

Estudio comparativo de la deshidratación de emulsiones agua en aceite (w/o) en crudos medianos y pesados usando extractos de hojas de mora y corteza de pino

Comparative study of the dehydration of emulsions water in oil (w/o) in medium and heavy oil crude using extracts of leaves of berry and pine bark

Marco Raúl Chuiza Rojas^{1*}

¹Facultad de Ciencias, Escuela de Ingeniería Química, ESPOCH, Riobamba, Ecuador.

*raulmarch07@hotmail.com

Resumen

El objetivo de la presente investigación es evaluar el comportamiento de los extractos de mora y pino en romper las emulsiones w/o de crudos medianos y pesados. El procedimiento consistió en obtener los extractos de hojas de mora y corteza de pino por extracción sólido-líquido usando como solvente etanol, luego se prepararon emulsiones sintéticas con relación o/w de 85:15, 70:30 y 50:50 para los crudos Rosa Mediano y Mery. La técnica de determinación de agua y sedimento por centrifugación se utilizó para evaluar la eficiencia de separación de agua a diferentes concentraciones de los formulados preparados. Los resultados de esta experiencia arrojó lo siguiente; los extractos de mora y pino tienen comportamientos deferentes para desestabilizar las emulsiones w/o de los crudos. El extracto de mora funciona adecuadamente para el crudo Rosa Mediano, mientras que, el extracto de pino favorece el rompimiento de emulsiones w/o del crudo pesado Mery. Por último es de notar que la sinergia del alcohol como agente extractante ayudo a mejorar la deshidratación de los crudos Rosa Mediano y Mery.

Palabras clave: emulsiones, crudos, deshidratantes naturales, metabolitos secundarios.

Abstract

The objective of the present investigation is evaluating the behavior of the berry and pine extract in breaking emulsions w/o of medium and heavy crude oil. The procedure consisted in getting the extracts from berry sheets and pine bark for extraction liquid-solid using like solvent ethanol, next are prepared synthetic emulsions with relation o:w of 85:15, 70:30 and 50:50 for the crude Rosa Mediano and Mery. The technique of determination of water and sediment for centrifugation was used to evaluate the efficiency of separation of water to different concentrations of formulated. The results of this experience yielded the following; the berry and pine extracts have different behavior to destabilize emulsions w/o of the crude. The berry extract works adequately for the crude Rosa Mediano, while, the extract of pine favors the breaking of emulsions w/o of the crude heavy Mery. It is finally from noticing that the synergy of the alcohol like agent extracting helps to improve the crude Rosa Mediano and Mery dehydration.

Key words: Emulsion, medium crude oil, heavy crude oil, natural dehydrate, secondary metabolites.

1. Introducción

El agua está presente en los depósitos de petróleo o se inyecta en forma de vapor para estimular la producción de crudo. El agua y el crudo se mezcla mientras se levanta o se produce a través del pozo y al pasar a través de válvulas y bombas para formar en la mayoría de los casos dispersiones relativamente estables de las gotas de agua en el petróleo (w/o), que se denominan generalmente como emulsiones en el campo petrolero.

La formación de estas emulsiones durante la producción de crudo es un problema costoso, tanto en términos de los productos químicos utilizados y de las pérdidas de producción. Por lo tanto, la ruptura de emulsiones (desestabilización) es necesario en muchas aplicaciones tales como la tecnología del medio ambiente, pintura, recubrimiento y la industria del petróleo (Ahmed y col., 2011).

La desestabilización química es el método más ampliamente aplicada de tratamiento de emulsiones agua-en-aceite (w/o) e implica el uso de aditivos químicos para acelerar el proceso de rotura de la emulsión (Abdel y col., 2010). Por razones económicas y operativas, es necesario separar el agua por completo del petróleo antes de transportar o refinarlos.

