

4
lej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**EVALUACION Y DESARROLLO DE UN AGENTE
DESEMULSIFICANTE, PARA CRUDOS PESADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

FEDERICO BALDERAS NARANJO

**TESIS CON
VALIA DE ORIGEN**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

<u>CAPITULO</u>		<u>PAGINA</u>
I	Introducción	1
II	Generalidades del petróleo crudo y su refinación	7
	2.1 Generalidades	8
	A. Origen del petróleo crudo	9
	B. Aspectos generales	10
	C. Características del petróleo	12
	D. Impurezas	19
	2.2 Refinación	23
	A. Definición	23
	B. Procesos Primarios	23
	1. Separación de gases	23
	2. Desulfuración de gases	24
	3. Desalado y desemulsionado de crudos.	25
	4. Destilación	26
	5. Diagrama general de una refina ría.	29
	C. Procesos de Refinación	31
	1. Cracking Térmico	31
	2. Cracking Catalítico	33
	3. Hidrocraqueo catalítico	35
	4. Alquilación	35
	5. Isomerización	37

	II	
	6. Polimerización	37
	7. Reformación Catalítica	38
	D. Productos de Refinación	40
	2.3 Daños ocasionados por los contaminantes en los procesos de refinación	44
III	Teoría sobre la formación y rompimiento de las emulsiones.	47
	3.1 Conceptos fundamentales	48
	3.2 Formación de las emulsiones	59
	3.3 Estabilidad de las emulsiones	66
	3.4 Emulsiones agua/crudo	74
	3.5 Desemulsificación	76
IV	Métodos de rompimiento de emulsiones agua/crudo.	79
	4.1 Fundamentos de la separación del agua y del aceite.	80
	4.2 Métodos de rompimiento	81
	1. Sedimentación	81
	2. Térmico	83
	3. Químico	85
	4. Eléctrico	87
	5. Otros	90
	a) Filtración	90
	b) Centrifugación	91
V	Evaluación y selección del desemulsificante.	92
	5.1 Principios de la Prueba	93
	5.2 Reglas básicas	94
	A. Etapa I : Calentamiento	101
	B. Etapa II : Centrifugación	105

	III	
	C. Etapa III: Inversión de Temperatura.	107
	D. Etapa IV; Mezclas.	108
	E. Etapa V: Formulación	110
5.4	Material y Equipo	112
	- Especificación del equipo utilizado	112
5.5	Informe e interpretación de resultados.	114
	A. Etapa I	114
	B. Etapa II	128
	C. Etapa III	133
	D. Etapa IV	139
	E. Etapa V	143
	F. Balances	146
5.6	Selección del desemulsionante	149
VI	Aplicación de agentes tensoactivos en la deshidratación y desalado de crudo.	151
6.1	Procesos de deshidratación y desalado	152
	a) Deshidratación.	152
	b) Desalado	152
	c) Selección de las unidades de deshidratación y desalado	157
	d) Equipo de deshidratación y desalado de crudos.	161
6.2	Aplicación y consumo de reactivos desemulsificantes. (Resumen) .	168
	a) Proceso de deshidratación en la Venta ; Tabasco.	170
	b) Producto IMP- RD - 7	171

IV

c) Producto IMP - RD - 37	172
d) Consumo de reactivos desemulsi- ficantes IMP.	173
6.3 Aspectos económicos en la desala- ción del crudo.	176

VII

Conclusiones	179
- Observaciones y/o Recomendaciones.	130
- Bibliografía.	181

CAPITULO

I

" Resignarse al infortunio, combatir la amargura de la derrota y la debilidad del desconsuelo, dominar la ira, sonreír cuando se está a punto de llorar, oponerse a los hombres malvados y a los instintos, odiar al odio y amar al amor, seguir adelante cuando parece mejor morir, perseguir la gloria y los sueños, - persistir con inquebrantable fé en algo que habrá de ser eterno..... esto es lo que puede hacer cualquier hombre, y así alcanzar la grandeza. "

Zane Grey

" INTRODUCCION "

El arte es largo;
La vida breve;
Difícil el juzgar;
La oportunidad, pasajera.

Goethe.

El papel que juega el aceite crudo en el desarrollo económico del mundo ha tomado magnitudes desproporcionadas, al grado de ser la principal fuente abastecedora de energéticos requiriendo el empleo de técnicas más sofisticadas para su extracción, lo cual ocasiona un mayor acarreo de impurezas contaminantes en el aceite crudo. (1)

Por tal motivo, el presente trabajo inicia su contenido con una breve revisión sobre las generalidades del aceite crudo, en donde se menciona el origen de este, así como algunos aspectos de su refinación, características, de una manera más detallada se analiza la naturaleza de sus impurezas y los daños que estas ocasionan en los procesos de refinación.

Para esto, de una manera introductoria diremos que las impurezas se presentan en forma de pequeñas gotas dispersas en el seno del aceite crudo, -- osea en forma de emulsión, clasificandose como impurezas Oleofóbicas o Hidrofilicas (sales, agua y sedimentos) por ser afines a la fase acuosa; y Oleofílicas o Hidrofóbicas (compuestos de azufre, organo-metálicos, nitrogenados, oxigenados, ácidos nafténicos) por ser afines a la fase aceite, que -- las sales solubles en agua consisten principalmente de sales de sodio, calcio y magnesio, generalmente cloruros, aunque en algunas areas se han encontrado cantidades considerables de sulfatos. (2)

Y además que, el agua, las sales y los sólidos que acompañan al aceite, afectan en múltiples formas la refinación del crudo. Dentro de los principales daños que ocasionan están:

La corrosión.- la produce el HCl, entre más se acerque el desalado de los crudos al 100% menor será la producción de HCl en la destilación. Los cloruros de fierro producen corrosión adicional. Cuando está presentes en el aceite algunos ácidos orgánicos y ácido sulfhídrico H_2S bajo condiciones reductoras.

La abrasión.- La producen los sólidos presentes, mientras mayor cantidad de sólidos se separen del aceite menor será la acción en los puntos de máxima velocidad y turbulencia, tales como tuberías de alimentación de crudo, cambiadores de calor y bombas.

