrementan la solubilidad del agua. El agua está lejos de ser soluble en hidrocarburos saturados (por ejemplo: parafinas o alcanos) y su solubilidad disminuye con el incremento del peso molecular de los hidrocarburos.

Durante las operaciones de extracción del petróleo, la mezcla bifásica de petróleo crudo y agua de formación se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión. Sin embargo, al pasar por todo el

aparataje de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que el agua se disperse en el petróleo en forma de emulsión W/O estabilizada por las especies de actividad interfacial presentes en el crudo. Las emulsiones formadas son **macro-emulsiones W/O** con diámetro de gota entre 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ .

Existen tres requisitos esenciales para formar una emulsión:

- Dos líquidos inmiscibles, como el agua y el aceite.
- Suficiente agitación para dispersar uno de los líquidos en pequeñas gotas en el otro.
- Un agente emulsionante para estabilizar las gotas dispersas en la fase continua.

En los pozos que se producen por levantamiento con gas (Gas-lift), la emulsión es causada principalmente en dos lugares: En el punto donde el “gas lift” es introducido y en la cabeza del pozo. Cuando se utiliza un proceso intermitente, la emulsión generalmente es creada en la cabeza del pozo o en el equipo en superficie. Para el proceso continuo, la mayor parte de la emulsión es formada en fondo de pozo, en el punto de inyección de gas.

En los campos petroleros las emulsiones de agua en aceite (W/O) son llamadas emulsiones directas, mientras que las emulsiones de aceite en agua (O/W) son llamadas emulsiones inversas. Esta clasificación simple no siempre es adecuada, ya que emulsiones múltiples o complejas (o/W/O ó w/O/W) pueden también ocurrir. Además, esta clasificación es muy particular de la industria petrolera, ya que en general las emulsiones O/W son denominadas emulsiones normales y las W/O son las inversas.

En las emulsiones directas, la fase acuosa dispersa se refiere generalmente como agua y sedimento (A&S) y la fase continua es petróleo crudo. El **A&S** es principalmente agua salina; sin embargo, sólidos tales como arena, lodos, carbonatos, productos de corrosión y sólidos precipitados o disueltos se encuentran también presentes, por lo que **A&S** también es llamada Agua y Sedimento Básico (**A&SB**).

Otra terminología en la industria petrolera es clasificar las emulsiones directas producidas como duras y suaves. Por definición una emulsión dura es muy estable y difícil de romper, principalmente porque las gotas dispersas son muy pequeñas. Por otro lado, una emulsión suave o dispersión es inestable y fácil de romper. En otras palabras, cuando un gran número de gotas de agua de gran diámetro están presentes, ellas a menudo se separan fácilmente por la fuerza gravitacional. El agua que se separa en menos de cinco minutos es llamada **agua libre**.

La cantidad de agua remanente emulsionada varía ampliamente desde 1 a 60 % en volumen. En los crudos medianos y livianos ( $>20$  °API) las emulsiones contienen típicamente de 5 a 20 % volumen de agua, mientras que en los crudos pesados y extrapesados ( $<20$  °API) tienen a menudo de 10 a 35 % de agua. La cantidad de agua libre depende de la relación agua/aceite y varía significativamente de un pozo a otro. En este trabajo, la palabra “**agua**” significa agua producida y es una salmuera conteniendo cloruro de sodio y otras sales.

La inyección de vapor y la inyección de agua a yacimientos son factores que promueven la formación de emulsiones.

## 1.2 ¿Cuáles son los agentes emulsionantes?

Los **agentes emulsionantes** son numerosos y pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Compuestos naturales surfactantes tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de la corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro, óxidos), parafinas, asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos pueden contribuir a formar emulsiones muy estables.
- Químicos de producción añadidos tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

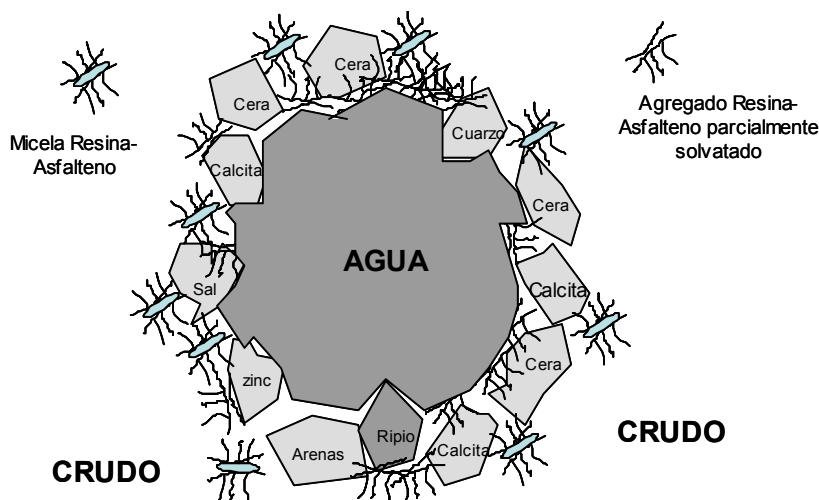
Los **surfactantes naturales** se definen como macromoléculas con actividad interfacial que tienen un alto contenido de aromáticos y por lo tanto relativamente planas con al menos un grupo polar y colas lipofílicas, con actividad interfacial. Estas moléculas pueden apilarse en forma de micelas. Se forman de las fracciones ácidas de asfaltenos, resinas, ácidos nafténicos y materiales porfirínicos.

Estos surfactantes pueden adsorberse a la interfase de la gota de agua y formar una película rígida que resulta en una alta estabilidad de la emulsión W/O formada, lo cual ocurre en menos de tres días. Es por eso, que la emulsión debe tratarse lo más pronto posible con diferentes agentes tales como: química deshidratante, calor, sedimentación por centrifugación o electrocoalescencia.

La película interfacial formada estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- a) Aumenta la tensión interfacial. Por lo general, para emulsiones de crudo la tensión interfacial es de 30 a 36 mN/m. La presencia de sales también aumenta la tensión interfacial.
- b) Forman una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas. Este tipo de película ha sido comparada con una envoltura plástica.
- c) Si el surfactante o partícula adsorbida en la interfase es polar, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Un segundo mecanismo de estabilización ocurre cuando los emulsionantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsionantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser mojadas por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se colectan en la superficie de la gota y forman una barrera física. Ejemplos comunes de este tipo de emulsionante son el sulfuro de hierro y la arcilla. En la figura 2 se muestra la adsorción de diferentes partículas emulsionantes en una gota de agua.



**Figura 2. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el petróleo crudo.**

### 1.3 ¿Cuáles son las propiedades que intervienen en la estabilidad de la emulsión?

El rompimiento de la emulsión depende de las siguientes propiedades (Salager 1987 a):

**a) Tensión interfacial.** Una reducción de la tensión interfacial no es suficiente para aumentar la estabilidad de la emulsión. Se ha encontrado recientemente que los sistemas de tensión ultra-baja producen emulsiones inestables. Estudios de tensión interfacial dinámica entre crudo y agua muestran que la tensión disminuye con el tiempo y que se requieren varias horas de contacto para obtener un valor estable.

A partir de las mediciones de tensión interfacial (IFT) se puede concluir que es la fracción de la resina que tiene la más alta afinidad por la interfase. Las resinas pueden reducir el IFT a los valores cerca de 15 mN/m. Mientras que los asfaltenos la reducen en 25 mN/m como valor límite. El valor para el petróleo crudo es del orden de 30 mN/m, lo cual revela que hay otros componentes indígenas que influyen el IFT además de las resinas y asfaltenos.

**b) Viscosidad de la fase externa.** Una viscosidad alta en la fase externa disminuye el coeficiente de difusión y la frecuencia de colisión de las gotas, por lo que se incrementa la estabilidad de la emulsión. Una alta concentración de las gotas también incrementa la viscosidad aparente de la fase continua y estabiliza la emulsión. Este efecto puede ser minimizado calentando la emulsión.

**c) Tamaño de la gota.** Gotas muy pequeñas menores de 10  $\mu\text{m}$  generalmente producen emulsiones más estables. Una amplia distribución de tamaños de partículas resulta en general en una emulsión menos estable.

**d) Relación de volumen de fases.** Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o tamaño de gota y el área interfacial. La distancia de separación se reduce y esto aumenta la probabilidad de colisión de las gotas. Todos estos factores reducen la estabilidad de la emulsión.

**e) Temperatura.** Usualmente, la temperatura tiene un efecto muy fuerte en la estabilidad de la emulsión. Incrementando la temperatura se reduce la adsorción de surfactantes naturales y

disminuye la viscosidad de la fase externa, la rigidez de la película interfacial y la tensión superficial. Todos estos cambios reducen la estabilidad de la emulsión. En presencia de surfactantes aniónicos, un aumento de temperatura aumenta la afinidad de estos por la fase acuosa, mientras que lo inverso ocurre con surfactantes no-iónicos.

**f) pH.** La adición de ácidos o bases inorgánicos cambia radicalmente la formación de películas de asfaltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite. Ajustando el pH se puede minimizar la rigidez de la película que estabiliza la emulsión y aumentar la tensión superficial. La estabilización de la tensión interfacial depende del pH de la fase acuosa, por lo cual la adsorción en la interfase presenta una histéresis que indica que las diferentes moléculas emulsionantes (surfactantes naturales que contienen grupos ácidos y bases) poseen cinéticas de equilibración muy diferentes.

**g) Envejecimiento de la interfase.** A medida que la interfase envejece la adsorción de los surfactantes se completa y debido a las interacciones laterales entre las moléculas aumenta la rigidez de la película hasta un valor estable en unas 3 a 4 horas. Esta película o piel alrededor de la gota llega a ser más gruesa, más fuerte y más dura. Además, la cantidad de agentes emulsionantes se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias.

**h) Salinidad de la salmuera.** La concentración de la salmuera es un factor importante en la formación de emulsiones estables. Agua fresca o salmuera con baja concentración de sal favorecen la estabilidad de las emulsiones. Por el contrario, altas concentraciones de sal tienden a reducirla.

**i) Tipo de aceite.** Los crudos con aceite de base parafínica usualmente no forman emulsiones estables, mientras que los crudos nafténicos y de base mixta forman emulsiones estables. Ceras, resinas, asfaltenos y otros sólidos pueden influenciar la estabilidad de la emulsión. En otras palabras, el tipo de crudo determina la cantidad y tipo de emulsionantes naturales.

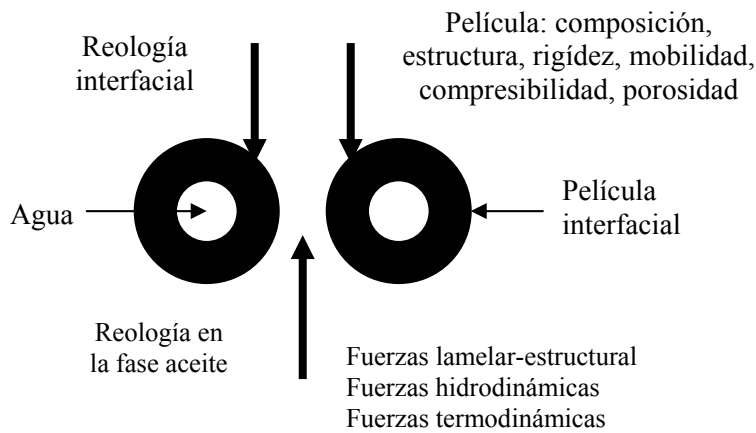
**j) Diferencia de densidad.** La fuerza neta de gravedad que actúa en una gota es directamente proporcional a la diferencia en densidades entre la gota y la fase continua. Aumentando la diferencia de densidad por incremento de la temperatura se logra aumentar la velocidad de sedimentación de las gotas y por ende, se acelera la coalescencia.

**k) Presencia de cationes.** Los cationes divalentes como calcio y magnesio tienen tendencia a producir una compactación de las películas adsorbidas, probablemente por efecto de pantalla electrostática de un lado, y por otro, la precipitación de sales insolubles en la interfase.