Dentro del seno del petróleo, los asfaltenos y sustancias resinosas comprenden una porción principal de los componentes interfacialmente activos en el petróleo (Velásquez y col., 2014, Leila y col., 2012, Fortuny y col., 2007, Sjöblom y col., 1992 y Zaki y col., 2000) es decir, surfactantes naturales. Schramm (1992) documento que en la industria del petróleo, el agua entra en contacto con el crudo en muchas ocasiones, la creación de emulsiones estabilizadas por diferentes componentes presentes en el crudo, incluyendo los asfaltenos y resinas. En el sitio de perforación, el crudo recuperado contendrá algunas impurezas de agua y sales que necesitan ser removidos antes de transportarlo y procesarlo. Hay muchos métodos para el rompimiento de las emulsiones w/o que se han utilizado, pero básicamente, la deshidratación y desalado de aceite crudo se entiende como el proceso de remover el contenido de agua y sal del aceite hasta un nivel aceptable que cumpla realmente con los requerimientos estrictos para su exportación o recibo en las refinerías ($\leq 1\%$ de agua y ≤ 50 PTB), por ejemplo, Eley y col. (1988) utilizaron la separación por gravedad, mientras que Singh y col. (1991) ha utilizado la coalescencia electrostática, la demulsificación química utilizada por Abdurahman y col. (2007), los métodos de centrifugas y de filtración mencionados por Lissant (1983) como técnicas utilizadas para romper la emulsión.

Actualmente se han utilizado desmulsificantes de origen ecológico para tratar estas emulsiones y por consiguiente reducir su impacto ambiental (Abu y col., 2017)

El objetivo de esta investigación es estudiar el efecto de aditivos ecológicos como son los extractos de mora y pino en romper emulsiones w/o de crudos medianos (Rosa Mediano) y pesados (Merey). Los resultados experimentales mostraron que, las formulaciones en forma de extractos en alcohol extraen los metabolitos secundarios que tienen actividad demulsionantes y a su vez genera una sinergia para lograr altamente acelerar el proceso de demulsificación de emulsión.

2. Materiales y Métodos

2.1. Obtención de los Extractos Naturales

2.1.1. Material Vegetal

Hojas de Mora: Las hojas de *Morus insignis* se recolectaron en la zona andina productora de esta fruta. Las muestras se seleccionaron con las siguientes características libres de hongos o enfermedades, retirándolas con un cuchillo de acero inoxidable, evitando cortes de madera; rotulando con fecha, número, variedad y posición geográfica. Una vez clasificadas, se transportaron al laboratorio donde se pesaron (Mettler PC 2000) y secaron durante 8 h a 40°C (Estufa L-C Oven Lab Line). Las hojas secas (HS) fueron molida a un tamaño de partícula 0,5 mm para finalmente ser empacadas y almacenadas.

Corteza de Pino: Las cortezas de *Pinus cembra* se recolectaron en la reservación de pinos de la zona andina. Las muestras se tomaron de ramas libres de hongos o enfermedades, retirándolas con un cuchillo de acero inoxidable, evitando cortes de madera; rotulando con fecha, número, variedad y posición geográfica. Una vez clasificadas, se transportaron al laboratorio donde se pesaron (Mettler PC 2000) y secaron durante 32 h a 50°C (Estufa L-C Oven Lab Line). La corteza seca (CS) fue molida a un tamaño de partícula 2 mm para finalmente ser empacadas y almacenadas.

2.1.2. Extracción

Se instaló el equipo de extracción soxhlet y en el dedal se colocó una cantidad de materia seca molida (150 g), se sometió a extracción líquido/sólido en la unidad (500 mL), usando como extractante una mezcla 70:30 v/v de etanol/H₂O (500mL x 8 h) para la obtención del extracto total, que fue concentrado a 100 mL en un rotavapor (Büchi 461), luego fue filtrado colocado en frascos ámbar, con posterior almacenamiento a 4°C y protegidos de la luz.

