

Yohanda Ramos, Ada M. Casal, Beatriz Spengler
Estudio de la obtención de emulsificantes catiónicos a partir del aceite de coco en la formulación de fluidos
para la estimulación ácida de pozos de petróleo
Ciencia Ergo Sum, vol. 14, núm. 2, julio-octubre, 2007, pp. 197-202,
Universidad Autónoma del Estado de México
México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=10414211>



Ciencia Ergo Sum,
ISSN (Versión impresa): 1405-0269
ciencia.ergosum@yahoo.com.mx
Universidad Autónoma del Estado de México
México

¿Cómo citar?

Fascículo completo

Más información del artículo

Página de la revista

www.redalyc.org

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Estudio de la obtención de emulsificantes catiónicos a partir del aceite de coco en la formulación de fluidos para la estimulación ácida de pozos de petróleo

Yohanda Ramos*, Ada M. Casal* y Beatriz Spengler*

Recepción: 8 de marzo de 2006

Aceptación: 22 de noviembre de 2006

Centro de Investigaciones del Petróleo (Ceinpet),
Washington No. 169 esq. Churruga, Cerro,
Ciudad de La Habana, Cuba. C. P. 12000.
Correo electrónico: casal@ceinpet.cupet.cu

Resumen. La estimulación de pozos de petróleo ha alcanzado un alto nivel de especialización y su objetivo es restablecer la permeabilidad original de la formación geológica, para lograr el incremento en la producción de petróleo.

Los tratamientos de estimulación ácida, empleando los denominados sistemas ácido aromático emulsionado, gozan de amplia difusión, considerando sus múltiples ventajas, con respecto al tratamiento empleando ácido clorhídrico solamente. La presencia de agentes tensoactivos es primordial en el éxito de estos tratamientos de estimulación ya que son los responsables de estabilizar la emulsión.

En este trabajo se desarrollan emulsificantes catiónicos, idóneos para la formulación de sistemas ácido aromático emulsionados, tomando como materias primas fundamentales el aceite de coco y la trietanolamina.

Palabras clave: emulsificantes catiónicos, estimulación ácida de pozos de petróleo, aceite de coco.

Study to Obtain a Cationic Emulsifier from Coconut Oil for the Formulation of Acid Stimulation Fluids in Petroleum Wells

Abstract. The oil well stimulation constitutes a work tool that has reached a high level of specialization and its objective consists in restoring the original permeability of the geological formation, in order to obtain an increase in petroleum production.

In particular, the treatment by acid stimulation using acidic aromatic emulsified systems, has a wide diffusion, considering their multiple advantages in comparison with the treatment with acid chloride only. The presence of tensides plays a fundamental role in the success of the stimulation treatment since they are responsible for stabilizing the emulsion. The aim of this work is to develop cationic emulsifiers, suitable for the formulation of acidic aromatic emulsified systems, for the stimulation of reservoirs, taking as the fundamental raw materials the coconut oil and triethanolamine.

Key words: cationic emulsifiers, oil well stimulation, coconut oil.

Introducción

La estimulación de pozos de petróleo ha alcanzado un alto nivel de especialización y su objetivo es restablecer la permeabilidad original de la formación geológica con el consiguiente incremento en la producción de petróleo.

Los denominados sistemas ácido-aromático emulsionados

gozan de amplia difusión, considerando sus múltiples ventajas. Están constituidos por un solvente aromático como fase externa o continua, el ácido clorhídrico a concentración del 15% como fase discontinua o interna y un tensoactivo selectivo responsable de garantizar la estabilidad y homogeneidad de la emulsión obtenida (Hoefner, 1987 y Knox, 1965).

El mecanismo de acción de tales sistemas emulsionados puede resumirse en que el solvente aromático separa el ácido de la formación, favoreciendo que la emulsión pueda llegar a mayores profundidades, antes de que el ácido comience a gastarse, lo que posibilita la creación de nuevos canales al mismo tiempo que se ensanchan los existentes (Ríos, 2001).

La presencia de agentes tensoactivos dentro del sistema emulsionado, además de garantizar la adecuada estabilidad de la emulsión, origina una reducción significativa de las tensiones superficial e interfacial en el sistema, así como de la viscosidad del petróleo contenido en el reservorio. De igual forma son responsables de mantener los finos y arcillas en suspensión, evitando su reprecipitación sobre la formación durante el tratamiento (Echevarría, 2002). Por todo ello, la selección adecuada del tensoactivo juega un papel primordial en el éxito de un tratamiento de estimulación.