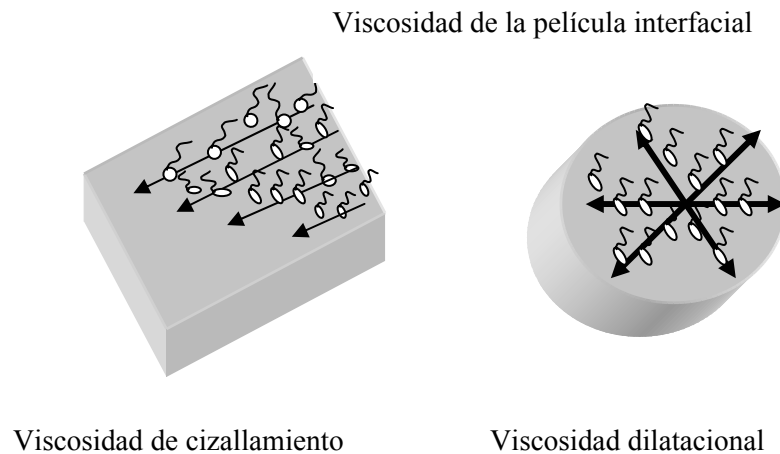
**l) Propiedades reológicas interfaciales.** Generalmente, cuando una interfase con moléculas de surfactantes adsorbidas se estira o dilata se generan gradientes de tensión. Los gradientes de tensión se oponen al estiramiento e intentan restaurar la uniformidad de la tensión interfacial. Como consecuencia, la interfase presenta una cierta elasticidad. Éste es el efecto llamado Gibbs-Marangoni. En la figura 3 se muestran los factores físico-químicos relacionados con las interacciones entre dos gotas de fase dispersa.

Para una interfase Newtoniana las propiedades reológicas que determinan el movimiento interfacial son la viscosidad de cillazamiento interfacial  $\eta_s$ , la viscosidad dilatacional interfacial  $\eta_d$  y el gradiente de tensión interfacial.  $\eta_s$  describe la resistencia de la interfase a cambiar de forma en un elemento diferencial de la interfase, el área se mantiene constante y se mide la resistencia de la película.

La viscosidad  $\eta_d$ , al igual que la elasticidad interfacial dilatacional  $\epsilon_d$ , se mide sólo por la dilatación-compresión de la película sin aplicar cizallamiento. Estas propiedades describen la resistencia de la superficie a los cambios en el área interfacial. En la figura 4 se muestra esquemáticamente las fuerzas de cizalla y dilatacional sobre la interfase, las cuales determinan la viscosidad de cizallamiento y la dilatacional, respectivamente.



**Figura 3. Esquema de los factores físico-químicos relacionados con las interacciones entre dos gotas de fase dispersa de una emulsión W/O.**



**Figura 4. Esquema de las fuerzas de corte y dilatacional relacionadas con las mediciones de las viscosidades correspondientes en una interfase agua-aceite.**

Se define el **módulo dilatacional interfacial**  $\epsilon$  como el aumento en la tensión interfacial para una unidad de área superficial (Lucassen-Reynders 1993), por lo tanto, es una medida de la resistencia para la creación de gradientes de tensión interfacial, y la tasa a la cual tales gradientes desaparecen después de la deformación.

El módulo  $\varepsilon$  a una frecuencia particular es caracterizado por el valor absoluto  $|\varepsilon|$  y por el ángulo de fase  $\theta$  que describen la variación entre la tensión interfacial dinámica en función del cambio del área interfacial.

$$\varepsilon \equiv \frac{d\gamma}{d \ln A} = |\varepsilon| \exp(i\theta) \quad (1)$$

Puede ser expresado como la suma de la contribución elástica y la viscosidad,

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (2)$$

siendo  $\varepsilon_d$  la elasticidad dilatacional (mN/m) y  $\eta_d$  es la viscosidad dilatacional (mN/m.s) calculada por:

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos\theta \quad (3)$$

$$\eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \operatorname{sen}\theta \quad (4)$$

donde  $\omega$  es la velocidad angular ( $= 2\pi/\text{período}$ ) en (1/s).

#### 1.4. ¿Cómo prevenir la formación de la emulsión agua en petróleo?

Las emulsiones se forman en el aparataje de producción del pozo y en las instalaciones de superficie debido al cizallamiento, por lo que es recomendable eliminar la turbulencia y remover el agua del aceite lo más pronto posible. Algunos recomiendan inyectar el surfactante a fondo de pozo para prevenir la formación de la emulsión. Las recomendaciones anteriores no siempre son posibles lograrlas, por lo que en muchos casos es necesario prepararse para el rompimiento de la emulsión inevitablemente formada.

La mejor forma de deshidratar es evitar que se produzca la emulsión o por lo menos reducir al máximo las condiciones que favorezcan la emulsión, a saber la producción conjunta de varios fluidos y la agitación (Salager 1987 a).

En pozos fluyentes, una agitación considerable es generalmente causada por el gas disuelto saliendo de la solución (el gas se desorbe) conforme decrece la presión. Este gas también causa turbulencia cuando fluye junto con la mezcla difásica agua-aceite a través de accesorios y restricciones en la tubería de producción; pasa por supuesto lo mismo cuando se utiliza el levantamiento con gas. Esta turbulencia puede ser reducida, pero no eliminada, instalando un estrangulador de fondo. Este estrangulador reduce la estabilidad de la emulsión por las siguientes causas:

- a) Hay menos presión diferencial.
- b) La temperatura de fondo de pozo es considerablemente más alta que la temperatura en la superficie.

c) Hay flujo laminar para una gran distancia corriente abajo del estrangulador de fondo y por lo tanto, menos turbulencia.

Actualmente, el 90 % de las técnicas utilizadas para la extracción de petróleo crudo generan o agravan los problemas de emulsión. Los químicos usados en las fracturas de la formación, estimulaciones de pozos, inhibición de corrosión, etc., frecuentemente causan problemas de emulsión muy severos, por lo que existen también métodos para romperlas, tales como el calentamiento, aditivos químicos, tratamiento eléctrico y asentamiento.

En los casos de bajo contenido de agua (< 10%) resulta ventajoso añadir agua en fondo de pozo antes que se produzca la emulsión porque así la emulsión formada será menos estable (el tamaño de gotas aumenta y se favorece la coalescencia).

### 1.5 ¿Cuál es el mecanismo de ruptura de la emulsión agua en petróleo?

Diversos estudios se han hecho sobre los mecanismos de ruptura de una emulsión W/O. Según el análisis de Jeffreys y Davies en 1971 estas etapas se reducen a tres:

#### Etapa 1. Acercamiento macroscópico de las gotas

Cuando las gotas de fase dispersa son más o menos grandes se aproximan por sedimentación gravitacional, gobernadas por las **leyes de Stokes** (basada en la suposición de gotas esféricas rígidas, ecuación 5) o de **Hadamard** (movimiento convectivo interno en las gotas y efecto de la viscosidad de la fase interna, ecuación 6), pero sí son menores de 5 μm está presente el movimiento Browniano.

$$V_s = \frac{2(\rho_1 - \rho_2)gr^2}{9\eta_e} = f_s \cdot r^2 \quad (5)$$

$$V_H = V_s \frac{\left(1 + \frac{\eta_e}{\eta_i}\right)}{\left(1 + \frac{2}{3} \frac{\eta_e}{\eta_i}\right)} \quad (6)$$

donde:

$V_s$  = velocidad de sedimentación de Stokes (cm/s).

$V_H$  = velocidad de sedimentación de Hadamard (cm/s).

$\rho_1$  = densidad del agua (g/cm<sup>3</sup>).

$\rho_2$  = densidad del crudo (g/cm<sup>3</sup>).

$g$  = aceleración de gravedad (cm/s<sup>2</sup>).

$r$  = radio de las gotas de agua dispersas en el crudo (cm).

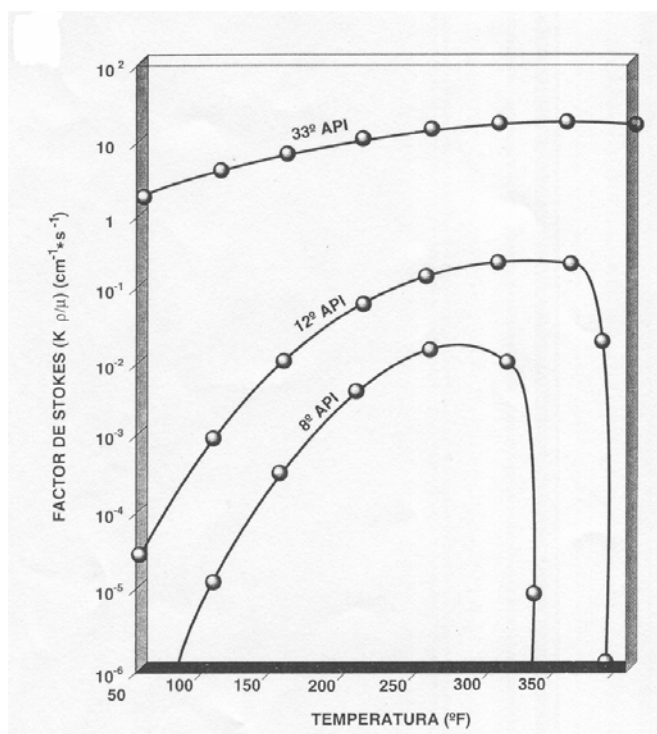
$\eta_e$  = viscosidad de la fase externa (cp).

$\eta_i$  = viscosidad de la fase interna (cp).

$f_s$  = factor de Stokes (1/cm.s)

Una velocidad de sedimentación del orden de 1 mm por día es suficientemente baja para que el movimiento de convección térmica y el movimiento Browniano la compense. Esto indica que el problema de sedimentación puede volverse muy severo para crudos pesados o extrapesados (Salager 1987 a), para los cuales la diferencia de densidad es poca y la viscosidad es alta.

De los parámetros incluidos en la ecuación (5), la viscosidad es la que presenta mayor influencia, producto de la gran sensibilidad de este parámetro ante variaciones en la temperatura. En la figura 5 se muestra la variación de la velocidad de asentamiento con la temperatura en términos del factor de Stokes ( $f_s = V_s/r^2$ ) para crudos de distintas gravedades API. Como puede verse, el efecto de la variación en la temperatura y la gravedad API en el factor de Stokes es drástico para crudos muy viscosos, lo que da lugar a diferencias de varios órdenes de magnitud en la velocidad de sedimentación cuando se considera una pequeña variación en la gravedad API o se incrementa la temperatura.



**Figura 5. Variación del factor de Stokes con la temperatura y la gravedad API.**

## **Etapa 2. Drenaje de la película**

Al final de la etapa anterior, las gotas se deforman y se genera una **película intergota**, dando inicio así a la segunda etapa del proceso llamada “drenaje de la película”, donde están involucrados fenómenos interfaciales relacionados con la presencia de surfactantes adsorbidos.

Una vez que dos gotas se acercan, se produce una deformación de su superficie (adelgazamiento del orden de 0,1 micra o menos) y se crea una película de fluido entre las mismas, con un espesor alrededor de 500 Å.

La velocidad de drenaje de la película depende de las fuerzas que actúan en la interfase de la película. Cuando dos gotas de fase interna de una emulsión se aproximan una a la otra debido a las fuerzas gravitacionales, convección térmica o agitación, se crea un flujo de líquido entre ambas interfases y el espesor de la película disminuye.

El flujo de líquido de la película trae consigo moléculas de surfactantes naturales adsorbidas debido al flujo convectivo creando un gradiente de concentración en la interfase. Este gradiente de concentración produce una variación en el valor local de la tensión interfacial (gradiente de tensión) que genera una fuerza opuesta al flujo de líquido fuera de la película, figura 6 (a), (b).

