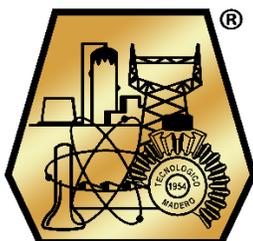




EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**EVALUACIÓN DE SURFACTANTES COMERCIALES EN LA REMOCIÓN DE
AGUA EMULSIONADA DEL PETRÓLEO PESADO PALANGANA**

Que para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:

Ing. Lino Antonio Seydler López

G14070195

1086709

Director de Tesis:

Dr. Reinaldo David Martínez Orozco

332889

Co-director de Tesis:

Dr. Luciano Aguilera Vázquez

Cd. Madero, Tamaulipas

mayo 2023

Ciudad Madero, Tamaulipas, 23/mayo/2023

Oficio No.: U.068/2023
Asunto: Autorización de impresión de tesis

C. LINO ANTONIO SEYDLER LÓPEZ
No. DE CONTROL G14070195

P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

“EVALUACIÓN DE SURFACTANTES COMERCIALES EN LA REMOCIÓN DE AGUA EMULSIONADA DEL PETRÓLEO PESADO PALANGANA”

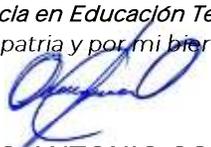
El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

| | | |
|--------------------|------|---------------------------------|
| PRESIDENTE: | DR. | REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO |
| SECRETARIA: | DRA. | NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS |
| VOCAL: | DRA. | MARÍA DE LOURDES GUEVARA FRANCO |
| SUPLENTE: | DRA. | SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA |
| DIRECTOR DE TESIS: | DR. | REINALDO DAVID MARTÍNEZ OROZCO |
| CO-DIRECTOR: | DR. | LUCIANO AGUILERA VÁZQUEZ |

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"



MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
MACG 'NRV'



AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico Nacional de México, al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología quisiera agradecer por la oportunidad brindada y el espacio dentro de los campos de la investigación al realizar este proyecto. Además, por la estabilidad económica que me brindaron durante todo este tiempo

A la división de estudios de posgrado e investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por facilitarme sus instalaciones, equipos y reactivos.

Al Dr. Reinaldo David Martínez Orozco, Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, Dr. Ulises Paramo García por colaborar conmigo y confiar en mi durante mi estadía en el posgrado para que pudiera concluir satisfactoriamente mi maestría.

A mi madre y mi hermano, Alejandrina López Dávila y Ernesto Manuel Seydler López, por vivir esta etapa conmigo, por brindarme su apoyo incondicional tanto moral como financiero, por el esfuerzo y sacrificios que han hecho por mí, les comparto este logro que también es de ustedes porque sin ustedes hubiera sido imposible llegar hasta aquí; gracias por su amor y comprensión.

A mis amigos y mi compañera, Karla Estefany Maas Rosendo por estar a mi lado en mis momentos de altibajos emocionales, por vivir esta etapa conmigo tan importante en mi carrera profesional. Agradezco su sincera amistad en todo momento.

A la empresa Química de Emulsificantes, S. de R.L. de C.V. por proveerme una parte crucial del material utilizado en mi proyecto, los surfactantes.

Evaluación de surfactantes comerciales en la remoción de agua emulsionada del petróleo pesado Palangana

Lino Antonio Seydler López

Resumen

Las emulsiones de petróleo crudo y agua se pueden encontrar en diversas etapas durante las operaciones de perforación, producción, transporte y procesamiento de los hidrocarburos. La estabilidad de estas emulsiones suele provocar diversos problemas operativos, desde corrosión en las líneas de flujo y los equipos de proceso hasta en el incumplimiento de los parámetros de control de calidad de los hidrocarburos, principalmente con respecto a los contenidos de agua y sales en el petróleo crudo.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la capacidad de los surfactantes NP4, NP6 y NPX en la remoción de agua emulsionada del petróleo crudo Palangana. Las emulsiones se prepararon considerando una relación de agua/petróleo/surfactante de 29/70/1 en peso. La eficiencia en el proceso de remoción del agua emulsionada se determinó a partir del volumen de agua separada con respecto del contenido inicial de agua en las emulsiones.

Los resultados de remoción de agua fueron asociados con distintas técnicas de caracterización en laboratorio. El fraccionamiento SARA fue realizado como método de análisis de composición del crudo Palangana y predecir su estabilidad coloidal. La espectroscopia FTIR exhibió las bandas de absorción característica de los grupos funcionales presentes en el crudo Palangana. La medición de la densidad promedio del crudo permitió su clasificación como crudo pesado.

Aunque las emulsiones preparadas fueron de naturaleza estable, la adición de los surfactantes favoreció la remoción del agua emulsionada de las emulsiones W/O de forma diferente, al igual que su rendimiento. Estos resultados se asociaron a la disminución de la tensión interfacial, con rendimiento de un 83% y un 60% para los surfactante NP6 y NPX respectivamente.

Evaluation of commercial surfactants in the emulsified water removal from heavy oil Palangana

Lino Antonio Seydler López

Abstract

Some crude-oil emulsions can be formed during production of crude oil at different stages such as drilling, production, transportation, and processing operations. The stability of these emulsions usually can be causes a diverse of operational troubles, from corrosion in flow lines and process equipment until non-compliance with hydrocarbon quality control parameters, mainly with respect to water and salt contents in crude oil.

The main goal of this work was to study the capacity of three surfactants named NP4, NP6 and NPX in the removal of emulsified water from Palangana crude oil. The emulsions were formulated considering a water/oil/surfactant ratio of 29/70/1 by weight. The efficiency in the emulsified water removal process was determined from the volume of separated water with respect to the initial water content in the emulsions.

The results of water removal were associated with different characterization techniques in the laboratory. The SARA fractionation was carried out as a method of analyzing the composition of the Palangana crude oil and predicting their colloidal stability. FTIR spectroscopy was carried out to identify the characteristic absorption bands of the functional groups present in the Palangana crude. The measured average density of Palangana crude oil let to classified as a heavy crude according to API gravity.

Although the emulsions prepared were stable in nature, the addition of surfactants favored the removal of emulsified water from the W/O emulsions in differently form, as well as their performance. These results were associated with a decrease in interfacial tension, with produced a separation of 83% and 60% for the NP6 and NPX surfactants, respectively.

Índice general

| | |
|---|-----|
| Resumen | vi |
| Abstract | vii |
| Índice de tablas | x |
| Índice de figuras | xi |
| 1 Introducción..... | 3 |
| 1.1 Planteamiento del problema | 3 |
| 1.1.1 Objetivos generales | 5 |
| 1.1.2 Objetivos específicos..... | 5 |
| 1.2 Justificación..... | 5 |
| 2 Antecedentes | 6 |
| 3 Marco Teórico | 12 |
| 3.1 ¿Qué es el petróleo crudo? | 12 |
| 3.1.1 Características del petróleo..... | 12 |
| 3.1.2 Composiciones y propiedades fisicoquímicas | 14 |
| 3.1.2.1 Composición elemental | 14 |
| 3.1.2.2 Análisis SARA | 15 |
| 3.1.2.2.1 Índice de Inestabilidad Coloidal (IIC)..... | 16 |
| 3.1.2.2.2 Índice de Estabilidad Coloidal (IEC) | 17 |
| 3.1.2.3 Propiedades físicas | 17 |
| 3.2 Procesamiento del petróleo: deshidratación y desalado | 20 |
| 3.2.1 Tipos de tratamientos | 20 |
| 3.2.2 Ley de Stokes | 21 |
| 3.3 Definición y tipos de emulsiones | 22 |
| 3.3.1 Distribución de tamaño de gota..... | 23 |
| 3.3.2 Reología interfacial | 23 |
| 3.3.3 Tensión interfacial | 24 |
| 3.3.3.1 Métodos de medición de la tensión interfacial | 25 |
| 3.3.3.2 Método de la gota pendiente o colgante:..... | 26 |
| 3.3.4 Estabilidad de una emulsión | 27 |
| 3.3.5 Factores que afectan la estabilidad de la emulsión..... | 28 |
| 3.4 Demulsificación..... | 28 |
| 3.4.1 Desestabilización de emulsiones de agua/crudo..... | 29 |
| 3.4.2 Métodos de demulsificación..... | 29 |
| 3.5 Surfactantes | 31 |
| 3.5.1 Definición y clasificación de los surfactantes | 31 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.5.2 | Características de los surfactantes | 32 |
| 3.5.2.1 | Balance hidrofílico-lipofílico, el valor de HLB | 32 |
| 3.5.2.2 | Numero de solubilidad relativa (RSN) | 33 |
| 4 | Metodología..... | 35 |
| 4.1 | Reactivos | 35 |
| 4.2 | Equipos..... | 36 |
| 4.3 | Técnicas de caracterización del petróleo crudo..... | 37 |
| 4.3.1 | Caracterización por el fraccionamiento SARA | 37 |
| 4.3.2 | Obtención de la densidad y gravedad API..... | 38 |
| 4.3.1 | Caracterización por FTIR del petróleo crudo | 39 |
| 4.4 | Técnicas de caracterización de los surfactantes | 39 |
| 4.5 | Preparación de las emulsiones agua en crudo (W/O) | 39 |
| 4.6 | Preparación de las emulsiones modificadas con surfactante (W/O/S). | 40 |
| 4.7 | Evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas..... | 41 |
| 4.7.1 | Prueba de botellas..... | 41 |
| 4.8 | Medición de la tensión interfacial. | 42 |
| 5 | Análisis y resultados..... | 43 |
| 5.1 | Resultados de la caracterización del petróleo crudo..... | 43 |
| 5.1.1 | Resultados del fraccionamiento SARA | 43 |
| 5.1.2 | Resultados de la densidad y gravedad API..... | 45 |
| 5.1.3 | Resultados de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para el crudo..... | 46 |
| 5.2 | Resultados de la caracterización de los surfactantes | 48 |
| 5.2.1 | Resultados de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para los surfactantes NP4, NP6 y NPX... .. | 48 |
| 5.1 | Resultados de la evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas. | 52 |
| 5.1.1 | Resultados de la prueba de jarras | 52 |
| 5.1.2 | Resultados de la medición de la tensión interfacial..... | 58 |
| 6 | Conclusiones y recomendaciones..... | 64 |
| | Bibliografía..... | 67 |
| | Anexos..... | 74 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1 Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a la gravedad API. Adaptada de parámetros internacionales del Instituto Americano del Petróleo..... | 13 |
| Tabla 3.2 Composición elemental del petróleo crudo..... | 14 |
| Tabla 3.3 Información de la Composición SARA [27]. | 16 |
| Tabla 3.4 Tabla de Valores de HLB y aplicación. Adaptado de [46]..... | 32 |
| Tabla 4.1 Información de los surfactantes [47]. | 36 |
| Tabla 4.2: Especificación de los equipos. | 36 |
| Tabla 5.1 Porcentaje en peso de las fracciones SARA del petróleo crudo Palangana. | 43 |
| Tabla 5.2. Asignación de las bandas de absorción FTIR del crudo Palangana | 47 |
| Tabla 5.3 Evaluación de estabilidad de las emulsiones modificadas | 57 |
| Tabla 5.4 Tensión superficial y estructura química del agua y petróleo crudo | 59 |
| Tabla 5.5 Tensión interfacial, estructura y carácter químicos de los surfactantes..... | 59 |
| Tabla 5.6 Tensión superficial, estructura y carácter químicos de las soluciones acuosas de los surfactantes..... | 61 |
| Tabla 5.7 Valores de la tensión superficial de las emulsiones modificadas | 62 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Tipos de emulsiones. a) emulsión W/O, b) emulsión O/W. Adaptado de [34]. | 22 |
| Figura 3.2 Gota colgante. | 26 |
| Figura 4.1 Procedimiento del fraccionamiento SARA. Adaptado de [53]. | 38 |
| Figura 4.2 Agitador de hélice utilizado en la preparación de las emulsiones con el tipo con la varilla agitadoras de 4 palas | 41 |
| Fig. 5.1 Modelo de estabilidad coloidal de las fracciones SARA. Adaptado de [53]. | 44 |
| Figura 5.2 Espectro ATR-FTIR de petróleo crudo Palangana de 4000 a 500 cm^{-1} | 47 |
| Figura 5.3. Espectro ATR-FTIR del surfactante NP4 de 4000 a 450 cm^{-1} | 49 |
| Figura 5.4. Espectro ATR-FTIR del surfactante NP6 de 4000 a 450 cm^{-1} | 50 |
| Figura 5.5 Espectro ATR-FTIR del surfactante NPX de 4000 a 450 cm^{-1} | 51 |
| Figura 5.6 Espectros ATR-FTIR de los tres surfactantes de 4000 a 450 cm^{-1} . | 52 |
| Figura 5.7 Evaluación de la estabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso, sin adición de surfactantes a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación. | 53 |
| Figura 5.8 Efecto de la adicción del surfactante NP4 en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación. | 54 |
| Figura 5.9 Efecto de la adicción del surfactante NP6 en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación. | 55 |
| Figura 5.10 Efecto de la adicción del surfactante NPX en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación. | 56 |
| Figura 5.11 Separación de agua en función del tiempo. | 57 |
| Figura 5.12 Imagen de las soluciones acuosas de los surfactantes al 1% en peso, inmediatamente después del mezclado y después del reposo a 24 horas. | 61 |

1 Introducción

El petróleo crudo que se produce en un campo petrolero se encuentra en la mayoría de las veces mezclado con agua en un rango muy amplio, de acuerdo con factores como puede ser, la edad productiva del pozo, la tasa de producción, los métodos de estimulación de pozo y procedencia del agua producida [1].

Los dos tipos de agua asociadas a la producción del petróleo se les denominan como agua libre y agua emulsionada. El agua libre se define como la cantidad de agua de producción que se sedimenta y separa del petróleo en un lapso de tiempo menor a cinco minutos. El resto de agua presente se considera emulsionada con el petróleo y requiere de un proceso de tratamiento para removerlo, dependiendo de su naturaleza y estabilidad en el tiempo [1].

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos mutuamente inmiscibles, en donde uno de los líquidos se encuentra disperso en forma de gotas en el otro; por ello es conocido como fase dispersa o interna; mientras que el líquido que rodea dichas gotas se le denomina fase continua o externa [2].

Dependiente de la proporción agua-petróleo, pueden existir emulsiones de aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés) o agua en aceite (W/O). La emulsión de agua en petróleo es la que se presenta en la mayoría de las operaciones de extracción y tratamiento del petróleo crudo [3].

Por otra parte, la estabilidad de estas emulsiones puede variar para los diferentes pozos en un mismo campo o yacimiento, e incluso en un mismo pozo a diferente profundidad y/o diferentes etapas de su vida productiva, dado que depende de la presencia de una tercera sustancia denominada agente emulsionante o emulsificante [4].

Los agentes emulsionantes son sustancias de naturaleza dual que contienen moléculas polares y no polares. Las moléculas polares poseen porciones hidrofílicas y gracias a su distribución asimétricas de carga eléctrica en el enlace químico, son afines al agua; mientras que las moléculas no polares son contrarias al agua y se les denomina como hidrofóbicas, es decir, repulsivas al agua [5].

El petróleo crudo producido en los campos contiene agentes emulsionantes. Dentro de estos agentes emulsificantes naturales presentes en el petróleo crudo. se incluyen los sólidos finos, las resinas, las parafinas, los asfáltenos, los ácidos Nafténicos y otras sustancias solubles en el petróleo que suelen localizarse en los límites de la interfase, evitando así su coalescencia la de las gotas de agua dispersas [6].

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la capacidad de tres surfactantes etiquetados como NP4, NP6 y NPX en la remoción de agua emulsionada de un petróleo crudo pesado, denominada Palangana dado su procedencia ubicado en el municipio de Pánuco, estado de Veracruz. La eficiencia en el proceso de remoción del agua emulsionada se determinó a partir del volumen de agua separada en función del tiempo [7].

1.1 Planteamiento del problema

La formación y estabilidad de las emulsiones agua en petróleo (W/O) durante la producción del crudo son un problema que generan grandes costos operativo, dando lugar a la necesidad de emplear mayor cantidad de productos químicos como aditivos y de equipos para alcanzar una deshidratación eficiente acorde a las especificaciones comerciales [8].

Cualquier tipo de emulsión durante la extracción/producción del petróleo se debe de impedir, ya que las impurezas como las sales contenidas en el agua de formación de deben de eliminar, puesto que ocasionan problemas de corrosión y taponamientos en los equipos de proceso como pueden ser las líneas de conducción, los intercambiadores de calor y en los equipos de desalado; generando un mayor costo operativo en la refinación del petróleo crudo afectando la rentabilidad económica de la industria petrolera [3, 9].

Uno de los principales retos en la industria petrolera se encuentra en la formación y estabilidad de emulsiones dentro del petróleo crudo, en donde es primordial su caracterización química y de composición; así como la determinación de las propiedades del petróleo, por ejemplo, la densidad, la gravedad API y viscosidad, entre otras características, que contribuyen a conocer y mejorar el manejo y procesamiento adecuado de este recurso energético [10].

La formación de las emulsiones W/O se debe a la estabilidad electrostática de la interfase agua-petróleo debido a los emulsionantes naturales presentes en el petróleo crudo, que generalmente están asociados a componentes polares e insaturados, como son los asfáltenos, las resinas y ceras que actúan de forma lipofílica, formando un revestimiento o película viscoelástica alrededor de la gota de agua, encapsulándola e impidiendo llevar a cabo el proceso de demulsificación, lo que favorece que el agua se disperse en forma de pequeñas gotas en el seno del petróleo crudo, en las cuales se disuelven las sales inorgánicas [9, 11, 12, 13].

En este trabajo se evaluó la viabilidad de tres surfactantes en la remoción de agua emulsionada, intentando correlacionar los resultados de la deshidratación del crudo pesado estudiado, a una concentración adecuada dada su relación con la eficiencia y solubilidad de los surfactantes utilizados. Todo esto con la finalidad de reducir el contenido de agua emulsionada del petróleo y conocer la capacidad de los surfactantes para su uso como demulsificantes.

Objetivos

1.1.1 Objetivos generales

Estudiar las propiedades superficiales de los surfactantes NP4, NP6 y NPX y su aplicación en la remoción de agua emulsionada del petróleo crudo pesado Palangana.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar el fraccionamiento SARA, espectroscopia FTIR y mediciones de densidad del petróleo crudo Palangana.
- Realizar la espectroscopia FTIR, estimar el valor del Balance Hidrofílico-Hidrofóbico (HLB por sus siglas en inglés) o Numero de Solubilidad Relativa (RSN por sus siglas en inglés) de los surfactantes.
- Preparar la emulsión agua en crudo modificada con surfactante.
- Analizar el efecto de adición de los surfactantes en la inestabilidad de la emulsión (demulsificación) mediante la prueba de jarras.
- Medir la tensión interfacial (IFT) de las emulsiones (W/O/S)
- Correlacionar la tensión superficial del crudo y del surfactante con la eficiencia de remoción de agua en el proceso de desestabilización de las emulsiones preparadas.
- Evaluar la remoción de agua a diferentes concentraciones de surfactante.

1.2 Justificación

Para comprender y resolver los problemas operativos asociados a las emulsiones durante la extracción y producción del petróleo crudo, es necesario entender los fenómenos en la interfase agua-aceite, de ahí el objetivo de la propuesta. En donde se estudiará la actividad interfacial de tres surfactantes comerciales para analizar su viabilidad como demulsificadores. Los resultados de esta propuesta pretenden aportar datos a la ciencia de los fenómenos de superficie con la finalidad de mejorar el entendimiento de los surfactantes, evaluando el proceso de deshidratación del petróleo a nivel laboratorio.

2 Antecedentes

La viabilidad y rendimiento de surfactantes y demulsificantes en las operaciones de remoción de agua emulsionada del petróleo crudo, ha sido tema de interés y controversia durante los últimos años, ya que su uso en operaciones de tratamiento se ha vuelto indispensable durante el procesamiento del crudo para su fácil manejo y en el cumplimiento de calidad, de acuerdo con las especificaciones de refinación y comercialización del petróleo. A continuación, se da una revisión del estado del arte acerca de este tema y los resultados sobresalientes obtenidos.

Zhongwei Li y colaboradores, en el año 2018, reportaron el tratamiento de separación de emulsiones de agua en petróleo crudo envejecido (WACO, por sus siglas en inglés), mediante la preparación y adición de un surfactante del tipo poliéter de fenol-amina de ácido tánico (TAPA) que fue sintetizado y optimizada con múltiples ramificaciones y anillos aromáticos. La densidad de la emulsión WACO fue de 0.965 g/cm^3 y se obtuvieron de una plataforma marina del campo de Bohai, China. Mediante pruebas de turbidez, RSN, IFT, pruebas de jarras, análisis de estabilidad, tamaño promedio de la fase dispersa y mediciones de HLB, NMR y Mw; los autores estudiaron el proceso de remoción del agua emulsionada. De acuerdo con los resultados, los autores concluyeron que la estructura química y las propiedades de superficie del surfactante permitieron remover el agua en un tiempo de 90 min, a una concentración de 100 ppm de crudo, con una eficiencia del 91.7% en pruebas de laboratorio; y a una eficiencia del 97.9% en 45 min en operaciones de campo en plataformas costa fuera. Sus resultados indican que una concentración óptima, con un valor HLB o RSN adecuado y

una alta actividad interfacial del surfactante TAPA, fue favorable en el rendimiento del surfactante sintetizado [14].

M.A. Saad y participantes en el año 2020 analizaron la capacidad de un demulsificante sintetizado a partir de aceite de maíz, para la remoción de agua de un crudo de 26^aAPI procedente de la refinería Petronas, en Melaka, Malasia. La síntesis del demulsificante se realizó haciendo reaccionar el aceite de maíz con dietanolamina en presencia de un catalizador y fue caracterizado por las técnicas de C-RMN, H-NMR, FTIR, y GC-MS para determinar los grupos funcionales presentes en el tensoactivo estudiado. El resultado de desempeño del surfactante sintetizado demostró un excelente rendimiento; alcanzado una eficiencia de separación del agua emulsionada del 97%. Asimismo, la eficacia de la separación aumenta al incrementar el tiempo de sedimentación y la dosis de concentración del surfactante en sus pruebas de deshidratación del crudo [15].

Abdelrahman O. Ezzy y col. sintetizaron y evaluaron el rendimiento de tres surfactantes con base en polietilenimina anfílica (APEI) en la remoción de agua emulsionada de un crudo pesado árabe. La síntesis de los surfactantes se realizó vía reacción de pentaetilen hexamina, tetraetilen pentamina y trietilentetramina con epoxi de glicidil 4-nonifenil éter (GNPE) a través del mecanismo de apertura del anillo epoxi para obtener tres surfactantes etiquetados como DNPA-6, DNPA-5 y DNPA-4. Dichos surfactantes fueron analizados por las técnicas espectroscópicas de FTIR, H- NMR y C-NMR. Los autores concluyeron que los tres tensoactivos preparados reducen la tensión superficial de la interfase agua/crudo pesado (W/O). Además, determinaron el tamaño de partícula y la concentración micelar crítica (CMC, por sus siglas en inglés), para investigar el tamaño de aglomerado y la carga en las micelas formadas. Sus evaluaciones mostraron remociones de agua de las emulsiones preparadas, con eficiencias cercanas al 100% para una concentración de 1000 ppm [16].

Chuanyu Yan y col. presentaron los resultados de utilizar un copolímero alternado hidrófilo-lipófilo etiquetado como HaLCs para emulsiones de agua de un crudo modelo preparado a partir de mezclas de tolueno y heptano (heptol). Este copolímero fue diseñado con moléculas

de polietilenglicol (PEG) y óxido de polietileno (PEO) en la parte hidrófila y de ácido dodecanodioico como parte lipófila. La estructura química del surfactante sintetizado fue confirmada mediante las espectroscopias H-NMR y FTIR. El proceso de demulsificación fue valuado mediante la prueba de jarras y por microscopia óptica para observar la coalescencia de las gotas de agua durante el proceso de experimentación. Los autores reportaron que la eficiencia de demulsificación alcanzada fue del 100% en un tiempo de 10 min para los copolímeros HaLCs con concentraciones de 125, 313 y 156 ppm [17].