Respecto al resto de las sales o partículas disueltas en el agua, estas ocasionan erosión en tuberías, en cambiadores de calor, en bombas, así como taponamientos en cambiadores de calor y equipo de destilación. Por lo tanto es necesario reducir el contenido de agua salada e impurezas a su mínima expresión (3).

Por otra parte, se sabe que, en la actualidad dos terceras partes de la producción mundial de crudo se obtiene en forma de emulsión, que debe ser tratada necesariamente.

En relación a lo anterior, tenemos que el tratamiento de las emulsiones se refiere a la separación del agua dispersa en el aceite antes de su refinación o venta. En la actualidad también se sabe que la deshidratación del crudo es una práctica común en la industria petrolera, lo cual requiere de un conocimiento preciso de los mecanismos de emulsificación y de la influencia de algunos efectos físicos y químicos sobre el rompimiento de dichas emulsiones. (2)

Debido a tal requerimiento, el trabajo continua su contenido con el estudio sobre la formación y rompimiento de las emulsiones agua/crudo, y consta básicamente de los siguientes; concepto de emulsión en un sentido general formación de las emulsiones agua/crudo como un tipo de emulsión particular, aspectos básicos de los tensoactivos, concluyendo con el fenómeno de desemulsificación.

Además se tiene que , los problemas de desemulsificación de crudo son cada vez más difíciles de resolver, ya que el aceite producido bajo métodos modernos de recuperación adquieren un grado mayor de emulsificación; en vista de esto los métodos de rompimiento de las emulsiones han evolucionado notablemente, desde el simple reposo en vasijas convencionales hasta la aplicación de voltajes eléctricos elevados, pasando por diferentes métodos mecánicos, térmicos y químicos.

Generalmente, el rompimiento de las emulsiones se efectúa combinando los efectos gravitacionales, mecánicos, térmicos, químicos y eléctricos.

De acuerdo a lo anterior, este trabajo incluye en su contenido la revisión de los diversos métodos de rompimiento de emulsiones agua/crudo, los cuales son básicamente el térmico, físico, químico y eléctrico.

Aunque el conocimiento de la naturaleza de las emulsiones agua y aceite ha influido en el establecimiento de la tecnología básica para su tratamiento, los enfoques empíricos para el desarrollo de procesos y productos, en estudios de laboratorio, plantas piloto e instalaciones de campo, siguen siendo factores decisivos. Y por ello el desarrollo de productos químicos que ayudan a la desemulsificación agua/crudo, no es la excepción. (4)

Esto es, en esencia, lo que fundamenta la realización del presente trabajo, por lo cual el capítulo principal de éste, es el referente a la parte experimental sobre la evaluación y selección del desemulsificante, el cual consta de los siguientes aspectos centrales; principios de la prueba en el cual se explica el porque del método empleado, reglas básicas para la aplicación de éste método, procedimiento y diseño experimental, material y equipo, interpretación e informe de resultados y finalmente la selección del desemulsificante.

Para una mejor comprensión del trabajo, se mencionarán una serie de aspectos que se consideran de gran importancia en el desarrollo de éste.

a) se ha encontrado que en la actualidad no se tiene un método de evaluación 100% cuantitativo que permita la uniformidad de criterios en cuanto al establecimiento de una metodología experimental, queriendo decir con ello que no se tiene un método experimental que cumpla con las características propias de un método científico en una forma rigurosa. Por lo cual se considera que la metodología experimental realizada para el desarrollo de agentes desemulsificantes es o ha sido hasta la actualidad un método de tendencias sumamente empíricas.

b) Uno de los aspectos más importantes del método aplicado " prueba de botella " , es de que es una prueba comparativa, semicuantitativa y bastante subjetiva ya que depende de la experiencia y " colmillo" del que la efectúa, es por ésto, que es necesario adquirir un poco de experiencia en la realización de estas p/botella, para toda aquella persona que se inicie en estas

pruebas, y antes de realizar cualquier evaluación de reactivos desemulsio--nantes deberá de realizar una selección de todos aquellos reactivos que va a probar y estructurarlos de tal forma que pueda facilitarse la experimenta--ción.

Para cubrir tal necesidad, fue necesario tener un asesoramiento técnico en el manejo y funcionamiento del equipo, y un adiestramiento en el manejo - del material, asesorías en la selección de reactivos, asimilación de crite--rios obtenidos en base a la experiencia adquirida por personal especializado etc, todo ésto con el siguiente fundamento:

Normalmente la evaluación y selección de reactivos, y por consiguiente su desarrollo, para emulsiones agua/crudo requieren de series de pruebas que van desde unas cuantas hasta miles de pruebas realizadas, hecho que involu--cra los aspectos tiempo-económico de las pruebas.

Por lo tanto, una persona sin experiencia tendrá que realizar mucho -- más pruebas y además si su criterio de selección no es el adecuado tendría como consecuencia pérdidas económicas y pérdidas de tiempo por malos resul--tados. todo ésto justifica en gran medida la importancia de adquirir los -- criterios básicos para una buena evaluación y desarrollo de reactivos des--emulsificantes.

c) Inicialmente en referencia al tema de trabajo, se tiene que la evalua--ción y selección del desemulsificante es para crudos pesados, por lo cual - el crudo a estudiar debe reunir este requisito, por tal motivo, se analizó el crudo Maya procedente de la Zona de Campeche, cuyas características es--tán representadas en el capítulo II, además se sabe que, el crudo Maya tie--ne inicialmente muy bajo contenido de agua y prácticamente no se deshidrata, sin embargo, el contenido de agua de este crudo va aumentando por las carac--terísticas propias de su explotación y manejo, consecuentemente en una forma previsoras se hace necesario desarrollar un agente químico desemulsificante - que permita la deshidratación de crudos pesados para aplicarse posteriormente de acuerdo a las circunstancias previstas para estos crudos.

Es decir, se desarrollará un desemulsificante para un tipo de crudo que de acuerdo a la experiencia e información de campo se han predicho sus ca--racterísticas en cuanto al contenido de agua, para que en el momento en que se presente esta situación se tenga ya una solución a tal problema. En este

sentido se procedió a la formación de una emulsión agua/crudo a nivel de laboratorio, con una cantidad constante en el porcentaje de agua, la cual - corresponde al 20% en vol., del volumen total de muestra, cantidad que esta en el rango de porcentajes de agua emulsionada (15 - 25 %) para crudos - pesados.

