

CIENCIA E INGENIERIA Vol XVIII, N° 1, págs. 1 a 9 (1966)

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE FASES DE SISTEMAS
SURFACTANTE-AGUA-ACEITE CONTENIENDO UNA MEZCLA ANIONICA-NOIONICA**

Raquel ANTON, Francisco MOSQUERA, y Jean L. SALAGER
Lab. FIRP, Escuela de Ingeniería Química
Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

RESUMEN

Los surfactantes aniónicos se tornan más hidrofílicos al aumentar la temperatura; ocurre lo contrario con los surfactantes noiónicos. Al mezclar los dos tipos de surfactantes se pueden obtener mezclas que resulten en un comportamiento trifásico insensible a la temperatura.

Además de su proporción en la mezcla, el HLB relativo de los dos surfactantes juega un papel determinante en el tipo de diagrama de fase. Se obtiene una regla de mezcla aproximadamente lineal sólo en el caso en que los dos surfactantes posean el mismo HLB.

ABSTRACT

Effect of temperature on the phase behavior of surfactant-water-oil systems containing an anionic-nonionic mixture.

Anionic surfactants become more hydrophilic with increasing temperature, whereas the opposite occurs with nonionic surfactants. By mixing both kinds of surfactants it is possible to obtain three-phase systems which are insensitive to temperature.

In addition to the mixture composition, the relative HLB of the two surfactants has a strong influence on the phase diagram. A linear mixing rule is not applicable but in the case of two surfactants with equal HLB.

INTRODUCCION

En la última década, numerosos estudios se han realizado en relación con la aplicación de los sistemas surfactante-agua-aceite a la recuperación del petróleo. Se ha encontrado que en ciertas circunstancias físico-químicas bien definidas se puede obtener un valor extremadamente bajo de la tensión interfacial (1-3).

Esta condición depende esencialmente de la naturaleza de los diferentes componentes y se ha llamado "formulación óptima", ya que corresponde a la mayor recuperación de petróleo en los procesos llamados de drenaje con surfactante. Una formulación óptima se obtiene cuando el sistema surfactante-agua-aceite tiene un comportamiento trifásico de tipo Winsor III (4). Investigaciones exhaustivas han mostrado que existe una relación específica entre las variables de naturaleza en el punto en el cual se obtiene una

formulación óptima. Salager et al. (5) encontraron que para surfactantes aniónicos, esta correlación se expresa como:

$$\ln S - K ACN - f(A) + \sigma - A_t(T - 25) = 0 \quad \langle 1 \rangle$$

Donde $\ln S$ es el logaritmo neperiano de la salinidad (S % en peso de NaCl en la fase acuosa), ACN (alkane carbon number) un parámetro característico del aceite, $f(A)$ una función que depende del tipo y de la concentración de alcohol, σ un parámetro característico del surfactante y T la temperatura ($^{\circ}C$), K es una constante que depende del grupo hidrofílico del surfactante y A_t un coeficiente de temperatura.

Bourrel et al. (6) encontraron una correlación similar con surfactantes aniónicos etoxilados:

$$\alpha - EON - k ACN + \phi(A) + b S + C_t(T - 28) = 0 \quad \langle 2 \rangle$$

Donde α depende del grupo lipofílico del surfactante, EON es el número promedio de grupos óxido de etileno por molécula, $\phi(A)$ una función que depende del tipo y de la concentración de alcohol. k y b son constantes y C_t es el coeficiente de temperatura.

Estas relaciones empíricas se han interpretado como la expresión del balance físico-químico exacto entre la afinidad del surfactante para la fase acuosa y su afinidad para la fase aceite (7-9). Recientemente se ha encontrado un modelo termodinámico basado en la teoría de las catástrofes (10).

POSIBILIDAD DE OBTENCION DE UN SISTEMA INSENSIBLE A LA TEMPERATURA

Se puede comparar el efecto de la temperatura en las relaciones $\langle 1 \rangle$ y $\langle 2 \rangle$ al suponer que se compensa una variación de temperatura por un cambio de ACN del aceite, manteniendo las demás variables constantes. Los resultados publicados (5,6,11,12) indican que la variación de ACN con la temperatura es (en unidades ACN/ $^{\circ}C$):

$$\left. \frac{\partial ACN}{\partial T} \right|_{AI} = - \frac{A_t}{K} = - 0.06 \text{ a } - 0.10 \quad \langle 3 \rangle$$

$$\left. \frac{\partial ACN}{\partial T} \right|_{NI} = \frac{C_t}{K} = + 0.35 \text{ a } + 0.45 \quad \langle 4 \rangle$$

Estas relaciones indican que un aumento de temperatura aumenta la hidrofiliidad de los surfactantes ani6nicos (AI), mientras que el efecto contrario se produce con surfactantes no i6nicos (NI).