Maryam Razi y col. evaluaron la deshidratación de un crudo mediano (868 kg/m^3) y otro crudo pesado (1006 kg/m^3) a partir del método de la prueba de jarras y utilizaron mediciones IFT para analizar la adsorción los surfactantes. Además, realizaron este proceso con diferentes surfactantes comerciales para fines comparativos. Sus resultados indicaron que los surfactantes de mayor eficiencia fueron TOMAC (cloruro de metil tríoctil azanio) y copolímero de bloque EO (óxido de etileno) / PO (óxido de propileno) y NPFE (nonifenol formaldehído etoxilada). Asimismo, concluyeron que estos dos surfactantes son lo que exhibieron un valor menor de la tensión interfacial durante el tiempo de experimentación y que la eficiencia de separación de agua de la emulsión fue diferente para la demulsificación de crudos medianos y pesados, donde el proceso de separación del agua fue significativamente más alto para el crudo mediano debido a su bajo contenido de asfáltenos. Finalmente, los autores sugieren un mecanismo molecular diferente que involucra la ruptura de la película asfáltica adsorbida en las interfase agua-petróleo lo que modifica la probabilidad de colisiones que conducen a eventos de coalescencia de las gotas de agua [18].

Por otra parte, AM Al-Sabagh y col. evaluaron la eficiencia de 4 polímeros como surfactantes (D1, D2, D3 y D4), derivados de la copolimerización del estireno con anhídrido maleico (PSMA) sintetizados con copolímeros de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO) de diferentes pesos moleculares en la separación de agua emulsionada. La demulsificación del crudo se realizó en concentraciones de 50 y 100 ppm de los surfactantes con diferentes contenidos de agua de 30, 50 y 70% en vol. a 60°C para cada surfactante. La caracterización del crudo fue realizada para conocer la gravedad específica, gravedad API,

viscosidad, contenido de asfaltenos, punto de fluidez, contenido de agua y sal. En tanto que los surfactantes fueron analizados mediante las pruebas de la IFT, FTIR-ATR y H-NMR. Para estimar la eficiencia de separación del agua de los surfactantes se usaron la prueba de jarras (vidrio Sany). Los resultados mostraron que el surfactante marcado como D1 alcanzó una eficiencia máxima de 96%; pero, al combinar este surfactante individual con otros surfactantes a diferentes proporciones observaron un efecto sinérgico; logrando que la mezcla de los surfactantes D1 y D2 en una proporción de 3:1 alcanzara la misma eficiencia del 100% en el mismo lapso de tiempo [19].

M. Acosta y col. evaluaron el desempeño de 26 demulsificantes comercialmente disponibles, en la remoción de agua emulsionada de un crudo pesado (13.6 °API) procedente de un yacimiento colombiano. Usaron la prueba de jarras para evaluar el rendimiento de los surfactantes y observaron los mecanismos de desestabilización y separación de fases, en tiempo real, mediante luz retro dispersada y transmitida (con un equipo Turbiscan). La tensión superficial en la interfase aceite-agua se realizó con un tensiómetro óptico a una concentración de 2500 ppm y temperatura de 60°C. Para la caracterización espacial y química de los demulsionantes empleados utilizaron cromatografía líquida de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masa con trampa de iones HPLC-MS/MS. Los resultados mostraron que, aunque los demulsificantes evaluados son capaces de promover la coalescencia, no alcanzaron una separación de fase completa. Sin embargo, dos surfactantes mostraron resultados favorables en cuanto al porcentaje de agua separada, con una eficiencia de separación del 83% [20].

Estos resultados muestran que la literatura es amplia en emulsiones de crudo mediano y pesado, pero existe una brecha de conocimiento en el tratamiento de emulsiones pesadas y extrapesadas [20]. Debido al aumento de la producción de crudo pesado y extrapesado, se deben hacer esfuerzos en estudiar la separación de fases en crudo pesados y complejos. Así como de productos químicos que conduzcan al desarrollo de una nueva familia de demulsificantes con la capacidad de promover tanto los fenómenos de inestabilidad de las

emulsiones como de también interactúan fuertemente con la fase oleosa para mejorar la separación de fases petróleo-agua inmiscibles [5].

Por otra parte, este conocimiento permitirá predecir las condiciones termodinámicas que modifican las propiedades fisicoquímicas del petróleo y le brindan una composición única [1]; para así adecuarlos a las condiciones de producción. Normalmente en un yacimiento se puede hallar un amplio espectro de tipos y cantidades de agua, además de sales orgánicas en forma de emulsiones del tipo agua en el crudo (W/O), las cuales son las más comunes en la industria petrolera y, que surgen durante sus fases de perforación, producción, transporte y procesamiento del petróleo crudo [2-3].

Recordemos que una emulsión es una dispersión de dos líquidos parcialmente inmiscibles, que se producen cuando el petróleo y agua de producción se ponen en contacto debido al alto cizallamiento, durante la inyección de mezclas de vapor de agua en el pozo como método de recuperación, o en las instalaciones de superficie [4, 5, 6]. Durante la perforación, el agua generada en el yacimiento se denomina agua libre si se separa fácilmente del crudo por acción de la gravedad. Sin embargo, el agua emulsionada tiene mayor estabilidad, la cual depende principalmente de la composición del petróleo crudo y predominantemente por sus surfactantes naturales presentes en el petróleo [6].

En el acondicionamiento del petróleo crudo se requiere la aplicación de tratamientos adicionales, como son los procesos de deshidratación y desalado, que remueven el contenido de sal y agua hasta valores de ≤ 50 lb/1000 barriles y $\leq 0.5\%$ en volumen, respectivamente. Además, estos procesos son requisitos de calidad necesarios que debe cumplir el petróleo crudo para su exportación y fácil manejo [3].

Tradicionalmente durante la producción, la deshidratación de emulsiones (W/O) se puede alcanzar mediante tratamientos mecánicos, eléctricos, térmicos, físicos y químicos [6]. El método químico es una estrategia ampliamente utilizada para la separación de agua y aceite, debido a su facilidad de implementación y control operativo y, consiste en la desestabilización de las emulsiones, también denominado como demulsificación, para el

rompimiento de las emulsiones generadas en el petróleo crudo, mediante la adición de agentes surfactantes, cuya finalidad es aumentar la velocidad y eficiencia de la separación agua/crudo al permitir la floculación, coalescencia, decantación por gravedad de las gotas de agua emulsionadas. La eficiencia del método químico mediante la agregación de un agente surfactante está directamente relacionada con la naturaleza y las propiedades de superficie del surfactante, su solubilidad y la concentración añadida con relación al petróleo crudo [2], [4], [7].

3 Marco Teórico

En este apartado se recopila parte de la información complementaria sobre el tema de estudio, con la finalidad de situar en contexto el trabajo realizado, misma que servirá de base para la realización de la metodología y experimentación realizada.

3.1 ¿Qué es el petróleo crudo?

El petróleo crudo (aceite) es un término de uso general el cual describe una amplia variedad de sustancias naturales de origen vegetal, animal o mineral y una gama de compuestos sintéticos [21]. El Servicio Geológico Mexicano lo define como un líquido natural oleaginoso e inflamable, constituido por una mezcla de hidrocarburos que se encuentran presentes en la naturaleza, tanto en lechos geológicos continentales como marítimos, en estado sólido, líquido, o gaseoso. Estas tres fases pueden pasar de una a otra fase por efecto del cambio de presión y temperatura. A su vez, la composición varía de acuerdo con cada tipo de aceite, y puede presentar características y propiedades únicas [21].

3.1.1 Características del petróleo

El petróleo crudo se constituye principalmente de carbono e hidrógeno, pero también puede contener impurezas como el azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales pesados (Ni, V, Fe, Cu,) además de sales, cuyas concentraciones varían de acuerdo con las características y clasificación del aceite crudo, es decir, si el tipo de crudo es ligero o pesado.

En la última década, y de acuerdo con los resultados analizados en distintos estudios, se han identificado preliminarmente hasta 17500 compuestos diferentes en el petróleo crudo [21].

Alrededor del mundo podemos encontrar diferentes tipos de petróleo crudo, el cual varía de acuerdo con su constitución y propiedades físicas y químicas. Por simplicidad, su clasificación se puede expresar de acuerdo con una escala normalizada por el Instituto Americano del Petróleo (*American Petroleum Institute*, API) denominado como gravedad o grados API, misma que puede ser determinada mediante la siguiente ecuación (1):

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{gravedad específica}} - 131.5 \quad (1)$$

La gravedad API de un crudo está fuertemente influenciada por su composición química. Los aceites crudos caracterizados por una densidad alta mayor a 1 g/cm³ —que es la densidad promedio del agua a condiciones normales— se denominan crudo extrapesados y, por lo tanto, poseen una baja gravedad API igual o menor a 10°API. Por otra parte, los aceites crudos ligeros con densidades menores de 0.83 g/cm³, se caracterizan por tener valores altos de gravedad API, superior de 39° [22]. En la siguiente Tabla 1 se indica la clasificación de los crudos de acuerdo a la gravedad API.

Tabla 3.1 Clasificación del petróleo crudo de acuerdo a la gravedad API. Adaptada de parámetros internacionales del Instituto Americano del Petróleo.

| Aceite crudo | Densidad (g/cm³) | Gravedad API |
|---------------------|------------------------------------|---------------------|
| Extrapesado | >1.0 | 10.0 |
| Pesado | 1.0 – 0.92 | 10.0 – 22.3 |
| Mediano | 0.92 – 0.87 | 22.3 – 31.1 |
| Ligero | 0.87 – 0.83 | 31.1 – 39 |
| Superligero | <0.83 | >39 |

3.1.2 Composiciones y propiedades fisicoquímicas

3.1.2.1 Composición elemental

Los aceites crudos son mezclas complejas de hidrocarburos en combinación con otros elementos que van desde compuestos volátiles pequeños hasta fracciones no volátiles de mayor tamaño y peso molecular. La composición elemental de cualquier aceite crudo es de gran importancia, sin embargo, es una tarea compleja. De acuerdo con la literatura sobre el tema, se puede encontrar en su composición una determinada concentración de diferentes contaminantes o impurezas, pero suele generalizarse su constitución elemental de acuerdo con el intervalo que se muestra en la siguiente tabla 3.2. [23].

Tabla 3.2 Composición elemental del petróleo crudo.

| Composición elemental | Intervalo de concentración por peso |
|------------------------------|--|
| Carbono | 83-87% |
| Hidrógeno | 10-14% |
| Sulfuro | 0.05-6% |
| Nitrógeno | 0.1-2% |
| Oxígeno | 0.05-1.5% |

Los aceites también pueden contener cantidades variables de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como níquel, el vanadio y el cromo. Estos compuestos metálicos son responsables de la contaminación de los catalizadores y los problemas de corrosión en las operaciones de tratamiento de los hidrocarburos [24].

El aceite crudo también contiene azufre, el cual es considerado uno de los heteroátomos constituyentes del petróleo más perjudiciales. Su concentración varía de acuerdo con el tipo de petróleo crudo, la cual incrementa a medida que el crudo es más pesado. El nitrógeno en el petróleo se puede encontrar clasificado como básico y no básico. Las estructuras del tipo pirroles, indoles y carbazoles corresponden a nitrógeno con carácter no básico. Estos

compuestos suelen hallarse en las concentraciones de los residuos del petróleo en un intervalo de 0.1- 0.9% en peso de contenido. Así mismo, el elemento oxígeno puede encontrarse en el petróleo crudo en una multitud de formas, no obstante, la concentración total de oxígeno que contiene el crudo es usualmente menor al 2% en peso [25, 26].

3.1.2.2 Análisis SARA

De lo anterior se desprende que existe una amplia variación en las propiedades físicas del petróleo, desde los aceites más ligeros hasta el bitumen. Aunque el sistema de clasificación del petróleo basado en la gravedad API es dominante, existe otro método de caracterización de petróleos basado en su fraccionamiento. El método consiste en dividir el petróleo crudo en cuatro fracciones principales: saturados (incluidas las ceras), compuestos aromáticos, resinas y asfáltenos, y se denomina fraccionamiento SARA,

El análisis SARA del petróleo es un método de caracterización analítica general, que nos permite fraccionar a los aceites en cantidades más pequeñas o fracciones por precipitación y peso, con la finalidad de que cada fracción contenga una composición diferente. Este método está basado en la polaridad y solubilidad de los componentes del aceite en el solvente; donde cada fracción comprende un rango de distintos pesos moleculares. Las clases de solubilidad en las fracciones del aceite se definen por las siglas SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos).

Los compuestos saturados son hidrocarburos con el número máximo de hidrógenos, los compuestos aromáticos son hidrocarburos con al menos un anillo de benceno, las resinas y los asfáltenos son compuestos más grandes que contienen principalmente carbono e hidrógeno, pero también contienen otros elementos como oxígeno, azufre, nitrógeno y metales. En la tabla 3.3 se muestra más información acerca de la composición SARA.

Actualmente, en los métodos de caracterización se emplea la cromatografía de capa delgada, con los valores variables para ambos métodos. Sin embargo, el método SARA sigue teniendo

gran utilidad ya que proporciona datos útiles tanto para el refinador como para el ambientalista [27].

Tabla 3.3 Información de la Composición SARA [27].

| Agrupaciones | Clase química | Nombre alternativo | Descripción | Ejemplo de compuesto |
|---------------------|---|---------------------------|---|-----------------------------|
| Saturados | Alcanos | Parafina | C ₁₈ -C ₈₀ n-alcanos están diseñados como ceras | Dodecano Decalina |
| | Cicloalcanos | Naftenos | | |
| Aromáticos | BTEX | | Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno | Benzeno |
| | PAHs | | | Antraceno |
| | Naftenos aromáticos | | Combinación de aromáticos y cicloalcanos | Tetralina |
| Resinas | Clase de compuestos polares en su mayoría anómalos que a veces contienen oxígeno, nitrógeno, azufre o metales | | | Carbazol |
| Asfáltenos | Clase de grandes compuestos anómalos que a veces contienen oxígeno, nitrógeno, metales o azufre. | | | Estructuras no conocidas |

3.1.2.1 Índice de Inestabilidad Coloidal (IIC)

El índice de inestabilidad coloquial (IIC por sus siglas en inglés) considera al petróleo crudo como un sistema coloidal en base a las fracciones del análisis SARA. Este índice expresa la estabilidad de la fracción de los asfáltenos en función de las otras fracciones (resinas principalmente) que favorecen su estabilidad como un sistema coloidal. Se define como la relación que existe de la sumatoria de los porcentajes de asfáltenos y saturados, entre la sumatoria de los porcentajes de aromáticos y resinas, tal como lo expresa la ecuación (2) a continuación:

$$ICC = \frac{(\% \text{ Asfaltenos}) + (\% \text{ Saturados})}{(\% \text{ Resinas}) + (\% \text{ Aromáticos})} \quad (2)$$

A menor valor del IIC, mayor es la estabilidad de los asfáltenos en el medio coloidal. Por lo tanto, la estabilidad es relativa y permite evaluar si un petróleo es más o menos estable en comparación con otro tipo de crudo. Experimentalmente se reporta que cuando el valor de IIC es ≥ 0.9 , los asfáltenos son inestables en el medio, por el contrario, si $IIC < 0.7$, los asfáltenos son estables en el petróleo [28].

3.1.2.2 Índice de Estabilidad Coloidal (IEC)

Este índice considera que los asfáltenos de los petróleos crudos inestables son más polares que los petróleos crudos estables y toma en cuenta tanto el análisis SARA como la polaridad de los componentes del petróleo crudo, y se expresa mediante la ecuación (3) siguientes [29]:

$$IEC = \frac{(\epsilon^{asf})(\% \text{ Asfaltenos}) + (\epsilon^{sat})(\% \text{ Saturados})}{(\epsilon^{res})(\% \text{ Resinas}) + (\epsilon^{arom})(\% \text{ Aromáticos})} \quad (3)$$

Donde los valores de la constante dieléctrica (ϵ) de las fracciones SARA son los siguientes:

$\epsilon^{asf} = 18.4$ y $\epsilon^{res} = 3.8$ para petróleos crudos inestables;

$\epsilon^{asf} = 5.5$ y $\epsilon^{res} = 4.7$ para petróleos crudos estables;

$\epsilon^{sat} = 1.921$ y $\epsilon^{arom} = 2.379$ para todos los petróleos crudos.

3.1.2.3 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los aceites crudos hacen referencia a las características que son cuantitativamente medibles de los aceites crudos. Las cuales pueden variar de acuerdo con la composición del aceite, la cantidad relativa de los grupos de hidrocarburos y dependen esencialmente de la temperatura y presión de los yacimientos. Entre las propiedades físicas del petróleo se encuentran la viscosidad, densidad, gravedad específica, solubilidad, punto

de inflamación, punto de escurrimiento, fracciones de destilación, tensión interfacial y presión de vapor. Algunas propiedades físicas del petróleo crudo se definen a continuación.

Viscosidad: Es la resistencia al flujo a una velocidad determinada. Cuanto menor sea la viscosidad más fácil será la fluidez del aceite. La unidad de preferencia se expresará en Poise o centiPoise (cP). La viscosidad de cualquier aceite crudo depende de la cantidad de gases disueltos a la temperatura y presión de medición. Por tanto, los crudos que contienen una mayor cantidad de gases disueltos tienen valores altos de gravedad API y baja viscosidad. Asimismo, a mayor peso molecular de las fracciones de hidrocarburos presentes en un crudo, exhibirá mayor densidad y viscosidad.

Índice de refracción: El índice de refracción n , de un crudo se mide a partir de la ecuación (4):

$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} \quad (4)$$

donde:

i = ángulo de incidencia

r = ángulo de refracción

Este parámetro depende de la densidad del aceite. Los crudos pesados (de baja °API) tienen altos índices de refracción. Esto se debe a que un crudo pesado produce un medio compacto y denso para que un rayo de luz lo atraviesa y que se refracta hacia la normal a un ángulo bajo (r). Por el contrario, los aceites ligeros tienen bajos índices de refracción.

Actividad óptica: La actividad óptica hace referencia a la propiedad de los aceites crudos para hacer rotar el plano de polarización de una luz polarizada. Esta es expresada comúnmente en grados por milímetro. Cualquier petróleo crudo que es capaz de producir una rotación hacia la derecha del plano de polarización, se llama un "dextrorrotatorio", pero si el giro se produce hacia la izquierda, entonces se denomina como "levorotario". Esta propiedad

depende de la temperatura y por consecuencia, se destruye a altas temperaturas (250 - 300 °C).

Puntos de escurrimiento o de vertido: El punto de escurrimiento hace referencia a la temperatura a la que un aceite crudo pierde sus características de fluidez y ya no fluirá. Al encontrarse en esta temperatura, el petróleo crudo comienza a precipitar y solidificar y, por lo tanto, pierde su fluidez. Ligeramente por encima de esta temperatura característica de no flujo, puede observarse cierta turbidez en el crudo que se asocia a la precipitación/sedimentación de las parafinas contenidas en el petróleo crudo. Esa temperatura también se llama punto de nube y es un parámetro de importancia en el transporte de crudos a bajas temperaturas.

Volumen: El volumen de un crudo cuando se encuentra en la roca de yacimiento es diferente del volumen que ocupa en la superficie. Esto debido a las presiones del yacimiento y a la relación gas disuelto-aceite. La relación gas disuelto-aceite expresa el volumen de gas contenido en un barril de un petróleo crudo. A las condiciones de alta presión de yacimiento, el volumen de aceite en el depósito aumenta debido al efecto de los gases disueltos, pero al disminuir la presión del yacimiento, los gases disueltos se liberan y escapan, lo que conduce a la contracción del volumen del petróleo crudo en la superficie.

Fluorescencia: esta propiedad se define como la capacidad de absorción de la radiación electromagnética y luego emitir parte de esta energía como radiación electromagnética con una longitud de onda diferente. En el caso de los petróleos es color puede ser amarilla, verde o azul y resulta en una propiedad importante en el análisis de los núcleos de la formación durante la perforación para la interpretación e identificación de los pozos con horizontes petrolíferos.

Color: Es el aspecto físico asociado a la luz transmitida a través de aceites crudos. Es de color amarillento a rojizo pálido para aceites ligeros y oscuros o incluso opacos para aceites pesados o de baja gravedad API [30].

3.2 Procesamiento del petróleo: deshidratación y desalado

Las operaciones de deshidratación y desalado son los procesos de tratamiento y acondicionamiento del crudo que se realizan con la finalidad de eliminar el contenido de agua y sales en los crudos. Durante estas operaciones se busca perturbar la estabilidad de emulsiones de agua y remover el contenido de sal contenido antes de su procesado y transporte. Además de ser un requisito de calidad que debe cumplir todo crudo. Estas operaciones de acondicionamiento utilizan una combinación de los tratamientos térmicos y químicos con uno mecánico o eléctrico para lograr una deshidratación efectiva de la emulsión W/O [31].

3.2.1 Tipos de tratamientos

El tratamiento químico consiste en aplicar un producto surfactante sintético, en las áreas operacionales de la industria petrolera se denominado como “química deshidratante”. Este producto debe ser inyectado de una manera temprana, a nivel de superficie o en el fondo del pozo con la finalidad de permitir un mayor tiempo de contacto e incluso prevenir la formación de emulsiones corriente abajo. La inyección del surfactante antes de una operación de bombeo asegura un adecuado contacto y mezclado con el crudo y minimiza la formación de las emulsiones por la acción de la bomba. En el caso del tratamiento por calentamiento, esta consiste en el calentamiento del crudo mediante equipos como pueden ser los intercambiadores de calor, o en recipientes calentadores de crudos.

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 por efecto 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 [31].

3.2.2 Ley de Stokes

La separación de las fases crudo-agua en una emulsión ocurre como consecuencia de la diferencia de densidades de cada una de las fases, la viscosidad del crudo y el radio de las gotas de la emulsión. En este caso, la ley de Stokes permite expresar la velocidad de sedimentación de las fases como función de los parámetros antes mencionados. La ley de Stokes involucra estas variables operacionales tal y como se muestran en la ecuación (5). Algunas de estas variables pueden ser modificadas como es el caso de la temperatura, para incrementar la velocidad de sedimentación, lo que favorece el desempeño o la eficiencia de este proceso.

$$v = \frac{2(\rho_w - \rho_o)gr^2}{9\eta} \quad (5)$$

Donde:

r = radio de la gota de agua en la emulsión

ρ_w = densidad del agua

ρ_o = densidad del crudo

η = viscosidad del crudo

g = fuerza de gravedad

v = velocidad de sedimentación

De acuerdo con la fórmula de Stokes, a mayor viscosidad del crudo, la velocidad de sedimentación de la emulsión será menor y, en consecuencia, la ruptura de las gotas dispersas de la emulsión será más difícil. En contraste, si el crudo se ve expuesto a altas temperaturas, la viscosidad disminuirá favoreciendo la ruptura de la emulsión. En algunos casos, el calentamiento del crudo resulta suficiente para romper la emulsión, sin embargo, en la mayoría de los casos es necesario agregar agentes surfactantes, los cuales favorecen la separación de agua del crudo [32].

3.3 Definición y tipos de emulsiones

Una emulsión del tipo W/O de aceite crudo es una dispersión de gotas de agua en el aceite. Las emulsiones producidas en los yacimientos petroleros se pueden clasificar en tres grupos:

- Emulsión de agua en aceite (normal o directa).
- Emulsión de aceite en agua (o inversa) conocida como "lodo de emulsión invertida."
- Emulsiones múltiples o complejas.

Las emulsiones W/O consisten en gotas de agua dispersas en una fase de aceite y las emulsiones O/W están formados por gotas de aceite en una fase continua de agua. En la figura 3.1 se aprecian estos dos tipos de emulsiones. En la industria petrolera, la mayoría de las emulsiones producidas en los yacimientos petroleros son de este tipo W/O. En contraparte, las emulsiones del tipo O/W suelen ser conocidas como emulsiones "inversas". Las emulsiones múltiples por otra parte son más complejas, y consisten en pequeñas gotas suspendidas en gotas más grandes mismas que se encuentran una fase continua diferente. Un ejemplo de este tipo de emulsiones es una emulsión de agua en aceite en agua (W/O/W por sus siglas en inglés). Tal fenómeno consiste en gotas de agua las cuales se encuentran suspendidas en gotas de aceite más grandes y a su vez estas se suspenden en una fase continua de agua [33].