2.2. Preparación de Emulsiones sintéticas W/O

2.2.1. Caracterización del petróleo crudo

La muestra de petróleo crudo utilizado en este estudio fue Rosa Mediano proveniente de la zona oriental del Lago de Maracaibo y Merey proveniente de la Faja Petrolífera del Orinoco. La muestra se caracterizó por los siguientes procedimientos estándar: gravedad API

(ASTM D287), viscosidad dinámica (ASTM D789), contenido de agua (ASTM D4006), contenido de asfaltenos (ASTM D6560), contenido de carbón Conradson (ASTM D189), destilación atmosférica (ASTM D86) y destilación a presión reducida (ASTM D1160).

2.2.2. Preparación Emulsión Sintética (W/O)

En un vaso precipitado de 250 mL, el crudo mediano y pesado fue agitado a 25°C y 400 rpm por 60 min mientras que el agua destilada y/o agua salada (para simular el agua de yacimiento) se agregaba gradualmente al crudo hasta que las dos fases logren homogenizarse totalmente (Kim y Wasan, 1996). Las emulsiones w/o formuladas fueron producidas a diferentes proporciones de crudo a agua, 85:15, 70:30 y 50:50 v/v, respectivamente.

2.3. Deshidratación del Crudo

Una vez obtenida la emulsión W/O y el agente deshidratante, se procedió a realizar las pruebas de eficiencia de rompimiento o deshidratación, mejor conocidas como pruebas de botella, con la finalidad de evaluar la eficacia de deshidratante del extracto obtenido es la ASTM D96 titulada “Determinación del contenido de agua y sedimentos en petróleo crudo por centrifugación”.

Esta consiste en mezclar volúmenes equivalentes de petróleo crudo y solvente (Tolueno), en el solvente se agrega un volumen del agente demulsificante (μL de extracto obtenido) en un tubo de forma cónica para centrifugación y se calienta a 60°C. Luego de la centrifugación, se lee el volumen de agua y sedimento separada en el fondo del tubo cónico.

VARIABLES MÓVILES

- Las emulsiones w/o preparadas (1) 85:15, (2) 70:30 y (3) 50:50.
- La cantidad de microlitro (μL) de agente deshidratante (Extracto obtenido)

VARIABLES OBTENIDAS

- El porcentaje de separación de agua y sedimento (%AyS).
- El cálculo de eficacia de deshidratación.

En la Figura 1 se muestra un breve esquema de la metodología utilizada.

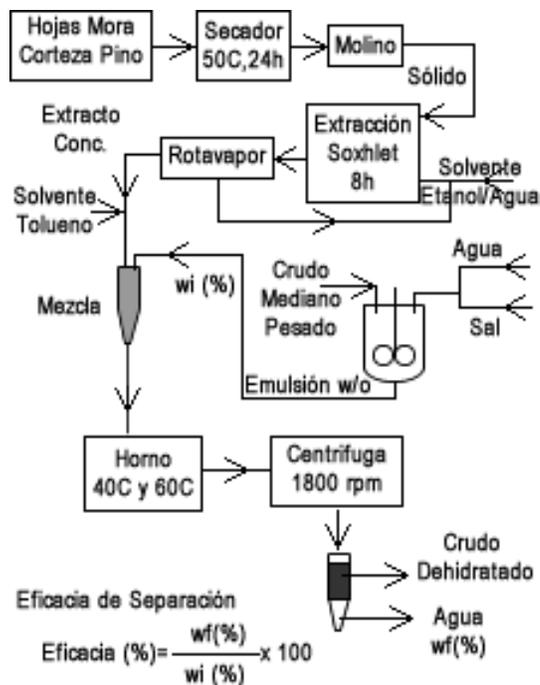


Figura 1. Esquema de la metodología utilizada.

3. Resultados

La demulsificación es la ruptura de una emulsión de petróleo crudo en fases de aceite y agua. Desde un punto de vista del proceso, el productor de petróleo está interesado en dos aspectos de la demulsificación; la tasa o velocidad a la que esta separación se lleva a cabo y la cantidad de agua que queda en el aceite crudo después de la separación. La estabilidad de las emulsiones se determinó visualmente mediante la medición de la separación de agua y aceite a partir de emulsiones sintéticas a 60°C como una función de la concentración del formulado Mora o Pino. En términos de evaluación de la emulsión, este estudio utilizó una variedad de extractos etanólicos a diferentes concentraciones para conseguir una alta separación de agua para las emulsiones w/o.