Dentro de todo, tenemos que, la complejidad de las emulsiones aumenta día con día, debido al creciente empleo de métodos de recuperación secundaria, que introducen cambios notables en las características de las emulsiones por el efecto de los productos químicos utilizados. por ésto, cuando el aceite se exporta, el precio se castiga según el volumen de impurezas presentes. (3).

Por último, este trabajo concluye con un capítulo sobre la aplicación de agentes tensoactivos en la deshidratación y desalado del crudo.

Con ésto se comprenderá que, los aspectos en los cuales se pueden conseguir ahorros significativos con un buen programa de desalación son: (5)

- . Reducción en sedimentos y en el contenido de cenizas, en aceite combustible pesado.
- . Reducción de velocidad de incrustación en los intercambiadores.
- . Menor tendencia a la formación de coque en el horno atmosférico y al vacío.
- . Reducción del ensuciado y formación de espuma en la torre.
- . Reducción del potencial de corrosión en los domos de la torre atmosférica .
- . Aumento en la capacidad de la refinería para el manejo de aceites -- gastados.

Y por otro lado tenemos que, dentro de un sistema de oleoductos que conducen el crudo a una refinería o a un puerto para su exportación, deben manejarse crudos con valores de agua y sal similares. Si en algún punto del sistema no se obtiene el crudo bajo condiciones aceptables, debe instalarse o modificarse la planta de deshidratación, para no deteriorar el trabajo ya realizado.

A manera de información tenemos que, la producción de desemulsificantes por parte del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) en los últimos tres años es la siguiente:

AÑO	PRODUCCION	COSTO/Kg
1985	3'213,923 Kg	600.00
1986	2'287,090 Kg	1,000.00
1987	2'839,803 Kg	3,200.00

Además se tiene que el consumo de los desemulsificantes en el área petrolera fue de 2,000 toneladas en 1986, que representa un gasto aproximado de \$ 2,000'000,000.00 M/N (dos mil millones de pesos 90 M/N). Aunque la mayor parte de estos productos se fabrican en el país la tecnología no es nacional. Por estas razones se considera necesario desarrollar una tecnología propia.

Con esto, la tecnología y el equipo para el desarrollo de desemulsificantes puede aprovecharse en la elaboración de una gran variedad de compuestos petroquímicos tales como detergentes, antiespumantes, emulsificantes, inhibidores de corrosión, bactericidas, etc.

CAPITULO

II

" No os dejéis corromper por un ---
escepticismo estéril y deprimente;
no os desalentéis ante la tristeza
de ciertas horas que pasan sobre -
las naciones. Vivid en la serena -
paz de los laboratorios y las ---
bibliotecas. Preguntad primero:
¿Qué he hecho por instruirme ? Y,
después al ir progresando: ¿ Qué -
he hecho por mi patria ? Hasta que
llegue el día en que de alguna ma-
nera habéis contribuido al progre-
so y bienestar de la humanidad."

Louis Pasteur

" GENERALIDADES DEL PETROLEO Y SU REFINACION "

En este capítulo, se revisan los aspectos generales en cuanto a la industria petrolera, como -- una industria básica, en la cual se tiene integrado el proceso de deshidratación del crudo, - que es básicamente el proceso de aplicación al que se refiere el tema de tesis.

Para comprender la importancia que tienen los - procesos de deshidratación y desalado de crudos, se hace un marco de referencia en cuanto al -- origen, características e impurezas del petró - leo, y posteriormente se analizan como procesos primarios en la refinación del crudo.

En lo que respecta a los procesos de refinación se revisan aquellos procesos que son de gran - importancia para la obtención de más y mejor - gasolina. Analizándose superficialmente las ca - racterísticas de estos procesos.

Y a manera de recalcar la importancia de la des - hidratación se hace una revisión de las princi - pales impurezas en el aceite crudo y se concluye con los daños que éstas ocasionan en los -- equipos y procesos de refinación, describiéndose principalmente los efectos que presentan el agua y las sales residuales.

" GENERALIDADES DE PETROLEO CRUDO Y SU REFINACION . "

No hay inversión que dé -
mayores intereses que el -
conocimiento.

2.1 Generalidades

B. Franklin

El estudio de aquellas industrias que son indispensables para satisfacer las necesidades primordiales de una sociedad es de suma importancia, pues de ellas depende, en gran parte, el desarrollo económico de los países. A éstas se les da el nombre de Industrias Básicas. (8)

Entre las industrias básicas con que contamos en la actualidad, la más importante es la industria petrolera, porque en la mayoría de las materias que emplea el hombre se utiliza el petróleo o alguno de los productos que de él se obtienen.

El petróleo ha sido llamado a menudo oro líquido, por su valor nuestra civilización moderna. Es, por cierto, mucho más útil que el oro. Los sistemas agrícolas, industriales, de transporte y de comunicación dependen del petróleo en cientos de formas, y su posesión o falta, puede afectar vitalmente todas las actividades de una nación.

Casí desconocido durante miles de años el petróleo es hoy la primera fuente de energía que tiene el hombre.

Por otra parte, se tiene que, la industria del petróleo es la más vasta y extensa de todas las industrias químicas, siendo además la más compleja de todas las industrias de proceso tanto física como químicamente. (9)

Además, es importante señalar, que los adelantos tecnológicos exigen cada día una mayor y mejor utilización del petróleo, ya sea como combustible lubricante o como materia prima petroquímica. Y que una mejor comprensión basada en la química de los procesos corrientes puede servir para mejorar la operación e incluso para mejorar las instalaciones actuales o futuras. (10)

Es por esto, que es de gran importancia, para el Ingeniero Químico tener un conocimiento general sobre la industria del petróleo.

Para cubrir la anterior necesidad, en los siguientes apartados se mencionarán los aspectos generales sobre el origen y refinación del petróleo crudo.

A. Origen del petróleo crudo.

La palabra petróleo proviene del vocablo " PETROLEUM " , (petra- piedra y oleum- aceite), significa " aceite de piedra " . (8) Etimológicamente, ya se revela su carácter subterráneo. A simple vista, no es más -- que una sustancia viscosa, olorosa, negra o amarillenta, que mata la hierba y otros vegetales próximos.