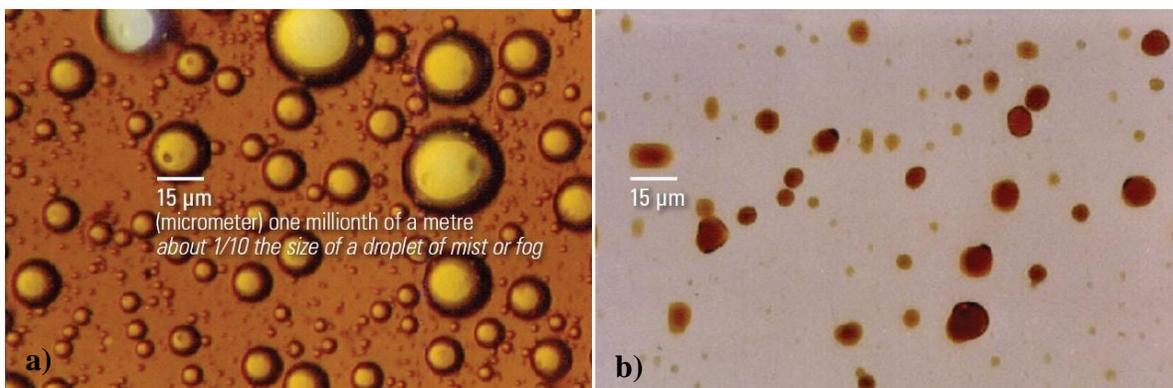


Figura 3.1 Tipos de emulsiones. a) emulsión W/O, b) emulsión O/W. Adaptado de [34].

3.3.1 Distribución de tamaño de gota

La estructura de las emulsiones está definida a partir del tamaño de las gotas de la fase dispersa rodeada por la fase continua. Las emulsiones producidas en los yacimientos petroleros generalmente tienen diámetros de gotas en el rango 0.1 micrómetros (μm) y pueden alcanzar diámetros mayores hasta de 50 μm . La distribución del tamaño de gota en una emulsión determina, en cierta medida, la estabilidad de la emulsión y debe considerarse en la selección de los procedimientos de tratamiento óptimo de prevención de emulsiones. Como regla general, cuanto menor sea el tamaño promedio de las gotas de agua dispersas, mayor será el tiempo de residencia requerido, lo que se traduce en un mayor tiempo de proceso y del tamaño de los equipos de separación [33].

3.3.2 Reología interfacial

Las emulsiones constan de tres componentes: el aceite que representa al petróleo crudo, el agua, que incluye la mezcla acuosa y las moléculas de surfactante que se adsorben y actúan como un revestimiento sobre la superficie de las gotas dispersas durante la etapa de mezclado, proporcionándole una membrana protectora que evita que las gotas floculen y coalescan. Esta estructura particular proporciona a las emulsiones ciertos comportamientos metaestables característico de los sistemas coloides, como es el movimiento browniano, las transiciones de fase reversibles como resultado de las interacciones de las gotas, además de transiciones de fase irreversibles, que por lo general implican su destrucción. Estos fenómenos resultan de los esfuerzos de corte (o cizallamiento) de dos líquidos inmiscibles, con la consecuente fragmentación de una fase en la otra. Dicha fragmentación suele indicarse como la fracción de volumen de una gota y puede tener valores entre 0 y a casi 1. Asimismo, el revestimiento de surfactante permite que las emulsiones exhiban diferentes propiedades dinámicas y mecánicas. [2].

Dos fenómenos relacionados con la formación de la película interfacial es la adsorción y solubilidad de las emulsiones. Además, de otras características propias de todo sistema emulsionado como la distribución de tamaño de gota, el contenido de la fase dispersa, la

viscosidad y naturaleza química de las fases, la temperatura y la presión a la cual existen y el tiempo de envejecimiento o edad de la emulsión. De acuerdo con las mediciones experimentales de las propiedades reológicas de estas interfaces, se han encontrado que existe una fuerte dependencia de la naturaleza del agente surfactante presente, la concentración del crudo y la relación de fracciones resinas-asfáltenos. Adicionalmente, las emulsiones estables de agua en crudo registran una alta viscosidad interfacial y/o módulo elástico [2].

La viscosidad interfacial caracteriza la resistencia del revestimiento alrededor de las gotas de la fase dispersa, mientras que la elasticidad indica cómo el sistema emulsionado reacciona a los esfuerzos de corte o stress. Las emulsiones del tipo agua en crudo exhiben ambas características, es decir, un comportamiento viscoelástico. Una emulsión se considera relativamente estable cuando el comportamiento elástico es mayor ante el rendimiento viscoso [2].

Una característica de los asfáltenos es su fuerte tendencia a la auto asociación, lo que permite a los asfáltenos formar coloides en el petróleo. Esta misma peculiaridad proporciona a los asfáltenos y las resinas, la capacidad de adsorberse en la interfase de la emulsión como moléculas independientes [2]. Las películas de asfáltenos no alteran significativamente la tensión interfacial en relación con los surfactantes comerciales, pero presentan una gran elasticidad sobre de éstas. Cuando la interfase se comprime, se arruga y se convierte en una fase interfacial similar al sólido, lo que provoca la disminución de las gotas de agua [2].

3.3.3 Tensión interfacial

La tensión interfacial se define como el trabajo necesario para aumentar el tamaño de la interfase entre dos fases adyacentes e inmiscibles. El fenómeno de tensión superficial ocurre cuando las moléculas de dos líquidos se atraen entre sí, dando lugar a la formación de una interfase entre las dos fases, que depende de la presión, temperatura y composición química. El valor termodinámico de la tensión interfacial está relacionado con la fuerza de adhesión entre dos superficies, así como de la estabilidad de emulsiones, de la movilidad de un líquido

a través de un orificio, de la humectabilidad/mojabilidad y miscibilidad y de la dinámica de separación de fases después del mezclado en un proceso de separación [35].

En el proceso de recuperación del crudo mediante la adición de surfactantes, se busca la disminución de la tensión interfacial del sistema W/O, a valores cercanos a 1×10^{-3} dinas/cm (1×10^{-3} mN/m), con la mínima concentración de surfactante. Es decir, la menor dilución posible del surfactante en agua debe producir una mayor adsorción de las moléculas de dicho surfactante en la superficie del agua, de manera que pueda provocar una disminución de la energía libre interfacial [36].

3.3.3.1 Métodos de medición de la tensión interfacial

La tensión superficial es una propiedad de superficie cuantificable e indica la tendencia de un líquido a disminuir su superficie para minimizar la energía superficial. Es también el obstáculo principal para la formación espontánea de burbujas y de la formación de gotas que ofrecen los líquidos. Para su determinación, existen diversos métodos entre los cuales están el de anillo de Du Nouy, de la gota giratoria, la gota colgante y el de la elevación capilar. Estos pueden ser clasificados de la siguiente manera:

1.- Métodos basados en la medición de una fuerza

- Método del anillo.
- Método del plato (Wilhelmy).

2.- Métodos basados en la medición de la presión:

- Método de la elevación capilar.
- Método de presión de burbuja.

3.- Métodos basados en las medidas geométricas de deformación de una interfase en un campo gravitacional:

- Método de la gota colgante.

- Método de la gota colocada.
- Método de la gota giratoria.

3.3.3.2 Método de la gota pendiente o colgante:

El método de gota pendiente es uno de los métodos más conveniente y populares para medir la tensión interfacial entre polímeros. El método de caída colgante implica la adquisición de la silueta de la gota de un líquido suspendido en otro líquido en equilibrio mecánico. De esta manera se determina la tensión interfacial a partir de la elongación vertical o también llamado deformación, determinado por el equilibrio entre la gravedad y las fuerzas superficiales [37].

Este método permite la determinación del valor de la tensión superficial a partir del cálculo de diversos parámetros geométricos, entre los que se encuentran, el diámetro máximo o ecuatorial de la gota (DE), el diámetro del cuello (DS), el radio de curvatura promedio en el ápice de la gota (R_0), como se muestra en el esquema de la Figura 3.2.

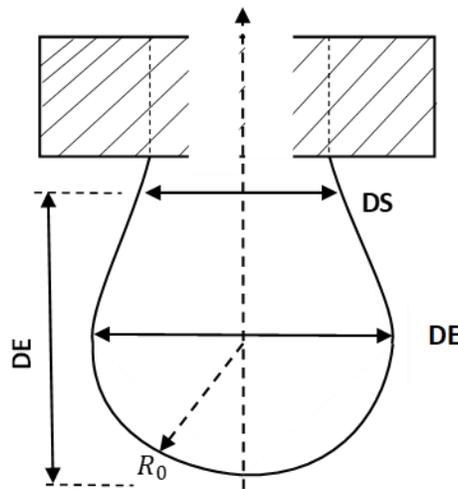


Figura 3.2 Gota colgante.

El cálculo de la tensión superficial mediante el método de la gota colgante es descrito por la ecuación Young-Laplace para la capilaridad. Esta ecuación proviene del balance fuerzas de la gravedad y la presión hidrostática de acuerdo con el efecto de la tensión en superficie.

3.3.4 Estabilidad de una emulsión

Una emulsión es inestable por naturaleza y las dos fases en algún momento se separarán si se les permite reposar el tiempo suficiente. La estabilidad de la emulsión se refiere a la habilidad de cambiar los cambios en sus propiedades fisicoquímicas en el tiempo. Como anteriormente se mencionó, la estabilidad es consecuencia de un menor tamaño de gota y de la presencia de una película interfacial alrededor de la gota de agua. El mecanismo de estabilidad está relacionado con la naturaleza y las propiedades físicas del crudo (viscosidad y densidad, por ejemplo), además de los componentes con actividad superficial y la reología interfacial alrededor de la gota de agua que informa sobre la elasticidad y viscosidad del revestimiento [38].

En el caso de los petróleos crudos, el contenido de asfaltenos es el factor más importante en la formación de las emulsiones. Incluso en ausencia de otros compuestos posiblemente sinérgicos (es decir, las resinas, ceras y aromáticos); los asfaltos son capaces de formar estructuras rígidas, que son los principales agentes en la estabilización del agua en emulsiones de aceite crudo. Aunque las emulsiones contienen otros compuestos inorgánicos y orgánicos, su estabilización proviene primordialmente de los asfaltenos y se relaciona con la cantidad y su composición.

Con la prueba de la botella se puede evaluar la estabilidad de una emulsión agua en crudo. Durante este test se puede apreciar zonas donde buena separación de ambas fases es visible y regiones donde las emulsiones son estables [38].

Las emulsiones producidas en los yacimientos petroleros se clasifican con base en el grado de estabilidad cinética de la siguiente manera:

- Emulsiones blandas: son las que se separan en un tiempo menor a 5 minutos. El agua separada comúnmente se conoce como agua libre.

- Emulsiones medianas. se refiere a las emulsiones que se separará en 10 minutos o más.
- Emulsiones duras. este tipo de emulsiones se separan de forma parcial y puede ocurrir en cuestión de horas e incluso días, meses o años [38].

3.3.5 Factores que afectan la estabilidad de la emulsión

Entre los factores considerados importantes y que afectan la estabilidad de una emulsión se encuentra la relación de la fracción pesada presente en el petróleo crudo. Además del tipo y contenido de agentes emulsionantes de origen natural como pueden ser los asfáltenos, resinas y ácidos orgánicos solubles en el aceite, así como ácidos Nafténicos y carboxílicos. Estos compuestos son considerados como los principales componentes de las películas interfaciales, que rodean las gotas de agua y que proporcionan estabilidad a las emulsiones. Los asfáltenos usualmente se ubican en la interfase aceite-agua debido a su proporción de componentes activos en superficie [38].

La temperatura es otro factor que puede afectar de manera significativa la estabilidad de la emulsión. La temperatura afecta a las propiedades físicas del aceite, el agua, las películas interfaciales y las solubilidades de los surfactantes en las fases de aceite y agua. Estos, a su vez, afectan a la estabilidad de la emulsión [38].

3.4 Demulsificación

La demulsificación se refiere a la ruptura de una emulsión de petróleo crudo en sus fases constituyentes de aceite y agua. Las emulsiones encontradas en los yacimientos petroleros poseen un grado de estabilidad cinética, la cual surge de la formación de películas interfaciales que encapsulan las gotas de agua. Para lograr la separación de esta emulsión, la película interfacial debe ser destruida y las gotas fusionarse, por ende, se procede a desestabilizar o romper emulsiones y de esta manera eliminar esta película interfacial [39].

3.4.1 Desestabilización de emulsiones de agua/crudo

Existe una alta estabilidad de las emulsiones de los crudos pesados y bitúmenes dado que contienen grandes proporciones de componentes estabilizantes, que no basta una simple sedimentación por gravedad para dar lugar a la separación adecuada de las fases de crudo y de agua. Previamente se ha mencionado que la industria emplea una gran variedad de técnicas de tratamiento y surfactantes químicos con el fin de aumentar la velocidad y eficiencia de separación de las emulsiones de agua en crudo [2].

La demulsificación es la separación de una emulsión en sus fases componentes. Este proceso consta de dos pasos.

- Primer paso: la floculación de gotas de agua (o agregación, aglomeración). Durante el proceso de floculación, se puede encontrar a las gotas agrupadas formando agregados, o también llamados “flocs”. Las gotas se encuentran cercanas una de otras, coincidiendo en varios puntos, pero, sin perder su identidad al estar unidas.
- Segundo paso: coalescencia. Durante la coalescencia, las gotas de agua se fusionan o se funden para formar una gota más grande. Este es un proceso irreversible que conduce a una disminución en el número de gotas de agua, y eventualmente a completar la demulsificación y separación por efectos de la gravedad [36].

3.4.2 Métodos de demulsificación

La separación de la emulsión en sus fases individuales de aceite y agua implica necesariamente la desestabilización de las películas emulsionantes alrededor de las gotas de agua. Este proceso generalmente se realiza mediante una combinación de los siguientes métodos [33]:

- Por reducción de la velocidad de flujo que permite la separación gravitacional de aceite, agua y gas. Esto se consigue generalmente se consigue en recipientes de gran volumen llamados separadores y/o desaladores.
- Vía la adición de surfactantes químicos.
- Mediante el aumentar de la temperatura de la emulsión.
- Por aplicación de campos eléctricos que promuevan la coalescencia.
- Mediante un cambio de las características físicas de la emulsión.

El método de tratamiento de la emulsión más común es la adición de productos químicos llamados surfactantes. Estos productos químicos han sido diseñados de tal manera que nos permite neutralizar el efecto de los agentes emulsionantes naturales que estabilizan las emulsiones. Estos productos son compuestos con actividad en la superficie. Al ser añadidos a la emulsión migran a la interfase aceite/agua. Para una ruptura óptima de la emulsión se plantean los siguientes requerimientos:

- Un producto químico seleccionado correctamente de acuerdo con la emulsión dada.
- Una cantidad adecuada de este producto químico.
- Una mezcla adecuada del producto químico en la emulsión a desestabilizar.
- Suficiente tiempo de retención en los recipientes tratadores de la emulsión para sedimentar y separar las gotas de agua.
- Adición de calor u otros métodos para facilitar o completar la ruptura de las emulsiones.

La eficiencia en la demulsificación depende fuertemente de una primera etapa de adsorción en la interfase aceite-agua, que a su vez depende de las propiedades en la superficie de ambas fases [40].

3.5 Surfactantes

3.5.1 Definición y clasificación de los surfactantes

Un surfactante es un producto químico que se adsorbe preferentemente en una interfase, reduciendo la tensión interfacial o superficial entre dos fluidos líquidos o entre un fluido y un sólido respectivamente. Este término abarca una multitud de materiales que funcionan como emulsionantes, dispersantes, limpiadores de aceite, espumantes y desespumantes [41].

Los surfactantes son moléculas anfifílicas o anfipáticas, es decir, tienen un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico, similar a la forma de un renacuajo. Los grupos ubicados en la cabeza de los surfactantes poseen una afinidad por el agua, mientras que las colas de los surfactantes rechazan al agua debido a que no presentan afinidad por el agua [42].

Típicamente los surfactantes pueden ser clasificados por el tipo de carga de la cabeza hidrofílica como surfactantes aniónicos, si presentan una carga negativa del grupo polar y usualmente contienen grupos funcionales como el grupo sulfonato, fosfato, sulfato y carboxilatos. Estos surfactantes son considerados como los más comunes ya que la producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo [43].

En cuanto a los tensoactivos catiónicos, estos presentan una cabeza con carga positiva y comprenden los compuestos nitrogenados de tipo sal de amina o de amonio cuaternario, los cuales se encuentran cargados permanentemente. Están compuestos por una parte lipofílica y otra hidrofílica [43].

Finalmente, los tensoactivos zwitteriónicos (o anfotéricos), los cuales tienen centros catiónicos y aniónicos unidos a la misma molécula, tales como los aminoácidos o los fosfolípidos [43].

3.5.2 Características de los surfactantes

3.5.2.1 Balance hidrofílico-lipofílico, el valor de HLB

El comportamiento del surfactante depende de los grupos estructurales constituyentes de la molécula (o mezcla de moléculas) y del valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) que ayuda a predecir las propiedades del surfactante, es decir, define la función que realizará un grupo molecular.

El balance hidrofílico-lipofílico (HLB) es el equilibrio del tamaño y la fuerza de las porciones hidrofílicas y lipofílicas constituyentes de una molécula de surfactante. Debido a que estas moléculas son capaces de asociarse para la formación de un gran número de agregados organizados llamados micelas; las concentraciones diluidas de surfactante en solución acuosa actúan como electrolitos normales mostrando actividad superficial, lo cual significa que reduce la tensión interfacial o la energía de superficie del medio en el que se disuelven, pero, a concentraciones más altas o bajas el comportamiento resulta muy diferente [41].

En los últimos 50 años se han usado varias ecuaciones para calcular el valor de HLB, sin embargo, el primer intento para caracterizar cuantitativamente a los surfactantes no iónicos fue la escala numérica HLB definida por Griffin, que se expresa como la relación entre la hidrofiliidad de un surfactante y su hidrofobicidad [44-45]. Los valores de HLB de los surfactantes no iónicos se encuentran entre el 1 a 18 con ciertas aplicaciones correspondientes según sus propiedades, tal y como se muestra en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Tabla de Valores de HLB y aplicación. Adaptado de [46].

| Rango de valores de HLB | Aplicación correspondiente |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 20-16 | Solubilizantes |
| 16-13 | Detergentes |
| 16-8 | Emulsionantes O/W |
| 9-7 | Humectantes |

| | |
|-----|------------------------|
| 8-3 | Emulsionantes W/O |
| 3-1 | Mayoría antiespumantes |

De modo que un valor alto (10-18) de HLB indicaría un carácter hidrofílico o soluble al agua; un valor bajo (1-9) de HLB sería lipofílico o insoluble al agua. Cabe mencionar que los valores de 0 y 20 tendrían un carácter fuertemente hidrofílico o lipofílico dependiendo del surfactante [46].

De acuerdo con el método de Griffin el valor de HLB se calcula con la ecuación (6):

$$HLB = \frac{(20 * Mh)}{Mw} \quad (6)$$

Donde:

Mh: Es la masa molecular de la parte hidrofílica.

Mw: Es la masa molecular de toda la molécula surfactante.

3.5.2.2 Numero de solubilidad relativa (RSN)

El número de solubilidad relativa (RSN por sus siglas en inglés) es un parámetro útil y ampliamente aceptado como una alternativa para determinar el valor correspondiente al equilibrio hidrófilo-lipófilo de los surfactantes no iónicos. El valor de RSN se define como la cantidad de agua necesaria para producir una turbidez constante, lo cual significa que al aparecer la turbidez se confirmara una separación de fases.

Por otro parte, el comportamiento de un surfactante en un sistema de disolventes es diferentes dependiendo del tipo de carácter. Por ejemplo, en su medio hidrófobo necesitará menos agua para producir una separación; en cambio, si el medio es hidrófilo, se asociará fácilmente con el agua debido a su hidratación con la fase acuosa, por lo que requerirá mayor cantidad de agua para producir la separación y la aparición de la turbidez será más lenta. Los surfactantes

con valores de RSN <13 son insolubles en agua; a la vez, los que poseen valores en el rango entre 13 y 17 se consideran dispersables a bajas concentraciones. Sin embargo, la concentración influye en un efecto económico negativo si aumenta la concentración del surfactante. Los surfactantes con valores altos de RSN >17 indican una solubilidad más alta del surfactante en el agua debido a su carácter hidrófilo, por lo que se asociará con el agua para su hidratación. Es decir, que necesitará una mayor cantidad de agua para generar la separación de fases y, en consecuencia, demorará la aparición de la turbidez.

El RSN puede conocerse por experimentación o titulación del surfactante con una mezcla de benceno/dioxano como sistema disolvente. Aunque son productos extremadamente tóxicos, en la literatura son los más utilizados, para la determinación del RSN [46].

4 Metodología

Este apartado se divide en dos secciones. En el primer apartado se proporciona la información referente a los reactivos y equipos empleados durante el desarrollo de este trabajo. También se indican las técnicas de caracterización de las propiedades físicas y químicas que se emplearon para el petróleo crudo “Palangana” y de los tres surfactantes comerciales. La segunda sección consistió en la preparación de las emulsiones W/O y las emulsiones W/O modificadas con los surfactantes, así como la evaluación de la estabilidad de las emulsiones preparadas.

4.1 Reactivos

El petróleo crudo empleado en este trabajo corresponde a un crudo pesado proveniente de la comunidad de Las Palanganas, municipio de Pánuco, norte de Veracruz. La fase acuosa utilizada en la preparación de las emulsiones corresponde al agua destilada. Los tres surfactantes que se muestran en la Tabla 4.1 fueron del tipo no-iónicos, proporcionados por el proveedor Química de Emulsificantes S. de RL. de CV, Guadalajara, México.

Tabla 4.1 Información de los surfactantes [47].

| Nombre | Nombre Químico | Carácter químico | Uso |
|--------------|----------------------------------|-------------------------|--|
| Surfaten NP4 | Nonilfenol etoxilado de 4 moles | Lipofílico | Como detergente y dispersante de aceites de petróleo, emulsificante soluble en aceites, agente plastificante y antiestático para el acetato de polivinilo y como intermediario químico para la síntesis de detergentes sulfatados de alta espuma y solubles en agua. |
| Surfaten NP6 | Nonilfenol etoxilado de 6 moles | Ligeramente hidrofílico | Como detergente para desengrasantes y limpiadores. |
| Surfaten NPX | Nonilfenol etoxilado de 10 moles | Hidrofílico | Como detergente para desengrasantes y limpiadores. También se emplea como humectante, dispersante y emulsificante. |

4.2 Equipos

Los equipos que se utilizaron en este proyecto fueron proporcionados por el Centro de Investigación de Petroquímica Secundaria del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM Campus 3) y utilizados en sus instalaciones. A continuación, se muestra en la Tabla 4.2 la información de los equipos.

Tabla 4.2: Especificación de los equipos.

| Equipo | Modelo |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Agitador digital, IKA | RW20 |
| Balanza analítica, OHAUS | Adventurer Pro Model AV264C |
| Reómetro rotacional, Anton Paar | Physica MCR-301 |
| Tensiómetro óptico, Theta Lite | TL100 |

4.3 Técnicas de caracterización del petróleo crudo

Para los análisis de caracterización composicional se realizó el fraccionamiento SARA con el fin de conocer las cantidades ponderadas de las fracciones constituyentes y predecir la estabilidad. La metodología empleada se basa en la solubilidad y polaridad de cada fracción con los diversos solventes, acorde con lo procedente de la norma ASTM D4124-97 incorporada en el Apéndice A.

Además, se realizó la medición de la densidad, la gravedad específica y la gravedad API del crudo empleado en el desarrollo de este trabajo, con la finalidad de identificar y clasificar el tipo de crudo e inferir su comportamiento. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) equipada con módulo de reflectancia total atenuada (ATR) se empleó para facilitar la identificación de los grupos funcionales presentes y las vibraciones moleculares, expresados por sus números de onda, fueron registrados en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} vs la intensidad de las bandas correspondientes de los compuestos químicos del petróleo crudo.

4.3.1 Caracterización por el fraccionamiento SARA

El esquema del procedimiento de separación de las fracciones SARA empleado se muestra en la Figura 4.1, de acuerdo con la norma ASTM D3279-97 e incorporado en el Apéndice B. Inicialmente un volumen determinado de petróleo crudo se diluyó en n-heptano para precipitar y separar los componentes insolubles de los asfáltenos, de la fracción soluble restante, que pertenecen a la fracción de los máltenos. Posteriormente los máltenos fueron

separados en sus fracciones de saturados, aromáticos y resinas con ayuda de diversos solventes, mediante la técnica de cromatografía líquida por columna abierta.