Salager et al. (13) encontraron que se puede aprovechar estos efectos contrarios para formular mezclas ani6nica-no i6nicas insensibles a la temperatura; esto fue corroborado en publicaciones recientes (14, 15).

El m6todo m6s simple para obtener una mezcla insensible a la temperatura parecer6a ser el de mezclar los dos tipos de surfactantes en relaci6n inversa al valor de los par6metros A_L/K y C_L/k , tal que los dos efectos se eliminen entre s6. La idea es correcta pero no lleva a resultados satisfactorios por dos razones. Primero el efecto de la temperatura sobre la correlaci6n para formulaci6n 6ptima de los surfactantes no i6nicos (2) no es realmente lineal (16). Por otra parte el HLB relativo de los dos surfactantes tiene un papel importante, como se ver6 m6s adelante.

REACTIVOS Y EXPERIENCIAS

El Saponate DS-10 es un dodecil benceno sulfonato (90% activo) fabricado por Alcolac Inc. El TRS-16 es un sulfonato de petr6leo fabricado por Witco Chemical Corp. con peso molecular equivalente de 450. Los surfactantes no i6nicos son nonil fenoles etoxilados: EMULGEN E90X (Kao Atlas, Jap6n) y MAKON X (Stepan Chemicals), donde X indica el n6mero promedio de grupos 6xido de etileno por mol6cula. Los aceites son bien sea alcanos puros, bien sea cortes de destilaci6n (kerosen).

El m6todo experimental para equilibrar los sistemas es el mismo que el descrito en trabajos anteriores (5-11). En cada barrido de formulaci6n se toma el 6ptimo en el centro de la zona trif6sica en funci6n de S para ani6nicos (5) o EON para no i6nicos (6, 11).

SISTEMAS CON SALINIDAD 6PTIMA INSENSIBLE A LA TEMPERATURA

La Figura 1 indica el comportamiento de fase de un sistema que contiene un surfactante no i6nico en funci6n de la salinidad y de la temperatura. Como se va a comparar este tipo de comportamiento con aquel de los ani6nicos se us6 una escala logar6tmica para la salinidad. Cuando se toma como formulaci6n 6ptima la temperatura promedio del rango trif6sico a salinidad constante, se obtiene una correlaci6n razonablemente lineal, aunque debe recordarse que el

mínimo de tensión no está necesariamente ubicado exactamente en este punto (6). Sin embargo la ventaja de tal conversión es producir para ambos tipos de surfactantes una variación lineal de $\ln S$ en función de la temperatura, lo que permite escribir tentativamente una regla de mezcla lineal.

$$\left. \frac{\partial \ln S}{\partial T} \right|_{\text{mezcla}} = x_{AI} \left. \frac{\partial \ln S}{\partial T} \right|_{AI} + x_{NI} \left. \frac{\partial \ln S}{\partial T} \right|_{NI} \quad \langle 5 \rangle$$

Donde las derivadas parciales para los dos tipos de surfactantes (AI y NI) son constantes sobre el intervalo de temperatura estudiado.

La Figura 2 indica que la derivada parcial para las mezclas es también constante en función de la temperatura, lo que obviamente tiene que ser si se cumple lo anterior.

En la relación <5> los "x" representan la fracción (molar o en peso) de cada uno de los surfactantes en la mezcla. Para averiguar si se cumple la regla de mezcla lineal <5> se determina a partir de datos similares a aquellos de la figura 2, la derivada parcial de $\ln S$ al óptimo respecto a la temperatura para varias mezclas.