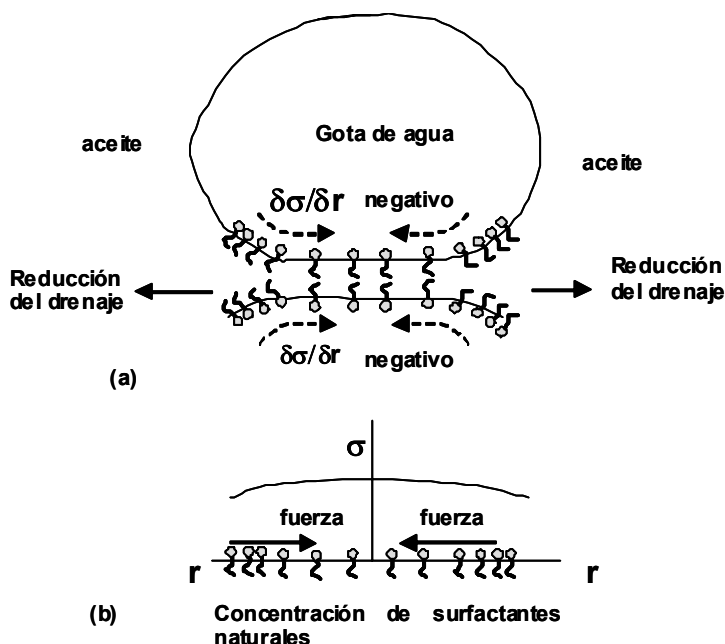


Figura 6 (a) Efecto del drenaje de la película sobre la concentración de surfactantes naturales.  
(b) Efecto de la concentración superficial sobre la variación en la tensión interfacial en el interior de la película drenada.

El esfuerzo de corte asociado con el drenaje tiende a concentrar la mayor parte de las moléculas de surfactante natural fuera de la película y a disminuir su concentración en el interior de la película. Las moléculas de desemulsionantes son adsorbidas en los espacios dejados por los surfactantes naturales en la película, figura 7 (a), (b).

Por la variación de la tensión interfacial con el tiempo, la tasa de adsorción de los desemulsionantes en la interfase crudo/agua es más rápida que la de los surfactantes naturales del crudo. Cuando la película llega a ser muy delgada y debido a la proximidad de la fase dispersa, las fuerzas de atracción de Van der Waals dominan y ocurre la coalescencia.

Toda vez que ocurre el acercamiento de las gotas se pueden presentar varios tipos de interacciones entre ellas que retrasen o aceleren el drenaje de la película. Por ejemplo, cuando

las gotas poseen en la interfase una carga eléctrica, su acercamiento está inhibido por una repulsión de tipo eléctrico.

El acercamiento también pueden ser demorado por fenómenos electrocinéticos como el efecto electroviscoso denominado “potencial de flujo” (fuerza opuesta al drenaje de la película) y/o un aumento de la viscosidad interfacial (formación de una película interfacial rígida e inmovilización de la capa de aceite que solvata las colas lipofílicas). La mejor forma de eliminar estos efectos es anular las interacciones del surfactante natural, lo cual se logra mediante la formulación fisicoquímica (Salager 1987 b).

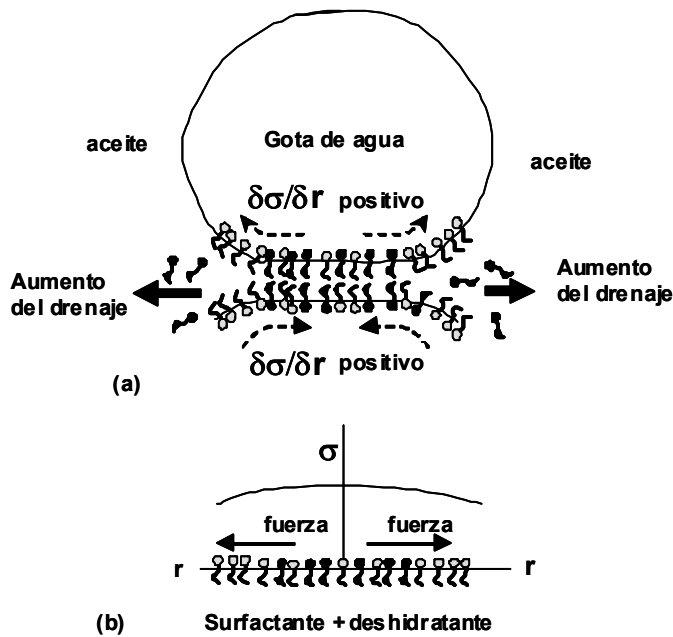


Figura 7 (a) Ilustración esquemática de la adsorción del surfactante deshidratante en la superficie libre de la película (b) Efecto de la concentración superficial del surfactante natural y las moléculas de deshidratante sobre la variación de la tensión interfacial en el interior de la película drenada.

### Etapa 3. Coalescencia

La coalescencia se define como un fenómeno irreversible en el cual las gotas pierden su identidad, el área interfacial se reduce y también la energía libre del sistema (condición de inestabilidad). Sin embargo, este fenómeno se produce sólo cuando se vencen las barreras energéticas asociadas con las capas de emulsionante adsorbido y la película de fase continua entre las dos gotas. Esta etapa puede considerarse como instantánea respecto a las dos primeras etapas.

Los procesos de deshidratación utilizan efectos físicos destinados a aumentar la velocidad de la primera etapa, tales como el calentamiento, que reduce la viscosidad de la fase externa y aumenta la diferencia de densidad entre los fluidos; ó un aumento de la cantidad de fase interna (reduce el recorrido promedio de cada gota antes del contacto con otra).

También es posible usar fuerzas diferentes a la gravedad natural para aumentar la velocidad de contacto y/o el tamaño de la gota: gravedad artificial por centrifugación (Vold y Groot 1962), fuerzas capilares con filtros coalescedores (Spielman y Goren 1962) o fuerzas electrostáticas (Cottrell y Speed 1911).

## **2. METODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DESHIDRATACIÓN**

Dependiendo del tipo de aceite y de la disponibilidad de recursos se combinan cualquiera de los siguientes métodos típicos de deshidratación de crudo: Químico, térmico, mecánico y eléctrico. En general, se usa una combinación de los métodos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr la deshidratación efectiva de la emulsión W/O.

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto desemulsionante sintético denominado en las áreas operacionales de la industria petrolera como “química deshidratante”, el cual debe ser inyectado tan temprano como sea posible a nivel de superficie o en el fondo del pozo. Esto permite más tiempo de contacto y puede prevenir la formación de emulsión corriente abajo. La inyección de desemulsionante antes de una bomba, asegura un adecuado contacto con el crudo y minimiza la formación de emulsión por la acción de la bomba.

El tratamiento por calentamiento consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos de intercambio de calor, tales como calentadores de crudo y hornos.

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional. Entre ellos se encuentran los tanques de sedimentación llamados comúnmente tanques de lavado.

Para el tratamiento eléctrico se utilizan equipos denominados deshidratadores electrostáticos, y consiste en aplicar un campo eléctrico para acelerar el proceso de acercamiento de las gotas de fase dispersa.

La selección y preparación del tipo de desemulsionante debe coincidir con el recipiente de tratamiento de la emulsión. Los tanque de lavado que tienen largo tiempo de retención (8-24 horas), requieren desemulsionantes de acción lenta. Por otro lado, los tratadores-calentadores y las unidades electrostáticas con corto tiempo de retención (15-60 minutos) requieren desemulsionantes de acción muy rápida. Problemas como precipitación de parafinas en climas fríos, incremento de sólidos, adición de compuestos químicos para estimulación de pozos, pueden requerir el cambio del desemulsionante inyectado en línea.

### **2.1 Acción de la química deshidratante**

Diferentes estudios (Salager 1987a) han demostrado que el mecanismo físico-químico de acción de los agentes deshidratantes o desemulsionantes está asociado a la formulación óptima del sistema ( $SAD = 0$ , siendo SAD la Diferencia de Afinidad del Surfactante).

La formulación óptima se define básicamente como un estado de equilibrio entre las afinidades del surfactante para la fase acuosa y para la fase oléica. Se han determinado cuantitativamente los efectos de las diferentes variables de formulación (salinidad, ACN, EON, WOR, temperatura, entre otras) sobre el equilibrio hidrofílico/lipofílico entre el surfactante y su ambiente físico-químico (Salager 1999, Salager et al., 1979 a,b,c).

En un sistema surfactante-agua-aceite, la formulación óptima se logra cuando en un barrido unidimensional de cualquier variable de formulación, el sistema presenta una tensión interfacial mínima o ultra-baja, acompañada en general de la aparición de un sistema trifásico

en el cual la mayor parte del surfactante está en la fase media. Para el caso de emulsiones agua en crudo es poco corriente poder observar tal sistema trifásico y la inestabilidad se detecta por el progreso de la coalescencia y la evolución de la tensión interfacial dinámica.

Para conseguir esta condición en una emulsión W/O que ya contiene un surfactante lipofílico (modelo de los surfactantes naturales en el crudo), se debe añadir un surfactante hidrofílico de peso molecular promedio o bajo (modelo agente deshidratante) de manera que el parámetro característico de la mezcla produzca una emulsión inestable (Salager 1987 b). La formulación óptima es independiente de la concentración de surfactante y de la cantidad de la fase media, el surfactante es atrapado en una microemulsión (Antón y Salager 1986).

Por lo general, los desémulsionantes comerciales son mezclas de varios componentes que tienen estructuras químicas diferentes y materiales poliméricos, así como una amplia distribución de peso molecular. Están conformados por un 30 a 50% de materia activa (surfactantes) más la adición de solventes adecuados, tales como nafta aromática y alcoholes.

Entre los más utilizados están los copolímeros bloques de óxido de etileno y de óxido de propileno, las resinas alquil-fenol formaldehidas, las poliaminas, alcoholes grasos, aminas oxialquiladas y poliesteramianas y sus mezclas. En la tabla 1 se presentan algunos de los productos surfactantes utilizados como agentes deshidratantes para romper emulsiones W/O.

Estos surfactantes tienen tres efectos fundamentales una vez adsorbidos en la interfase agua-aceite: uno es la inhibición de la formación de una película rígida, otro el debilitamiento de la película volviéndola compresible y el más importante, el cambio en la formulación del sistema para alcanzar la condición de SAD = 0.

**Tabla 1. Historia del uso de deshidratantes.**

Período	Dosificación (ppm)	Tipo de química
1920	1.000	Jabones, sales de ácidos nafténicos, aromáticos y alquilaromáticos, sulfonatos, aceite de castor sulfatado
1930	1.000	Sulfonatos de petróleo, esteres de ácidos sulfosuccínicos, di-epóxicos
Desde 1935	100 – 500	Ácidos grasos etoxilados, alcoholes grasos y alquilfenoles
Desde 1950	100	Copolímeros bloques de óxido de etileno/óxido de propileno EO/PO, resinas p-alquilfenol formaldehidas + EO/PO y modificaciones
Desde 1965	30 – 50	Aminas oxialquiladas, poliaminas
Desde 1976	10 – 30	Oxialquilados, resinas p-alquilfenol formaldehidas cíclicas y modificaciones complejas
Desde 1986	5 - 20	Poliesteramianas y sus mezclas

Fuente: Staiss F., R. Bohm and R. Kupfer, 1991. Improved Demulsifier Chemistry: A novel approach in the Dehydration of crude oil. SPE Production Engineering, Vol. 6, N° 3, pp. 334-338.

## 2.2 Acción del campo eléctrico

La fuerza resultante entre dos gotas cargadas está dada por la Ley de Coulomb:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_o x^2} \quad (7)$$

donde  $q$  es la carga de la gota,  $x$  es la distancia entre los centros de las gotas y  $\epsilon_o$  la permitividad de la fase continua. La dirección del movimiento depende de la polaridad de la carga y del campo eléctrico. Para una gota cargada por contacto directo con un electrodo, la fuerza resultante se reescribe:

$$F = \left[ \frac{\pi^2}{6} \right] 4\pi r^2 \epsilon_{oil} \epsilon_o E^2 \quad (8)$$

siendo  $\epsilon_{oil}$  la constante dieléctrica relativa del crudo y  $E$  el campo eléctrico.