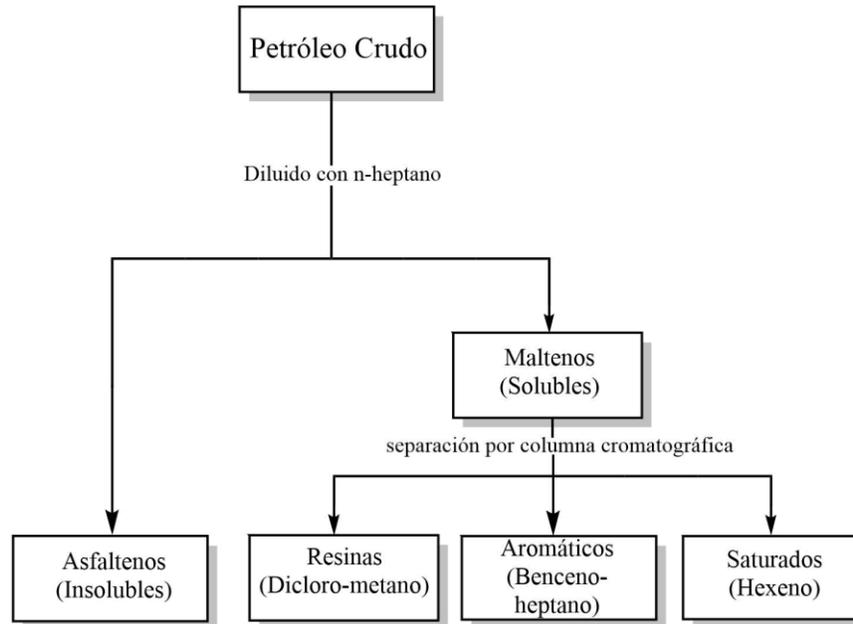


Figura 4.1 Procedimiento del fraccionamiento SARA. Adaptado de [53].

4.3.2 Obtención de la densidad y gravedad API

La densidad del crudo Palangana fue determinada por el método del picnómetro, en donde se utilizó una balanza analítica para registrar el peso el picnómetro vacío y con agua desionizada, como fluido de referencia. De este modo se aplicó la ecuación (7):

$$\rho = \left(\frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \right) (\rho_{H_2O}) \quad (7)$$

Donde:

m_0 = Peso del picnómetro vacío.

m_1 = Peso del picnómetro + agua desionizada.

m_2 = Peso del picnómetro + crudo + agua desionizada.

ρ_{H_2O} = Densidad del agua a temperatura ambiente.

Posteriormente se agregó aproximadamente 5 gr de crudo en el picnómetro aforado con agua desionizada. Con ayuda de una pipeta volumétrica se removió el excedente de agua hasta volver a aforar. Posteriormente se registró el peso. Finalmente, con los datos obtenidos se aplicó en la ecuación (7) para determinar la densidad del crudo empleado [48].

Para estimar la gravedad API del crudo se utilizó la ecuación (1) previamente mencionando en el apartado 3.1.1 del capítulo 3. El valor de la gravedad específica se calculó a partir de la relación entre la densidad del crudo y la densidad del agua como referencia [49].

4.3.1 Caracterización por FTIR del petróleo crudo

Los espectros ATR-FTIR se obtuvieron mediante un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando un reflector atenuado de seleniuro de zinc. Los resultados se registraron en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} a 12 exploraciones con una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los análisis de FTIR de las muestras analizadas se realizaron por triplicado, con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados.

4.4 Técnicas de caracterización de los surfactantes

Mediante la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en conjunto con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) como método de caracterización, se registraron los espectros de los surfactantes utilizados, con la finalidad de estudiar e identificar los grupos funcionales presentes y dilucidar la composición química y estructura molecular que conforman a los tres surfactantes permitiendo más adelante comprender el comportamiento en la interfase W/O.

4.5 Preparación de las emulsiones agua en crudo (W/O)

La preparación de las emulsiones utilizadas como blanco o referencia se realizaron mediante las mezclas de agua desionizada y petróleo crudo en una proporción de 30/70 % en peso

respectivamente, misma que fue identificada como emulsiones W/O. La proporción empleada es la relación que ofrece mejor estabilidad de acuerdo con la literatura [2, 50, 51]. Para homogeneizar las emulsiones se utilizó un agitador mecánico digital (IKA, modelo RW20) con una varilla de cuatro palas (IKA, modelo R 1342) a una velocidad de 600 rpm durante por tiempo de 20 min.

4.6 Preparación de las emulsiones modificadas con surfactante (W/O/S).

Para observar el efecto de los surfactantes en las emulsiones de referencia W/O, se añadieron tres tipos de surfactantes no iónicos. La concentración de los surfactantes fue de 1% en peso en agua. Inmediatamente después se realizó la mezcla para preparar las emulsiones modificadas con los surfactantes considerando contenido de agua en una proporción de 30% en peso.

La etiqueta W/O/S se empleó para identificar a las emulsiones modificadas con los surfactantes, preparadas en el apartado anterior, a partir de la adicción de los surfactantes Surfaten-NP4, Surfaten-NP6 y Surfaten-NPX de forma individual a la misma proporción de 30/70/1% en peso respectivamente. Para el mezclado de las emulsiones se utilizó las mismas condiciones de agitación mecánica, como en el caso de preparación de la emulsión W/O.

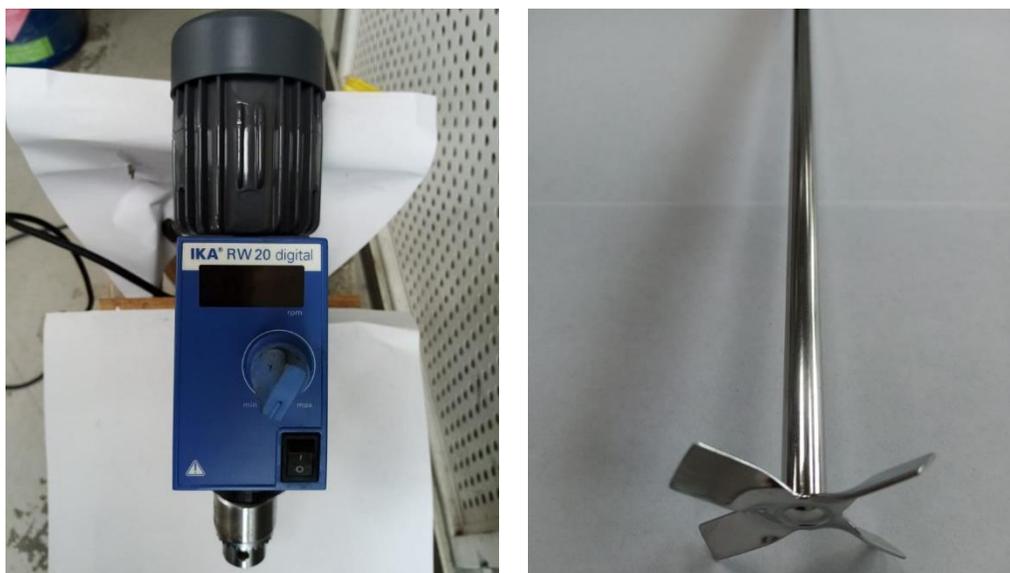


Figura 4.2 Agitador de hélice utilizado en la preparación de las emulsiones con el tipo con la varilla agitadoras de 4 palas.

4.7 Evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas.

Este estudio se realizó para investigar el efecto de la adición de los surfactantes en la estabilidad de la emulsión de agua en el petróleo crudo pesado Palangana. El efecto de los tres surfactantes se realizó de forma individual y la estabilidad en el tiempo fue registrada de forma visual con la prueba de botellas. Este procedimiento consiste en agregar diferentes químicos a muestras de emulsiones para determinar qué producto es más eficaz para desestabilizar y separar la emulsión en petróleo y agua.

4.7.1 Prueba de botellas

La prueba de la botella de las emulsiones modificadas se realizó de acuerdo con el procedimiento ASTM D2035-08, anexo en el Apéndice C. Durante este ensayo se utilizaron volúmenes de 10 mL de las emulsiones modificadas, mismas que fueron añadidas cuidadosamente en recipientes de volumen graduado. Luego, los tubos se sellaron y

etiquetaron para su colocación en una gradilla sobre una superficie plana a temperatura constante.

El tiempo de análisis de la prueba se registró un día a la semana prologando un total de seis semanas de estudio, dada las características del petróleo pesado Palangana. Durante el tiempo de experimentación se registró el volumen de agua separado, la calidad de la fase acuosa para conocer la estabilidad de las emulsiones W/O/S en el transcurso del tiempo.

4.8 Medición de la tensión interfacial.

Las emulsiones de petróleo crudo, al ser una dispersión líquido-líquido se comportan como un sistema inestable y tienen una tendencia natural de reducir su área interfacial con el tiempo. y por lo tanto su energía interfacial. Para verificar este fenómeno se realizaron mediciones de la tensión interfacial y determinar la interacción de las fases en relación con la disminución de este parámetro en las emulsiones modificadas. La tensión interfacial se obtuvo en el tensiómetro óptico, Theta Lite modelo TL100, empleando el método de la gota colgante, el cual consiste en adquirir la silueta de la gota del líquido que pende de la punta de una aguja para realizar la medición.

5 Análisis y resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las técnicas de caracterización del petróleo crudo Palangana, de los surfactantes empleados y de las emulsiones preparadas. Así como la interpretación de las pruebas sobre la inestabilidad de las emulsiones del crudo pesado debido al efecto de la adición de los surfactantes.

5.1 Resultados de la caracterización del petróleo crudo

5.1.1 Resultados del fraccionamiento SARA

El fraccionamiento SARA es un método de análisis de composición, en donde una muestra de petróleo crudo se separa en cantidades más pequeñas. Por tanto, cada fracción separada contiene una variedad de especies con una clase de solubilidad y pesos moleculares diferentes [52]. La composición y solubilidad de cada fracción es diferente en base a los solventes utilizados en la prueba. Los resultados del análisis SARA por cromatografía de columna abierta del crudo Palangana se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Porcentaje en peso de las fracciones SARA del petróleo crudo Palangana.

| Fracciones | % en peso |
|-------------------|------------------|
| Saturados | 12.84 |
| Aromáticos | 22.65 |
| Resinas | 53.48 |
| Asfáltenos | 10.38 |

Como se puede observar en la información de la Tabla 5.1, la composición de las muestras de petróleo Palangana muestra una abundancia significativa de las fracciones de resinas y asfáltemos, con una proporción predominante de resinas mayor al 50% en peso, lo que sugiere que puede formar emulsiones estables debido a la contribución de estas fracciones polares, dado que las resinas favorecen la estabilidad coloidal de los asfáltemos, como indican los modelos de estabilidad coloidal [53]. Así mismo, se establece que el petróleo crudo Palangana es del tipo aromático, en base al contenido predominante de sus moléculas constituyentes, puesto que la suma de contenido total de las fracciones aromáticas, resinas y asfáltemos es mayor al 50% [54].

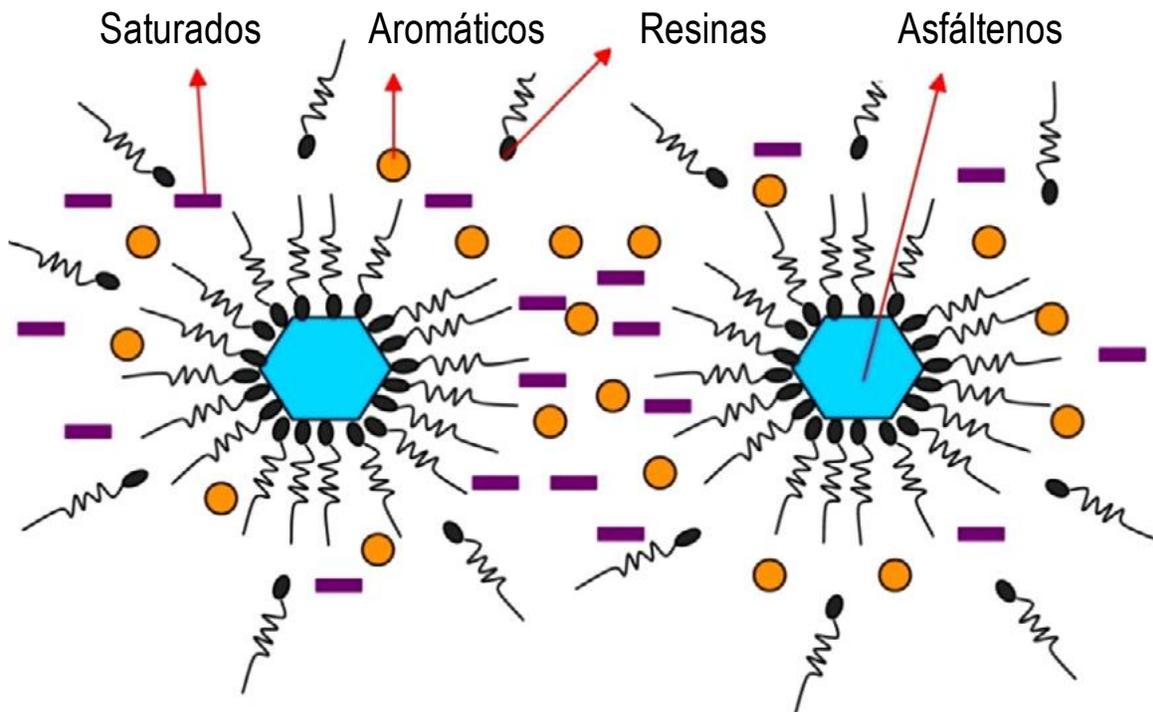


Fig. 5.1 Modelo de estabilidad coloidal de las fracciones SARA. Adaptado de [53].

A partir de los valores de las fracciones SARA se puede calcular el índice de inestabilidad coloidal (IIC) del crudo Palangana. El IIC es una relación de la suma de las proporciones de saturados y asfáltemos entre la suma de las fracciones de resinas y aromáticos. Esta relación se utiliza como criterio para estimar la estabilidad del petróleo crudo y se calcula según la ecuación (3).

Al sustituir las fracciones SARA en dicha ecuación se obtiene un valor del índice de inestabilidad coloidal de 0.0305. Con este dato se puede estimar el valor del índice de estabilidad coloidal (IEC), misma que resulta en un valor de 0.267. De acuerdo con este criterio, el petróleo crudo Palangana es estable y el riesgo de precipitación de asfaltenos es mínimo.

5.1.2 Resultados de la densidad y gravedad API

La gravedad API es una medida de qué tan pesado o ligero es el petróleo crudo comparado con el agua. El valor de la densidad promedio del crudo Palangana fue de 0.9809 g/cm^{-3} a 25°C ; por tanto, la gravedad API correspondiente es de 12.7°API . De acuerdo con la escala de gravedad específica desarrollada por el Instituto Estadounidense del Petróleo, el petróleo crudo Palangana se clasifica como crudo pesado, acorde con la Tabla 3.1 del capítulo 3.

El resultado de la densidad del crudo Palangana puede afectar la separación de las fases de agua y petróleo en las emulsiones preparadas, debido a que el proceso de demulsificación es una operación impulsado por la diferencia de densidad de las fases, con cierta dependencia de la viscosidad de cada fase. El caso límite de las emulsiones donde la densidad del petróleo es muy cercana a la del agua, es de actual interés considerando que los yacimientos de petróleo ligero van en continuo decremento y requiere una participación mayor de las reservas de petróleo no convencional.

5.1.3 Resultados de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para el crudo

El espectro ATR-FTIR de tres muestras representativas (M1, M2, M3) del petróleo crudo Palangana se presenta en la Figura 5.1. El petróleo crudo está compuesto por una mezcla de distintas configuraciones y tipos enlaces que adoptan sus átomos constituyentes de hidrocarburos, puede estar conformado por hidrocarburos predominantes de base parafina, nafténica, aromático y asfáltica [55].

La composición química del petróleo influye en sus características espectrales y en la asignación de las frecuencias de vibración entre los enlaces atómicos constituyentes, observadas a determinada región específica del número de onda durante la caracterización. Las muestras de crudo Palangana analizadas corresponden al mismo lote de petróleo crudo recolectado y se realizó para fines de reproducibilidad de las vibraciones espectrales. Como muestra la Figura 5.1. La banda observada de 3050 a 3000 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C-H insaturado aromático de la muestra de petróleo crudo estudiado. La banda localizada entre 2960 a 2850 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H alifáticos saturados, respectivamente. En la región de 1740 a 1650 cm^{-1} se aprecia el estiramiento de C=O asociado al grupo funcional éster de una baja intensidad. La banda espectral en la región de 1600 a 1465 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=C de tipo aromático. La banda localizada en la región espectral 1450 a 1370 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión de los enlaces C-H alifático. Además, de la presencia del grupo éster con la banda de 1300 a 1000 cm^{-1} misma que se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O. Estos resultados son similares a los diversos trabajos sobre el tema [56-58].

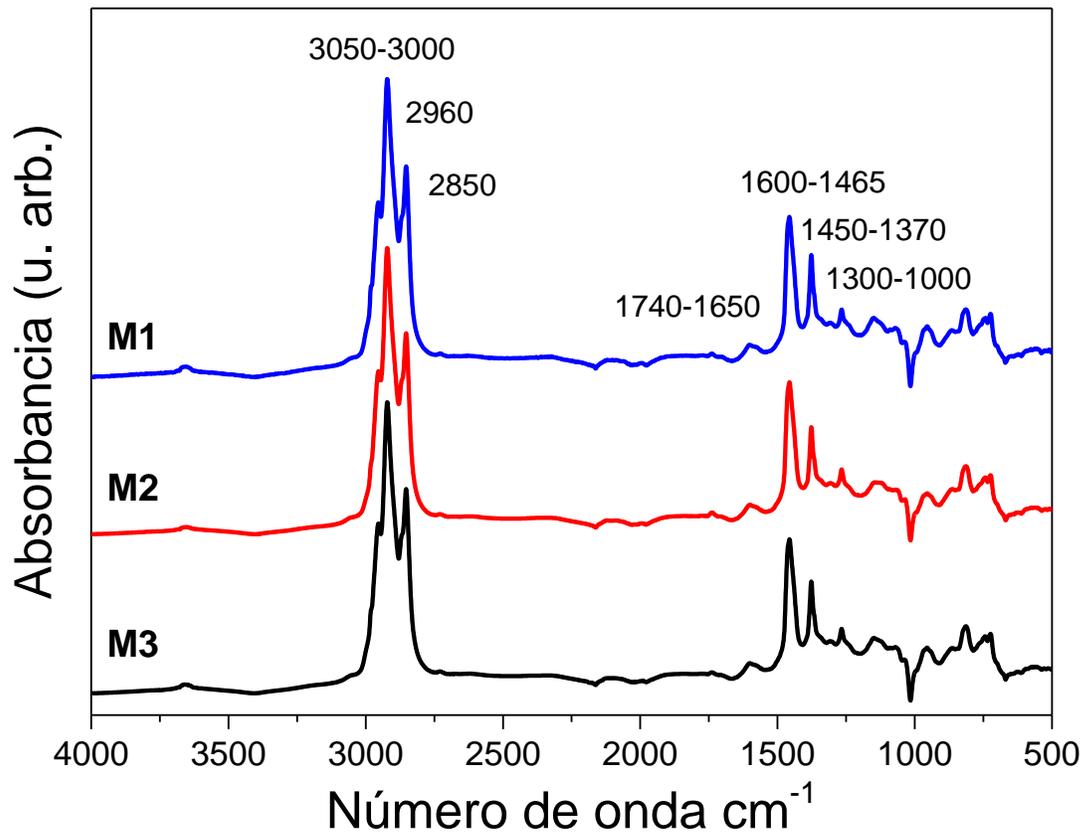


Figura 5.2 Espectro ATR-FTIR de petróleo crudo Palangana de 4000 a 500 cm^{-1} .

La siguiente Tabla 5.2 registra las principales bandas espectrales presentes en la muestra del crudo Palangana y la asignación correspondiente de los grupos funcionales [56-58]. De acuerdo con estos resultados de la caracterización FTIR, las composiciones de las tres muestras de crudo Palangana son similares y muestran una relativa abundancia de grupos funcionales, algunos de ellos asociados con heteroátomos como es el oxígeno, mismos que pueden favorecer las interacciones agua-petróleo.

Tabla 5.2. Asignación de las bandas de absorción FTIR del crudo Palangana

| Región (cm^{-1}) | Grupos funcionales |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 3050-3000 | C-H insaturado aromático |
| 2960 | C-H alifático saturado asimétrico |

| | |
|-----------|----------------------------------|
| 2850 | C-H alifático saturado simétrico |
| 1740-1650 | C=O del grupo de éster |
| 1600-1465 | C=C aromático |
| 1450-1370 | C-H alifático |
| 1300-1000 | C-O del grupo de éster |

5.2 Resultados de la caracterización de los surfactantes

5.2.1 Resultados de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para los surfactantes NP4, NP6 y NPX

La espectroscopia FTIR es una técnica analítica basada en el principio de que los enlaces entre las moléculas actúan como resortes, por lo que pueden absorber energía y sufrir vibraciones o estiramientos. Como resultado de esta técnica se puede determinar los grupos funcionales presentes en los materiales y de su estructura molecular superficial.

Para el caso de los surfactantes, la caracterización por FTIR se realizó para determinar las bandas de vibración asociados a la presencia de los grupos funcionales, que están presentes en los tres diferentes tipos de surfactantes, etiquetados como NP4 lote 12-002, NP6 lote 12-004, NPX lote 12-002.

La Figura 5.3 muestra el espectro FTIR representativo del surfactante NP4. Los espectros de absorción FTIR mostraron bandas fuertes a 3467 cm^{-1} correspondientes al estiramiento O-H. Las bandas espectrales localizadas a 3026 a 2871 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H insaturado aromático y alifático respectivamente. En la región de 1738 cm^{-1} observamos el estiramiento C=O éster. Las bandas de 1610 y 1500 cm^{-1} son características de C=C aromático. Además, se observó la banda 1234 a 1000 cm^{-1} asignada a la vibración de C-O ácido carboxílico.

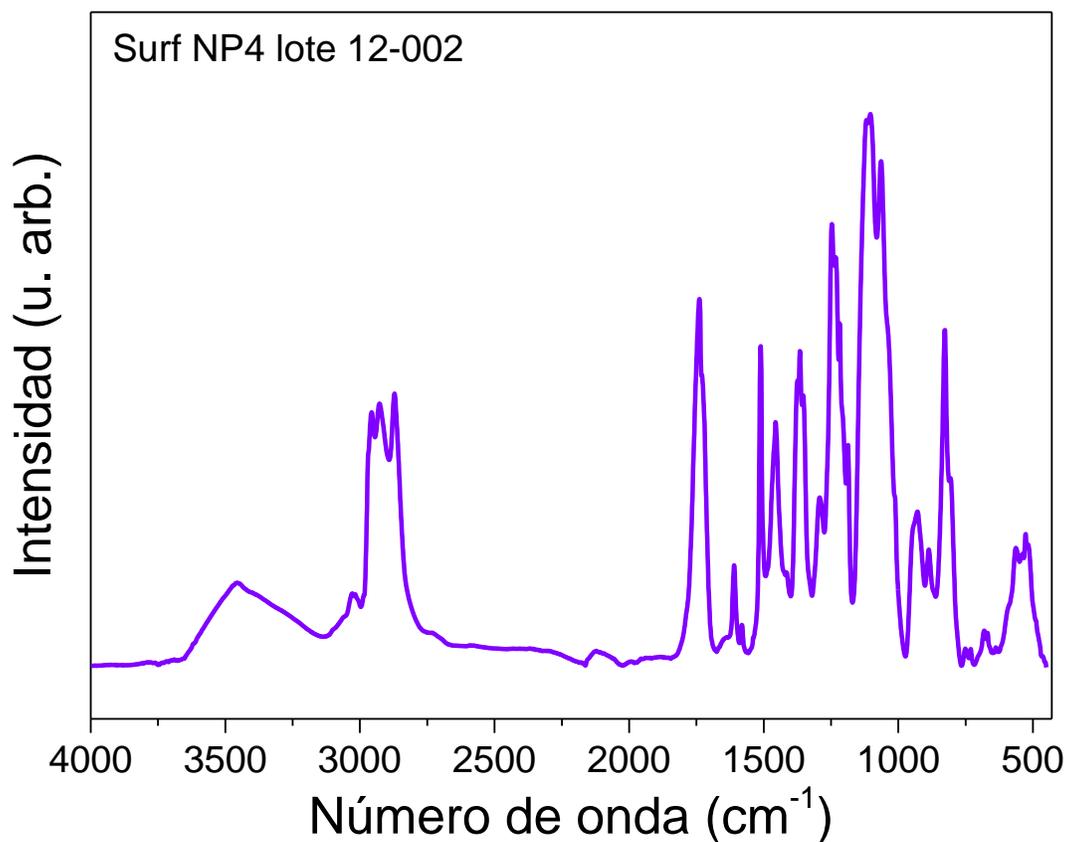


Figura 5.3. Espectro ATR-FTIR del surfactante NP4 de 4000 a 450 cm^{-1} .