La literatura consultada refiere el empleo de una amplia gama de tensoactivos que pueden exhibir características diversas en su ionicidad y que clasifican dentro de las familias de los aniónicos, no-iónicos o catiónicos.

Los representantes más difundidos entre los aniónicos son los ácidos alquil-aril sulfónicos, de reconocidas propiedades detergentes dispersantes (Shits, 1992). En el grupo de los no-iónicos destacan los nonilfenoles, con distintos grados de etoxilación, así como alcoholes y aminas etoxiladas o propoxiladas (Hillion, 2000).

Para los tensoactivos catiónicos, la literatura consultada refiere composiciones diversas que incluyen: aminas, amidas, amino-amidas e imidazolinias, así como compuestos de amonio cuaternario, con buena actividad como emulsificantes (Hillion, 2000; Paul, 1994; Jahnke, 1993; Salager, 2000). Se comportan muy satisfactoriamente en medio fuertemente ácido, propiciando alcanzar bajas tensiones interfaciales. Generalmente muestran efectividad a dosis bajas, del 1% e inclusive inferiores (Salager, 2002).

Estos tensoactivos catiónicos presentan dos propiedades enteramente excepcionales: su carga positiva les permite adsorberse sobre sustratos cargados negativamente, como son la mayoría de los sustratos naturales. La carga positiva que ellos confieren a la superficie sobre la cual se adsorben, los hace también buenos dispersantes de partículas sólidas. Muestran además buenas propiedades emulsionantes-dispersantes de hidrocarburos, incluyendo el asfalto (Crowe, 1975).

Los tensoactivos catiónicos de cadena lineal más empleados son las aminas grasas, sus sales y derivados cuaternarios, y se obtienen mediante la reacción de los ácidos grasos con aminas. Así, uno de sus representantes es la laurilamina también conocida como coco-amina que ha sido empleada con

buena efectividad en tratamientos de estimulación (Crowe, 1976; Jungerman, 1970). Se obtienen, además, compuestos con estructura de ester-aminas, por reacción directa entre un ácido orgánico y un etanol-amina (Salager, 2002).

En general, los surfactantes obtenidos en el proceso de síntesis están constituidos por mezclas de diferentes especies donde subsisten productos finales intermediarios y materias primas sin reaccionar, que actúan de forma sinérgica en el formulado.

A partir de estos antecedentes se inició una búsqueda de posibles materias primas idóneas para el fin propuesto. Es oportuno señalar que los tensoactivos constituyen el aditivo de mayor precio dentro de las formulaciones, de ahí que determinen en la mayoría de los casos la rentabilidad o no de su empleo en una aplicación específica. Los nuevos desarrollos deben contemplar el uso de materias primas naturales, en lo posible de procedencia nacional, así como otras de fácil adquisición y al mismo tiempo, procedimientos de síntesis asequibles y sin excesivas exigencias tecnológicas.

El aceite de coco, materia prima de producción nacional, resulta una excelente fuente de ácidos grasos, siendo su componente fundamental el ácido laúrico, que alcanza una proporción del 48% del total (UTEHA, 1972). La trietanolamina es un compuesto de fácil adquisición muy utilizado en el país en fórmulas cosméticas.

El objetivo de este trabajo es desarrollar emulsificantes catiónicos, idóneos para la formulación de sistemas ácido aromático emulsionados, para la estimulación de reservorios, tomando como materias primas fundamentales el aceite de coco y la trietanolamina.

1. Metodología de trabajo

Como materias primas para la síntesis se emplearon: *a)* aceite de coco y *b)* trietanolamina, ambas de grado técnico.

Para la formulación de las emulsiones se emplearon: *a)* LCO (Light Circulation Oil) como fuente de hidrocarburos aromáticos; *b)* ácido clorhídrico, *c)* agua y tensoactivo catiónico.

1.1. Aislamiento de ácidos grasos del aceite de coco

Los ácidos grasos contenidos en el aceite de coco se encuentran en forma de triglicéridos, por lo que se requiere de su hidrólisis para obtener el ácido graso libre. El procedimiento es simple y consiste en efectuar primeramente una hidrólisis alcalina (que produce el jabón de ácido graso, glicerina y agua) seguido de una hidrólisis ácida para obtener el ácido graso libre (Villavechia, 1965). En la tabla 1 se reflejan las características del ácido graso empleado en los experimentos de síntesis.