La Figura 3 indica el valor de dicha derivada en función de la fracción molar del surfactante noiónico, para varios pares aniónico-noiónico. Esta figura indica varias cosas. Primero, para cada par existe una cierta mezcla para la cual la salinidad óptima de la mezcla no varía con la temperatura; ésta corresponde al punto de cruce de las curvas con la ordenada nula. Por otra parte se observa que la concavidad de las curvas varía de un caso a otro; ésto significa que ninguno de los dos tipos de fracciones x (molar o en peso) produciría una variación lineal. Por lo tanto se evidencia que la regla de mezcla lineal <5> no se cumple. Eso significa que al variar la concentración relativa de los dos surfactantes no se produce un comportamiento colectivo perfecto (13), y que probablemente se produce un fraccionamiento del surfactante noiónico entre las fases (17, 15) que resulte en una desviación de la formulación óptima en función de la concentración del surfactante (15).

Este tipo de comportamiento se evidencia en el caso del noiónico E903, que por ser muy lipofílico no participa en el efecto de mezcla, sino más bien en sentido contrario a los demás.

COMPORTAMIENTO DE FASE - DIAGRAMA COMPOSICION AI/NI vs TEMPERATURA

El criterio de la formulación óptima no es por lo tanto satisfactorio, sino como primera aproximación, y es preciso usar un criterio más amplio, a saber estudiar el comportamiento de fase de las mezclas en función de la temperatura.

Antes de examinar los resultados experimentales conviene destacar que no hay uno sino dos grados de libertad en la escogencia de la mezcla aniónica noiónica. El primero es la fracción relativo de cada surfactante en la mezcla, y el segundo es la hidrofiliicidad (ó HLB) relativo de un surfactante respecto al otro (19).

Las relaciones <1> y <2> indican que para un sistema dado, es decir cuando todas las variables de formulación están fijadas, existe una temperatura a la cual se cumple la correlación. Esta temperatura "óptima" T^* es característica del balance hidrofílico-lipofílico del surfactante, ya que indica en que condición se equilibran sus afinidades hidrofílica y lipofílica.

Para un surfactante aniónico el miembro izquierdo de la relación <1> disminuye cuando la temperatura aumenta, pasando de positivo ($\bar{2}$), a cero (3) y a negativo ($\bar{2}$).

La relación <2> indica que para un surfactante noiónico un aumento de temperatura produce la transición opuesta. Para un ambiente físicoquímico dado (S, ACN, alcohol), la temperatura óptima T^* (centro de la zona 3) es por lo tanto una medida del HLB relativo de los dos surfactantes. Se presentan tres casos segun que T^*_{AI} es superior (a), igual (b), o inferior (c) a T^*_{NI} .

En trabajos preliminares se observó que la relación <5> se cumple mejor cuando los dos surfactantes poseen un HLB semejante (caso b), y por lo tanto se empezó a estudiar este caso.

La Figura 4 indica el comportamiento de fase en el diagrama bidimensional composición AI/NI versus temperatura. Se escogieron los surfactantes y las condiciones para que la temperatura óptima T^* de ambos surfactantes puros sea la misma, del orden de 55°C en el centro de las zonas trifásicas.

A baja temperatura ($T < T^*$, por ejemplo 30°C) el surfactante aniónico es lipofílico ($\bar{2}$) mientras que el surfactante noiónico es hidrofílico ($\bar{2}$). Si se realiza un barrido de composición a esta temperatura (línea vertical) se obtiene un comportamiento de fase típico de un barrido de HLB, encontrándose una zona trifásica para una cierta composición, alrededor de 50% en el caso presente.

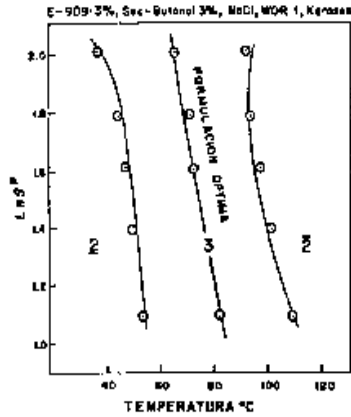


FIG. 1.- COMPORTAMIENTO DE PASE EN UN SISTEMA CON SURFACTANTE NO IONICO (FOHLL EN SOL. 9.00)

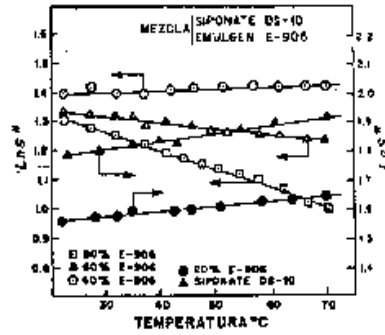


FIG. 2.- VARIACION DE LA VISCOSIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA VARIAS MEZCLAS ANIONICAS - NO IONICAS.