Esta fuerza ocasiona que la gota cargada migre hacia el electrodo de carga opuesta y se inicie entonces el contacto con otras gotas, permitiendo la coalescencia. Para dos gotas polarizadas de igual tamaño alineadas en el campo eléctrico, la fuerza de atracción es:

$$F = 3\pi\epsilon_{oil}\epsilon_o E^2 \frac{d^6}{x^4} \quad (9)$$

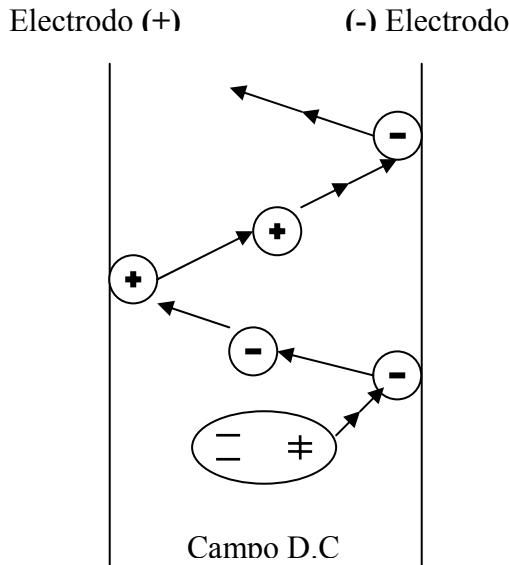
En un campo D.C. (corriente directa), las gotas migrarán en un patrón continuo con una velocidad determinada por la viscosidad de la fase continua. Las gotas gradualmente perderán su carga, dependiendo del tiempo de relajación de la fase continua.

En el caso de corriente continua (A.C.), una gota cargada tenderá a oscilar en una posición media entre los electrodos. Una gota puede llegar a cargarse por otros mecanismos tales como: ionización, adsorción preferencial de iones a la interfase (doble capa eléctrica) o transferencia de carga convectiva desde un electrodo por la fase orgánica (Burriss 1977).

En investigaciones realizadas se ha podido estudiar el fenómeno que hace que los voltajes D.C. sean tan efectivos y permitan remover grandes cantidades de agua (Burriss 1977). Este principio se esquematiza en la figura 8. En esta figura se representa un crudo fluyendo verticalmente con una sola gota de agua presente. A medida que la gota entra en el alto gradiente D.C. entre los electrodos, éste le induce una carga a la superficie de la gota, que es igual a la del electrodo más cercano, por lo que inmediatamente ambos se repelen y la gota es atraída hacia el electrodo de carga contraria.

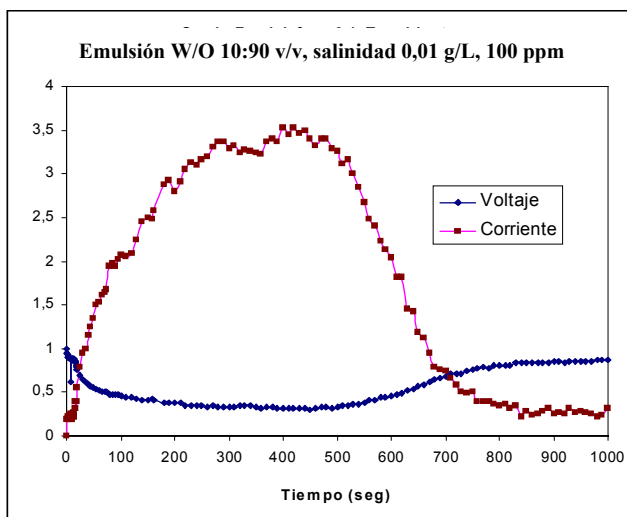
Cuando la gota se acerca al electrodo de carga contraria, la carga superficial de la gota se altera por el gran potencial del ahora electrodo más cercano, lo que hace que sea repelida de nuevo y atraída por el electrodo de carga contraria. Este movimiento de la gota es una migración ordenada entre los electrodos. Los altos potenciales D.C. retienen a las gotas de agua hasta sean suficientemente grandes como para sedimentar.

Considerando lo anteriormente expuesto para un sistema de una emulsión W/O con miles de gotas de agua. Las gotas polarizadas (cargadas mitad positivamente y mitad negativamente) tenderán a colisionar entre sí, por lo cual la coalescencia ocurrirá más rápido. Este fenómeno también hace que gotas en medios más viscosos colisionen, y es necesario altas temperaturas.



**Figura 8. Movimiento de una gota de agua entre dos electrodos de polaridad dual.**

Otro ejemplo, es el perfil corriente-voltaje obtenido en la deshidratación electrostática de una emulsión agua en crudo aplicando un campo eléctrico D.C. de 1.000 Voltios/cm y una dosificación de 100 ppm de química deshidratante (resina fenol formaldehído), figura 9. Se observa que inicialmente la corriente aumenta de manera considerable, luego alcanza un máximo y después disminuye hasta valores cercanos a cero.



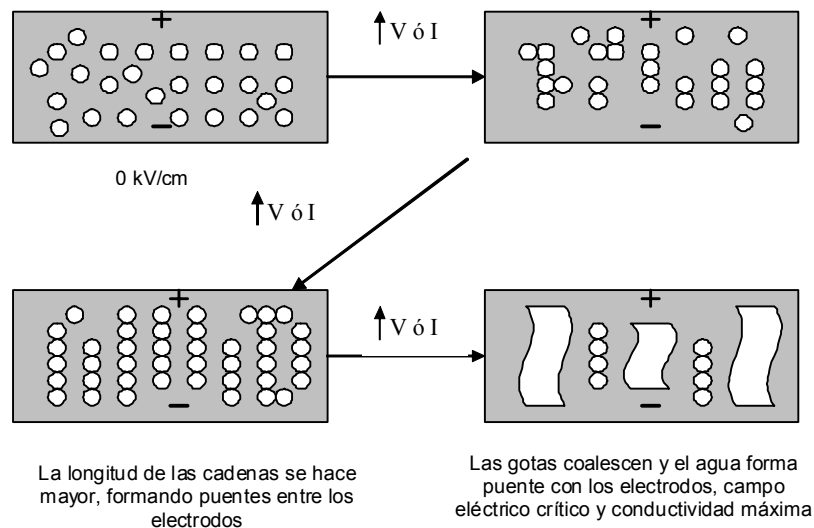
**Figura 9. Perfil Intensidad de corriente-Voltaje en función del tiempo durante la deshidratación Electrostática de una emulsión agua en petróleo crudo.**

Taylor (1988) encontró que la forma de tales perfiles puede explicarse de la siguiente manera:

- Un período inicial durante el cual ocurre el alineamiento de las gotas en cadena como si fuera un rosario;
- Un período en el cual las cadenas de gotas de gran longitud forman un puente entre los electrodos, ocasionando un incremento en la conductividad de la emulsión;
- Un punto en el cual la conducción de corriente alcanza un máximo; y
- Una región caracterizada por una conductividad altamente errática, eventualmente disminuye a cero, como consecuencia de la disminución del nivel de agua en la emulsión debido al progreso de coalescencia de las gotas.

Taylor (1988) sugirió lo siguiente: “el proceso inicial es capacitivo, resultando quizás de la conducción superficial en las gotas de agua que se tocan, más que de la conducción a través de las gotas. Esta fase inicial es influenciada por factores como: viscosidad de la fase aceite, volumen de la fase dispersa y voltaje aplicado.

En la última región la conducción ocurre a través de las gotas (coalescencia), y la duración de esta zona se ve afectada por el voltaje aplicado y la presencia de aditivos químicos; a mayor voltaje o mayor concentración de química, más rápida es la deshidratación”. En la figura 10 se ilustra esquemáticamente el proceso de electrocoalescencia.



**Figura 10. Esquema del proceso de electrocoalescencia.**

### 3. ASPECTOS PRÁCTICOS Y TECNOLÓGICOS

---

#### 3.1 Aplicación del mapa de formulación a la deshidratación de crudos

En la historia de un pozo ocurre en general un aumento paulatino del porcentaje de agua producida. Uno de los problemas más severos es el aumento de viscosidad de las emulsiones W/O con el contenido de agua, el cual provoca problemas de bombeo y de reducción de la producción.

Para encontrar solución a este problema conviene estudiar la influencia de las variables de composición conjuntamente con la de la variable generalizada de formulación SAD ó HLD. A tal efecto se usan sistemas modelos compuestos por un ternario surfactante-aceite-salmuera. Tales sistemas poseen dos variables independientes de composición, las cuales se expresan en general, como la concentración de surfactante y la relación agua-aceite WOR (Salager 1987a).

La concentración del surfactante tiene una influencia general bien definida (Anderéz 1984). Debajo de una cierta concentración “crítica” no hay suficiente surfactante en el sistema para estabilizar una emulsión. Al contrario, el WOR tiene un efecto más difícil de entender, ya que éste se combina con el de la formulación. Se sabe (Becher 1977; Lissant 1974) que un aumento del contenido de agua de una emulsión W/O (formulación SAD > 0) termina siempre por invertirse en una emulsión O/W cuando el porcentaje de agua llega a 70-80%.

El mapa bidimensional de formulación-composición (por ejemplo, SAD-WOR) es extremadamente útil para explicar el papel de la química deshidratante cuando se añade a la mezcla agua-crudo en el fondo de pozo antes de la formación de la emulsión (Salager 1987a).

Para tratar un sistema susceptible de producir una emulsión W/O estable ubicada en B+ ó A+ (SAD > 0) por efecto de los surfactantes naturales, basta añadir un surfactante hidrofílico disuelto en una fase aceite, de manera tal que al combinarse con los surfactantes naturales produzca SAD = 0 o SAD levemente negativo, como se muestra en la figura 11, caso 1. En tales condiciones, se obtendrá una emulsión W/O inestable.

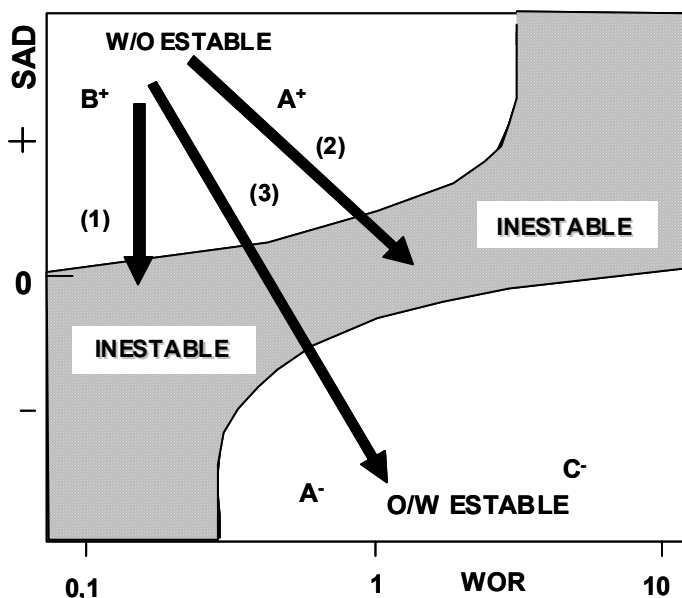
Si al mismo sistema se añade un surfactante hidrofílico disuelto en una cantidad notable de agua, de forma que el SAD resultante sea cero en la frontera  $A^+/A^-$  ó levemente negativo en  $A^-$ , se obtendrá una emulsión O/W inestable, figura 11 caso 2. Este puede ser mejor que el caso 1 si el crudo es viscoso, ya que la emulsión W/O puede ser difícil de bombear.

Si se añade un surfactante hidrofílico y agua en cantidades suficientes para producir SAD < 0 en la zona  $A^-$ , se puede obtener una emulsión O/W estable, figura 11 caso 3, lo que puede ser interesante para ciertos tipos de aplicaciones, como es el caso de transporte de crudos pesados (Grosso et al., 1984) ó la producción de emulsiones combustibles.

En la mayoría de los casos el problema es diferente y consiste en añadir la química deshidratante a una emulsión ya estabilizada por surfactantes naturales. En lo que concierne a la deshidratación, el cambio de  $B^+$  (SAD > 0) al límite de  $B^+/B^-$  (SAD = 0) ó a  $B^-$  (SAD < 0 cerca de cero), y el cambio de  $B^+$  ó  $A^+$  al límite  $A^+/A^-$  (SAD = 0) ó a  $A^-$  (SAD < 0) producen esencialmente los mismos efectos que para un sistema pre-equilibrado.

Con el objeto de que la analogía se aplique a sistemas crudo/agua es necesario que se cumpla la regla de mezcla entre los surfactantes naturales y la química deshidratante y, por

otra parte, que el agente deshidratante pueda migrar rápidamente a la interfase para combinarse con los surfactantes naturales. Este último requisito implica que el agente deshidratante se incorpore al sistema en un vehículo solvente miscible con la fase externa de la emulsión que se ha de romper (Salager 1987 a).