1.2. Selección de las variables a estudiar en el proceso de síntesis

Se ejecutaron experimentos previos a fin de determinar qué variables ejercían mayor influencia sobre las características del producto de síntesis. De ellas se evidenció que la temperatura, el tiempo de reacción, así como la relación de combinación entre los reaccionantes, mostraban una notable influencia sobre los parámetros seleccionados como respuesta.

1.3. Planificación de los experimentos

Se planificaron los experimentos empleando un diseño factorial 2³, con tres repeticiones en el nivel central para ejecutar la estimación de la varianza por puro error. En la tabla 2 se reflejan las variables independientes y su rango de operación.

1.4. Método de obtención

En un equipo convencional de síntesis, provisto de agitador eléctrico y sumergido en baño termostático, se efectuó la síntesis del producto en las condiciones predeterminadas para cada experimento. Se depositó el aceite de coco en el reactor y cuando la temperatura alcanzó el valor fijado para la experiencia, se comenzó la adición de la trietanolamina, efectuando la dosificación en el intervalo de media hora. No se ofrecen detalles del procedimiento, dada la susceptibilidad de ser protegido bajo patente de invención.

1.5. Caracterización de los productos sintetizados

Los productos fueron caracterizados realizándose las siguientes determinaciones:

- a) Evaluación de la tensión superficial a distintas concentraciones para determinar la concentración micelar crítica (CMC) (UNE, 1982).
- b) Tensión interfacial frente a queroseno, empleando la concentración de tensoactivo correspondiente a la CMC.
- c) Evaluación de su efectividad como emulsionante.

Tabla 1. Características del ácido graso empleado en los experimentos de síntesis

Densidad a 25 °C (g/cm ³)	Valor ácido (mg KOH/ g)	Índice de saponificación (mg KOH/g)	pH
0,917	244,7	281,4	5-6

Tabla 2. Variables independientes seleccionadas y rango de operación

Variable	Código	Unidades	Rango de operación		
			-1	0	1
Temperatura (T)	X ₁	°C	60	80	100
Tiempo de reacción (TR)	X ₂	horas	4	6	8
Relación de combinación					
Ácido graso: amina (RC)	X ₃	mol:mol	1:0,6	1:1	1:1,4

Para ello se formularon emulsiones que contenían LCO y solución de ácido clorhídrico al 15% en relación 40:60 y la cantidad de tensoactivo determinada por la CMC.

1.6. Método de preparación de las emulsiones

La cantidad seleccionada del tensoactivo se disuelve en el LCO y lentamente y con agitación vigorosa, se añade sobre la solución de ácido clorhídrico. Después de 30 minutos, la emulsión se vierte en probetas de 100 ml para evaluar su estabilidad.

1.7. Evaluación de la estabilidad de las emulsiones

Toda emulsión es un sistema termodinámicamente inestable que tiende a separarse en dos fases al transcurrir un determinado tiempo, por lo cual la determinación de la estabilidad resulta un criterio fundamental para valorar la capacidad emulsificante del tensoactivo evaluado, tal determinación se realiza a temperatura ambiente y a 60 °C.

Al respecto debe señalarse que ambas determinaciones son imprescindibles. A temperatura ambiente porque la emulsión debe exhibir la estabilidad adecuada en condiciones de superficie para que pueda ser inyectada al pozo como un sistema homogéneo, no observándose separación de fases en el transcurso de entre 4 y 8 horas. A 60 °C porque es la temperatura promedio en el interior del pozo en los yacimientos cubanos. Una vez que la emulsión es inyectada al pozo, ésta debe romperse en el lapso de unos 20 a 40 minutos para prevenir la formación de emulsiones con el petróleo contenido en la formación geológica y facilitar la extracción de los productos de reacción, una vez concluido el tratamiento de estimulación.

La evaluación de la estabilidad se efectúa midiendo el volumen de fases separadas en función del tiempo, reportándose el tiempo en que ocurre la separación total de fases.

Se evaluó la capacidad de regeneración de las emulsiones, esto es, si después de la separación total de fases, con agitación posterior puede recuperar su condición de emulsión, aspecto que resulta importante en los tratamientos de campo.

1.8. Procesamiento estadístico de los datos experimentales

Este procesamiento se realizó con ayuda del Software Statgraph, versión 5.1, a fin de obtener los modelos matemáticos que relacionan la influencia de las variables de síntesis sobre el valor de la respuesta y determinar cuáles son las más influyentes.