La Figura 5.4 muestra los espectros IR del surfactante NP6. La banda que se observa a 3480 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace O-H. En la región de 2957 cm^{-1} a 2870 cm^{-1} se muestra los enlaces C-H. La banda localizada entre 1610 cm^{-1} a 1511 cm^{-1} está asignada a la vibración C=C aromático. La banda de 1248 cm^{-1} pertenece al enlace C-O éster. Además, la banda a 1104 cm^{-1} pertenece al grupo C-O correspondiente a un alcohol primario.

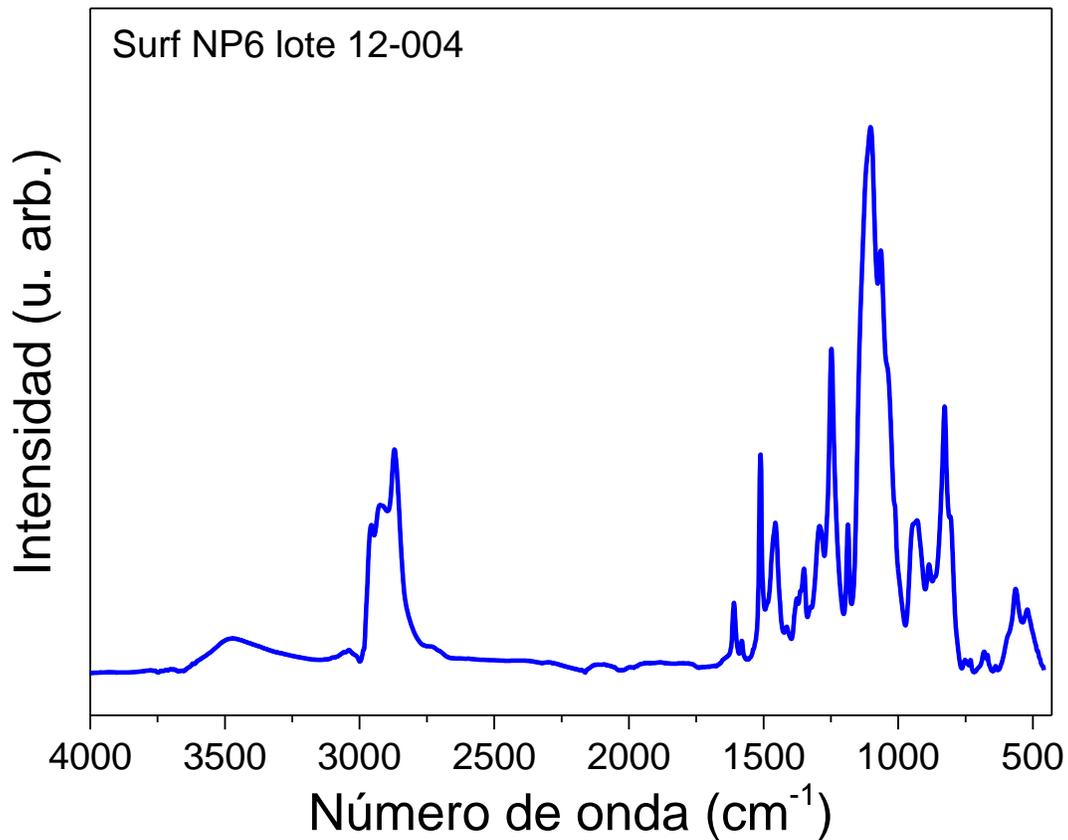


Figura 5.4. Espectro ATR-FTIR del surfactante NP6 de 4000 a 450 cm^{-1} .

En la siguiente Figura 5.5 se muestra el espectro FTIR representativo del surfactante NPX. Los espectros de absorción FTIR realizados mostraron bandas fuertes a 3459 cm^{-1} correspondientes al estiramiento O-H. La banda espectral de 2956 cm^{-1} a 2872 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-H. En la región de 1739 cm^{-1} observamos el estiramiento C=O éster. Las bandas de 1608 cm^{-1} a 1512 cm^{-1} son características de C=C aromático. El espectro de 1247 cm^{-1} corresponde a C-O éster. Además, se observó la banda 1105 cm^{-1} y la banda 1063 cm^{-1} asignada a la vibración de C-O alcohol.

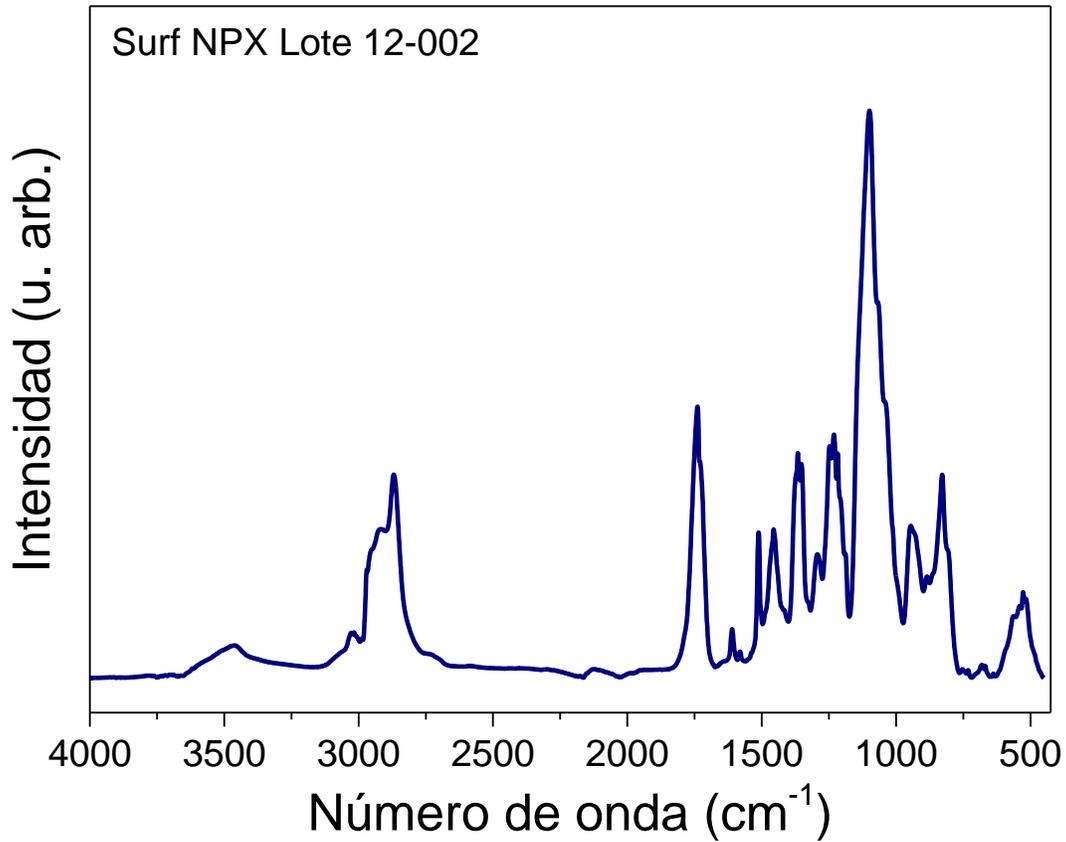


Figura 5.5 Espectro ATR-FTIR del surfactante NPX de 4000 a 450 cm^{-1} .

Al comparar los espectros FTIR de los tres surfactantes, se observa que la diferencia principal está registrada en la región del número de onda de 1739 cm^{-1} asociada al estiramiento C=O éster, misma que está presente como una banda de alta intensidad en los surfactantes NP4 y NPX, pero que no es visible para el caso del surfactante NP6, sugiriendo una diferencia en su carácter químico superficial, que puede influir en la interacción agua-petróleo y modificar el proceso de demulsificación de las emulsiones.

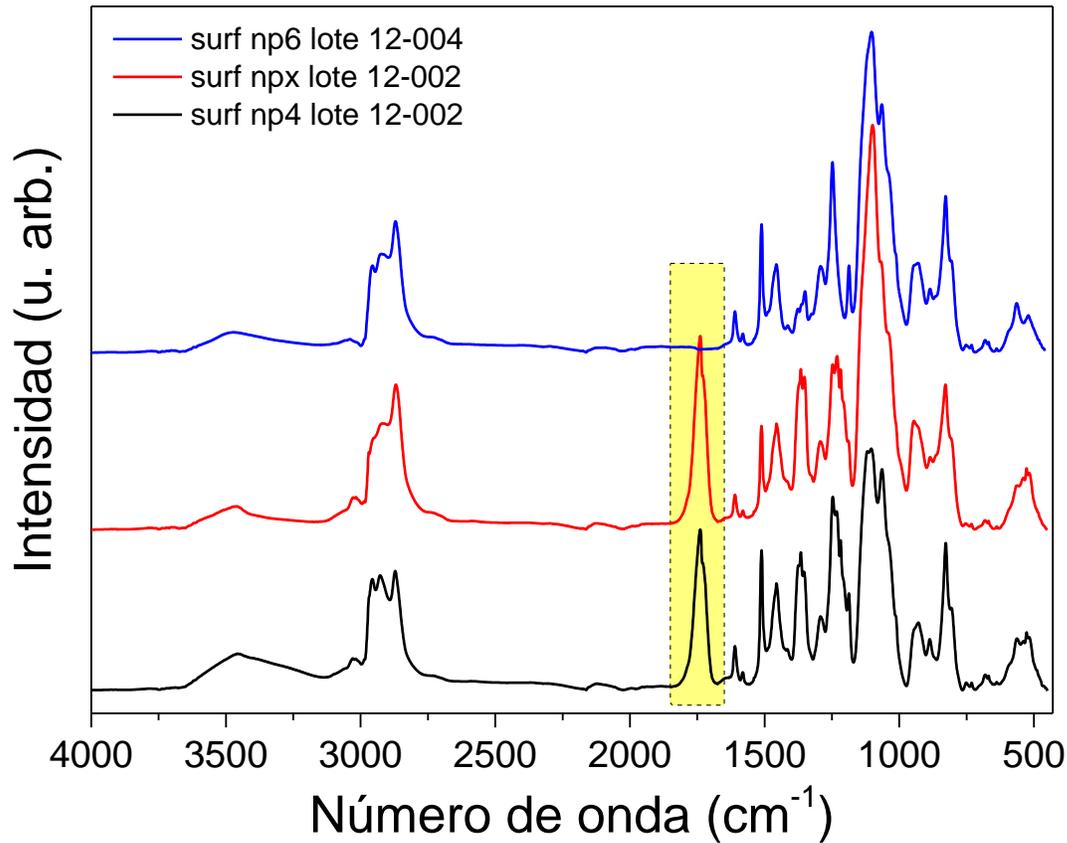


Figura 5.6 Espectros ATR-FTIR de los tres surfactantes de 4000 a 450 cm^{-1} .

5.1 Resultados de la evaluación de la estabilidad de las emulsiones modificadas.

5.1.1 Resultados de la prueba de jarras

Para determinar el efecto de la adición de los surfactantes NP4, NP6 y NPX en la ruptura de la estabilidad de las emulsiones del crudo Palangana (W/O), se usaron tubos graduados con tapas a una misma proporción de agua (30% p/p) en las emulsiones y se dejaron reposar a temperatura ambiente. La eficiencia de separación se determinó midiendo el volumen de agua separada durante el tiempo de observación y con ello, cuantificar la eficiencia en separación del agua debido al efector de los tres surfactantes empleados. Como referencia se consideraron solamente las emulsiones preparadas sin adición de los surfactantes considerados.

Para el caso de la emulsión de referencia o blanco (W/O), los resultados se muestran en la siguiente Figura 5.7 para un tiempo de observación de cinco semanas. Como se aprecia en las imágenes, las emulsiones fueron completamente estables y no mostraron ninguna separación visible en el tiempo. Este resultado se puede atribuir a la estabilidad de las emulsiones del crudo pesado Palangana, así como a la poca diferencia en densidad de las fases agua y petróleo, además de la abundancia del contenido de las fracciones de resinas y asfáltenos, que favorecen a la formación de emulsiones estables.

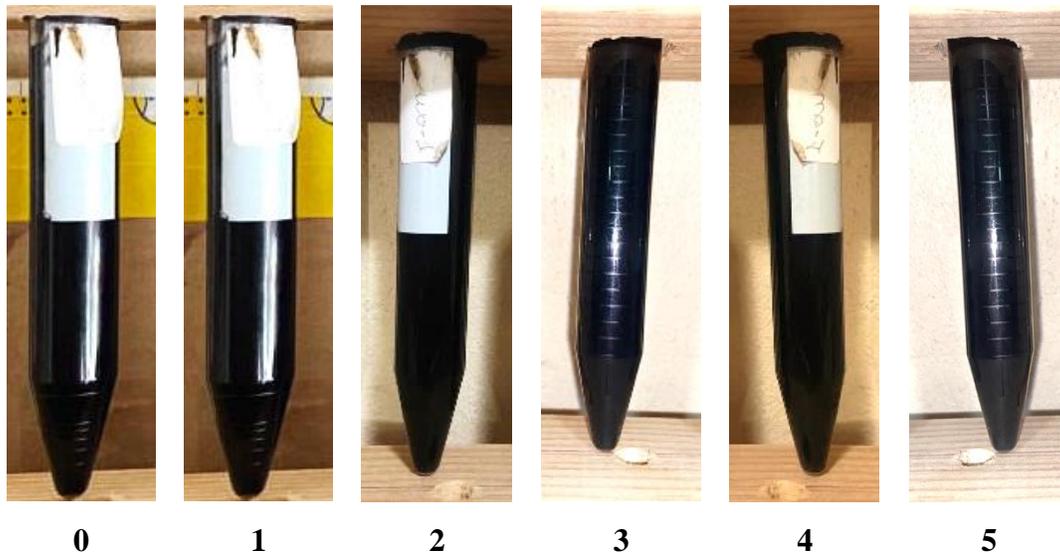


Figura 5.7 Evaluación de la estabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso, sin adición de surfactantes a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación.

Posterior a las pruebas blanco de referencia, se procedió a evaluar el efecto de la adición de los surfactantes de forma individual en las emulsiones preparadas. Para el caso del surfactante etiquetado como NP4, las imágenes de los tubos graduados de la prueba se muestran en la siguiente Figura 5.8, en donde no se observaron separación visible de las fases en las emulsiones, durante el tiempo de experimentación de seis semanas, lo que indica una alta estabilidad de la emulsión preparada aun como la presencia del surfactante NP4, indicando un efecto nulo de la adición del surfactante, es decir, que el surfactante no contribuye a la separación de las fases agua-petróleo crudo a la temperatura ambiente y el tiempo de

observación. Este resultado sugiere una alta estabilidad de las emulsiones de petróleo pesado, como lo señalado algunos autores [20]

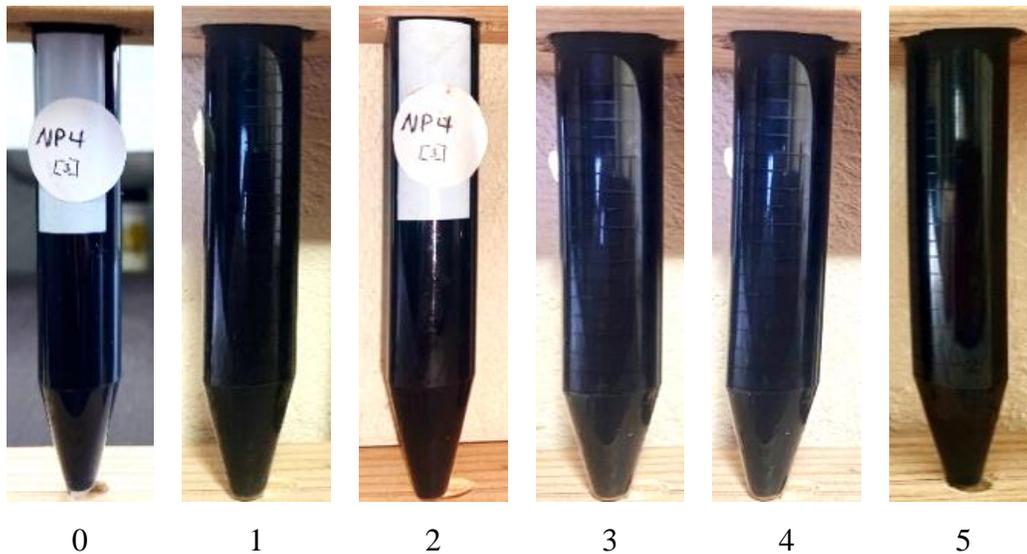


Figura 5.8 Efecto de la adición del surfactante NP4 en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación.

Referente al efecto de la adición del surfactante NP6, en la primera semana de observación fue visible una separación de alrededor del 30% de la fase agua de la emulsión, lo que indica que la adición del surfactante NP6 favorece la remoción del agua emulsionada de las emulsiones del crudo pesado Palanga. AL final de la semana cinco, se alcanza una remoción mayor al 85% del total de contenido de agua en las emulsiones. Estos resultados fueron reproducibles durante las tres pruebas realizadas para cada tipo de surfactante empleado. En donde se observa una variación menor al 5% de la fase agua separada en las emulsiones. Por tanto, la adición del surfactante NP6 tiene la capacidad de alterar la estabilidad de las emulsiones del petróleo pesado Palangana y favorece la remoción del agua emulsionada a temperatura ambiente.

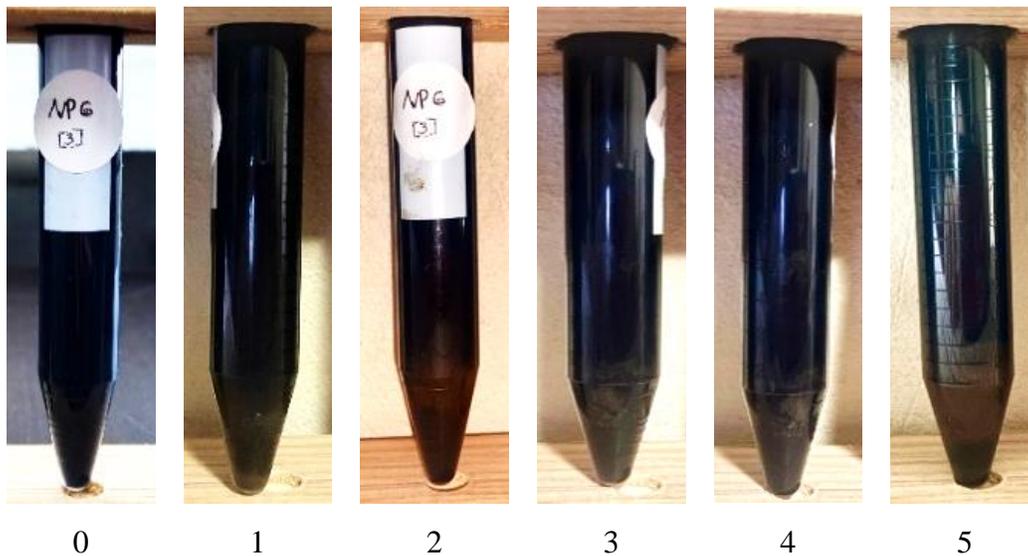


Figura 5.9 Efecto de la adición del surfactante NP6 en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación.

Finalmente, para el caso del surfactante NPX, las imágenes de la Figura 5.9 también muestran la separación de la fase agua en todos los tubos graduados, con un porcentaje de remoción cercano al 60% del total de agua emulsionada desde la segunda semana de experimentación y posteriormente se mantiene sin variación significativa, es decir, la capacidad de remoción se equilibra a mayores tiempos de observación. Es necesario señalar que la fase agua separada no es completamente clara, sino que muestra opacidad, característico de emulsiones de petróleos pesados.

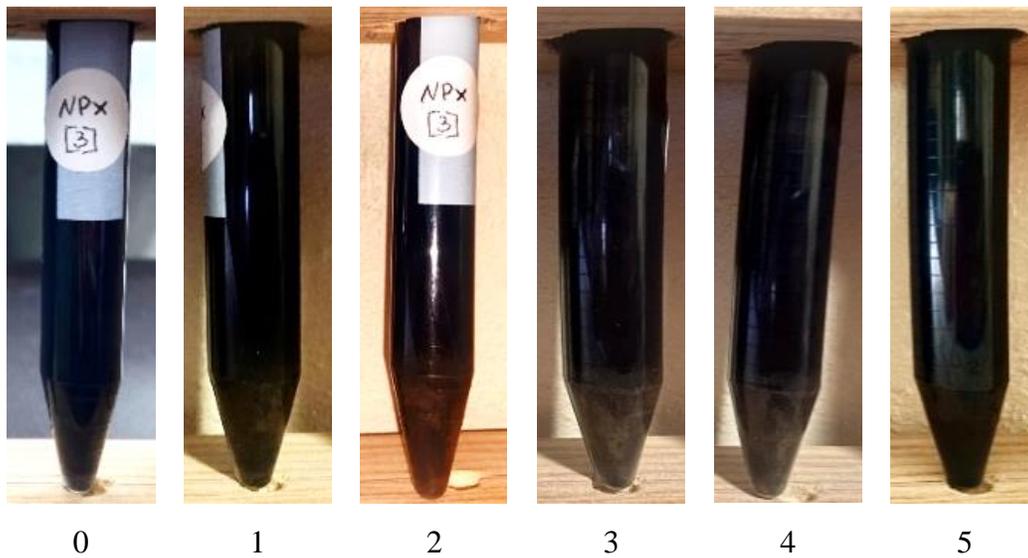


Figura 5.10 Efecto de la adicción del surfactante NPX en la inestabilidad de emulsiones de crudo Palangana W/O con un corte de agua del 30% en peso a temperatura ambiente. El número corresponde a las semanas de observación.

Los resultados de remoción del agua emulsionada para los tres surfactantes empleados se comparan en la Figura 5.10, en donde emulsiones modificadas por el surfactante NP4 se mantuvo considerablemente estables durante toda la prueba. Por el contrario, para los surfactantes NP6 y NPX se favorece la remoción de agua emulsionada desde la primera semana de experimentación. El volumen de agua emulsionada separada mediante la adición del surfactante NP6 aumentó significativamente hasta alcanzar una remoción del 83%, superando considerablemente al surfactante NPX que solo alcanzó un 60% de remoción del agua emulsionada. Estos resultados muestran que los surfactantes NP6 y NPX pueden funcionar adecuadamente como demulsificantes de emulsiones del crudo pesado Palangana a temperatura ambiente.