El vocablo chapopote o chapapote es castellanización de la palabra -- náhuatl chapopoctli de cháhuatl = grasa y pocti= humo .

El origen del petróleo ha sido una interrogante que se ha planteado el técnico y hombre de ciencia desde el mismo momento en que se le comenzó a -- emplear masivamente como combustible. Las respuestas han dado origen a --- diversas teorías, siendo las más importantes la orgánica y la sintética, 5 Inorgánica.

La teoría orgánica atribuye la génesis del petróleo a los organismos - vegetales o animales que existen en otras épocas y que al quedar sepultados en los fondos de mares y lagos y por el efecto tanto de presión como de -- temperatura se convirtió esa masa orgánica en la mezcla de hidrocarburos - conocida como petróleo crudo. (8, 9, 10, 14)

Estudios hechos en laboratorio analizando rocas petrolíferas de campos productores, parecen confirmar un origen orgánico, ya que se han encontrado en ellas, ciertas propiedades ópticas, que solo se localizan en las sustancias orgánicas; por otro lado, el contenido de nitrógeno y otras sustancias en el petróleo, sólo pueden proceder de materiales orgánicos.

La teoría inorgánica ofrece una secuencia de complejidad más acorde; los hidrocarburos se formaron de compuestos simples y posteriormente aparecieron las primeras formas de vida, las que a su vez generaron microorganismos capaces de concurrir nuevamente a la formación de más petróleo .

Es importante mencionar, que ambas teorías no están en desacuerdo y -- es muy probable que el petróleo pueda tener ambos orígenes en distintas épocas de la tierra y es bien sabido hoy en día que se pueden obtener hidrocarburos tanto del $CO + H_2$ (teoría inorgánica) ⁺ como de la basura, compuesta de restos orgánicos, con agua a presión y temperaturas elevadas (teoría orgánica) . (10, 14)

B. Aspectos generales.

1. Definición: El petróleo no es un compuesto químico definido, si no una mezcla compleja de hidrocarburos, es decir, una combinación de carbono e hidrógeno exclusivamente, que cambian de proporción según su lugar de origen aunque en esencia se trata de los mismos grupos químicos. (7,8,9)

2. Yacimientos: El petróleo, y el gas natural generalmente asociado con él se encuentran hoy en día asociados con rocas sedimentarias, depósitos en la corteza terrestre en profundidades que varían desde los pocos metros hasta varias millas. (9,10)

Cuando se perfora el pozo petrolero en las rocas saturadas de crudo, las presiones subterráneas empujan el petróleo a fluir a través de la roca hacia el pozo y posteriormente a la superficie, sin embargo en muchas perforaciones, la presión pudo haber disminuido a tal grado que para poder sacar el crudo es necesario ejercer una presión por los métodos denominados "recuperación secundaria".

El método más común de recuperación secundaria es la inyección de agua aún con estos métodos de recuperación se queda en el subsuelo el promedio 65% del petróleo del yacimiento, una cantidad mayor que el mismo petróleo producido.

Hoy en día se han experimentado otras técnicas de recuperación terciaria; inyección de detergentes que ayudan al crudo a fluir, inyección de vapor, inyección de aire para efectuar una combustión controlada que calienta al crudo y actúa igual que el vapor.

Los terrenos petrolíferos están siempre en capas porosas, formadas de arena, areniscas y calizas que son materiales capaces de hacer el efecto de esponjas, y están comprendidas entre capas de pizarras y otras también impermeables.

Los indicios de la existencia del petróleo se manifiestan en la superficie del terreno de muy diversas formas, pueden ser; el olor característico, las burbujas de gas desprendidas de los arroyos o lugares pantanosos, las irizaciones que da el aceite al formar una película en la superficie de las aguas, el chapopote, y el desprendimiento de gases y acumulaciones de azufre a lo largo de las grietas y quebrajaduras del terreno.

3. Exploración : Se entiende por exploración petrolera, el conjunto de -- actividades, de campo y de oficina, cuyo objetivo principal es descubrir -- nuevos depósitos de hidrocarburos o nuevas extensiones de las ya existentes.

Los métodos empleados para localizar los yacimientos son dos; geofísicos y sondeo .

Las capas del subsuelo se pueden conocer por métodos geofísicos sin -- necesidad de efectuar perforaciones. La composición, la densidad, la elasticidad de las capas y su forma estratigráfica ejercen una influencia en aparatos de alta precisión como la balanza de torsión, magnetómetro y sismógrafo.

La exploración petrolera puede dividirse en varias etapas:

- 1) Trabajos de reconocimiento;
- 2) Trabajos de detalle;
- 3) Estudios para la localización de los pozos exploratorios; y
- 4) Análisis de los resultados obtenidos para programar la perforación de -- nuevos pozos.

La finalidad principal de las actividades de exploración consiste en -- desarrollar un campo petrolero, con base en los trabajos de exploración -- iniciales, que han proporcionado la seguridad de que existen hidrocarburos a determinada profundidad.

4. Perforación.

El sistema utilizado para este trabajo es el de perforación rotatoria; en -- este sistema, se perfora un agujero haciendo girar una barrena a la cual también se le aplica una fuerza de compresión.

Durante el curso de la perforación, es necesario revestir o además el -- pozo a diferentes intervalos, empleando para ello tuberías de acero de la -- longitud y diámetro requeridos, las cuales se cementan dentro del agujero -- perforado.

Y además es necesario en ocasiones verificar la presencia o ausencia de hidrocarburos en un intervalo perforado; para ello se utiliza un probador de formaciones que se introduce unido a la tubería de perforación.

5. Extracción:

Los pozos productores de petróleo se clasifican en fluyentes y de producción artificial o bombeo. Los fluyentes son aquellos en los que el aceite surge del yacimiento al exterior, mediante energía natural, la que puede -- ser de empuje hidráulico o de gas . Los de producción artificial o bombeo -- son un sistema de explotación que se aplica cuando la presión no permite -- que el petróleo fluya por energía natural.