2. Resultados y discusión

En la tabla 3 se presentan los resultados experimentales obtenidos en la evaluación de cada uno de los productos sintetizados según el diseño 2³.

Del procesamiento de los valores experimentales, se obtienen los correspondientes modelos matemáticos que se presentan y discuten a continuación.

2.1. Concentración micelar crítica (CMC)

La CMC es la concentración a la que se obtiene el menor valor de la tensión superficial en un sistema. Incrementos adicionales en la concentración de tensoactivo no ofrecen ventajas ya que puede mantenerse el mismo valor de la tensión y hasta inclusive aumentar.

Para esta respuesta se obtuvo el siguiente modelo:

$$CMC = 0.349 - 0.161 * T - 0.130 * RC$$

Tabla 3. Resultados experimentales obtenidos en la evaluación de cada uno de los productos sintetizados según el diseño 2³

Experimento No.	CMC (%)	Tensión superficial (N/m)	Estabilidad		
			Tensión interfacial (N/m)	Temperatura ambiente (horas)	Temperatura de 60° C (minutos)
1	0.500	23.8	24.6	0.13	4
2	0.500	29.3	24.1	0.20	5
3	1.047	28.8	22.2	8.00	110
4	0.200	31.3	22.2	8.00	15
5	0.524	24.0	22.5	1.58	10
6	0.128	29.8	17.1	0.04	2
7	0.300	24.7	22.6	8.00	42
8	0.253	19.5	14.5	8.00	20
9	0.134	29.6	22.5	8.00	25
10	0.151	28.1	26.5	8.00	23
11	0.100	28.7	25.3	8.00	24

Figura 1. Gráfico de superficie respuesta. Relaciona la influencia sobre el valor de la concentración micelar crítica, de la relación de combinación y la temperatura

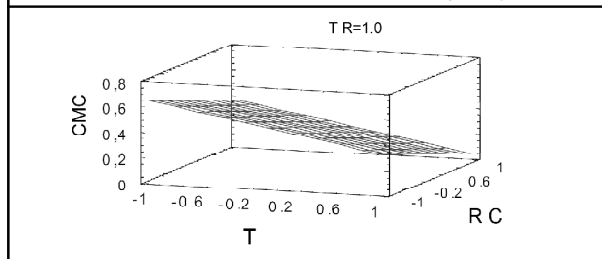
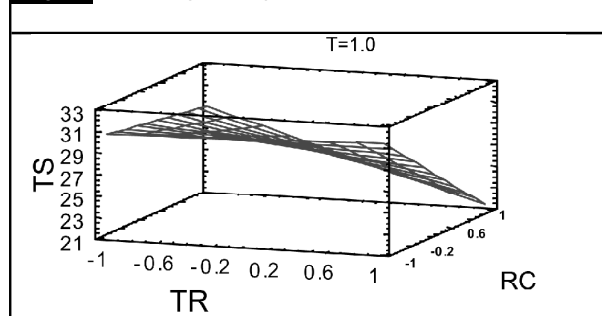


Figura 2. Gráfico de superficie respuesta. Relaciona la influencia sobre el valor



Se evidencia que las variables más significativas sobre el valor de la respuesta resultaron ser la temperatura y la relación de combinación. Por ser estos coeficientes negativos, el menor valor de la respuesta se obtiene trabajando a niveles altos de estas dos variables.

Sin embargo, el ajuste del modelo resultó bajo, sólo explica 43% de las variaciones observadas en el valor de las respuestas, por lo que esta predicción debe interpretarse sólo como una tendencia. Una de las posibles causas del bajo grado de ajuste del modelo puede ser atribuible a que los valores de las respuestas se mueven en un rango bastante estrecho, lo que puede originar imprecisiones en la estimación. Debe resaltarse que todos los productos evaluados resultan eficientes a bajas concentraciones, estando éstas enmarcadas entre 0.1-1% lo cual es una confirmación de sus propiedades tensoactivas. En la figura 1 se presenta el gráfico de superficie respuesta, donde se evidencia la variación del valor del parámetro estudiado en función de las variables de síntesis.

2.2. Tensión superficial (TS)

La ecuación obtenida fue:

$$TS = 27.06 + 1.067 * T - 1.892 * RC - 1.742 * (T * TR) - 0.932 * (T * RC) - 2 * (TR * RC)$$

En este caso, las variables que ofrecen mayor contribución al valor de la respuesta son: la interacción de las variables tiempo de reacción –relación de combinación, la relación de combinación y la interacción de la temperatura – tiempo de reacción.