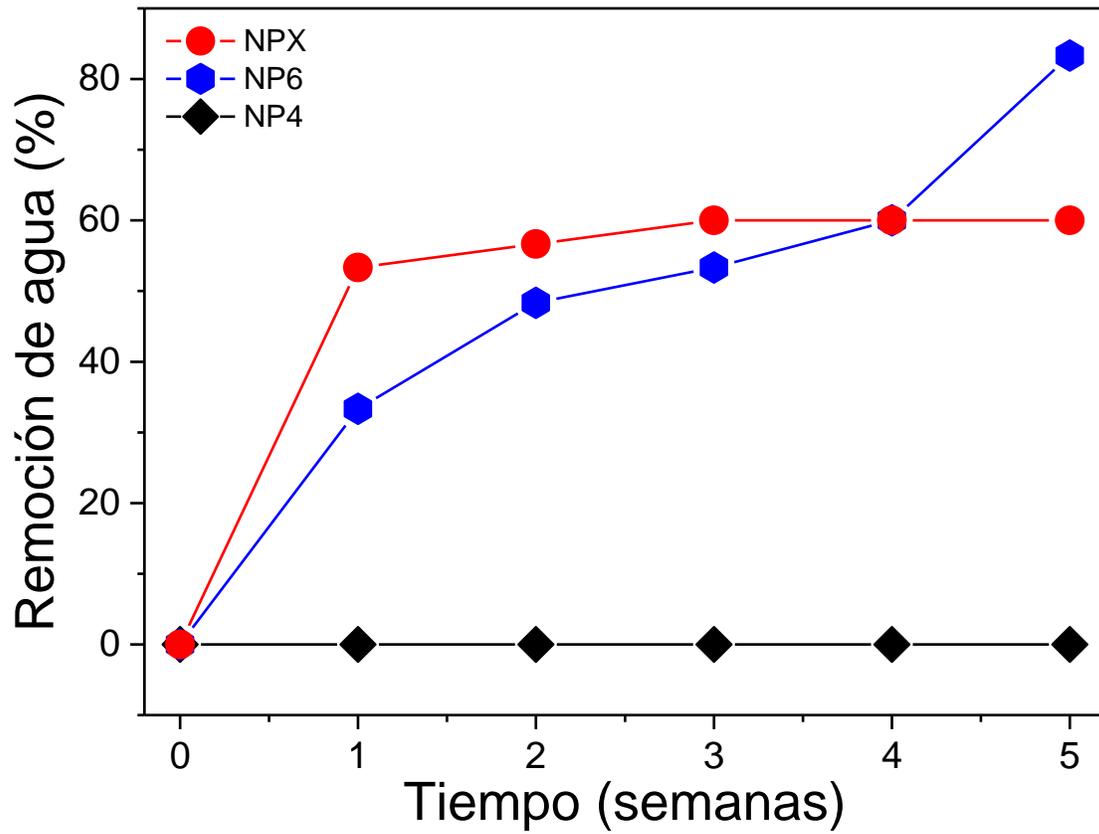
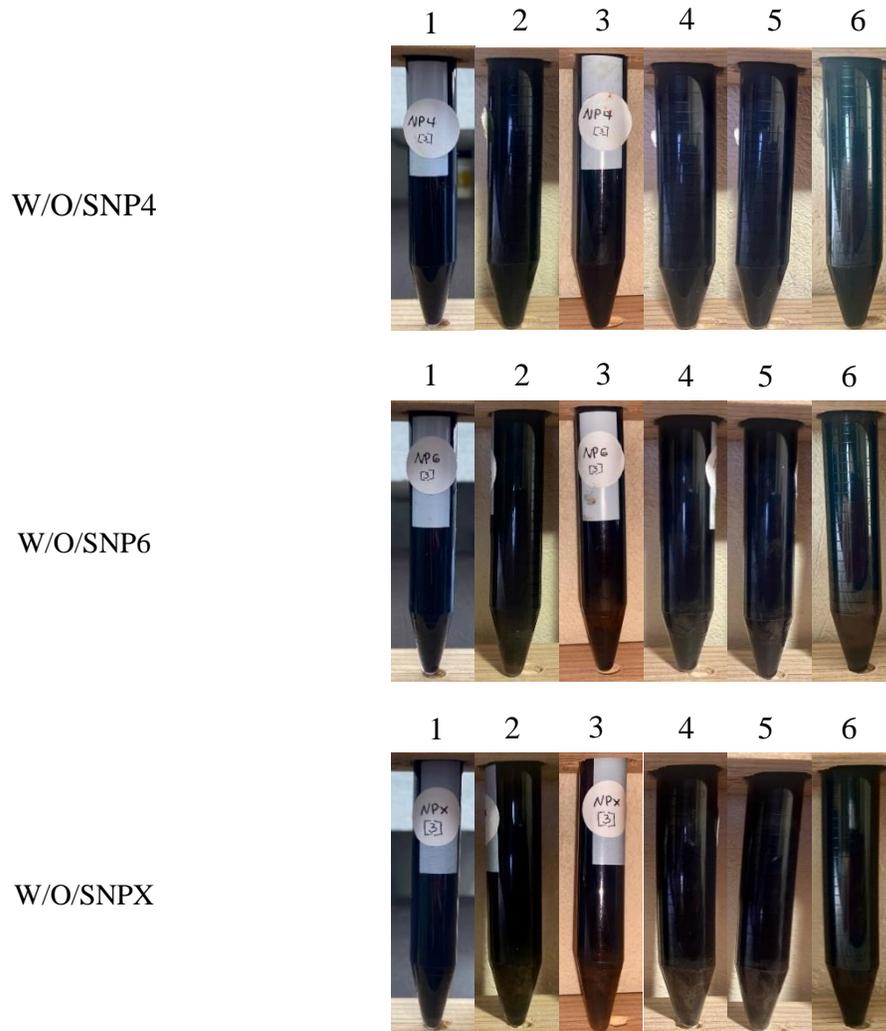


Figura 5.11 Separación de agua en función del tiempo.

Tabla 5.3 Evaluación de estabilidad de las emulsiones modificadas

| Emulsiones | Tiempo de experimentación | | | | | |
|------------|---------------------------|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| W/O | | | | | | |

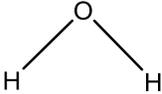


5.1.2 Resultados de la medición de la tensión interfacial

Parte importante de los demulsificantes durante los procesos de demulsificación es la actividad interfacial de estos aditivos. Idealmente, el desemulsionante debe poseer actividad interfacial y difundir hacia la interface petróleo-agua para adsorberse y desplazar los agentes emulsificantes que estabilizan la emulsión [9]. De esta forma, el surfactante puede promover la coalescencia de las gotas de agua emulsionada y producir la separación de fases. Por esta razón se realizaron las mediciones de tensión interfacial (IFT, por sus siglas en inglés) de los surfactantes empleados.

Los valores IFT del agua y del petróleo crudo pesado se muestran en la Tabla 5.4. Para el caso del agua utilizada en la preparación de las emulsiones, se obtiene un valor de IFT de 69 a 70 dinas/cm (o mN/m). En el caso del crudo Palangana, el valor de la IFT resultante es de aproximadamente 32 dinas/cm, que corresponde a valores comúnmente reportados en la literatura [59].

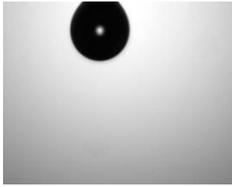
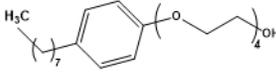
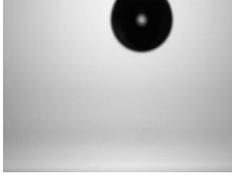
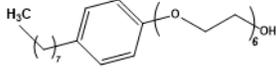
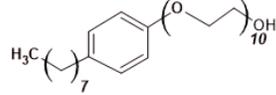
Tabla 5.4 Tensión superficial y estructura química del agua y petróleo crudo

| Nombre | IFT [mN/m] | Imagen de la gota | Estructura Química |
|--------------------|------------|---|---|
| Petróleo Palangana | 32.38 |  | ND |
| Agua | 70 |  |  |

Posteriormente se realizó la medición de la tensión interfacial de los surfactantes empleados durante el proceso de demulsificación. Los resultados obtenidos de los tres surfactantes se muestran en la Tabla 5.5, en donde se observa que los surfactantes NP6 y NPX tiene valores similarmente bajos de tensión interfacial (10.45 dina/cm para NP6 y 10.51 dinas/cm para NPX) comparado con el valor de 22.7 dinas/cm del surfactante NP4.

Tabla 5.5 Tensión interfacial, estructura y carácter químicos de los surfactantes

| Nombre | IFT [dina/cm] | Imagen de la gota | Estructura Química | Carácter |
|--------|---------------|-------------------|--------------------|----------|
|--------|---------------|-------------------|--------------------|----------|

| | | | | |
|--------------------|-------|---|--|----------------------------|
| Surfactante NP4 | 22.70 |  |  | Lipofílico |
| Surfactante NP6 | 10.45 |  |  | Ligeramente hidrofílico |
| Surfactante NPX | 10.51 |  |  | Hidrofílico |

Estos valores de la tensión interfacial de los surfactantes son evidentes en la preparación de las soluciones surfactante-agua como se muestra en la Figura 5.12. En donde se observa que los surfactantes NP6 y NPX forman mayor cantidad de espuma comparado con la solución acuosa del surfactante NP4. Además, estas soluciones muestran diferente coloración de las soluciones, desde un color claro para el surfactante NPX que posee un carácter hidrofílico, a una solución turbia como son el caso de las soluciones acuosas de los surfactantes NP6 y NP4, debido a que su carácter tiende a ser más lipofílico. Esto sin considerar el punto de concentración micelar, que evidentemente será diferentes para los tres surfactantes y dependerá de la concentración en la solución, que para este caso fue de 1% p/p.

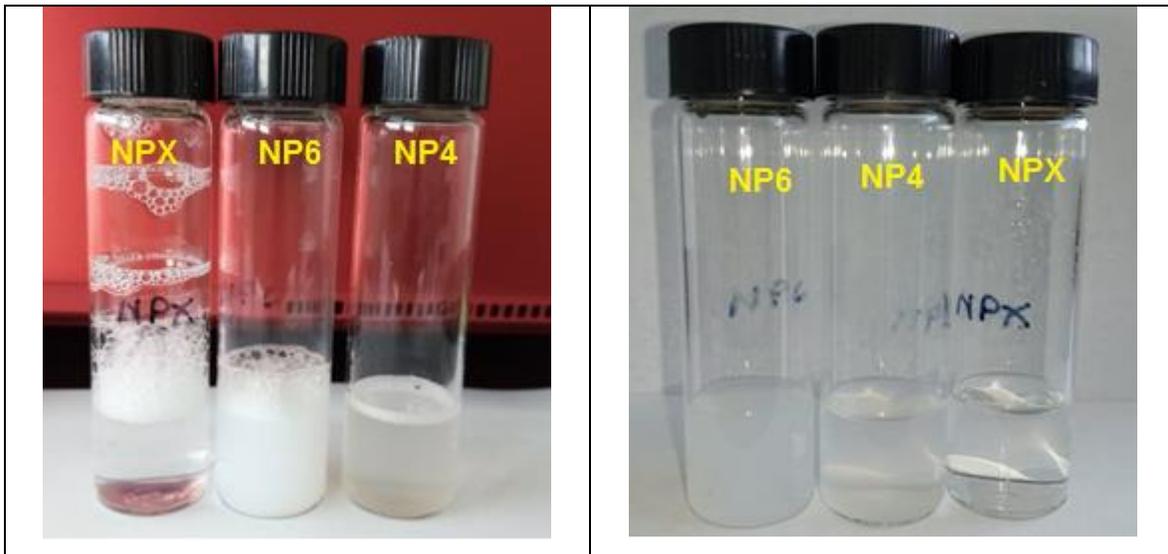
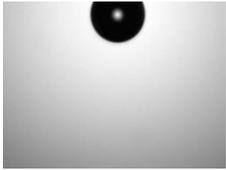
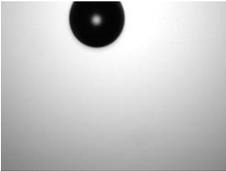
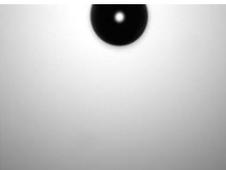


Figura 5.12 Imagen de las soluciones acuosas de los surfactantes al 1% en peso, inmediatamente después del mezclado y después del reposo a 24 horas.

La medición de la tensión interfacial de las soluciones de los surfactantes resultantes se indica en la siguiente Tabla 5.6. En donde se observa que la mezclar los surfactantes con agua, la tensión interfacial resultante aumenta de valor. Este resultado es esperado dado que le agua posee un valor de aproximado de 70 dinas/cm, por tanto, las soluciones resultantes de los surfactantes incremente sus valores de tensión superficial en un 147% para el caso del surfactante NP4, de 280% para el NP6 y de un 275% para el NPX. Es decir, el surfactante NP4 es el que menos incrementa su tensión interfacial al en las soluciones acuosas. Este resultado de aumento de la tensión interfacial se puede atribuir a las características hidrofílicas y longitud de las cadenas de los surfactantes NP6 y NPX, que fueron empleados como demulsificantes, lo que favorece a una buena interacción con la fase acuosa.

Tabla 5.6 Tensión superficial, estructura y carácter químicos de las soluciones acuosas de los surfactantes.

| Solución acuosa de | IFT [dina/cm] | Imagen de la gota | Estructura Química | Carácter |
|--------------------|---------------|-------------------|--------------------|----------|
|--------------------|---------------|-------------------|--------------------|----------|

| | | | | |
|-----------------|-------|---|--|-------------------------|
| Surfactante NP4 | 33.37 |  | <chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C(COCCO)O</chem> | Lipofílico |
| Surfactante NP6 | 29.19 |  | <chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C(COCCO)O</chem> | Ligeramente hidrofílico |
| Surfactante NPX | 28.93 |  | <chem>CC(C)C1=CC=C(C=C1)C(COCCO)O</chem> | Hidrofílico |

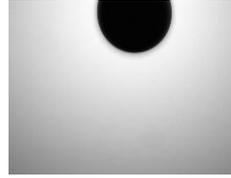
Posteriormente se comparan los valores de las tensiones interfaciales de las emulsiones preparadas y modificadas con los surfactantes empleados como demulsionantes. Este resultado se presenta en la siguiente 5.7.

Tabla 5.7 Valores de la tensión superficial de las emulsiones modificadas

| Emulsión con surfactante . | IFT [dina/cm] | Imagen de la gota |
|----------------------------|---------------|--|
| NP4 | 33.65 |  |
| NP6 | 29.15 |  |

NPX

31.63



De acuerdo con estos resultados, el surfactante de mejor desempeño como demulsificante es NP6, que muestra un IFT bajo de 29.15 dinas/cm. Además, NPX muestra el siguiente valor de IFT con 31.63 dinas/cm. Por el contrario, el NP4 incremento el valor de IFT a 33.65 dinas/cm y que no fue capaz de actuar como demulsificante para las emulsiones del petróleo Palangana. Estos resultados muestran que la efectividad de los surfactantes como demulsificantes, se puede determinar a partir de su capacidad de reducir la tensión interfacial de las emulsiones, además de su carácter hidrofílico-lipofílico, que favorecen la difusión de los demulsificantes en la interface agua-petróleo.

A pesar de estos resultados favorables de remoción del agua emulsionada, no se alcanzó el 100% de la remoción del contenido de agua, esto quizás se deba a la baja diferencia de densidad entre las fases agua y petróleo, debido a una menor fuerza de segregación gravitación; así como de la viscosidad del crudo Palangana, con un valor mayor a 12000 cP. Es decir, una viscosidad 12000 veces mayor a la del agua.

En este sentido, la demulsificación química sigue siendo un tema de interés, sobre todo para crudos pesados, debido a su facilidad de implementación y control operacional. Sin embargo, el proceso de selección del surfactante o demulsificante apropiado para cada aplicación, está basada en la apropiada selección del aditivo químico, a través de varias técnicas de laboratorio.

6 Conclusiones y recomendaciones

Debido al cambio actual en la producción hacia los hidrocarburos pesados y no convencionales, el área de la demulsificación química es un área activa de investigación, esto aunado a la reducción constante de los yacimientos ligeros. Aunque en la literatura se reportan estudios e investigaciones sobre emulsiones de crudo liviano, la información disponible referente a emulsiones de crudos pesados y extrapesados es limitada. Por tanto, es necesario continuar trabajando en el tema de crudos pesados en términos del tipo y la concentración de desemulsionantes adecuados para tratar este tipo emulsiones.

De acuerdo con los resultados de este trabajo, se tiene lo siguiente:

- Se determinó la composición del petróleo Palangana a partir del fraccionamiento SARA. Los resultados mostraron que el petróleo crudo Palangana contiene un contenido alto de las fracciones de resinas y asfáltenos, mismos que puede formar favorecer la formación de emulsiones estables por la contribución de estas fracciones polares, dado que las resinas favorecen la estabilidad coloidal de los asfáltenos.
- De acuerdo con los valores de las fracciones SARA; el petróleo crudo Palangana tiene un índice de estabilidad coloidal estimado de 0.267, por lo que puede considerarse como un crudo estable con un riesgo mínimo de precipitación de asfáltenos.
- Los resultados de densidad indican un promedio aproximado de 0.981 g/cm³ que corresponde a un crudo pesado de acuerdo con la clasificación de la API. Este resultado sugiere que el proceso de remoción del agua emulsionada puede ser complejo, dado que

la deshidratación de los crudos es una operación impulsado por la diferencia de densidad de las fases agua y petróleo.

- Los resultados de la caracterización FTIR indican que la composición del crudo Palangana contiene una abundancia de grupos funcionales, algunos enlazados con heteroátomos como el oxígeno, que pueden modificar las interacciones en la interface agua-petróleo.
- La caracterización FTIR de los surfactantes empleados indican una diferencia en la banda de absorción localizada a 1739 cm^{-1} que está presente en los surfactantes NP4 y NPX, pero ausente en el surfactante NP6, sugiriendo una diferencia en la naturaleza químico superficial del surfactante NP6.
- El resultado de remoción del agua emulsionada para los tres surfactantes empleados se realizó por el método de botellas. Esta metodología ayudó en la cuantificación del volumen de agua emulsionada separada de las emulsiones preparadas y mostraron que los surfactantes NP6 y NPX son capaces de promover la remoción de agua emulsionada hasta alcanzar una remoción del 83% y el 60% de separación respectivamente.
- Por el contrario, la adición del surfactante NP4 no muestra ningún efecto en la inestabilidad de las emulsiones del crudo Palangana, que se mantuvieron considerablemente estables durante toda la prueba.
- Estos resultados muestran que los surfactantes NP6 y NPX promueven la inestabilidad de las emulsiones preparadas y, aunque no pueden alcanzar una separación de fase completa, pueden funcionar adecuadamente como demulsionantes de emulsiones del crudo pesado Palangana a temperatura ambiente.

-
- Las diferencias en el rendimiento de estos surfactantes, que pertenecen a la misma familia química, se pueden atribuir a cambios sutiles en la química superficial, a la configuración espacial y/o a efectos estéricos. de los surfactantes, con un comportamiento de separación diferente.
 - Los resultados de la medición de la tensión interfacial (IFT) del crudo Palangana muestran un valor aproximada de 32 dinas/cm, acorde con los valores reportados en la literatura.
 - Los distintos valores resultantes de la IFT de los surfactantes evidencian la diferencia en el carácter químico de los surfactantes que modificaron su comportamiento en la separación de las fases; efecto que también se hace evidente en la cantidad de espuma de las soluciones acuosas durante el mezclado de las emulsiones.
 - Los resultados de este trabajo muestran que la reducción de tensión interfacial puede ser un criterio para promover la remoción de agua emulsionada, dado que el surfactante NP6 de mejor desempeño exhibió una reducción de la tensión interfacial a temperatura ambiente.
 - Finalmente, dada la disminución actual de la producción de crudo ligeros se deben hacer esfuerzos para la separación del agua emulsionada en crudos pesados y extrapesados con productos químicos que tengas la capacidad de promover y mejorar la separación de fases. Para ello es necesario selección del surfactante o demulsificante apropiado, a través de varias técnicas de laboratorio.

Bibliografía

- [1] Fingas, M., Introduction to Oil Chemistry and Properties, Capítulo 3, in Oil Spill Science and Technology, M. Fingas, Editor, Elsevier Publishers, New York, 51, 2011.
- [2] E. De, A. Generales, and I. Vel, “Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales.” Rev. Ing. UC, vol. 21, no. 3, pp. 45–54, 2014.
- [3] A. M. Atta, H. A. Al-Lohedan, y A. O. Ezzat, “Synthesis and application of geminal dicationic ionic liquids and poly (ionic liquids) combined imidazolium and pyridinium cations as demulsifiers for petroleum crude oil saline water emulsions”, Journal of Molecular Liquids, vol. 325, p. 115264, Marzo, 2021, Disponible: <http://doi.10.1016/j.molliq.2020.115264>.
- [4] J. B. V. S. Ramalho, F. C. Lechuga, and E. F. Lucas, “Effect of the structure of commercial polyethylene oxide-b-propylene oxide demulsifier bases on the demulsification of water- in-crude oil emulsions: Elucidation of the demulsification mechanism,” Quim. Nova, vol. 33, no. 8, pp. 1664–1670, 2010.
- [5] W. Kang et al., “Stability mechanism of W/O crude oil emulsion stabilized by polymer and surfactant,” Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 384, no. 1–3, pp. 555–560, 2011, Disponible: <http://doi.10.1016/j.colsurfa.2011.05.017>.
- [6] M. Daaou and D. Bendedouch, “Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion,” J. Saudi Chem. Soc., vol. 16, no. 3, pp. 333–337, 2012, Disponible: <http://doi.10.1016/j.jscs.2011.05.015>.
- [7] B. Shirani, M. Nikazar, A. Naseri, and S. A. Mousavi-Dehghani, “Modeling of asphaltene precipitation utilizing Association Equation of State,” Fuel, vol. 93, pp. 59–66, 2012, Disponible: <http://doi.10.1016/j.fuel.2011.07.007>.
- [8] J. Sjöblom, E. Johnsen, A. Westkik, H. Kallevik. In encyclopedic Handbook of emulsion Technology. Ed Marcel Dekker. New York, 2001.
- [9] P. K. Kilpatrick, “Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions,” Energy and Fuels, vol. 26, no. 7, pp. 4017–4026, 2012, Disponible: <http://doi.10.1021/ef3003262>

- [10] P.K. Kilpatrick, P.M. Spiecker, "Asphaltene Emulsions," *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, J. Sjöblom, Ed. Marcel Dekker, New York City, 2001, pp. 707.
- [11] C. Edgar, R. Sandra, B. Belsay, "Efecto del PH y del demulsificante en la estabilidad y en la tensión interfacial de las emulsiones W/O" in *Jordanas de investigación Jifi 2018*, Caracas, Venezuela, 2018.
- [12] T. E. Havre and J. Sjöblom, "Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles," *Colloids Surfaces a Physicochemical. Eng. Asp.*, vol. 228, no. 1–3, pp. 131–142, 2003, Disponible: [http://doi.10.1016/S0927-7757\(03\)00302-9](http://doi.10.1016/S0927-7757(03)00302-9).
- [13] A. M. Al-Sabagh, N. G. Kandile, R. A. El-Ghazawy, and M. R. Noor El-Din, "Synthesis and evaluation of some new demulsifiers based on bisphenols for treating water-in-crude oil emulsions," *Egypt. J. Pet.*, vol. 20, no. 2, pp. 67–77, 2011, Disponible: <http://doi.10.1016/j.ejpe.2011.06.008>.
- [14] Z. Li, H. Geng, X. Wang, B. Jing, Y. Liu, and Y. Tan, "Novel tannic acid-based polyether as an effective demulsifier for water-in-aging crude oil emulsions," *Chem. Eng. J.*, vol. 354, no. May, pp. 1110–1119, 2018, Disponible: <http://doi.10.1016/j.cej.2018.08.117>.
- [15] M. A. Saad, N. H. Abdurahman, and R. M. Yunus, "Eco-friendly surfactant to demulsification water in oil emulsion: synthesis, characterization and application," *Chem. Data Collect.*, vol. 30, p. 100582, 2020, Disponible: <http://doi.10.1016/j.cdc.2020.100582>.
- [16] A. O. Ezzat, A. M. Atta, and H. A. Al-Lohedan, "One-Step Synthesis of Amphiphilic Nonylphenol Polyethyleneimine for Demulsification of Water in Heavy Crude Oil Emulsions," *ACS Omega*, pp. 0–11, 2020, Disponible: <http://doi.10.1021/acsomega.0c00002>.
- [17] C. Yan, J. Han, C. Huang, and T. Mu, "Demulsification of Water-in-Oil Emulsions for the Petroleum Industry by using Alternating Copolymers," *Energy Technol.*, vol. 2, no. 7, pp. 618–624, 2014, Disponible: <http://doi.10.1002/ente.201400012>.
- [18] M. Razi, M. R. Rahimpour, A. Jahanmiri, and F. Azad, "Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no. 6, pp. 2936–2945, 2011.

- [19] A. M. Al-Sabagh, M. R. Noor El-Din, R. E. Morsi, M. Z. Elsabee, "Demulsification efficiency of some novel styrene/maleic anhydride ester copolymers," *Applied polymer science*, vol. 108, no. 4, pp. 2061-2747, Mayo 2008.
- [20] M. Acosta, L. H. Reyes, J. C. Cruz, and D. Pradilla, "Demulsification of Colombian Heavy Crude Oil (W/O) Emulsions: Insights into the Instability Mechanisms, Chemical Structure, and Performance of Different Commercial Demulsifiers," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 5, pp. 5665–5678, 2020.
- [21] "Características del petróleo". Consultado el 17 de diciembre de 2020. [En Línea]. Disponible:https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html
- [22] Fingas, M., *Introduction to Oil Chemistry and Properties*, Capítulo 3, in *Oil Spill Science and Technology*, M. Fingas, Editor, Elsevier Publishers, New York, 51, 2011.
- [23] Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fourth Edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [24] Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
- [25] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Third edition, Marcel Dekker, Inc. 1999.
- [26] J. G. Speight, *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- [27] M. Fingas, "Introduction to Oil Chemistry and Properties", en *Handbook of Oil Spill Science and Technology*, M. Fingas, Ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2015, pp. 51–77.
- [28] I. A. Wiehe y R. J. Kennedy, "The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility", *Energy & Fuels*, vol. 14, n.º 1, pp. 56–59, Enero, 2000. (Accedido el 28 de marzo de 2022). [En Línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ef990133>.
- [29] V. V. Likhatsky y R. Z. Syunyaev, "New Colloidal Stability Index for Crude Oils Based on Polarity of Crude Oil Components", *Energy & Fuels*, vol. 24, n.12, pp.6483–6488, Diciembre de 2010. (Accedido el 28 de marzo de 2022). [En Línea]. Disponible:<https://doi.org/10.1021/ef101033p>.