**Figura 11. Utilización del mapa de formulación-WOR para el tratamiento de emulsiones de campo tipo W/O:**  
**(1) Deshidratación,**  
**(2) Desalación,**  
**(3) Producción de emulsiones O/W estables.**

### 3.2 Pruebas de botella

Los desemulsionantes deben ser dosificados en forma continua en la relación determinada por pruebas de botella y/o pruebas de campo. Los rangos de dosificación pueden variar de 10 a 1.000 ppm, aunque generalmente con un buen deshidratante se utilizan 10 a 100 ppm. Generalmente los crudos pesados requieren mayor dosificación que los crudos ligeros. El exceso de dosificación de desemulsificante incrementa los costos de tratamiento, puede estabilizar aun más la emulsión directa W/O ó producir emulsiones inversas O/W.

Debido a que los agentes desemulsionantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsionante más adecuado es un arte. La selección está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como **Pruebas de botella**, las cuales se han estandarizado como técnica de selección de estos productos en los laboratorios de la industria petrolera.

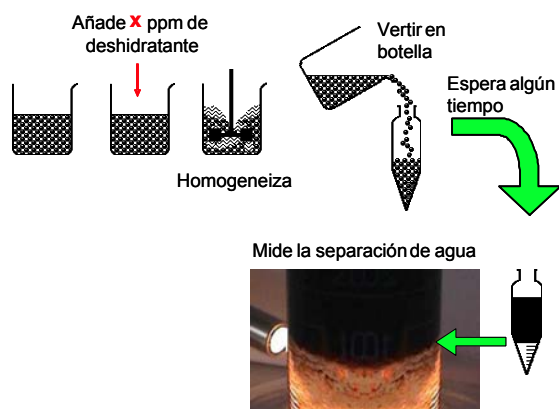
Las pruebas de botella ayudan a determinar cual química puede ser más efectiva para romper la emulsión de campo. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de química necesaria para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O. Para el éxito de esta prueba se requiere seleccionar una muestra representativa de la corriente de producción de la emulsión, la cual debe reunir las siguientes características (University of Texas, 1990):

1. Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
2. Contener cantidades representativas de los químicos presentes en el sistema, tales como inhibidores de corrosión y parafinas.

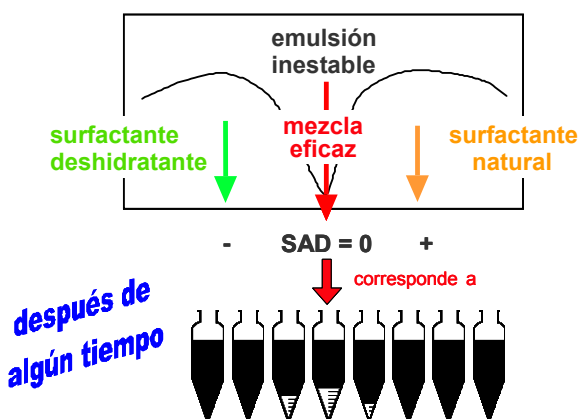
3. Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.
4. Simular las mismas condiciones de agitación y calentamiento tanto como sea posible.

En la figura 12 se esquematiza el procedimiento para la aplicación de la prueba de botella, el cual consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas y añadir 100 ml de la emulsión agua en crudo fresca o preparada en laboratorio, se dosifican diferentes concentraciones del producto deshidratante a cada botella dejando una botella sin deshidratante (botella patrón), se homogeniza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada. Cada 30 min se lee el volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo. Con esta data se construye la gráfica de Porcentaje de agua separada en función del tiempo, así como la gráfica de estabilidad, que permite conocer el tiempo necesario para separar  $\frac{1}{2}$  ó  $\frac{2}{3}$  del volumen de fase acuosa. Tales gráficas permiten determinar la eficiencia del deshidratante.

En la figura 13 se muestra el papel del deshidratante en una gráfica de estabilidad-formulación, siendo la variable de formulación el SAD (Diferencia de Afinidad del Surfactante). La situación inicial es una emulsión W/O estabilizada por surfactantes naturales y partículas autóctonas del crudo. La química deshidratante es una mezcla de surfactantes de carácter hidrofílico que se solubiliza en un solvente hidrocarbonado de tipo aromático para viajar por difusión y convección por la fase externa de la emulsión, es decir, el petróleo crudo, y adsorberse en la interfase de la gota de agua. Este deshidratante combina sus efectos con los del surfactante natural, obteniéndose una mezcla eficaz que hace la emulsión inestable.



**Figura 12. Procedimiento para la realización de la prueba de botella.**



**Figura 13. Acción del deshidratante dosificado en las pruebas de botella en un mapa de estabilidad-formulación**

### 3.3 Medición de la estabilidad

La única medida realmente absoluta de la estabilidad de una emulsión es la variación del número de gotas en función del tiempo. Tal información no se puede obtener experimentalmente sino mediante la variación de la distribución del tamaño de gota en el tiempo. Desde el punto de vista experimental, tal medición implica bien sea que se tome una muestra o que se diluya el sistema completo con un gran exceso de fase externa. El resultado del primer método depende considerablemente de la posición del muestreo y el segundo puede emplearse solo una vez porque altera el estado del sistema.

Por lo tanto, la estabilidad de una emulsión se relaciona en general con el volumen de las fases separadas. Después de algún tiempo, el sistema se separa típicamente en tres zonas: una zona central que contiene una nata o emulsión de alto contenido de fase interna y dos fases separadas: la interna (coalescida) y la externa (clarificada). Se ha demostrado recientemente que estos criterios dan resultados satisfactorios cuando se les da una buena interpretación (Salager 1999).

La figura 14 indica la fracción de volumen coalescido en función del tiempo. Esta curva posee una forma sigmoide, la cual es característica de un proceso con varias etapas. Durante un cierto período inicial no se separa ningún tipo de volumen, este periodo de iniciación corresponde a la sedimentación de gotas y al drenaje de la fase externa hasta alcanzar una emulsión compactada en la cual las gotas “no se tocan”.

En realidad, las gotas están separadas por una película delgada de fase externa, en la cual la interacción entre las interfases empieza a jugar un papel importante y puede producir un efecto notable de retraso en el proceso de coalescencia.

Cuando las películas intergotas llegan a alcanzar un espesor del orden de 200 Å son susceptibles de romperse, provocando así la coalescencia de las gotas y la formación de un volumen de fase separado. Esta etapa corresponde a la parte ascendente de la curva, cuya forma sigmoide puede interpretarse como la función acumulativa de una distribución normal o log-normal, lo que no es de extrañar por el carácter aleatorio del proceso de ruptura.

Con el fin de cuantificar la estabilidad con valor numérico, se ha propuesto usar el tiempo requerido para que coalesca la mitad (u otra fracción) del volumen de fase interna, por ejemplo, el tiempo en el cual  $V_c/V_\infty = 1/2$  ó  $2/3$ , siendo  $V_c$  el volumen coalescido y  $V_\infty$  el volumen total o fijado usado como referencia, como se muestra en la figura 15.

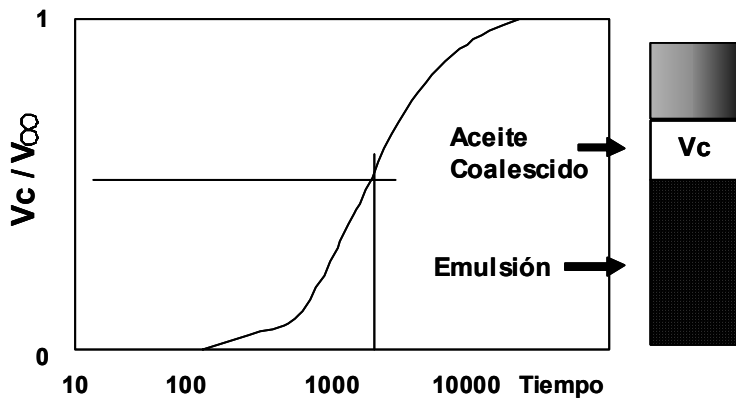
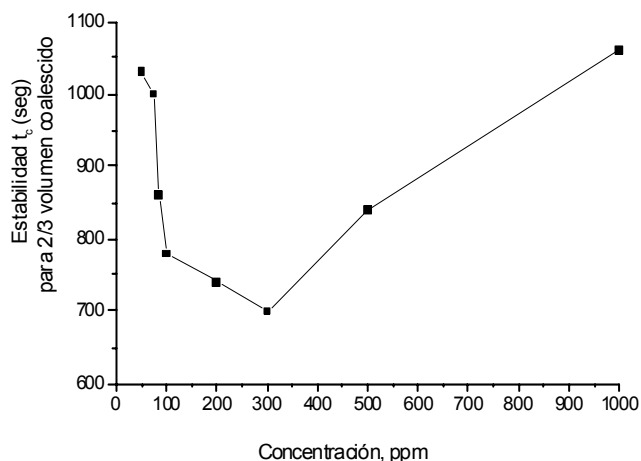


Figura 14. Fracción de volumen coalescido o clarificado en función del tiempo.



**Figura 15. Variación de la estabilidad de la emulsión W/O en función de la concentración del deshidratante para la coalescencia de 2/3 del volumen fiado  $V_{cr}$ .**

### 3.4 Cinética de adsorción de los surfactantes deshidratantes

La adsorción de un surfactante en una superficie gas-líquido o una interfase líquido-líquido produce una reducción de la tensión interfacial, que favorece tanto la deformación y la ruptura de la interfase, como la formación de sistemas dispersos (emulsiones o espumas), o la movilización del petróleo residual en la recuperación mejorada de crudos, entre otros fenómenos de gran interés industrial.

Midiendo la evolución de la tensión interfacial en función del tiempo para sistemas SOW (surfactante-aceite-agua) se puede obtener importante información sobre la cinética de adsorción del surfactante deshidratante y su influencia en la estabilidad de la emulsión.

Los efectos cinéticos más importantes en la ruptura de emulsiones son:

1. El producto más eficaz para una formulación en SAD = 0 parece ser aquél que se adsorbe más rápido en la interfase para bajar la tensión interfacial (Breen 1995; Goldszal y Bourrel, 2000).
2. La transferencia de masa del deshidratante hidrofílico desde el aceite hacia la interfase depende de: (a) Su peso molecular y estructura; (b) La fuerza motriz (hidrofilicidad); (c) Calidad de la formulación (tensión interfacial); (d) Presencia de aditivos acelerador de transferencia (Fillous et al., 1999; Salager et al., 2002).

La eficiencia de una variedad de surfactantes puede ser comparada en función de un nuevo parámetro denominado tiempo característico  $\tau_D$  ( $= h^2/D$ ,  $h$  es la profundidad de adsorción y  $D$  el coeficiente de difusión;  $h = \Gamma_{eq}/C_\infty$  siendo  $\Gamma_{eq}$  la concentración superficial al equilibrio y  $C_\infty$  la concentración en el seno de la fase líquida, Ferri y Stebe 2000): Mientras más pequeño es el valor de  $\tau_D$  más rápido se alcanza el equilibrio. Si el coeficiente de difusión varía débilmente para surfactantes de tamaño similar, las diferencias en la velocidad de adsorción pueden ser atribuidas a la profundidad de adsorción; la cual está determinada por las isothermas de adsorción al equilibrio.

### 3.5 Sinergismo entre los surfactantes y aditivos químicos

El estudio de los efectos sinérgicos de los aditivos químicos es de gran importancia en las operaciones de producción en la industria petrolera, lo cual ha recibido recientemente atención debido al incremento de las restricciones ambientales y de los costos de producción en los cuales el uso de aditivos químicos juega un papel importante.

Los aditivos químicos son utilizados para combatir varios problemas operacionales tales como corrosión, presencia de espumas y formación de emulsiones no deseadas. Aunque se ha encontrado que la química puede ser efectiva cuando se usa sola, no hay garantía que tenga un buen rendimiento cuando están presentes como parte de un cocktail de aditivos en la producción de fluidos que entran al separador primario. Poco es conocido acerca de las interacciones entre estos aditivos químicos y sus efectos en la separación de las fases gas/aceite/agua.

Yang et al. (1996) investigaron la manera en la cual los aditivos químicos interactúan y sus efectos sobre la estabilidad de emulsiones con miras a desarrollar estrategias para la reducción del inventario de químicos.