Trabajando a niveles altos de las variables estudiadas se obtienen los menores valores de la respuesta (Condiciones del Experimento 8) para el cual, empleando una dosis de 0.253% se obtiene el valor mínimo de Tensión Superficial. En este caso el ajuste del modelo fue de 82.4%. En la figura 2 se presenta el gráfico de superficie respuesta, donde se evidencia el comportamiento del valor del parámetro estudiado en función de las variables de síntesis.

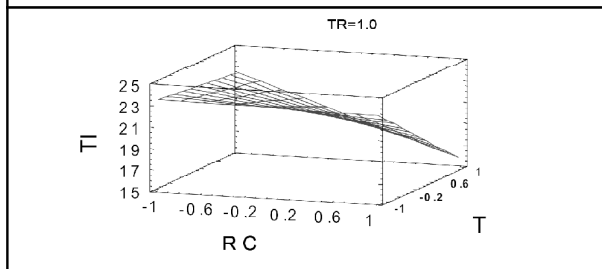
2.3. Tensión interfacial (TI)

La ecuación obtenida fue:

$$TI = 22.186 - 1.743 * T - 0.868 * TR - 2.068 * RC - 1.600 * (T * RC)$$

La variable más significativa resultó ser la relación de combinación. Le siguen en orden de importancia la temperatura y la interacción de la temperatura con la relación de

Figura 3. Gráfico de superficie respuesta. Relaciona la influencia sobre el valor de la tensión interfacial, de la relación de combinación y la temperatura



combinación. La predicción del modelo confirma la tendencia observada en los modelos anteriores o sea el menor valor de la repuesta se obtiene trabajando a niveles altos de las variables (condiciones del experimento 8). El ajuste del modelo en este caso fue de 79.4%. En la figura 3 se presenta el gráfico de superficie respuesta, donde se evidencia el comportamiento ya descrito.

Debe señalarse que la tensión interfacial, proporciona una medida de la incompatibilidad de fases puras, inmiscibles en condiciones normales y su valor está determinado por la cantidad de tensoactivo adsorbido en la interfase. Mientras más bajo sea este valor, mayor será la compatibilidad entre las fases y por ende la facilidad de obtener emulsiones (Paul, 1994).

2.4. Estabilidad a temperatura ambiente (EA)

$$EA = 5.26 + 3.75*TR$$

El tiempo de reacción fue la única variable que muestra una contribución significativa al valor de la respuesta. Trabajando en el nivel alto de esta variable se obtuvo una estabilidad de ocho horas. El ajuste del modelo resultó ser de 77.7%. En la figura 4 se muestra la variación de dicha respuesta.

2.5. Estabilidad a temperatura de 60 °C (E2)

$$(E2) = 25.45 - 15.50*T + 20.75*TR - 7.5*RC - 13.75*(T*TR) + 8.00*(T*RC) - 8.25*(TR*RC)$$

Las variables más significativas, en orden de importancia, resultaron ser el tiempo de reacción, la temperatura y la interacción de ambas. Para este caso se obtiene un buen ajuste del modelo, 98.78%. Trabajando en las condiciones del experimento 8, se obtuvo una estabilidad en el entorno de los 20 minutos. En la figura 5 se muestran los gráficos de superficie respuesta.

Figura 4. Gráfico de superficie respuesta. Relaciona la influencia sobre el valor de la estabilidad a la temperatura ambiente, el tiempo de reacción y la temperatura

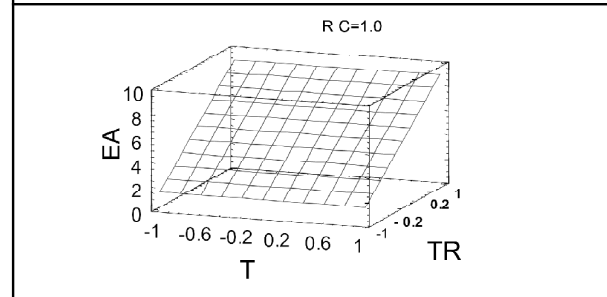
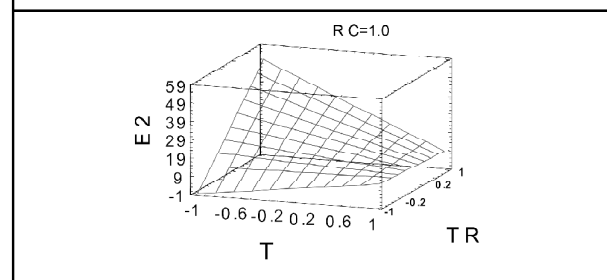