El aceite que producen los pozos es enviado por su propia energía o la -- que se les proporciona artificialmente hasta un primer centro de recolec- -- ción llamado batería de separadores, en donde se separa mecánicamente el -- aceite del gas y del agua; se miden y envían a otros centros recolectores -- de mayor importancia y de ahí a los centros de tratamiento y refinación.

C. Características del petróleo .

1. Características generales

El petróleo proveniente de las rocas es un líquido viscoso, negro o -- verdoso, cuya gravedad específica el 15 °C es del orden de la unidad. (9)

El petróleo crudo se encuentra en el subsuelo, impregnado en formacio- -- nes de tipo arenoso calcáreo; asume tres estados físicos de la materia : -- sólido, líquido y gaseoso, dependiendo de la composición, temperatura y -- presión a que se encuentra. En estado gaseoso es inodoro, incoloro e insipi- -- do, por lo que como medida de seguridad se le mezcla un mercaptano (com- -- puesto sulfuroso), para detectar su presencia y evitar intoxicaciones; pue- -- de hallarse sólo mezclado con el petróleo líquido dentro de un mismo yaci- -- miento. (8)

2. Composición.

Al analizar petróleo de procedencias diversas , se puede decir, de una -- manera general, que lo forman los siguientes elementos:

CARBONO de 76 a 86 por ciento

HIDROGENO de 10 a 14 por ciento

Los hidrocarburos, por lo general, constituyen del 90 al 99% del crudo, -- y cubren toda la gama de sus productos. Y su naturaleza depende del número -- de átomos de carbono que tenga, del número de átomos de hidrógeno combina- -- dos con estos y de la distribución estructural de los átomos. (7)

3. Clasificación

Muchas series de hidrocarburos son encontrados en el petróleo crudo, y otras son producidas por rompimientos e hidrogenación. (6)

Las series o grupos de hidrocarburos encontrados en el petróleo, se clasifican en varios grupos estructurales. Tales grupos son los siguientes:

I. Saturados de cadena abierta (alcanos) . (9) ($C_n H_{2n+2}$)

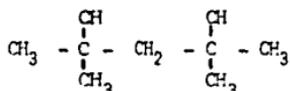
Para este grupo tenemos la serie de parafinas lineales y ramificados.

Un caso típico es el n-heptano: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

Virtualmente, en todos el petróleo crudo, este grupo constituye la fracción individual más larga; el porcentaje típico de estos compuestos individuales de 2 a 3 % de N-hexano y 2 a 4 % n-heptano.

Las parafinas lineales tienen un bajo número de octanos, siendo de hecho por definición cero el octanaje del n-heptano, por consiguiente, requiere extensa modificación para producir los productos deseados.

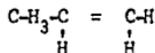
Parafinas ramificadas; un miembro típico es el isooctano (o más propiamente el 2,2, 4 - trimetilpentano) :



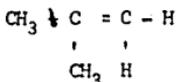
Generalmente las isoparafinas tienen un alto número de octanos, siendo el isooctano 100 por definición y, por lo tanto, son componentes deseables de cualquier crudo, aunque por lo general aparecen en proporciones muy insignificantes. Sin embargo, hay crudos en los cuales se encuentran hasta 1.5 % de 3- metilpentano y 1.0 % de 2,3- dimetilpentano.

II. No saturados de cadena abierta (Alquenos u Olefinas) ($C_n H_{2n}$), para este grupo se tienen la serie de olefinas (etilenos).

Típicos de este grupo son el elqueno normal, propeno :



O bien el alqueno ramificado, isobutileno (o más propiamente 2-metilpropeno):



Las olefinas tienen un alto número de octanos y son muy valiosas como intermediarios en otros procesos, pero casi nunca se presentan en crudos, o cuando lo hacen, es en muy pequeñas proporciones.

Las diolefinas (dos dobles enlaces) se forman en algunos procesos de desintegración.

III. Alquinos (acetilenos) ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)

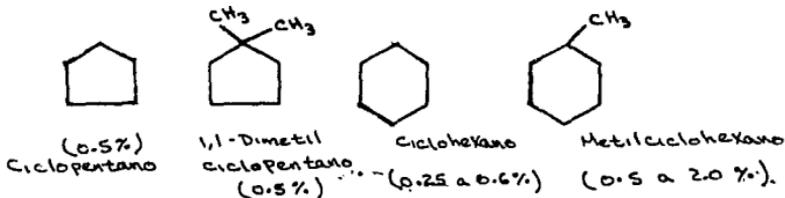
Son isómeros con las diolefinas. Pueden hidrogenarse para formar olefinas, las cuales, al ser hidrogenadas, forman parafinas.

IV. Cíclicos saturados (naftenos) (C_nH_{2n})

Para este grupo se tiene la serie de las cicloparafinas (naftenos). Están íntimamente relacionadas con las parafinas en lo que se refiere a las propiedades químicas.

Tienen el mismo tipo de fórmula que la serie olefinas pero difieren grandemente en sus propiedades. (6)

Después de las parafinas lineales, éste es el grupo más abundante que aparece naturalmente en muchos petróleos crudos. Los miembros típicos y las cantidades usuales son: (9)



V. Aromáticos (C_nH_{2n-6})

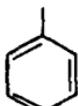
Frecuentemente llamada serie del benceno, es químicamente activa.

Son compuestos cíclicos y su anillo carbónico es muy estable.

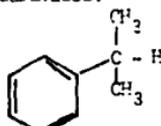
Típicos de este grupo son el benceno y sus derivados:



BENCENO



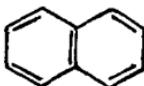
TOLUENO



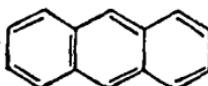
CUMENO

Estos productos son valiosos por su alto número de octanos, como solventes y como intermediarios en otros procesos. Los aromáticos casi nunca se -- presentan naturalmente en cantidades apreciables.

Hay otras varias clasificaciones para los hidrocarburos, pero de menor - importancia, siendo notables los naftalenos, los cuales contienen un doble - anillo bencénico, y los atracenos que contienen un triple anillo.



NAFTALENO



ANTRACENO

Por otra parte tenemos que, los crudos se clasifican, por lo general, en crudos de base parafínica, base mixta y base asfáltica (nafténica) .