Ambas mediciones de tensión interfacial y presión superficial han sido suficientemente aplicadas para identificar las interacciones químicas y/o los efectos sinérgicos entre los aditivos. Tales efectos fueron encontrados entre desemulsionantes, inhibidores de corrosión y agentes antiespumantes. Inhibidores de corrosión solubles tanto en agua como en aceite incrementan la estabilidad de la emulsión significativamente. En cambio, los anti-espumantes tienen poca influencia.

Hay evidencias de efectos sinérgicos entre los surfactantes naturales del petróleo crudo. Por ejemplo, fracciones fenólicas puras que se encuentran abundantemente en extractos alcalinos son interfacialmente inactivas, sin embargo, mezclas de fenoles y ácidos carboxílicos exhiben una alta actividad interfacial y en algunos casos las especies apareadas como los carboxifenoles. Indicaciones cualitativas de las interacciones y efectos sinérgicos entre fracciones de asfaltenos y resinas fueron también reportadas por Sjöblom et al. (1992).

Poco se ha encontrado en literatura acerca de los efectos sinérgicos e interacciones químicas entre los aditivos de producción, aunque la importancia de tales efectos sobre la ruptura de emulsiones fue mencionado por Urdhal et al. (1993). Trabajos recientes en el laboratorio FIRP arrojaron evidencias de tales efectos usando mezclas de deshidratantes.

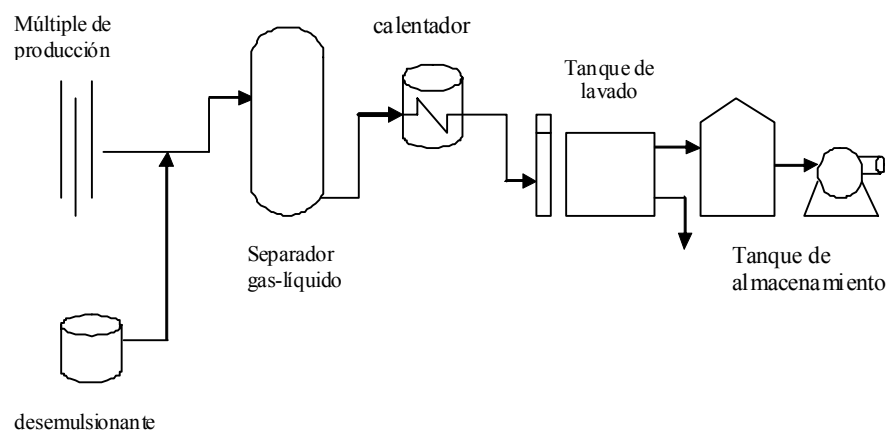
## **4. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA DESHIDRATACIÓN DE CRUDOS**

Una vez que el crudo es producido a nivel de fondo de pozo, la producción proveniente de los diferentes pozos se lleva a un múltiple de producción, compuesto a su vez por tres submúltiples de acuerdo a la presión de línea en baja, alta y de prueba, figura 16. Está constituido por tuberías de 6 pulgadas de diámetro a través de las cuales circula la mezcla gas-crudo-agua que pasará posteriormente a los separadores gas-líquido donde se elimina el gas disuelto.

Luego, la emulsión pasa a un separador gravitacional para eliminar el agua libre y el crudo no emulsionado. La emulsión restante se lleva al sistema de tratamiento seleccionado para la aplicación de calor y/o corriente eléctrica, y finalmente el crudo separado pasa a un tanque de almacenamiento. El punto de inyección de química es a la salida del múltiple de producción, antes de los separadores, como se muestra en la figura 17.



**Figura 16. Múltiple de producción de una estación de flujo.**



**Figura 17. Representación esquemática de una estación de flujo para deshidratar crudo.**

#### **4.1 Separadores gas-líquido**

Los separadores horizontales o verticales sirven para separar el gas asociado al crudo que proviene desde los pozos de producción. El procedimiento consiste en que la mezcla de fluidos entrante choca con las placas de impacto o baffles desviadores a fin de promover la separación gas-líquido mediante la reducción de velocidad y diferencia de densidad. El número de separadores varía en función del volumen de producción de gas y petróleo en las estaciones. Se identifican cuatro secciones de separación:

- a) Separación primaria: Comprende la entrada de la mezcla crudo-agua-gas.
- b) Separación secundaria: Está representada por la etapa de separación máxima de líquido por efecto de gravedad.
- c) Extracción de neblina: Consiste en la separación de las gotas de líquido que aún contiene el gas.
- d) Acumulación de líquido: Está constituida por la parte inferior del separador que actúa como colector, posee control de nivel mediante un flotador para manejar volúmenes de líquidos obtenidos durante la operación.

Los separadores verticales operan con mayor eficiencia a una baja relación gas-petróleo menor de 500 pie<sup>3</sup>/barril, mientras que los separadores horizontales poseen mayor área superficial y tienen controladores de espumas. En la figura 18 se muestran un tren de tres separadores verticales.



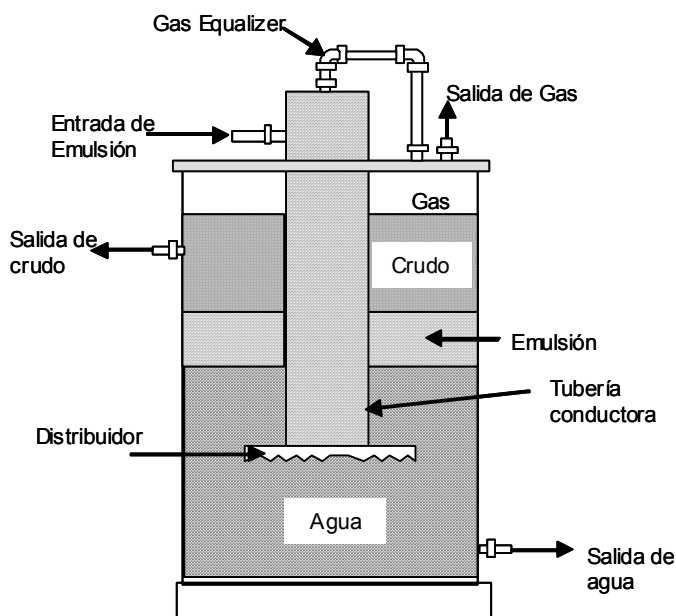
**Figura 18. Tren de separación (separadores de alta presión, de baja y de prueba).**

#### **4.2 Separadores gravitacionales**

El asentamiento gravitacional se lleva a cabo en grandes recipientes llamados tanques, sedimentadores, tanques de lavado, “gun barrels” y eliminadores de agua libre (EAL ó “Free Water Knockout FWK”). Los eliminadores de agua libre (EAL) son utilizados solamente para remover grandes cantidades de agua que es producida en la corriente, pero que no está emulsionada y se asienta fácilmente en menos de 5-20 minutos, figura 19. El crudo de salida de un EAL todavía contiene desde 1 hasta 30 % de agua emulsionada.

En el interior de estos recipientes que son de simple construcción y operación, se encuentran baffles para direccionar el flujo y platos de coalescencia. El agua es removida por la fuerza de gravedad y esta remoción provoca ahorros en el uso de combustible de los calentadores. Un calentador requiere de 350 Btu para calentar un barril de agua en 1°F, pero solamente requiere 150 Btu para calentar 1 barril de crudo en 1°F. El calentamiento de agua, aparte de que es un desperdicio de energía provoca problemas de incrustación y requiere del uso adicional de tratamiento químico muy costoso para prevenir la incrustación.

Los eliminadores de agua libre (EAL), no son lo mejor ya que ellos solo remueven el agua libre. Están protegidos por ánodos de sacrificio y por aditivos para prevenir la corrosión por el efecto del agua de sal.



**Figura 19. Separador vertical FKW.**

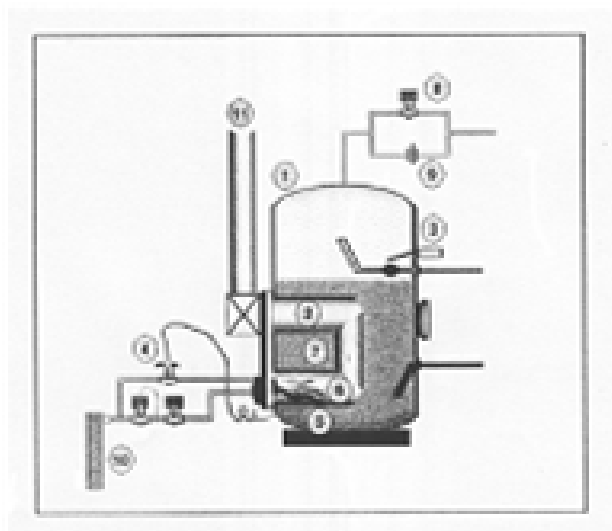
Otro sistema que es importante mencionar son los tanques de lavado o comúnmente llamados “Gun Barrels”. Estos recipientes usualmente operan con media parte de agua (colchón de agua) y la otra parte lo cubre el petróleo. Su funcionamiento consiste en que la emulsión entra al área de desgasificación, donde se produce la liberación del gas remanente a través del sistema de venteo.

Seguidamente, la fase líquida desciende por el tubo desgasificador y entra a la zona del agua de lavado a través de un distribuidor, que se encarga de esparcir la emulsión lo más finamente posible a fin de aumentar el área de contacto entre el agua de lavado y la emulsión, favoreciendo así la coalescencia de las partículas de agua. La emulsión fluye a través del agua en el interior del tanque de lavado siguiendo la trayectoria forzada por baffles internos que permiten incrementar el tiempo de residencia. El petróleo por ser más liviano que la emulsión asciende pasando a formar parte de la zona correspondiente al petróleo deshidratado.

Este proceso de deshidratación se ve afectado por altas velocidades de flujo, exceso de gas, descensos en la temperatura del fluido y recuperación de emulsiones envejecidas; por lo tanto, la eficiencia del mismo depende del control total de estas variables. Tienen un tiempo de residencia entre 3 a 36 horas. Entre los equipos más utilizados por la industria petrolera se mencionan los tanques de lavado de tipo helicoidal, los de tipo rasurado, concéntrico o araña.

### **4.3 Calentadores**

Los tratadores-calentadores pueden ser de tipo directo e indirecto en función de la forma en que se aplica el calor. En los calentadores de tipo directo el calor es transferido por contacto directo de la corriente alimentada con la superficie interna del calentador. Aunque este tipo presenta problemas de sedimentos y de corrosión pueden manejar mayores volúmenes de fluidos con menor gasto de combustible que los calentadores indirectos. Operan eficientemente en procesos de baja presión y donde los fluidos manejados no son muy corrosivos. Los más utilizados son los calentadores de fuego directo con cajas de fuego de tipo vertical, como se muestra en la figura 20.



**Figura 20. Componentes básicos de un calentador de crudo a fuego directo: (1) Cuerpo del calentador, (2) Caja de fuego, (3) Válvula de venteo, (4) Termo-válvula, (5) Elemento sensor de temperatura; (6) Piloto, (7) Quemador, (8) Válvula de seguridad, (9) Disco de ruptura o resistencia, (10) Depurador de gas, (11) Chimenea.**

El diseño normal de un calentador tipo vertical cumple las siguientes funciones: 1) Desgasificado de la emulsión de entrada; 2) Remoción de arenas, sedimentos y agua libre previo al calentamiento; 3) Lavado con agua y calentamiento de la emulsión; 4) Coalescencia y asentamiento de las gotas de agua.

El crudo deshidratado caliente puede ser usado para precalentar la emulsión de entrada usando un intercambiador de calor. Los calentadores no son recomendables para remover grandes cantidades de agua libre, debe usarse un separador EAL o FKW.

Las mismas funciones básicas son previstas en un calentador directo tipo horizontal. La alimentación es parcialmente desgasificada, luego es direccionada hacia la parte de abajo del equipo para la separación del agua libre y la arena. Después, la alimentación es calentada y sufre una última desgasificación. Posteriormente, a través de un distribuidor pasa a un baño de agua para finalmente pasar a la sección de coalescencia

Las partículas sólidas, tales como arena, escama, productos de corrosión se depositarán en la parte inferior de estos equipos. Si estos sedimentos no son removidos puede causar los siguientes problemas: 1) Acumularse y ocupar un volumen importante en el recipiente y eventualmente bloquear la corriente de alimentación; 2) Bloquear la transferencia de calor, ocasionando finalmente el colapso del equipo de calentamiento; 3) Interferir en los controles de nivel, ánodos, válvulas, medidores y bombas; 4) Asimismo pueden incrementar el crecimiento bacteriano y la velocidad de corrosión.