- [30] M. A. J. Chinenyeze y U. R. Ekene, "Physical and Chemical Properties of Crude Oils and Their Geologic Significances", vol. 6, n. 6, p. 8, 2015.
- [31] Marfisi, Shirley, Salager, Jean Louis, "Deshidratación de crudo Principios y Tecnología". Universidad de los Andes, Caracas, Venezuela, 2004.
- [32] J. G. Delgado Linares, C. Gutiérrez, F. Salazar, M. Guevara, R. Mercado y J. C. Pereira, "Aplicación de conceptos clásicos de la Física en la práctica ingenieril. La ley de Stokes como herramienta conceptual en el análisis de procesos de deshidratación del petróleo". Educ. Química [En Línea], vol.24, n.1, pp.57-62. Febrero, 2013.
- [33] L.L. Schramm, "Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry", Advanced Chemical Service Monograph Series, American Chemistry Soc., Washington DC, 1992, pp. 231.
- [34] K. Andrews, (24 de Junio de 2020). 6 Ways to Separate an Oil and Water Emulsion. [En Línea]. Disponible: <https://kimray.com/training/6-ways-separate-oil-and-water-emulsion>.
- [35] Drelich, Jaroslaw & Fang, Ch & White, Calvin. (2002). "Measurement of Interfacial Tension in Fluid/Fluid Systems" J. Drelich, Ch. Fang, and C. L. White, pp. 3152-3166 in the Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel- Dekker, 2002.
- [36] Rivas H., Gutiérrez X., "Los surfactantes: Comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera", Acta científica venezolana, Vol. 50, No. 1, pp. 54-65, 2010.
- [37] E. Y. Arashiro y N. R. Demarquette, "Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers", Materials Research, vol. 2, n. 1, pp. 23–32, Enero de 1999. (Accedido el 24 de octubre de 2022). [En Línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1590/s1516-14391999000100005>.
- [38] P.K. Kilpatrick, P.M. Spiecker, "Asphaltene Emulsions," Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, J. Sjoblom, Ed. Marcel Dekker, New York City, 2001, pp. 707.
- [39] M. Bobra, "A Study of the Formation of Water-in-Oil Emulsions," Proc., 1990 Arctic and Marine Oil Spill Program Technology Seminar, Edmonton, Canada, 1990.
- [40] P. Breen, "Adsorption Kinetics of Demulsifiers to an Expanded Oil/ Water Interface," Surfactant Adsorption and Surface Solubilization, R. Sharma, ed., American Chemical Society, Washington DC, 1995, pp. 268.

- [41] L. L. Schramm, Ed., *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge, U.K. ; New York: Cambridge University Press, 2000.
- [42] D. Jimenez, S. A. Medina, J. N. Gracida, "Propiedades, aplicaciones y producción de biotensoactivos: una revisión", *Rev. Int. Contam. Ambient* vol. 26, no. 1, pp. 65-84, Diciembre, 2008.
- [43] M. Hirsch. (25 de Septiembre 2015). *Surface Active Agents (Surfactants)* [En Línea]. Disponible: <https://knowledge.ulprospector.com/3106/pc-surface-active-agents-surfactants>. (Accedido el 08 de Enero de 2021).
- [44] Y. Yamashita, K, Sakamoto, "Hydrophilic–Lipophilic Balance (Hlb): Classical Indexation and Novel Indexation of Surfactant", *Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science 2V Set*, pp. 570-574, Septiembre, 2016.
- [45] J. Wu, F. Yan, Q. Jia, Q. Wang, "QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (2020).
- [46] J. Wu, Y. Xu, T. Dabros, H. Hamza, "Development of a method for measurement of relative solubility of nonionic surfactants", vol. 232, pp. 229-237. Octubre, 2003.
- [47] "Nonilfenol Etoxilados – Química de Emulsificantes". *Química de Emulsificantes – S. de R.L. de C.V.* Disponible en: <http://www.qemul.com/nonilfenol-etoxilados/> (Accedido el 28 de Marzo de 2022).
- [48] *Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods* (Soil Science Society of America Book Series, Vol. 5). Soil Science Society of America, 2002.
- [49] F. J. Guzmán-Osorio et al., "Alternative method for determining API degrees of petroleum in contaminated soil by FTIR", *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 29, n. 1, pp. 39–44, Marzo, 2020. (Accedido el 18 de marzo de 2022). [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.10.002>.
- [50] A. A. Peña, G. J. Hirasaki, and C. A. Miller, "Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 5, pp. 1139–1149, Marzo, 2005. (Accedido el 29 de Abril de 2022). [En Línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ie049666i>.

- [51] C. Dalmazzone, C. Noik y J.-F. Argillier, "Impact of Chemical Enhanced Oil Recovery on the Separation of Diluted Heavy Oil Emulsions", *Energy & Fuels*, vol. 26, n.º 6, pp. 3462–3469, Mayo, 2012. (Accedido el 29 de Abril de 2022). [En Línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/ef300083z>.
- [52] A. Karevan, M. Zirrahi y H. Hassanzadeh, "Standardized High-Performance Liquid Chromatography to Replace Conventional Methods for Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene (SARA) Fractions", *ACS Omega*, mayo de 2022. Accedido el 20 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01880>
- [53] S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi y M. Mohammad Salehi, "The relationship between SARA fractions and crude oil stability", *Egyptian J. Petroleum*, vol. 26, n.º 1, pp. 209–213, marzo de 2017. Accedido el 20 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002>.
- [54] B. P. Tissot, *Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration*. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- [55] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Alleson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, O. C. Mullins y T. Solbakken, "Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencial", *Oilfield Review*, pp. 24-47, Otoño, 2007. [En Línea]. Disponible en: <https://www.slb.com/-/media/files/oilfield-review/p22-43-spanish>.
- [56] I. Z. Rakhmatullin et al., "Application of high-resolution NMR (1H and 13C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 168, pp. 256–262, Septiembre, 2018. Disponible: <https://doi.10.1016/j.petrol.2018.05.011>.
- [57] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, y M. A. Rahman, "Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy", en *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp 3–29. Disponible :<http://doi.10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [58] M. Mohammadi et al., "Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 232, p. 118157, Mayo, 2020. Disponible :<http://doi10.1016/j.saa.2020.11>

[59] A. A. Umar, I. M. Saaid, A. Halilu, A. A. Sulaimon y A. A. Ahmed, "Magnetic polyester bis-MPA dendron nanohybrid demulsifier can effectively break water-in-crude oil emulsions", *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n.º 6, pp. 13411–13424, noviembre de 2020. Accedido el 20 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.074>

Anexos

Apéndice A. Norma ASTM D4124-97.

Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions¹

This standard is issued under the fixed designation D 4124; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 These test methods cover the separation of four defined fractions from petroleum asphalts. The four fractions are defined as saturates, naphthene aromatics, polar aromatics, and nC_7 -asphaltenes. These methods can also be used to isolate saturates, naphthene aromatics, and polar aromatics from distillate products such as vacuum gas oils, lubricating oils, and cycle stocks. These distillate products usually do not contain asphaltenes.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the*

safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. Specific precautionary statements are given in Section 8 and 15.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

C 802 Practice for Conducting an Interlaboratory Test Program to Determine the Precision of Test Methods for Construction Materials²

D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials³

D 3279 Test Method for n -Heptane Insolubles³

2.2 Other Documents:

Manual on Hydrocarbon Analysis⁴

3. Terminology

3.1 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.1.1 *asphaltenes or n -heptane insolubles*—insoluble matter that can be separated from asphalt following digestion of the asphalt in n -heptane under the specified conditions in these test methods.

3.1.2 *naphthene aromatics*—material that is adsorbed on calcined F-20 alumina in the presence of n -heptane, and

desorbed by toluene, after removal of the saturates under the conditions specified.

3.1.3 *petrolenes*—the n -heptane-soluble matter recovered following separation of the asphaltenes from the digested mixture under the specified conditions in these test methods.

3.1.4 *polar aromatics*—material desorbed from calcined F-20 alumina absorbent, after the saturates and naphthene aromatics have been removed, using toluene and trichloroethylene eluants under the conditions specified.

3.1.5 *saturates*—material that, on percolation in a n -heptane eluant, is not absorbed on calcined F-20 alumina absorbent under the conditions specified.

METHOD A

4. Summary of Test Method

4.1 The sample containing the four defined fractions is first separated into n -heptane-insoluble asphaltenes and the n -heptane-soluble petrolenes. Petrolenes are then adsorbed on calcined F-20 alumina and further fractionated into the saturate, naphthene aromatic and polar aromatic fractions by downward solvent elution in a glass chromatographic column. Eluted fractions are recovered by solvent removal prior to final weighing. The three eluted fractions plus the n -heptane-precipitated (nC_7) asphaltenes comprise the four fractions defined in Section 3.

5. Significance and Use

5.1 This test method separates asphalts into four well-defined fractions. Analysis of these fractions can be used to evaluate asphalt composition. For example, one can compare the ratios of the fractions with other asphalt systems to evaluate processing and aging parameters that relate to performance properties of the asphalt.

6. Apparatus and Materials

6.1 *Glass Chromatographic Column*,⁵ 1000 mm long and 31 mm in inside diameter with features as specified in Fig. 1.

6.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source, and drying oven (Rotavapor solvent stripper and electric heating mantles optional).

6.3 *Beakers*, graduated; *Erlenmeyer flasks*, 400-mL; *Round-Bottom Flasks*, 500-mL, if Rotavapor is used for solvent removal.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 in Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 4124-82. Last previous edition D 4124-91.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.02.

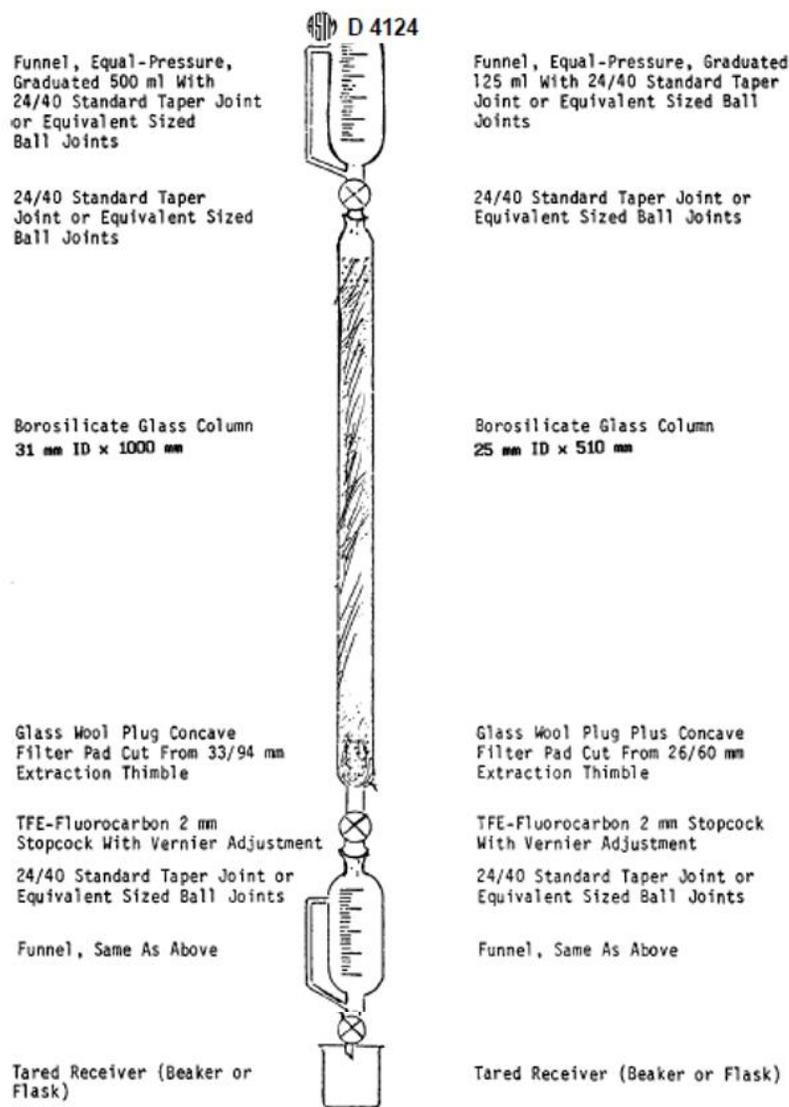


FIG. 1 Chromatographic Column for Separation of Asphalt by Elution-Adsorption (Method A or B)

- 6.4 *Funnels*, two, pressure-equalizing, 500-mL.
- 6.5 *Funnel*, Büchner, 12.5-cm.
- 6.6 *Funnel*, Separatory, 1-L, TFE-fluorocarbon stopcock preferred.
- 6.7 *Flask*, Suction, 2-L.
- 6.8 *Flask*, Erlenmeyer, 2-L, with foil-covered rubber stopper.
- 6.9 *Rinse Squeeze Bottle*, 0.5 L size, polyethylene or TFE-fluorocarbon.
- 6.10 *Evaporating Dishes*, porcelain, 16 and 28-cm.
- 6.11 *Analytical Balance*.
- 6.12 *Filter Paper*, slow to medium filter speed, qualitative grade, 12.5-cm diameter.
- 6.13 *Extraction Thimble*, 33/94 mm.
- 6.14 *Stirrer*, air-powered.
- 6.15 *Stirring Rod* with suitable foil-covered rubber stopper to fit 2-L Erlenmeyer flask.
- 6.16 *Glass Wool*, borosilicate.
- 6.17 *Electric Heat Lamp or Hot Plate*.

7. Reagents and Absorbent

7.1 *Alumina*,⁶ F-20 chromatographic grade, calcined at 413°C for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

7.2 *n-Heptane* (Note 1), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 1—*n-Heptane* should be totally free of moisture. Pretreatment of *n-Heptane* with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

7.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

7.4 *Toluene*, reagent grade.

7.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

8. Safety Precautions

8.1 Most organic solvents used in these methods are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

9. Sampling and Sample Preparation

9.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. Caution: In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

10. Procedure

10.1 Separation of Asphaltenes and Petrolenes:

10.1.1 Weigh to the nearest 0.01 g and place into a 2-L Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt (Note 2) so that it yields about 10 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample mass, g} = 1000/100 - \% \text{ asphaltenes} \quad (1)$$

For paving asphalts, this would be 11 to 13 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL of solvent per 1 g of sample.

NOTE 2—The quantity of asphalt required for 10 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

10.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain the solvent temperature near its boiling point and stir the contents of the flask at a moderate rate until there is no visual evidence of undispersed asphalt adhering to the sides of the flask. Begin timing and

continue stirring for an additional 1 h. Normally 1 h is sufficient time for straight reduced asphalts but for airblown or chemically modified asphalts the digestion time should be extended to 1.5 h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly as it is removed from the flask with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

10.1.3 Set up a 12.5-cm diameter Büchner funnel appropriately fitted with a slow to medium filter speed, qualitative-grade filter paper and a 2-L suction flask. The 1-L separatory funnel should be suspended about 25 mm above the center of the filter paper.

10.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 10.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

10.1.5 Wet the filter paper in the Büchner funnel with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to secure the filter paper firmly to the funnel surface before beginning the filtration step. Add petrolene solution from the separatory funnel at a closely controlled rate and in such a manner that all of the filtering takes place in the center of the paper. The filter paper should be wetted periodically from the squeeze bottle to ensure a tight seal with the funnel surface. After the filtering is completed, it is advisable to empty or replace the suction flask before proceeding with the final phase of filtration process.

10.1.6 Test the filtrate from 10.1.5 for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. Refilter if a ring appears.

10.1.7 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Büchner funnel, using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Take care to ensure that no insolubles creep over the edges of the filter paper into the filtrate. Next, transfer the filter paper and its contents to a 500-mL beaker and add 150 mL of *n*-heptane. Heat the contents in the beaker for about 30 min with occasional stirring to remove *n*-heptane-soluble materials entrained in the asphaltene cake. Filter the hot solution through the same Büchner funnel fitted with a tared, fresh piece of filter paper, using the prescribed procedures. Continue washing the asphaltene cake until the filtrate is colorless. Test the filtrate for insolubles as in 10.1.6 and repeat this task if a ring appears.

10.2 Solvent Evaporation:

10.2.1 Transfer the asphaltene cake on the filter papers (10.1.5 and 10.1.7) to a 16-cm evaporating dish and dry in a 104°C oven until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered and store if desired in a screw-cap bottle.

10.2.2 Heptane can be removed from filtrates containing petrolenes (10.1.5 and 10.1.7) using standard laboratory procedures. Concentrate the petrolene solution to about 50 mL and then transfer the concentrate to a 150-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to a chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

⁶ Available from Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.

10.3 Separation of Petrolene Concentrate into Three Defined Fractions:

10.3.1 Set up the chromatographic column with apparatuses as shown in Fig. 1. Place a concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (6.13), on the bottom of the column, and follow by 25 mm of a glasswool plug. Add 450 g of calcined alumina while gently tapping the column with a rubber-coated object. Place a glass wool plug on top of the alumina bed, add 50 mL of *n*-heptane to prewet the column, and proceed immediately to 10.3.2.

10.3.2 Transfer the petrolene concentrate from 10.2.2 to the column, using minimum amount of *n*-heptane. Start addition of eluants with 200 mL of *n*-heptane (see Table 1) from the equal-pressure funnel at a drip rate of about 5 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect eluate at the rate of 5 ± 1 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared containers (weighed to 0.01 g) in accordance with the schedule in Table 1.

10.3.2.1 **Caution:** At no time should the liquid level in the column be allowed to drop below the top of the alumina bed until the final hold-up is removed.

10.3.3 Add the new eluant to the column before the final eluate cut from the previous eluant is taken. Based on earlier studies, such procedure regulates fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red color eluate whereas the polar aromatics eluate is almost black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

10.3.4 Recover the three fractions by solvent removal procedures using standard laboratory procedures and record the net mass of each fraction.

11. Calculation and Report

11.1 Calculate the weight percent of the fractions, *F*, as the mass percent of the original samples as follows:

$$F, \% = (A/B) \times 100 \quad (2)$$

TABLE 1 Separation Schedule

| Column Feed Volumes | Fractions Received in Tared Containers | |
|------------------------|--|-----------------------|
| | Eluant Solvent | Eluate Fraction |
| <i>n</i> -Heptane | 200 | Saturates (S) |
| Toluene | 100 | |
| Toluene | 300 | Naphthene-aromatics |
| Methanol/toluene 50/50 | 300 | (N-A) |
| Trichloroethylene | 600 | Polar-aromatics (P-A) |
| Column hold-up | ... | 600 + hold up |

^aApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (10.3.3) and hold-up can vary.

TABLE 2 Repeat Composition Analysis (Asphalt Cement, 89 Penetration)

| Fraction | Mass on Sample | |
|---------------------|----------------|-------|
| | Run 1 | Run 2 |
| Saturates | 10.8 | 11.1 |
| Naphthene aromatics | 39.3 | 39.9 |
| Polar aromatics | 36.6 | 35.5 |
| Asphaltenes | 13.0 | 12.8 |
| Total | 99.7 | 99.3 |

TABLE 3 Acceptability Criteria of Test Results

| | Weight % of Sample | |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| | Standard Deviation | Acceptable Range of Two Results |
| Single Operator Precision: | | |
| Asphaltenes 9 to 29 % | 0.32 | 0.9 |
| Saturates 8 to 16 % | 0.44 | 1.2 |
| Naphthene Aromatics 27 to 41 % | 1.03 | 2.9 |
| Polar Aromatics 20 to 41 % | 0.78 | 2.2 |
| Multilaboratory Precision: | | |
| Asphaltenes 9 to 29 % | 0.95 | 2.7 |
| Saturates 8 to 16 % | 0.70 | 1.9 |
| Naphthene Aromatics 21 to 41 % | 2.26 | 6.4 |
| Polar Aromatics 20 to 41 % | 2.37 | 6.7 |

where:

A = mass of the fraction, and

B = mass of the sample.

11.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

12. Precision and Bias

12.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by this test method are provided in Table 3. Data were obtained from tests by seven rather than ten laboratories as recommended in Practice C 802.

12.2 Material and range covered are described in Table 3. These numbers represent the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of tests which are far outside the ranges studied may have different precision values.

METHOD B—SHORT PROCEDURE

13. Apparatus and Materials

13.1 *Glass Chromatographic Column*⁷, 510 mm long and with a 25-mm inside diameter and features as specified in Fig. 1.

13.2 *Utilities*—Steam bath, vacuum source, nitrogen source and drying oven.

13.3 *Beakers*, graduated; 100 and 150-mL.

13.4 *Funnels*, two pressure-equalizing, 125-mL.

13.5 *Crucible*, Gooch⁸.

13.6 *Funnel, Separatory*, 500-mL (TFE-fluorocarbon stop-cock preferred).

⁷ Available from Ace Glass Inc., Vineland, NJ, or can be custom made by any professional glassblower.

⁸ Gooch Crucible, Coor No. 27009 available from Gooch Porcelain.

13.7 *Funnel, Erlenmeyer*, wide-mouth, 500-mL, with foil-covered rubber stopper.

13.8 *Flask, suction*, 500-mL.

13.9 *Evaporating Dish*, porcelain, 16-cm.

13.10 *Glass-Fibre Filter Pad*, 3.2-cm Diameter⁹.

13.11 *Extraction Thimble*, 26/60 mm.

13.12 *Stirring Rod*, with suitable foil-covered rubber stopper to fit a 500-mL Erlenmeyer flask.

13.13 *Glass Wool*, borsilicate.

14. Reagents and Absorbent

14.1 *Alumina*, ⁵ F-20 chromatographic grade, calcined at 775°F (413°C) for 16 h and stored in an evacuated desiccator or airtight bottles.

14.2 *n-Heptane* (Note 3), 99 minimum mol % (pure grade).

NOTE 3—*n*-Heptane should be totally free of moisture. Pretreatment of *n*-heptane with 5A molecular sieves or by refluxing over calcium hydride may be necessary to remove residual moisture in the solvent.

14.3 *Methanol*, anhydrous, reagent grade.

14.4 *Toluene*, reagent grade.

14.5 *Trichloroethylene*, boiling point 86.5 to 87.5°C.

15. Safety Precautions

15.1 Most organic solvents used in this method are flammable and to some degree toxic. Reference should be made to Material Safety Data Sheets available from the supplier. These solvents should be handled with care and only in well-ventilated areas. All working areas should be kept free of sparks, flames, or other sources of high temperature.

16. Sampling and Sample Preparation

16.1 Bulk samples taken in accordance with Practice D 140 shall be representative and free of foreign substances. Samples for testing in 10.1.1 can be transferred by chilling to facilitate fracturing the sample or by heating the sample until it has become sufficiently fluid to pour. **Caution:** In no case shall the samples be heated more than 110°C above the expected softening point. Transfer of a representative portion from the bulk sample to a smaller container may be necessary for determination of sample mass to the nearest 0.01 g in 10.1.1.

17. Procedure

17.1 *Separation of Asphaltenes and Petrolenes:*

17.1.1 Weigh to the nearest 0.001 g and place into a 500-mL Erlenmeyer flask a sufficient quantity of asphalt so that it yields about 2 g of petrolenes as indicated by the following equation:

$$\text{Sample weight, g} = 200 / (100 - \% \text{ asphaltenes}) \quad (3)$$

17.1.1.1 For paving asphalts, this would be 2.3 to 2.5 g of asphalt and slightly more for airblown asphalts. Unless the asphalt is in granular form, warm the flask gently with a heat lamp or hot plate and disperse the asphalt over the bottom and lower sides of the flask before adding the *n*-heptane solvent in the ratio of 100 mL solvent per 1 g of sample.

NOTE 4—The quantity of asphalt required for 2 g of petrolenes can easily be predetermined in accordance with Test Method D 3279.

⁹ Glass Filter Pads, No. 934AH, available from Reeve Angel and Co., Clifton, NJ.

17.1.2 Install an air-powered stirrer assembly into the flask prior to placing flask and its contents on a steam bath. The stirring rod should rotate inside a foil-covered rubber stopper that is used to seal the Erlenmeyer flask to reduce the evaporation of *n*-heptane. Maintain solvent temperature near the boiling point and stir contents at a moderate rate for ½ h. After digestion, remove the flask and stirring assembly from the steam bath. Rinse the stirring assembly, as it is removed from the flask, with *n*-heptane from a squeeze bottle. Cover the flask with a foil-covered rubber stopper and set aside overnight at ambient temperature so the precipitated asphaltenes can settle to the bottom of the flask.