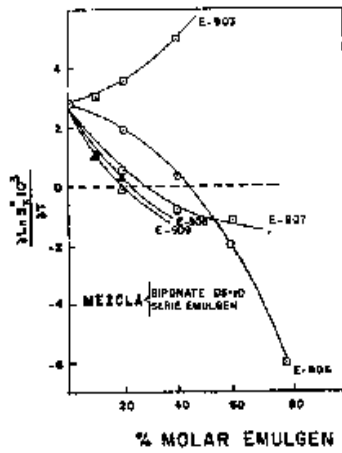


FIG. 3.- SENSIBILIDAD DE VARIOS SISTEMAS ANIONICOS-NO IONICOS EN FUNCION DE SU CAPACIDAD.

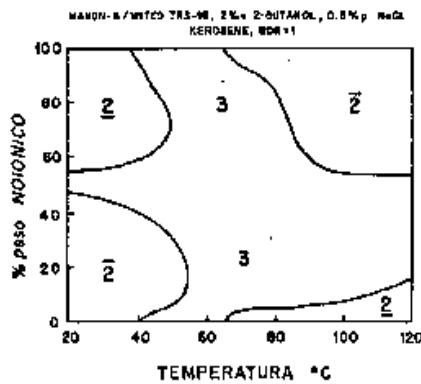


FIG. 4.- COMPORTAMIENTO DE PASE EN UN DIAGRAMA COMPOSICION AI/NI VERSUS TEMPERATURA.

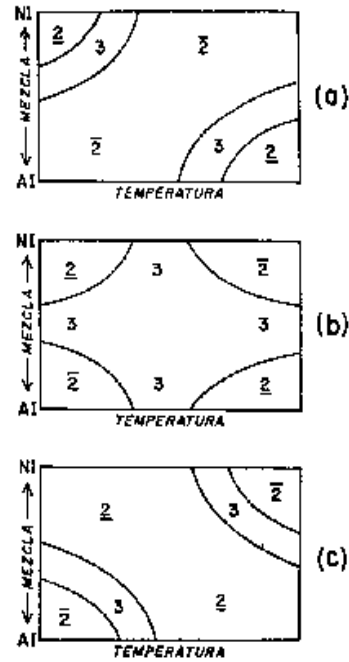


FIG. 5.- LOS TRES TIPOS DE COMPORTAMIENTO DE PASE EN EL DIAGRAMA COMPOSICION AI/NI VERSUS TEMPERATURA.

A alta temperatura ($T > T^*$, por ejemplo 100°C), se observa algo semejante pero con comportamiento de fase invertido ya que el surfactante aniónico es hidrofílico y el surfactante no iónico lipofílico.

A temperatura óptima ($T = T^*$) ambos surfactantes están perfectamente balanceados (3 fases), al igual que todas sus mezclas. Existe por lo tanto una banda vertical de comportamiento trifásico cerca de la temperatura óptima común T^* .

La Figura 4 indica adicionalmente que para una cierta composición AI/NI (aproximadamente 50% en este caso) se obtiene también una zona trifásica a lo largo de todo el rango de temperatura estudiado. Para esta composición la formulación óptima no depende de la temperatura, y reglas del tipo <5> se aplican en todo el rango.

En este caso (b) la superposición de dos bandas trifásicas resulta en un diagrama que exhibe una región trifásica cruciforme que separa cuatro zonas trifásicas. La Figura 5b esquematiza este comportamiento.

La figura 5a corresponde al caso en el cual $T_{AI}^* > T_{NI}^*$. En este caso existe un cierto rango de temperatura situado entre T_{NI}^* y T_{AI}^* en el cual ambos surfactantes puros son lipofílicos y por lo tanto presentan un comportamiento de fase de tipo $\bar{2}$. Como consecuencia sus mezclas presentan también tal comportamiento de fase; las dos zonas $\bar{2}$ del diagrama 5b se unen en una sola, y las dos zonas $\underline{2}$ están marginadas detrás de las franjas $\bar{3}$. Aunque pueda existir una mezcla AI/NI que presente un comportamiento trifásico tanto a alta como a baja temperatura, es obvio que esta mezcla no es insensible a la temperatura y que ninguna regla de mezcla, ni remotamente lineal, dará cuenta del comportamiento. En tales casos las relaciones del tipo <5> no son aplicables.