Para prevenir la deposición de estos sedimentos se pueden instalar “hidrojets” que operando a 30 psia por arriba de la presión de operación del calentador, removiendo los sedimentos para su posterior drenado por la parte inferior del recipiente. Otra alternativa es usar inhibidores de corrosión.

En los calentadores de tipo indirecto el proceso de transferencia de calor se efectúa mediante un baño de agua caliente, en el cual se encuentra sumergida la tubería que transporta la emulsión. Este tipo de calentadores disminuye el riesgo de explosión y son utilizados en instalaciones donde es posible recuperar calor, tales como el gas caliente de salida de las turbinas.

En general el calentamiento ya sea de tipo directo o indirecto tiene las siguientes ventajas:

1. Reduce la viscosidad de la fase continua: un incremento en la temperatura de 10 °F baja la viscosidad de la emulsión por un factor de 2.
2. Incrementa el movimiento browniano y la colisión de las gotas de agua para su coalescencia.
3. Incrementa la diferencia de densidad entre la salmuera y el crudo.
4. Promueve una mejor distribución del desemulsionante.
5. Disuelve las parafinas cristalizadas que le dan estabilidad a las emulsiones.
6. Debilita la película de emulsionante que rodea a las gotas de agua.

Sin embargo el calentamiento presenta las siguientes desventajas:

1. Provoca la migración de los compuestos más volátiles del crudo hacia la fase gas. Esta pérdida de livianos ocasiona una disminución de volumen del crudo calentado y una disminución en su gravedad API.
2. Incrementa los costos de combustible.
3. Incrementa los riesgos en las instalaciones.
4. Requieren mayor instrumentación y control.
5. Causa depósitos de coke.

#### 4.4 Coalescedores electrostáticos

Los procesos de deshidratación electrostática consisten en someter la emulsión a un campo eléctrico intenso, generado por la aplicación de un alto voltaje entre dos electrodos. Este dispositivo, generalmente tiene características similares a los de los equipos de separación mecánica presurizados, añadiendo a éstos el sistema de electrodos y de generación de alto voltaje. La aplicación del campo eléctrico sobre la emulsión induce a la formación de dipolos eléctricos en las gotas de agua, lo que origina una atracción entre ellas, incrementando su contacto y su posterior coalescencia. Como efecto final se obtiene un aumento del tamaño de las gotas, lo que permite la sedimentación por gravedad.

Un deshidratador electrostático está dividido en 3 secciones, figura 21. La primera sección ocupa aproximadamente el 50% de su longitud y es llamada “**Sección de calentamiento**”. La segunda sección es llamada “**Sección central o control de nivel**” y esta ocupa por alrededor del 10% de su longitud ubicada adyacente a la sección de calentamiento. La tercera sección ocupa el 40% de la longitud del deshidratador y es denominada “**Sección de asentamiento**” del agua suspendida para producir crudo limpio. Las parrillas de electrodos de alto voltaje están localizadas en la parte superior del recipiente, arriba de la interfase agua-aceite.

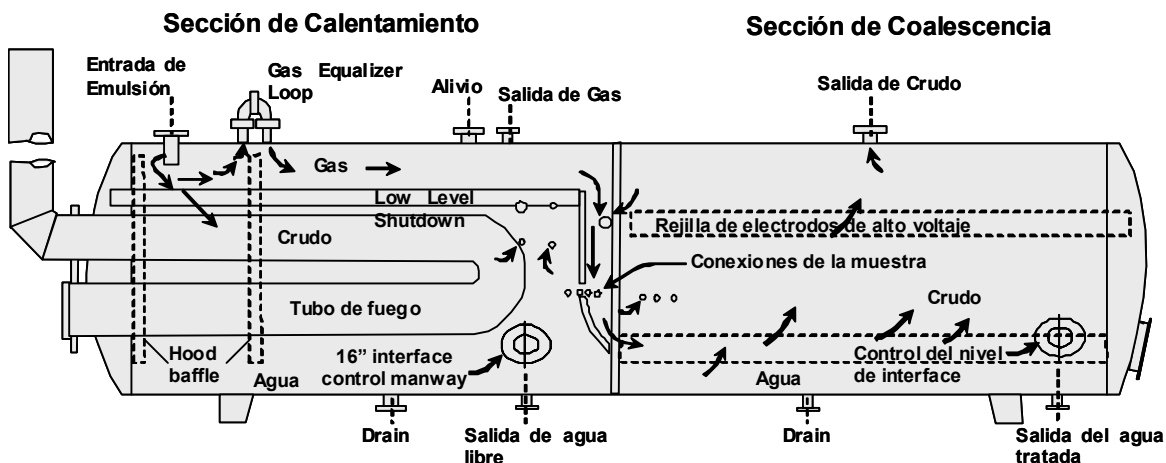


Figura 21. Deshidratador electrostático.

Entre las ventajas que posee los deshidratadores electrostáticos en comparación con los sistemas de tanques de lavado es que son menos afectados en su operación por las características de los crudos (densidad, viscosidad), agua o agentes emulsionantes, ofrecen mayor flexibilidad, el tiempo de residencia asociado es relativamente corto y por otra parte, son de menor dimensión. Además, con el tratamiento electrostático se obtiene una mejor calidad del agua separada y una mayor flexibilidad en cuanto a las fluctuaciones o variaciones en los volúmenes de producción (Guzmán et al., 1996).

Entre las desventajas que presentan los equipos de deshidratación electrostática están:

- i. Requerimiento de supervisión constante en su operación.
- ii. Instalación de sistemas de control más sofisticados, lo que incide tanto en los costos de operación como de inversión.
- iii. Instalación de sistemas de carga para un mayor control de flujo al equipo, ya que necesitan para su operación condiciones de flujo estables y controladas.
- iv. Los dispositivos del equipo podrían ser afectados por los cambios en las propiedades conductoras de los fluidos de alimentación, cuando se incrementa el agua, la salinidad y la presencia de sólidos.
- v. El nivel de agua libre es controlado por dos medidores de nivel en paralelo y con diferentes principios de operación. Esta es la variable más difícil de manejar, ya que un valor alto podría hacer que el agua tenga contacto con las parrillas energizadas y halla un corto circuito en el equipo y sus correspondientes daños al sistema eléctrico.

Estos equipos se utilizan cuando la velocidad de asentamiento por gravedad es muy lenta, dada por la Ley de Stokes. Por ejemplo una gota de agua de 20 micras de diámetro en un crudo de 33 °API a 100 °F y una viscosidad de 6,5 cp se asienta a una velocidad de 0,07 ft/hr. Como la molécula de agua es polar, el campo eléctrico incrementa la coalescencia de las gotas dispersas en el aceite por dos mecanismos que actúan simultáneamente:

1. Sometidas a un campo electrostático, las gotas de agua adquieren una carga eléctrica neta.
2. La distribución al azar de las gotas de agua en el seno del aceite al pasar por el campo electrostático se alinean con su carga positiva orientada al electrodo cargado (negativo).

Estas fuerzas de atracción electrostática pueden ser mucho más grandes que la fuerza de gravedad presente. La relación de fuerza electrostática con la fuerza de gravedad es de aproximadamente de 1.000 para gotas de agua de 4 micras de diámetro en crudo de 20° API expuesto a un gradiente eléctrico típico de 5 kiloVoltios/pulgada.

Los tratadores electrostáticos son usados generalmente cuando existen las siguientes circunstancias:

- Cuando el gas combustible para calentar la emulsión no está disponible o es muy costoso.
- Cuando la pérdida de gravedad API es económicamente importante.
- Cuando grandes volúmenes de crudo deben ser tratados en una planta a través de un número mínimo de recipientes.

Las ventajas del tratamiento electrostáticos son:

- La emulsión puede ser rota a temperaturas muy por abajo que la que requieren los tratadores-calentadores.
- Debido a que sus recipientes son mucho más pequeños que los calentadores, eliminadores de agua libre y gun-barrels, son ideales para plataformas petroleras marinas.
- Pueden remover mayor cantidad de agua que otros tratadores.
- Las bajas temperaturas de tratamiento provocan menores problemas de corrosión e incrustación.

## **5. DESALACIÓN DEL PETRÓLEO**

---

El proceso de desalación consiste en la remoción de las pequeñas cantidades de sales inorgánicas, que generalmente quedan disueltas en el agua remanente, mediante la adición de una corriente de agua fresca (con bajo contenido de sales) a la corriente de crudo deshidratado. Posteriormente, se efectúa la separación de las fases agua y crudo, hasta alcanzar las especificaciones requeridas de contenido de agua y sales en el crudo.

Las sales minerales están presentes en el crudo en diversas formas: como cristales solubilizados en el agua emulsionada, productos de corrosión o incrustación insolubles en agua y compuestos organometálicos como las porfirinas.

Después de la deshidratación o del rompimiento de la emulsión, el petróleo crudo todavía contiene un pequeño porcentaje de agua remanente. Los tratamientos típicos anteriormente mencionados (adición de desemulsionante, calentamiento, sedimentación y tratamiento electrostático) pueden reducir el porcentaje de agua del crudo a rangos de 0,2-1 % volumen.

La salinidad de la fase acuosa varía desde 100 ppm hasta la saturación, que es de 300.000 ppm (30 % peso); sin embargo lo usual es encontrar salmueras en el rango de 20.000-150.000 ppm (2 a 15 % peso). Por comparación, el agua de mar contiene de 30.000-43.000 ppm (3 a 4,3 % peso) de sales disueltas. El contenido de sal en el crudo normalmente es medido en libras de cloruro, expresado como cloruro de sodio equivalente por 1.000 barriles de crudo limpio (Libras por Mil Barriles, LMB o en inglés Pounds per Thousand Barrels, PTB).

Cuando el crudo es procesado en las refinerías, la sal puede causar numerosos problemas operativos, tales como disminución de flujo, taponamiento, reducción de la transferencia de calor en los intercambiadores, taponamiento de los platos de las fraccionadoras. La salmuera es también muy corrosiva y representa una fuente de compuestos metálicos que puede envenenar los costosos catalizadores. Por lo tanto, las refinerías usualmente desalan el crudo de entrada entre 15 y 20 PTB para el caso de refinerías sencillas, en aquellas de conversión profunda las especificaciones pueden ser más exigentes, alcanzando valores de 1 PTB (Layrisse et al., 1984).

El desalado en campo reduce la corrosión corriente aguas abajo (bombeo, ductos, tanques de almacenamiento). Adicionalmente la salmuera producida puede ser adecuadamente tratada para que no cause los daños mencionados en los equipos y sea inyectada al yacimiento, resolviendo un problema ambiental. En ausencia de cristales de sal sólidos, el contenido de sal en el crudo deshidratado está directamente relacionado con el porcentaje de agua y con la concentración de salinidad de la fase acuosa (en ppm de NaCl).

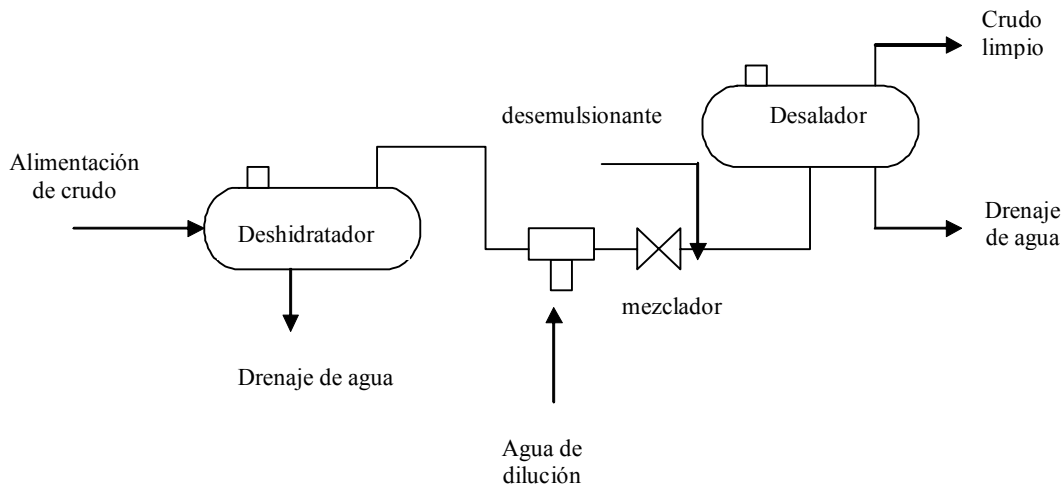
El desalado se realiza después del proceso de rompimiento de la emulsión en deshidratadores electrostáticos y consiste de los siguientes pasos:

- a) Adición de agua de dilución al crudo.
- b) Mezclado del agua de dilución con el crudo.
- c) Deshidratación (tratamiento de la emulsión) para separar el crudo y la salmuera diluida.