3.1 Caracterización del crudo

Las tablas 1 y 2 reflejan los resultados obtenidos al realizar la caracterización de los crudos Rosa Mediano y Merey, mostrando la gravedad API medida para los crudos en la Tabla 1.

Verificándose que el crudo Merey es un crudo pesado y el Rosa Mediano está en la categoría de crudos medios o medianos.

Tabla 1 Resultados de densidad API

Crudo	Densidad (g/mL)	Densidad relativa	API	API corregida a 60°F
Merey	0,963	0,9678	14,71	13,84
Rosa Mediano	0,8943	0,8988	25,93	24,64

La viscosidad dinámica del crudo Rosa Mediano en función de la temperatura se presenta en la Figura 2.

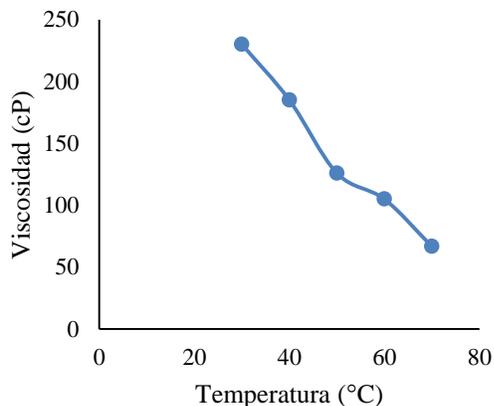


Figura 2. Viscosidad del crudo Rosa Mediano en función de la temperatura

Se observa el descenso de la viscosidad del crudo a medida que aumenta la temperatura, esta reducción tiene un comportamiento prácticamente lineal, lo cual podría asociarse al tipo de crudo analizado.

En la Figura 3 se muestra cómo cambia la viscosidad del crudo Merey respecto a la temperatura.

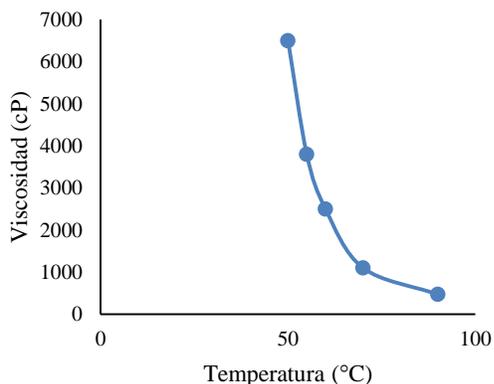


Figura 3. Viscosidad del crudo Merey en función de la temperatura

Se evidencia la reducción de la viscosidad de los crudos al ir incrementando la temperatura del sistema.

En la Tabla 2 se dan los valores alcanzados en contenido de asfaltenos y carbón Conradson para los crudos estudiados.

Tabla 2 Contenido de asfaltenos y de Carbón Conradson de los crudos.

Crudo	Asfaltenos (%)	CCR (%)
Merey	39,93	52,87
Rosa Mediano	21,51	8,39

Se observa en la Tabla 2 que el crudo pesado Merey tiene mayor contenido de asfaltenos y de carbón Conradson al compararlo con el crudo Rosa Mediano.

En la Figura 4 se representan los resultados de la destilación atmosférica para el crudo Rosa Mediano y en la Figura 5 la destilación al vacío aplicada al crudo Merey, verificando que los puntos iniciales de destilación coinciden con la naturaleza de cada uno de los crudos.

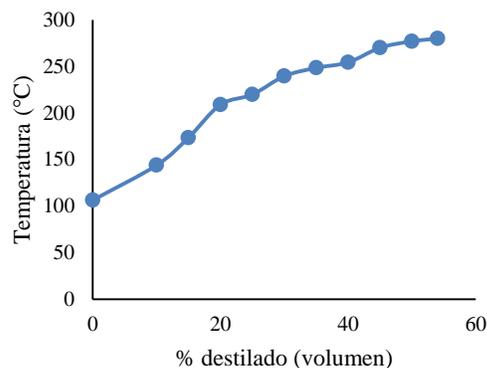


Figura 4. Destilación atmosférica D-86 del crudo Rosa Mediano.