Ningún crudo se compone solo de parafinas o de naftenos puros, sino que todos están constituidos (de acuerdo a su definición) de una mezcla de - muchos hidrocarburos y el término base parafínica o base nafténica sólo indica que predomina la serie de parafinas o de naftenos.

Si contienen cera, el crudo se denomina " crudo parafínico " . (7)

4. Características de crudos Parafínicos, Nafténicos, y mixtos.

Las características de los crudos con base parafínica, son:

- Alta densidad API (bajo peso específico) .
- Alto contenido de gasolina primaria impura.
- Gasolina de bajo octanaje .
- Gran rendimiento de Lubricantes de buena calidad.
- Alto índice de viscosidad de sus lubricantes.
- Contenido de cera parafínica.
- Olor suave
- Relativamente libre de azufre
- Color claro.

Los crudos de base nafténico tienen las siguientes características:

- Baja densidad API (alto peso específico)
- Contenido relativamente bajo de gasolina primaria impura.
- Gasolina de octanaje relativamente alto.
- Bajo índice de viscosidad de sus lubricantes.
- Ausencia de cera
- Olor aromático penetrante.
- Posible contenido de azufre.
- Color oscuro.

El crudo intermedio, o de base mixta, puede reunir las características de ambas clasificaciones.

Un valioso criterio que se puede aplicar a la determinación de un - - crudo cualquiera y que es útil para relacionar otras muchas propiedades, es el " factor de caracterización " .

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{S}$$

donde K = factor de caracterización

T = punto de ebullición promedio, grados Rankine (absolutos)

s = peso específico a 60 °F .

El factor de caracterización " K " , es una medida burda de la " parafinicidad o, más aún de los porcentajes relativos de parafinas, naftenos, olefinas, aromáticas, etc., en la fracción.

Ejemplo:

AROMATICOS K=10,0

PARAFINA K=12,7

La siguiente tabla muestra clasificación por grupos de los crudos en función del factor de caracterización y del Índice de viscosidad.

TABLA: (1)

GRUPO	K	INDICE DE VISCOSIDAD
I	12,1 - 12,6	80 - 100
II	11,9 - 12,2	60 - 80
III	11,7 - 12,0	40 - 60
IV	11,5 - 11,8	20 - 40 (*)
V	11,3 - 11,6	0 - 20

CRUDO MAYA (*)

5. Crudo Maya de la zona de Campeche,

CARACTERISTICAS DEL CRUDO .

PRUEBA	METODO	ANALISIS
1 Peso específico	ASTM-D-287	0.918
2 Grados API	ASTM-D-287	22
3 Viscosidad S.U. a 15.6°C, seg.	ASTM-D- 88	300.5
" " " a 21.1°C, seg.	" " "	196.7
" " " a 25.0°C, seg.	" " "	152.3
4 Punto de escurrimiento,	ASTM-D- 97	-36
5 Presión de vapor Reid. lb/plg ²	ASTM-D-323	
6 Factor de caracterización K	UOP-375-59	11.7
7 Contenido de H_2C_1 , LMB	UOP-22-58	1.7
8 Azufre total, % en peso	ASTM-D-129	33
9 Parafina de 54.4 °C. % en peso	UOP-A-46-40	-
10 Carbón Ramsbottom, % en peso	ASTM-D-524	-
11 Metales, ppm	Absorción	-
Fierro	atómica	
Cobre	"	-
Niquel	"	54
Vanadio	"	275
12 Nitrógeno total, ppm	UOP-384-60	
13 Destilación Hempel a 760 mmHg	ASTM-D-285	
T.I.E. °C	" "	35
5%	" "	96
10%	" "	136
20%	" "	206
30%	" "	264
40%	" "	318
T.F.E. (43%)	" "	330

D. IMPUREZAS

1.- Generalidades

Las impurezas en el petróleo, o aceite crudo, pueden ser consideradas, - primeramente, como todos los compuestos ó constituyentes no hidrocarburos.

(6, 7, 11)

La clasificación de estos materiales como impurezas es completamente -- arbitraria, porque estos, son una parte innata del mismo aceite-crudo, y la única justificación en este sentido, es que estos tienen efectos adversos - sobre las operaciones de refinación o producen una distribución desfavorable de los productos de refinación. (11)

Inicialmente, se consideraron dos tipos de impurezas en el proceso de - refinación, como lo son el agua y el azufre.

Por otra parte se sabe que, tal como viene de los pozos, el petróleo - crudo contiene pequeñas cantidades de impurezas, tales como agua, tierra, - sal y ciertos compuestos de oxígeno, azufre y nitrógeno.

Quando la cantidad de tales contaminantes es excesiva, el crudo debe -- sedimentarse para eliminar el agua, o calentarse para expulsar el ácido -- sulfhídrico. (7)

El agua salada, o salmuera, representa la clase general de impurezas del tipo " Oleofóbico " , y tales impurezas pueden ser designadas como sigue:

IMPUREZAS OLEOFÓBICAS	RANGO GENERAL
Sales	10- 1000 LMB
Agua	0,1- 2% vol
Sedimento	1- 500 LMB

Los constituyentes oleofóbicos son insolubles en aceite crudo, por lo tanto, representan una segunda fase.

El azufre; representa, de otra forma, un tipo de impureza que es soluble en el aceite crudo, y puede por lo tanto, ser designada como del tipo " Oleofílico ". Los constituyentes típicos pueden ser listados de la siguiente manera: (II)

IMPUREZAS OLEOFÍLICAS	RANGO GENERAL
Compuestos de azufre	0.1 - 5 % en peso como azufre
Compuestos Organo-metálicos	5-400 ppm como metal .
Acidos Nafténicos	0.03 - 0.4 % vol
Compuestos de nitrógeno	0.05 - 15 % vol
Compuestos de oxígeno	0-2 % en peso como oxígeno

Para comprender mejor la naturaleza de estas impurezas se realiza una descripción más detallada, tal y como a continuación se indicará.