La figura 5c indica el caso opuesto al anterior, en el cual existe un rango de temperatura entre T_{AI}^* y T_{NI}^* para el cual ambos surfactantes son hidrofílicos, así como sus mezclas por vía de consecuencia. Las dos zonas $\underline{2}$ del diagrama 5b se unen en una sola y las zonas $\bar{2}$ están marginadas detrás de las franjas $\bar{3}$. Por las mismas razones que en el caso 5a, no puede haber una regla de mezcla lineal en este caso.

CONCLUSION

El concepto de insensibilidad de una mezcla AI/NI a la temperatura, depende considerablemente de la hidrofiliicidad relativa de los dos surfactantes.

La regla de mezcla lineal se cumplirá aproximadamente, sólo en el caso en que los dos surfactantes tienen la misma temperatura óptima.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico CDCHT de la Universidad de Los Andes por su aporte a través del Proyecto I-186.

REFERENCIAS

- <1> SHAH D.O., y SCHECHTER R.S., Eds., "Improved Oil Recovery by Surfactants and Polymer Flooding", Academic Press, New York (1977)
- <2> JOHANSEN R.T., y BERG R.L., Eds., "Chemistry of Oil Recovery", Am. Chem. Soc. Symp. Series N° 91 (1979)
- <3> CASH R.L., CAYIAS J.L., FOURNIER G.R., JACOBSON J.K., LeGEAR C.A., SCHARES T., SCHECHTER R.S., y WADE W.H., en "Detergents in the changing scene", American Oil Chemist Society, 1-9 (1975)
- <4> WINSOR P.A., "Solvents Properties of Amphiphilic Compounds", Butterworks, Londres (1954)
- <5> SALAGER J.L., MORGAN J.C., SCHECHTER R.S., WADE W.H., y VASQUEZ E., Soc. Petrol. Eng. J., 19, 107 (1979)
- <6> BOURREL M., SALAGER J.L., SCHECHTER R.S., y WADE W.H., J. Colloid Interface Sci., 75, 451 (1980)
- <7> WADE W., MORGAN J.C., SCHECHTER R.S., JACOBSON J.K., y SALAGER J.L., Soc. Petrol Eng. J., 18, 242 (1978)
- <8> SALAGER J.L., Rev. Inst. Mex. Petróleo, 11, 59 (1979)
- <9> SALAGER J.L., 1° Simp. Inter. Recuperación Mejorada de Crudos (SIREMCRU), INPELUZ, Maracaibo (1985)
- <10> SALAGER J.L., J. Colloid Interface Sci., 105, 21 (1985)
- <11> BOURREL M., SALAGER J.L., SCHECHTER R.S., y WADE W.H., Colloques Nat. CNRS, 938, 338 (1979)
- <12> GRACIAA A., FORTNEY L.M., SCHECHTER R.S., WADE W.H., y YIV S., Paper SPE 9815, 2nd Joint SPE/DOE Symp. EOR, Tulsa (1981)
- <13> SALAGER J.L., BOURREL M., SCHECHTER R.S., y WADE W.H., Soc. Petrol Eng. J., 19, 271 (1979)
- <14> ANTON R.E., Acta Cient. Ven., 35 Supl. 1, 290 (1984)

- <15> KUNIEDA H., HANNO K., YAMAGUCHI S., y SHINODA K., J. Colloid Interface Sci., 107, 129 (1985)
- <16> SALAGER J.L., MOSQUERA F., Ciencia e Ingeniería Vol 17, N° 2, 217-227 (1985)
- <17> KOUKOUNIS Ch., WADE W.H., y SCHECHTER R.S., Paper SPE 8261, 54th Annual Fall Techn. Conf., Las Vegas, Sept (1979)
- <18> GRACIAA A., LACHAISE J., SAYOUS J.G., Memoria 2° Colloque Européen Récupération Assistée du Pétrole, Paris 8-10 nov. 1982, Technip, 61-71 (1982)
- <19> AXTON R.E., "Aplicaciones de la formulación óptima de los Sistemas Surfactante-agua-aceite", Trabajo de Ascenso, Informe FIRP 8501 (1985)