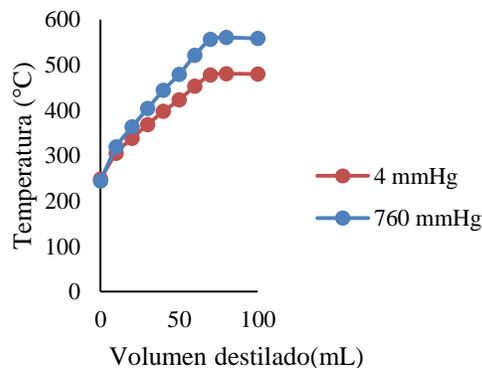


Figura 5. Destilación al vacío D-1160 crudo Merey.

3.2 Efecto del extracto de Mora en la remoción del contenido de agua

La demulsificación química depende de la cantidad de agua en las emulsiones de petróleo. Por consiguiente, el contenido de agua en las emulsiones de petróleo w/o

estaba preparado con proporciones de 15%, 30%, y 50% de contenido de agua. En la Figura 6 se muestra el comportamiento del extracto de mora en el crudo mediano Rosa Mediano.

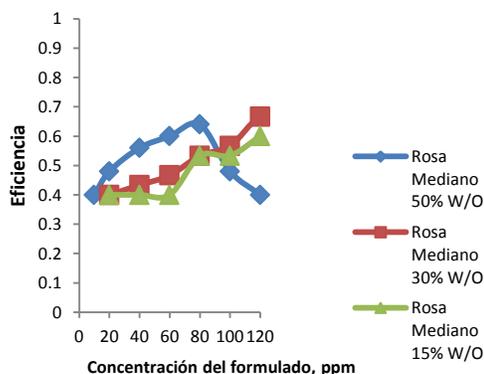


Figura 6. Efecto de la concentración del formulado Mora para diferentes emulsiones w/o para el Crudo Mediano Rosa Mediano.

Se puede observar que para un 50% de eficiencia de remoción de agua las emulsiones sintéticas preparadas responden al extracto de mora a deshidratar. Además, los resultados de este estudio mostraron que a medida que aumenta la concentración del formulado de mora, mayor es la inestabilidad de la emulsión, y por consiguiente la separación del agua. También se observa que para una emulsión del 50% w/o el comportamiento de separación de agua cae observándose un máximo para una concentración del formulado.

Mientras que, en la Figura 7 se muestra el comportamiento de este extracto en el crudo pesado Merrey. Se observa que dicho extracto tiene la funcionalidad de deshidratar, pero se observa que para un 50% de eficiencia de separación de agua las emulsiones de 50% y 15% w/o presenta una baja eficiencia mientras que, para una w/o del 30% muestra una alta eficiencia. A medida que aumenta la concentración del formulado la inestabilidad de la emulsión incrementa. Es de hacer notar que para la emulsión 15% w/o no cumple este hecho, sino que a partir de una concentración del formulado la eficiencia de separación cae.

Por lo tanto, al comparar ambos crudos con respecto al formulado de Mora se puede concluir que el crudo mediano tiene una mayor influencia a deshidratarse con respecto, al crudo pesado. Al comparar el grado de separación, se puede decir que para una concentración del formulado del 60 ppm se obtiene entre un 60% a un 40% de eficiencia para ambos crudos.

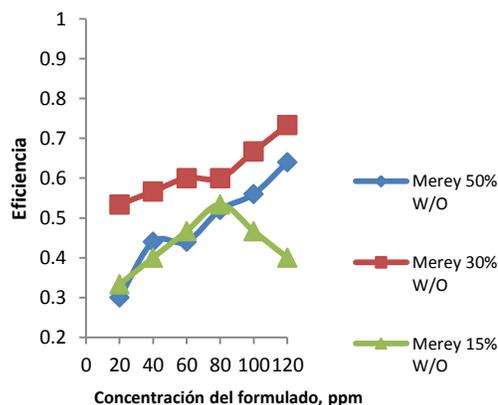


Figura 7. Efecto de la concentración del formulado de Mora para diferentes emulsiones del Crudo Pesado Merrey.