2. Impurezas Oleofóbicas:

Agua y sales : el origen principal de estas impurezas son las gotitas de agua residuales, que son pequeñas y altamente estabilizadas por agentes emulsificantes presentes en el aceite,

La sal que contienen los crudos está íntimamente relacionada con su contenido de sedimentos y agua, los cuales varían mucho de uno a otro pozo, es decir, el contenido total de sales en el aceite dependiendo solamente de la cantidad de agua presente, sino también de la concentración de sales en esta agua, así que muestras distintas del mismo aceite diferirán en el contenido de sales y sedimentos.

Para ésto, se tiene que, los refinadores generalmente analizan el contenido de sales en los aceites crudos, solamente para comprobar la cantidad de cloruros presentes, debido a que estas sustancias son consideradas como las principales responsables de la atmósfera corrosiva producida como un resultado de su hidrólisis. Donde el grado de hidrólisis es función del metal con -

que se forme la sal. Estas sales están en el siguiente orden de disminución de hidrólisis; fierro, aluminio, magnesio, calcio y sodio.

Sedimentos: Otra clase de impurezas oleofóbicas comprenden sólidos finamente divididos, los cuales pueden ser dispersados en aceite o llevados en suspensión en las gotas de salmuera, presentándose con partículas finamente divididas de material siliceo. (I)

La naturaleza de estos materiales depende de la estructura geológica del medio almacenador y de las condiciones de producción.

Estos sólidos pueden ser de arena, barro, yeso, moho, piedra caliza, dolomita, etc. (I, II)

3. Impurezas Oleofílicas

Azufre: El azufre se encuentra en el petróleo en compuestos orgánicos y en el ácido sulfhídrico. El tipo mejor conocido y más fácil de manejar son los mercaptanos o hidrosulfuros de alquilo ($C_2H_5 SH$) por ejemplo;

Estos mercaptanos tienen un olor muy desagradable, y se presentan en el mismo grado de ebullición que las gasolinas. (7)

Actualmente se desarrollan procesos catalíticos para la desulfuración de las gasolinas y de cualquier fracción pesada. Consecuentemente los compuestos de azufre pueden ser tolerados y las operaciones de refinación son adaptadas para minimizar sus efectos nocivos.

El tratamiento con ácido o extracción con solventes da como resultado la eliminación de los compuestos de azufre de las fracciones pesadas, tales como aceites lubricantes.

En un petróleo crudo ordinario el contenido de azufre en todas sus formas varía de 0 a 4 por ciento.

Ácidos Nafténicos: Prácticamente todos los aceites crudos contienen materiales orgánicos ácidos en mayor o menor grado.

Estos han sido llamados ácidos nafténicos porque son derivados carboxílicos de los naftenos, los cuales constituyen una gran proporción de los componentes del aceite crudo.

El contenido de ácidos nafténicos en los crudos también es muy variable.

Estos ácidos tienen un grado de ebullición superior al de los componentes de la gasolina.

Se extraen generalmente de los crudos destilados usando hidróxidos de sodio, luego se purifican y se venden.

Para diferentes fines industriales. Algunos destilados pesados contienen de 10 a 15 % de fenoles por volumen; Estos son compuestos cíclicos que comienzan con el fenol mismo (C_6H_5CH) y entran en ebullición a temperaturas diferentes de las gasolinas.

Generalmente la remoción de ácidos nafténicos del aceite crudo directamente, no es fácil debido a las serias dificultades emulsificantes encontradas cuando se hace un lavado del aceite con sosa caústica.

Nitrógeno : En algunos crudos pueden existir compuestos nitrogenados en cantidades suficientes para ocasionar problemas . Se conoce su presencia por el olor desagradable, y se pueden eliminar, cuando es necesario, por tratamiento ácido o extracción con solventes.

El contenido total de nitrógeno en los crudos es generalmente menor al 1% y raras veces llega al 2% .

Los prototipos de los compuestos nitrogenados presentes en el aceite crudo se dividen en dos grupos : los básicos y los no-básicos .

Los no-básicos son el tipo carbazol, indol y pirrol.

Los compuestos básicos son de estructura quinoleínica y pueden ser analizados a partir de sus constantes de disociación. La fuerza de estas bases es tal que puede ser virtualmente removida coantitativamente del aceite por extracción ácida.

Obviamente los materiales no-básicos, no son afectados por tal tratamiento ácido, pero, como se mencionó anteriormente, pueden ser eliminados por métodos de extracción con solventes.

Compuestos Organo-metálicos : De los compuestos organometálicos presentes en el aceite crudo, los de principal interés para el refinador, son las combinaciones orgánicas con metales pesados, tales como fierro, cobre, níquel, vanadio y arsénico.

Compuestos de oxígeno : Los compuestos de oxígeno existen en forma de asfaltos, fenoles, y ácidos nafténicos, resinas, cresoles, etc.

2.2 REFINACION

A. Definición

La refinación del crudo es esencialmente un proceso de separación que comprenden la destilación seguida por cualquier modificación química necesaria para producir productos utilizables. (8 , 9 , 15)

La refinación del petróleo es un proceso complejo mediante el cual sus hidrocarburos se separan, descomponen y recombinan por diversos métodos. El primer paso es separar por destilación los componentes básicos, o fracciones, que posteriormente se convierten en otros hidrocarburos mediante calor o reacciones químicas.

Por tal motivo, el crudo extraído de los pozos debe refinarse convenientemente antes de que el hombre pueda utilizarlo.

B. Procesos Primarios

Antes de la refinación del crudo es necesario que este pase por una serie de procesos primarios que permiten obtener una mejor refinación y distribución de productos deseables. Tales procesos primarios son los siguientes:

1. Separación de gases

Los gases húmedos provenientes de los pozos se separan de los líquidos en suspensión que pueden contener según el diagrama de flujo de la fig. (1)

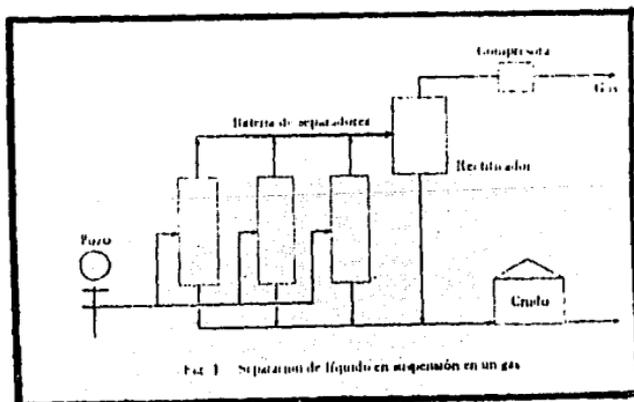


Fig. 1 Separación de líquidos en suspensión en un gas

Otro método para secar los gases es absorbiendo los hidrocarburos pesados en carbón activado en un proceso cíclico donde se recupera la gasolina calentando el absorbedor externamente con vapor de agua.