Figura 5. Gráfico de superficie respuesta. Relaciona la influencia sobre el valor de la Estabilidad a la temperatura de 60°C, el Tiempo de Reacción y la Temperatura



De la interpretación de las predicciones de los modelos ajustados, para las respuestas estudiadas, se deriva que trabajando a niveles altos de las variables estudiadas se obtienen los mejores resultados desde el punto de vista integral, lo que está dado por:

- a) Ofrecer una concentración micelar crítica baja, lo que contribuye a reducir el costo de formulación.
- b) Obtener los menores valores de tensión superficial e interfacial, lo que habla a favor de sus buenas propiedades emulsificantes.
- c) Garantizar una adecuada estabilidad a las temperaturas evaluadas.

Conclusiones

Se estudió la obtención de emulsificantes catiónicos, empleando como materias primas ácidos grasos derivados del aceite de coco y la trietanolamina, obteniéndose los modelos matemáticos que relacionan la influencia de las variables de síntesis sobre el valor de las respuestas.

Las predicciones de los modelos indican que trabajando en los niveles altos de las variables independientes, (condiciones del experimento 8) se obtiene el producto más integral como emulsificante, bajo las condiciones de evaluación empleadas.

- Crowe, W.
 _____ (1975). *Composition and Method for Acidizing Earther Formations*. US Pat 3 914536. Estados Unidos.
 _____ (1976). *Composition and Method for Acidizing Earther Formations*. US Pat 3962 101. Estados Unidos.
- Echevarría, F. (2002). "Incremento en la producción de petróleo mediante la aplicación de la tecnología de ácido aromático emulsionado". *XV Forum de Ciencia y Técnica*. Cuba.
- UTEHA (1972). *Enciclopedia de Tecnología Química*. México.
- Hillion., G. e I. Durand
 _____ (2000). *Method Formaking Compositions Useful as Surface-active Emulsifying and Dispersing Agent Surface*. Pat EP 1 053 780. Comunidad Europea.
 _____ (2000). *Compositions for Use as Surface-active Emulsifying and Dispersing Agents, their Preparation and Uses*. Pat EP 1 053 781. Comunidad Europea.
- Hoefner M.L. (1987). "Role of Acid Difusion in Matrix Acidizing", *Journal Petroleum Technology*. Núm. 2, Feb. Canada.
- Jahnke R. W. (1993). *Compositions Containing Combination of Surfactants and Derivatives of Succinic Acylating Methods of Using the Same*. EP 5 561607. Comunidad Europea.
- Jungerman E. (1970). *Cationic Surfactant*. Ed Marcel Dekker, New York.
- Knox T.A. (1965). "The Chemist Retardation of and How it Can be Utilized". *Journal of Canadian Petroleum Technology*. Jan-March. Canada.
- Paul, R.W. (1994). "Low Viscosity Acid in Oil Emulsion and Method". Pat US 5355958. Estados Unidos.
- Ríos, E. (2001). *Memorias del curso de daño a la formación*. PDVSA, Venezuela.
- Salaguer, J. L.
 _____ (2002). "Surfactantes catiónicos", *Cuaderno FIRP S304 PP*. Universidad de los Andes, Mérida. Venezuela.
 _____ (2002). "Surfactantes Tipos y usos", *Cuaderno FIRP S300 A* Universidad de los Andes, Mérida. Venezuela.
 _____ (2000). "Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion", *Industrial & Engineering Chemistry*. Núm. 39. Estados Unidos.
- Shits Leonid A. (1992). "Composition for Drilling Fluid Treatment". Rusia.
 UNE 55 400 82. *Agentes de superficie. Determinación de la concentración crítica para la formación de micelas*. España, (UNE)1982.
- Villavechia M. (1965). *Tratado de jabonería y perfumería*. Ed. Salvat. México.

La Colmena
 Revista de la Universidad Autónoma del Estado de México

54
 abril-junio
 2007

INFORMES:
 Francisco de P. Castañeda No. 105,
 Col. Universidad, Toluca, Estado de México, C.P. 50150.
 Teléfonos: (722) 2 77 38 35 y 2 77 38 36
 E-mail: lacolmena@uaemex.mx
 Página electrónica: <http://www.uaemex.mx/plin/colmena/home.html>