17.1.3 Set up a tared Gooch crucible appropriately fitted with a glass-fibre filter pad and a 500-mL suction flask. The 500-mL separatory funnel shall be suspended about 25 mm above the center of glass-fibre filter pad.

17.1.4 Decant as much of the clear heptane-petrolene solution as possible from the mixture prepared in 17.1.2 and place it directly in the separatory funnel.

17.1.5 Wet the glass-fibre pad in the Gooch Crucible with *n*-heptane from a squeeze bottle and apply sufficient suction to the flask to firmly secure the filter pad to the crucible surface before commencing the filtration step. Add petrolene solution from separatory funnel at a closely controlled rate.

17.1.6 Transfer the contents remaining in the Erlenmeyer flask directly to the Gooch Crucible using additional solvent from the squeeze bottle and repeatedly wash the asphaltene cake until the filtrate becomes colorless. Test the filtrate for insolubles by placing a drop of the filtrate on a filter paper. If a ring appears, the filtrate must be refiltered.

17.1.7 Asphaltene components adhering to flask, stirrer, etc., can be recovered by dissolving residue in a solvent.

17.1.8 Remove the solvent using standard laboratory procedures, record net mass, and add to net mass determined in 17.2.1.

17.2 *Solvent Evaporation:*

17.2.1 Remove the crucible from the holder and allow it to stand at room temperature for about 10 min to allow most of the heptane to evaporate. Next, place the Gooch crucible containing the asphaltenes in an oven at 104°C and dry until a constant mass is achieved. Record the net mass of asphaltenes recovered.

17.2.2 Filtrates containing petrolenes (14.1.5) shall be transferred to a 160-mm evaporating dish and the solvent volume reduced using a steam bath and a light nitrogen sparge. Do not overfill the evaporating dish. Concentrate the petrolene solution to about 20 mL, then quantitatively transfer the concentrate to a 100-mL beaker. Sufficient fluidity should remain in the petrolene concentrate to permit easy transfer of concentrate to chromatographic column for subsequent separation into the three defined fractions.

17.2.3 The column with appurtenances is set up as shown in Fig. 2. A concave filter pad, cut from the bottom of an extraction thimble (9.13), is placed on the bottom of the column followed by a 25-mm plug of glass-wool. Loosen the top clamp-holding column about 0.5 in., then add 150 g of calcined F-20 alumina while gently shaking the column. After alumina is added, gently tap the column with a rubber-coated

object if necessary to reduce the height of the alumina bed to 380 ± 10 mm. Place a glass-wool plug on top of the alumina bed.

17.2.4 Immediately prewet the column with 20 mL of *n*-heptane, then quantitatively transfer the petroleum concentrate with 17.2.2 to the column using a minimum amount of *n*-heptane. Start the addition of eluants with *n*-heptane (see Table 4) from the equal-pressure funnel at a drip rate of 2 to 3 mL/min (Fig. 1); simultaneously collect the eluate at the rate of 2 to 3 mL/min in the receiving funnel; and subsequently drain the eluate into tared 150-mL beakers (weighed to 0.001 g) in accordance with the schedule in Table 4.

17.2.5 Add the new eluant to the column before the final eluate, cut from the previous eluant, is taken. Based on earlier studies, such procedures regulate fractionation, provided eluate cuts are taken in accordance with the schedule in Table 1. This procedure requires close attention, especially during the collection of the saturates and naphthene aromatics fractions. The eluate volume of the saturates may vary and the cut point should be made if a yellow color is present before the prescribed eluate volume is obtained. The cut point between the naphthene aromatics and polar aromatics fractions is more obvious and may be improved by either cutting short or increasing the volume of this cut as observed by the descent of the black polar aromatic ring. The elution volume will vary with the composition of the feed, and the cut point should be made as the black ring reaches the bottom of the alumina bed. The naphthene aromatics fraction produces a yellow to deep red-color eluate, whereas the polar aromatics eluate is almost

black. The hold-up in the column is that solvent collected by gravity drainage at the end of the eluation process and should be essentially colorless.

18. Calculation and Report

18.1 Calculate the mass percent of the fractions, *F* as the percentage by mass of the original sample as follows:

$$\% F = (A/B) \times 100 \quad (4)$$

where:

- A* = mass of the fraction, and
- B* = mass of the sample.

18.2 Report percentages to the nearest 0.1 % mass.

19. Precision and Bias

19.1 Criteria for judging the acceptability of test results obtained by Method B are provided in Table 5.

20. Keywords

20.1 asphaltenes; naphthene; aromatics; polar aromatics; saturates

TABLE 4 Separation Schedule

| Column Feed Volumes Eluant Solvent | Fractions Received in Tared Containers of Eluate | | |
|---------------------------------------|--|---------------------------|-----------------------|
| | mL | Fraction | Total mL ^A |
| <i>n</i> -Heptane | 65 | | |
| Toluene | 35 | saturates (S) | 100 |
| Toluene | 100 | | |
| Methanol/toluene 50/50 | 100 | naphthene aromatics (N-A) | 200 |
| Trichloroethylene ^B | 200 | | |
| Column hold-up | | polar aromatics (P-A) | 200 hold-up |

^AApproximate eluate volumes since cut points may be adjusted (14.2.5) and hold-up can vary.

^BAsphalt components remaining on the column packing following the Trichloroethylene eluate can be removed by a 100-mL eluate of methanol.

TABLE 5 Acceptability Criteria for Method B

NOTE 1—The numbers represent the (1S and D2S) limits as described in Practice C 670. This precision statement applies only to the ranges covered in the precision study. The results of the tests that are far outside the ranges studied may have different precision values.

| Material and Range Covered | Standard Deviation | Acceptable Range of Two Results |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| <i>Single Operator Precision:</i> | | |
| Asphaltenes | 9 to 29 % | 0.32 |
| Saturates | 8 to 16 % | 0.44 |
| Naphthene aromatics | 27 to 41 % | 1.03 |
| Polar aromatics | 20 to 41 % | 0.78 |
| <i>Multilaboratory Precision:</i> | | |
| Asphaltenes | 9 to 29 % | 0.95 |
| Saturates | 8 to 16 % | 0.70 |
| Naphthene aromatics | 21 to 41 % | 2.26 |
| Polar aromatics | 20 to 41 % | 2.37 |

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Apéndice B. Norma ASTM D3279-97

Standard Test Method for *n*-Heptane Insolubles¹

This standard is issued under the fixed designation D 3279; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the mass percent of asphaltene as defined by insolubility in normal-heptane solvent. It is applicable to all solid and semi-solid petroleum asphalts containing little or no mineral matter, to gas oils, to heavy fuel oils, and to crude petroleum that has been topped to a cut-point of 343°C or higher.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* See Section 7 for a specific hazard statement.

2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards:*
C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

3. Summary of Test Method

3.1 The sample is dispersed in *n*-heptane and filtered through a glass-fiber pad. The insoluble material is washed, dried, and weighed.

4. Significance and Use

4.1 This test method is useful in quantifying the asphaltene content of petroleum asphalts, gas oils, heavy fuel oils, and crude petroleum. Asphaltene content is defined as those components not soluble in *n*-heptane.

5. Apparatus and Materials

5.1 The assembly of the dispersing apparatus is illustrated in Fig. 1 with details of the component parts as follows:

5.1.1 *Erlenmeyer Flask*, of 250-mL capacity adapted to an Allihn-type reflux condenser, each with a 35/25 ball joint.

5.1.2 *Magnetic Stirrer and Magnetic-Stirrer Hot Plate*, equipped with a voltage regulator.

5.1.3 *Gooch Crucible*, glazed inside and outside with the exception of the outside bottom surface. The approximate dimensions shall be a diameter of 44 mm at the top tapering to 36 mm at the bottom and a depth of 28 mm.

5.1.4 *Filter Pad*, glass-fiber 32 mm in diameter.³

5.1.5 *Filter Flask*, heavy-wall with side tube, 500-mL capacity.

5.1.6 *Filter Tube*, 40 to 42 mm in inside diameter.

5.1.7 *Rubber Tubing*, or adapter for holding Gooch crucible on the filter tube.

NOTE 1—Other suitable assemblies permitting vacuum filtration with a Gooch crucible may be used.

6. Solvent

6.1 *n*-Heptane, 99.0 minimum mol % (Pure Grade).

7. Hazards

7.1 *n*-Heptane has a boiling point of 98°C and a flash point of -1°C, which means that it should be handled with care. It is recommended that both the reflux dispersion and filtration steps be conducted in a ventilated hood and away from flames or other sources of heat.

8. Procedure

8.1 Into the 250-mL Erlenmeyer flask, weigh to the nearest 0.1 mg a quantity of the sample to be tested, using 0.5 to 0.6 g for airblown asphalts, 0.7 to 0.8 g for asphalt paving binders and crude residues, and 1.0 to 1.3 g for gas oils and heavy fuel oils (Note 2). Add *n*-heptane in the ratio 100 mL of solvent per 1 g of sample, using proportionally less or more solvent as dependent upon the sample size. Unless the asphalt is in a granular form, heat the flask gently and turn it to cause the sample to be distributed somewhat over the bottom or lower sides of the flask.

NOTE 2—Tests show a small amount of insolubles (± 0.3 mass %) remain on walls of the precipitation flask despite repeated washings. When expected level of *n*-C₇ insolubles is 6 % or less, use of a tared 250-mL Erlenmeyer flask is recommended. After all possible precipitate has been washed from the flask to the filtering crucible in 8.3, include the flask with the crucible for the drying, weighing, and calculation procedures in 8.3 and 9.1.

8.2 Place the Erlenmeyer flask, containing the sample plus solvent with magnetic stirrer added, on the magnetic-stirrer hot

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D04 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.47 on Miscellaneous Asphalt Tests.

Current edition approved Aug. 10, 1997. Published April 1998. Originally published as D 3279 - 73 T. Last previous edition D 3279 - 90.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 04.02.

³ Glass filter pads No. 934-AH (Hunibut) may be purchased from Reeve Angel and Company, Clifton, NJ.

30 min is recommended. In all cases, allow the dispersed mixture to cool to room temperature for a period of 1 h.

8.3 Place the Gooch crucible plus one thickness of the glass-fiber filter pad in an oven at about 107°C for 15 min, allow to cool in a desiccator, and then weigh to the nearest 0.1 mg. Set up the filtering crucible plus filter pad in the suction flask and pre-wet with 5 mL of *n*-heptane (see Fig. 2). Warm the flask containing the sample plus solvent to 38 to 49°C on the hot plate and pour its contents (except for the magnetic stirrer) through the filter using a gentle vacuum. Filtration will proceed most rapidly if the supernatant liquid is filtered first with the insolubles transferred to the filter last. Police the beaker or flask while transferring the final precipitate, using either a rubber policeman or stainless steel spatula with a squared end. Wash the precipitate with three portions of *n*-heptane of about 10 mL each, first rinsing out the flask therewith. Place the crucible in the 107°C oven for a period of 15 min, cool in a desiccator, and weigh.

9. Calculation and Report

9.1 Calculate the mass percent of normal-heptane insolubles (NHI) as the percentage by weight of the original sample as follows:

$$\text{NHI, \%} = (A/B) \times 100 \quad (1)$$

where:

A = total mass of insolubles, and

B = total mass of sample.

For percentages of insolubles less than 1.0, report to the nearest 0.01 %; for percentages of insolubles of 1.0 or more, report to the nearest 0.1 %.

10. Precision and Bias

10.1 Precision of the method has been determined as follows:

| | Standard Deviation ^a | Acceptable Range of Two Results ^a |
|-----------------|---------------------------------|--|
| Single-operator | 0.53 % NHI | 1.51 % NHI |
| Multilaboratory | 0.93 % NHI | 2.78 % NHI |

^a These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670. The precision is for samples covering a range from 4.0 to 29.0 % HI.

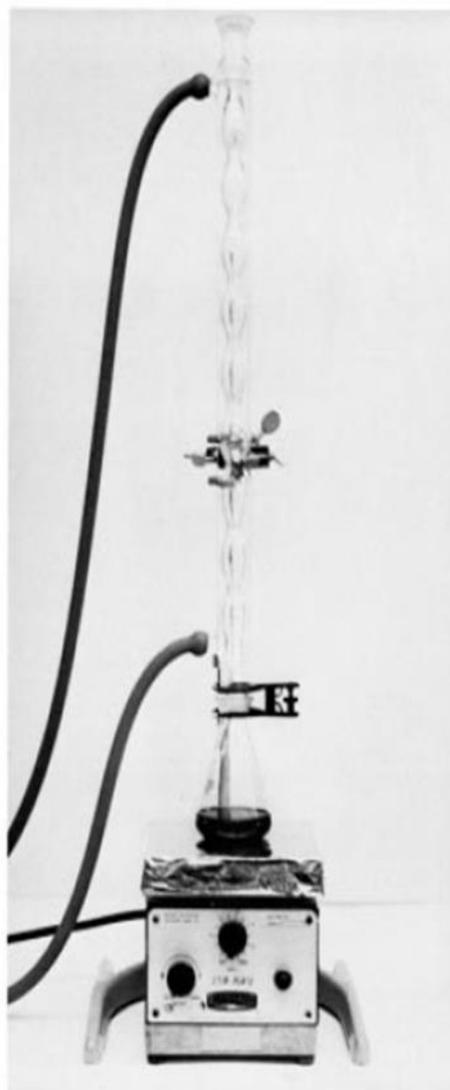


FIG. 1 Dispersing Apparatus



FIG. 2 Filtration Apparatus

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2956, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

Appendix C. Norma ASTM D2035-08



Designation: D 2035 – 08

Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water¹

This standard is issued under the fixed designation D 2035; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice covers a general procedure for the evaluation of a treatment to reduce dissolved, suspended, colloidal, and nonsettleable matter from water by chemical coagulation-flocculation, followed by gravity settling. The procedure may be used to evaluate color, turbidity, and hardness reduction.

1.2 The practice provides a systematic evaluation of the variables normally encountered in the coagulation-flocculation process.

1.3 *This standard does not purport to address the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D 1129 Terminology Relating to Water

D 1193 Specification for Reagent Water

D 1293 Test Methods for pH of Water

D 3370 Practices for Sampling Water from Closed Conduits

D 6855 Test Method for Determination of Turbidity Below 5 NTU in Static Mode

D 7315 Test Method for Determination of Turbidity Above 1 Turbidity Unit (TU) in Static Mode

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee D19 on Water and is the direct responsibility of Subcommittee D19.03 on Sampling Water and Water-Formed Deposits, Analysis of Water for Power Generation and Process Use, On-Line Water Analysis, and Surveillance of Water.

Current edition approved May 1, 2008. Published May 2008. Originally approved in 1964. Last previous edition approved in 2003 as D 2035 – 80 (2003).

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in this practice, refer to Terminology D 1129.

4. Summary of Practice

4.1 The coagulation-flocculation test is carried out to determine the chemicals, dosages, and conditions required to achieve optimum results. The primary variables to be investigated using the recommended practice include, but are not limited to:

4.1.1 Chemical additives,

4.1.2 pH,

4.1.3 Temperature, and

4.1.4 Order of addition and mixing conditions.

5. Significance and Use

5.1 This practice permits the evaluation of various coagulants and coagulant aids used in the treatment of water and waste water for the same water and the same experimental conditions.

5.2 The effects of concentration of the coagulants and coagulant aids and their order of addition can also be evaluated by this practice.

6. Interferences

6.1 There are some possible interferences that may make the determination of optimum jar test conditions difficult. These include the following:

6.1.1 *Temperature Change (During Test)*—Thermal or convection currents may occur, interfering with the settling of coagulated particles. This can be prevented by temperature control.

6.1.2 *Gas Release (During Test)*—Flotation of coagulated floc may occur due to gas bubble formation caused by mechanical agitator, temperature increase or chemical reaction.

D 2035 - 08

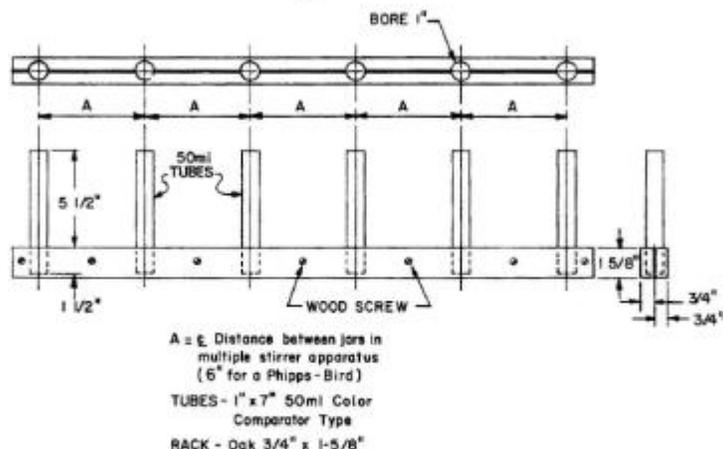


FIG. 1 Reagent Rack for Multiple Stirrer Jar Test Apparatus

6.1.3 *Testing-Period*—Biological activity or other factors may alter the coagulation characteristics of water upon prolonged standing. For this reason the period between sampling and testing should be kept to a minimum, with the time being recorded.

7. Apparatus

7.1 *Multiple Stirrer*—A multiposition stirrer with continuous speed variation from about 20 to 150 rpm should be used. The stirring paddles should be of light gage corrosion-resistant material all of the same configuration and size. An illuminated base is useful to observe the floc formation. Precautionary measures should be taken to avoid heat being imparted by the illumination system which may counteract normal settling.

7.2 *Jars (or Beakers)*, all of the same size and shape; 1500-mL Griffin beakers may be used (1000-mL recommended minimum size).

7.3 *Reagent Racks*—A means of introducing each test solution to all jars simultaneously. There should be at least one rack for each test solution or suspension. The racks should be similar to that shown in Fig. 1.

8. Reagents

8.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.³ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of

sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

8.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, reference to water for reagent preparation shall be understood to mean water that meets the quantitative quality specifications for Type IV reagent water conforming to Specification D 1193, Section 1.1.

8.3 The following chemicals and additives are typical of those used for test solutions and suspensions. The latter, with the exception of coagulant aids, may be prepared daily by mixing chemicals with water to a concentration of 10 (± 0.1) g/L (1.0 mL of test solution or suspension when added to 1 L of sample is equivalent to 10 mg/L):

- Prime Coagulants
 - Alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)
 - Ferric sulfate [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$]
 - Ferric chloride ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)
 - Ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
 - Magnesium carbonate ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)
 - Sodium aluminate ($NaAlO_2$)
- Coagulant Aids
 - Activated silica
 - Anionic (polyelectrolyte)
 - Cationic (polyelectrolyte)
 - Nonionic Polymer
- Oxidizing Agents
 - Chlorine (Cl_2)
 - Chlorine dioxide (ClO_2)
 - Potassium permanganate ($KMnO_4$)
 - Calcium hypochlorite [$Ca(ClO)_2 \cdot 4H_2O$]
 - Sodium hypochlorite ($NaClO$)
- Alkalis
 - Calcium carbonate ($CaCO_3$)
 - Dolomitic lime (58% CaO, 40% MgO)
 - Lime, hydrated [$Ca(OH)_2$]
 - Magnesium oxide (MgO)
 - Sodium carbonate (Na_2CO_3)
 - Sodium hydroxide (NaOH)
- Weighting Agents
 - Bentonite
 - Kaolin
 - Other clays and minerals

³ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analytical Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopel Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Miscellaneous
Activated carbon (powdered)

8.4 Coagulant Aids—There are numerous commercially available coagulant aids or polyelectrolytes. All polyelectrolytes are classified anionic, cationic or nonionic, depending upon their composition. These aids may have the ability to produce large, tough, easily-settled floc when used alone or in conjunction with inorganic coagulants. A small dosage (under 1 mg/L) may permit a reduction in the dosage of, or complete elimination of, the coagulant. In the latter case, the polyelectrolyte would be considered the prime coagulant rather than a coagulant aid. Aids come in powdered and liquid form. Powdered aids should be prepared as 0.1 % solutions with appropriate aliquots to provide proper dosage. Always add powdered aids to the dissolving water rather than the reverse, and add slowly to the shoulder of a vortex created by stirring. If a vortex is not formed, the dry powder will merely collect on the surface of the water in gummy masses and become very difficult to dissolve. Dissolving time may vary from several minutes to several hours. Suggested manufacturers' procedures for wetting, dissolving, and storing should be followed when available. Liquid forms can be readily prepared to the above strength without difficulty.⁴

9. Sampling

9.1 Collect the water sample under test in accordance with the applicable Practices D 3370.

10. Procedure

10.1 Measure equal volumes (1000 mL) of sample into each of the jars or 1500-mL Griffin beakers. As many sample portions may be used as there are positions on the multiple stirrer. Locate beakers so that the paddles are off-center, but clear the beaker wall by about 6.4 mm (¼ in.). Record the sample temperature at the start of the test.

10.2 Load the test chemicals in the reagent racks. Use one rack for each series of chemical additions. Make up each tube in the rack to a final volume of 10 mL, with water, before using. There may be a situation where a larger volume of reagent will be required. Should this condition prevail, fill all tubes with water to a volume equal to the largest volume of reagent in the reagent rack. When adding slurries, it may be necessary to shake the rack to produce a swirling motion just prior to transfer.

⁴ A periodically updated "Report on Coagulant Aids for Water Treatment" is published by the Environmental Protection Agency Office of Water Supply, Cincinnati, Ohio 45268, listing coagulant aids that may be used in water treatment without adverse physiological effects on those using the water, based on information submitted by the manufacturers or distributors, or both.

10.3 Start the multiple stirrer operating at the "flash mix" speed of approximately 120 rpm. Add the test solution or suspensions, at predetermined dosage levels and sequence. Flash mix for approximately 1 min after the additions of chemicals. Record the flash mix time and speed (rpm).

10.4 Reduce the speed as necessary to the minimum required to keep floc particles uniformly suspended throughout the "slow mix" period. Slow mix for 20 min. Record the time for the first visible floc formation. Every 5 min (during the slow mix period), record relative floc size and mixer speed (rpm). If coagulant aids are used, mixing speed is critical because excessive stirring tends to break up early floc formation and may redispense the aid.

10.5 After the slow mix period, withdraw the paddles and observe settling of floc particles. Record the time required for the bulk of the particles to settle. In most cases this time will be that required for the particles to settle to the bottom of the beaker; however, in some cases there may be interfering convection currents. If so, the recorded settling time should be that at which the unsettled or residual particles appear to be moving equally upward and downward.

10.6 After 15 min of settling, record the appearance of floc on the beaker bottom. Record the sample temperature. By means of a pipet or siphon, withdraw an adequate sample volume of supernatant liquor from the jar at a point one half of the depth of the sample, to conduct color,⁵ turbidity, pH and other required analyses, (Note 1) determined in accordance with Test Methods D 6855 or D 7315 (for turbidity) and D 1293 (for pH). A suggested form for recording results is appended (see Fig. 2).

Note: 1—Tests for residual chemicals should be included, for example, alum; residual Al₂O₃; coppers; residual Fe₂O₃; etc.

10.7 Repeat steps 10.1-10.6 until all pertinent variables have been evaluated.

10.8 The times given in 10.3, 10.4, and 10.6 are only suggestions.

11. Reproducibility

11.1 It is recognized that reproducibility of results is important. To demonstrate reproducibility, the so-called 3 and 3 procedure is suggested. In this procedure, duplicate sets of 3 jars each are treated simultaneously with the same chemical dosages in jars 1 and 4, 2 and 5, and 3 and 6.

12. Keywords

12.1 coagulation; flocculation; jar tests

⁵ For the color determination, reference is made to *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, Fourteenth edition, American Public Health Association, Inc., New York, NY, 1975, pp. 64-71.

 D 2035 – 08

| | | | | | | |
|---------------------------|-------------|-------------------|----------------------|---|---|---|
| Sample _____ | pH _____ | Turbidity _____ | Date _____ | | | |
| Location _____ | Color _____ | Temperature _____ | Sample Size _____ ml | | | |
| | JAR NUMBER | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Chemicals, mg/litre (g/l) | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| Flash Mix Speed, rpm | | | | | | |
| Flash Mix Time, min | | | | | | |
| Slow Mix Speed, rpm | | | | | | |
| Slow Mix Time, min | | | | | | |
| Temperature, °F | | | | | | |
| Time First Flocc, min | | | | | | |
| Size Flocc | | | | | | |
| Settling rate | | | | | | |
| Turbidity | | | | | | |
| Color | | | | | | |
| pH | | | | | | |

(g) Indicate order of addition of chemicals.

FIG. 2 Jar Test Data

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9885 (phone), 610-832-9855 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).