Como se muestra en la figura 22 el equipo convencional para el desalado incluye:

- Un equipo convencional de deshidratación (eliminador de agua libre, calentador o unidad electrostática).
- Una “tee” para inyectar el agua de dilución.
- Un mecanismo que mezcle adecuadamente el agua de dilución con el agua y las sales del crudo.
- Un segundo tratador (tipo electrostático o tratador-calentador) para separar nuevamente el crudo y la salmuera.

En base al desalado en una etapa, el requerimiento del agua de dilución es usualmente de 5 a 7 % con respecto a la corriente de crudo. Sin embargo, si el agua de dilución es escasa, el desalado en dos etapas reduce el requerimiento del agua de dilución a 1-2 % con respecto a la corriente del crudo.



**Figura 22. Sistema convencional de deshidratación y desalado de crudo.**

### 5.1 Consideraciones de diseño

La cantidad de agua requerida en el proceso es una función de la:

- Salinidad del agua emulsionada y del agua fresca.
- Cantidad de agua emulsionada.
- Eficiencia de mezclado.
- Nivel de deshidratación.
- Especificación del contenido de sal en el crudo requerida o PTB.

#### - Nivel de deshidratación:

Esta es la variable más importante para reducir el requerimiento de agua de dilución. La dilución de la salmuera de entrada para alcanzar la especificación de salinidad requerida es

inversamente proporcional al nivel de deshidratación alcanzado. Adicionalmente es importante reducir el porcentaje de agua del crudo deshidratado para mantener baja su salinidad. Esto explica el uso frecuente de los tratadores electrostáticos para reducir el porcentaje de agua remanente en el crudo a valores de 0,1-0,15 % volumen, ya que sin el campo electrostático el agua remanente en el crudo varía entre 0,2-1 % volumen. En muchos casos es muy difícil alcanzar valores de 0,5 % de agua sin el uso de los tratadores electrostáticos.

- **Eficiencia de mezclado.** Después de la deshidratación el agua remanente en el crudo existe como pequeñas gotas de agua dispersas de modo uniforme en el seno del crudo. Un completo mezclado de todas esas gotas no es posible. Por lo tanto, es una práctica estándar asumir que una fracción  $\phi$  del agua de dilución se mezcla completamente con las pequeñas gotas del agua remanente en el crudo, mientras que la porción restante  $(1-\phi)$  del agua de dilución pasa a través del equipo desalador sin sufrir ningún cambio. Generalmente “ $\phi$ ” se considera como la eficiencia de mezclado.

Para la selección de un sistema de tratamiento óptimo de un crudo específico, deben considerarse una serie de factores para la determinación del método de tratamiento deseable, entre los cuales se citan:

- Características de la emulsión.
- Gravedad específica del crudo y del agua de producción.
- Características corrosivas del crudo, el agua de producción y el gas asociado.
- Tendencias a la deposición de sólidos y generación de incrustaciones del agua de producción.
- Volúmenes de fluidos a tratar y contenido de agua en el crudo.
- Tendencias a la deposición de parafinas y asfaltenos del crudo.
- Presiones de operación deseables en los equipos.

Además de los factores antes mencionados para la selección del sistema de tratamiento, los cuales a su vez permiten escoger los separadores electrostáticos en aquellos casos en que las emulsiones esperadas sean de alta estabilidad, por lo que debe considerarse una serie de parámetros básicos asociados a la acción del campo electrostático. Entre estos factores se cuentan (Lowd et al., 1967; Burris 1974, 1978):

- Temperatura de separación.
- Factor de carga (barriles de crudo tratado por día/área de rejilla electrostática), el cual define el tiempo de retención del crudo como la velocidad de sedimentación de las gotas de agua.
- Voltaje o diferencia de potencial requerida por unidad de longitud de separación de rejillas.
- Factor de velocidad de sedimentación (el cual relaciona las propiedades físicas del crudo y el agua, y representan la fuerza impulsora de la separación gravitacional).

## BIBLIOGRAFIA

- Andérez J.M. Propiedades de los sistemas surfactante-agua-aceite: Influencia de la concentración de surfactante, Inf. Téc. FIRP N° 8404, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela (1984).
- Andersen S.I., Speight J.G., Pet. Sci. Technol. 19, 1 (2001).
- Becher P., Emulsions: Theory and Practice”, Ed. 2, R. Krieger, New York (1977).
- Becher P., “Emulsions: Theory and Practice”, Ed.3, American Chemical Society, Washington, D.C. (2001).
- Breen P.J. ACS Symp. Ser., 615, 268 (1995).
- Burris D.R. How to design and efficient crude desalting system. World Oil, 186(7):150-1,153-6 (1978).
- Burris D.R. Dual polarity oil dehydration. Petroleum Engineer, August, pp. 31-36 (1977).
- Burris D.R. Field desalting: A growing producer problem worldwide. Pet. Eng. Int. (Rep.), June (1974).
- Cottrell F.G. US Patent 987 114 (1911 a).
- Cottrell F.G., Speed J.B. US Patent 987 115 (1911 b).
- Dabir B., Nematy M., Mehrabi A.R., Rassamdana H., Sahimi M. Fuel 75, 1633 (1996).
- Eley D.D., Hey M.J, Kee M.A. Rheological Studies of Asphaltene Film Adsorbed at the Oil/Water Interface. J. Colloid Interface Sci. 24, 173-182 (1987).
- Ferri J., Stebe K. Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption. Advances in Colloid and Interface Science 85, 61-97 (2000).
- Fillous L., et al., J. Surfactants Detergents 3, 303 (1999).
- Goldszal, A., Bourrel M. Demulsification of Crude Oil Emulsions: Correlation to Microemulsion Phase Behavior. Ind. Eng. Chem. Res., 39:2746-2751 (2000).
- Grosso J., Chirinos M.L., Rivas H., Paterno J., Rivero M., González J., Layrisse I. Transporte de crudos pesados mediante emulsiones. Boletín Técn. ARPEL, 13 (4):225-237 (1984).
- Guzmán C., Ramos L.R., Morataya C., Layrisse I. Criterios para el Diseño Conceptual de Procesos de Deshidratación/desalación Electroestática. Revista Visión Tecnológica Vol. N° 3, 35-43 (1996).
- Hadamard, H. Mouvement permanent lent d’une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 152:1735-1738 (1911).
- Hirato T., Koyama K., Tanaka T., Awakura Y., Majima H. Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by an Electrostatic Coalescence Methodology. Mater. Trans. 52, 257 (1991).
- Jefreys, G.; Davies J. T. Coalescence of liquid droplets and liquid dispersion. En *Recent Advances in liquid-liquid Extraction*, Hason C. (Ed.), Nueva York, Pergamon Press. p.495-584 (1971).
- Kim Y.Ho, A.D. Nikolov, D.T. Wasan, H. Díaz-Arauzo, C.S. Shetty. J. Dispersión Science and Technology, 17(1),33-53 (1996 a).
- Kraweszyk M., Wasan D. y Shetty Ch. Ind. Eng. Chem. Res., Vol 30, 2:367 (1991).
- Layrisse I., Chirinos M.L., Eslava M., Méndez F. Deshidratación y desalación de crudos pesados y extrapesados mediante separadores electrostáticos. VII Jornadas Técnicas de Petróleo. Sociedad Venezolana de Ingenieros de Petróleo, Dic. 3-6, Caracas (1984).

- Lissant K.J. (Ed.), *Emulsions and Emulsions Technology*, Marcel Dekker, New York (1974).
- Lowd J.D., Coggins R.W. Dehydration and desalting of crude oil streams in the production field. American Society of Mechanical Engineers, 22<sup>nd</sup> Annual Petroleum Mechanical Engineering Conf., Sep. 17-20, USA (1967).
- Malhotra A.K., Wasan D.T. Stability of Foam and Emulsion Films: Effects of Drainage and Film Size on Critical Thickness of Rupture. *Chem. Eng. Commun*, 48, 35 (1986).
- Márquez-Silva R.L, Key S., Marino J., Guzmán C., Buitriago S. Chemical dehydration: Correlations between crude oil, associated water and demulsifier characteristics in real systems. *Proceedings of SPE Oilfield Chemical International Symposium*, Houston, TX, pp. 601-607 (1997).
- Mohammed R.A, Bailey A.I., Luckham P.F., Taylor S.E. Dewatering of crude oil emulsions. 2. Interfacial properties of the asphaltene constituents of crude oil. *Colloids Surf. Ser. A*. 80:237-242 (1993).
- National Institute for Petroleum and Energy Research (NIPER): Enhanced Oil Recovery Information, Bartlesville-Oklahoma, Abril (1986).
- Salager J.L. *Langmuir* 18, 607 (2002).
- Salager J.L. Formulación, Composición y Fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. Estado del Arte. Parte A: Introducción y conceptos de formulación fisicoquímica. Cuaderno FIRP 747-A, Módulo de enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida (1999).
- Salager J.L. Microemulsions, en *Handbook of Detergents – Part A*. G. Broze Ed., Surfactant Science Series N° 82, Marcel Dekker, New York, pp 253-302, (1999).
- Salager J.L. *Revista Técnica Intevep*, 7(12):3-15, (1987a).
- Salager J.L. Deshidratación de crudo. Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales, Cuaderno FIRP 353, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela (1987b).
- Salager, J.L., Vásquez, E., Morgan, J. C., Schechter. R.S. and Wade, W.H. “Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension of Phase Behavior”, *Soc. Pet. Eng. J.*, 107-115 (1979a).
- Salager, J.L. Fisicoquímica de los sistemas surfactante-agua-aceite. Aplicación a la Recuperación del Petróleo. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*, Vol. XI, N°3 (1979b).
- Salager, J.L., Bourrel, M., Schechter. R.S. and Wade, W.H. “Mixing Rules for Optimum Phase Behavior Formulations of Surfactant/Water/Oil Systems”, *Soc. Pet. Eng. J.*, 271-278 (1979c).
- Spielman, L. A.; Goren, S.L. Progress in induced coalescence and a new theoretical framework for coalescence by porous media, *Ind. Eng. Chem.* 62(10):10-24 (1962).
- Urdhal O., Movik A.E., Sjöblom J. Water-in-crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf, 7 Interfacial Pressure and Emulsion Stability, *Colloids and Surfaces*, 74, 293, (1993).
- Vold, R. D.; Groot, R.C. An ultracentrifugal method for the quantitative determination of emulsion stability, *J. Phys. Chem.* 66:1969-74 (1962).
- Yang M., Stewart A.C., Davies G.A. Evaluating the Influence of Chemicals on the Separation of Oil-Water-Gas Mixtures, a paper presented at the Third Major International Conference on Current Developments in Production Separation Systems, Aberdeen, 23-24 April (1996).

Título: <b>Deshidratación de Crudo - Principios y Tecnología</b>
Autor: Shirley Marfisi y Jean Luois Salager
Referencia: Cuaderno FIRP N° 853PP
Fecha (mayo 2004)
Editado y publicado por: Laboratorio FIRP Escuela de INGENIERIA QUIMICA, UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA

## ***Derechos reservados***

### **Condiciones de Reproducción**

*Los cuadernos FIRP están destinados a docentes y estudiantes. Pueden descargarse y reproducirse solo para uso individual.*

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

Laboratorio FIRP, telef: (0274) 2402954 Fax: (0274) 2402947  
**e-mail : [firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)**  
Escuela de INGENIERÍA QUIMICA,  
UNIVERSIDAD de Los ANDES Mérida 5101 VENEZUELA  
**<http://www.firp.ula.ve>**