3.3 Efecto del extracto de Pino en la remoción del contenido de agua

Las figuras 8 y 9 muestran la eficacia de separación de agua en función de la concentración del formulado de pino para los crudos mediano y pesado. El rendimiento del extracto de pino para la separación de agua del crudo es altamente eficiente para ambos crudos estudiados.

Los resultados experimentales muestran que para el crudo mediano rosa mediano se logró obtener hasta un 95% de eficacia de separación de agua, observándose que para las emulsiones sintéticas de 15% y 30% w/o aumenta la eficacia a medida que aumenta la concentración del formulado de pino. Mientras que, para la emulsión 50% w/o se mantiene constante pero a medida que aumenta la concentración del formulado de pino esta eficiencia disminuye.

Con respecto, al crudo pesado Merrey el comportamiento es parecido, para las emulsiones 15% y 30% w/o la eficiencia aumenta a medida que aumenta la concentración del formulado de pino obteniéndose hasta un 90% de separación. Mientras que, la emulsión 50% w/o presenta un comportamiento constante de un 92% de eficiencia y cae a partir de una concentración de formulado de pino a medida que esta aumenta.

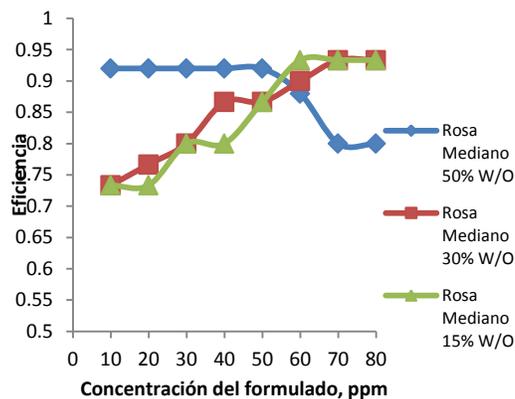


Figura 8. Efecto de la concentración del formulado de Pino para diferentes emulsiones del Crudo Mediano Rosa Mediano.

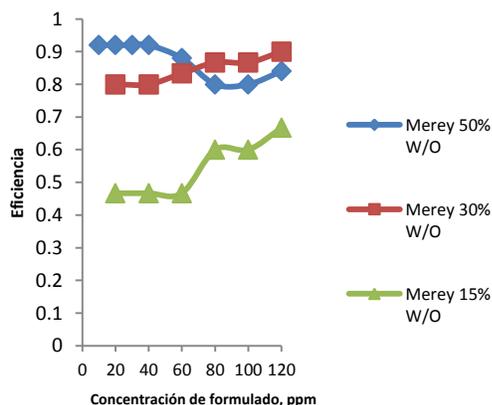


Figura 9. Efecto de la concentración del formulado de Pino para diferentes emulsiones del Crudo Pesado Merey.

Por lo tanto, el extracto de pino tiene la capacidad de deshidratar crudos medianos y pesados estudiados. Al compararlo con el extracto de mora, se obtuvo experimentalmente mayor eficiencia el extracto de pino.

En general, los extractos estudiados fueron macerados usando etanol. Alcohol que tiene propiedades deshidratantes lo cual, le da una sinergia con el extracto para mejorar la eficacia de separación de agua presente en los crudos mediano y pesado. Nuestros resultados experimentales mostraron que el uso de etanol solo no hubo desestabilización emulsión, estos porcentajes de separación son pequeños e insignificantes. Esto significa que el etanol no afecta a la desestabilización si se utiliza solo como desestabilizador, pero pueden mejorar el proceso de desestabilización cuando se utiliza junto con los extractos de mora y pino. Por este motivo, se puede decir que el etanol aumenta la sinergia con el extracto vegetal. El etanol se agrupa en la familia de alcoholes de cadena corta que posee las propiedades de solubilidad,

como más soluble en agua y ligeramente soluble en el compuesto no polar o débilmente polar. Los extractos formulados de mora y pino contienen diferentes metabolitos secundarios o compuesto orgánicos polar que son solubles en agua debido a que las moléculas de agua altamente polares se llevan a cabo entre sí por enlaces de hidrógeno interacción dipolo-dipolo muy fuertes. Esta interacción hace que al ponerse en contacto con las emulsiones del tipo w/o se vuelvan inestables y se logre la separación o rompimiento de estas emulsiones.

4. Conclusiones

Basándose en los resultados de este estudio, se puede concluir que, las emulsiones sintéticas se caracterizan por el tipo de emulsión w/o, los extractos formulados de mora y pino tienen características deshidratantes o desmulsificantes para los crudos medianos y pesados estudiados. El porcentaje de agua separada es el mejor indicador de la estabilidad de la emulsión, ya que su rompimiento es una medida del grado de agregación o floculación de las gotas de agua en la emulsión individuales y la coalescencia de las gotas de agua agregada. Los formulados de mora y pino en soluciones de etanol tienen una fuerte influencia en la inestabilidad de la emulsión w/o.

Dos desemulsionantes de origen vegetal mora y pino fueron utilizados para realizar pruebas de desmulsificación. Estos productos ecológicos fueron; extractos etanólicos o metabolitos secundarios de grupos saponinas, polifenoles, y tripterenos. Los desemulsionantes formulados tienen un efecto positivo sobre el rendimiento de demulsificación.

Referencias

- Abu B, Aliyu A, 2017, Assessment of Plant Extracts as Green Demulsifiers. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60,(4), 186-193.
- Abdel A, Abdel R, y Abdul R, 2010, Sugar-based ethoxylated amine surfactants as demulsifiers for crude oil emulsions: 2-demulsification of different types of crudes. *Brazilian journal of Petroleum and Gas*, 4, (4), 155-165.
- Abdurahman HN, Anwariddin H, 2007, Water-in-crude oil emulsion: Its stabilization and demulsification. *J. Applied Sci.*, 7, (22), 3512-3517.
- Ahmed M, Nadia G, Mahmoud R, 2011, Functions of Demulsifiers in the Petroleum Industry. *Separation Science and Technology*, 4, 1144-1163.

- Fortuny M, 2007, Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 21, 1358-1364.
- Eley D, Hey M, Symonds J, 1988, Emulsions of water in asphaltene-containing oils 1. Droplet size distribution and emulsification rates. *Colloids Surf.*, 32, 87-101.
- Kim YH, Wasan DT, 1996, Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1141-1149.
- Leila V, Kamran G, Moslem F, 2012, Influence of key parameters on crude oil desalting: An experimental and theoretical study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90-91, 107-111.
- Lissant KJ, 1983, *Demulsification Industrial Applications*. Vol. 13, Marcel Dekker. Inc., Nueva York, 119.
- Sjöblom J, Mingyuan L, Christy A, and Rnningsen H, 1992, Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf interfacial pressure and emulsion stability. *Coll. Int. Sci.*, 66, 55-62.
- Schramm L, 1992, *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. *Adv. Chem. Ser.*, 231, ACS: Washington, DC., 32.
- Singh B, Pandey B, 1991, Emulsification and demulsification study of crude oil-water system. *Res. Ind.*, 36, 203-207.
- Velásquez I, Pereira J, 2014, Emulsiones de agua en crudo. Aspectos Generales. *Revista Ingeniería UC*, 21,(3), 45-54.
- Zaki N, Schoriing P, Rahimian I, 2000, Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions. *Petrol. Sci. Tech.*, 18, 945-963.

Recibido: 03 de agosto de 2018

Aceptado: 05 de marzo de 2019

Chuiza, Marcos: M.Sc en Ingeniería Química, ULA, Mérida, Venezuela. Prof. Facultad de Ciencias. Escuela de Ingeniería Química ESPOCH, Riobamba, Ecuador.