La corriente de gases secos se destila bajo presión para poder condensar a la temperatura ambiente sin necesidad de utilizar equipo extra de enfriamiento. Sin embargo, este sistema es obsoleto y actualmente se emplea el proceso criogénico.

2. Desulfuración de gases

La eliminación del ácido sulfhídrico y del CO_2 de los gases naturales y de refinería y del CO_2 del gas de síntesis, se efectúa según el diagrama de la fig. (2). El gas impuro pasa por una torre de absorción donde una mezcla de mono-di y trietanolamina reacciona según la ecuación:



El equilibrio procede hacia la derecha a bajas temperaturas y hacia la izquierda a temperaturas elevadas.

Este proceso puede servir también para desulfurar hidrocarburos líquidos en la misma forma.

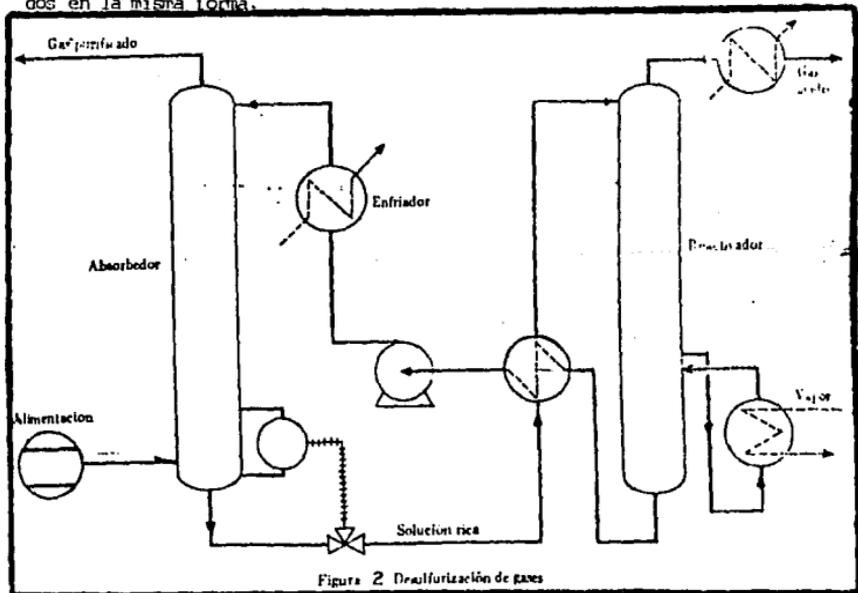


Figura 2 Desulfuración de gases

3. Desalado y desemulsión de crudos

Los petróleos contienen en suspensión y en solución en el agua de emulsión, cloruros, sulfatos y bicarbonatos, los cuales ocasionan problemas, -- por lo cual hacen necesario la eliminación de las sales por lavado con agua y a la vez la eliminación del agua de emulsión.

El crudo al entrar a la refinería contiene cerca de 29 gr de sal/litro. El proceso de desalado puede bajar hasta la especificación máxima permisible que es de 2.8 gr/litro, concentración que no daña apreciablemente las operaciones subsecuentes. Como regla general los crudos parafínicos son los que contienen una mayor cantidad de agua en emulsión.

En la Fig. (3) se muestra el proceso simplificado; el crudo es mezclado con un desemulsionante y con el agua de lavado. Posteriormente se calienta entre 70 - 175 °C siendo las mayores temperaturas de operación para los crudos más viscosos.

Debido a que este es en esencia el proceso en el que interviene la -- adición de un agente desemulsificante para la deshidratación de crudos, en los siguientes capítulos se revisará con mayor detalle lo referente a la -- desemulsificación de crudos, así como la aplicación de agentes tensoactivos en el desalado y deshidratación de crudos.

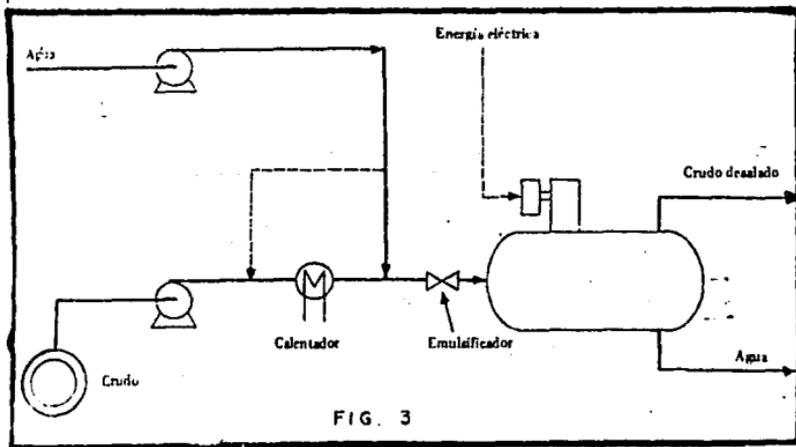


FIG. 3

4. Destilación

En la fig. (4) se esquematiza la instalación para hacer la destilación primaria del petróleo. Cuenta con tres torres de destilación, la primera opera a presión atmosférica y las dos restantes al vacío.

En crudos con un elevado porcentaje de gases disueltos puede ser adecuado " despuntarlos " en una pequeña torre, ya sea en el campo o en la refinería.

En la primera columna de destilación operado a presión atmosférica se divide al crudo en varias fracciones: gases, gasolinas ligeras, gasolinas pesadas (o nafta), querosina, gasoleo ligero (o diesel ligero), gasoleo pesado (o diesel pesado), y residuo. (10)

Estas fracciones se resumen en la tabla (2) en donde están caracterizadas en relación con su punto de ebullición y la destilación y la distribución de hidrocarburos. (9)

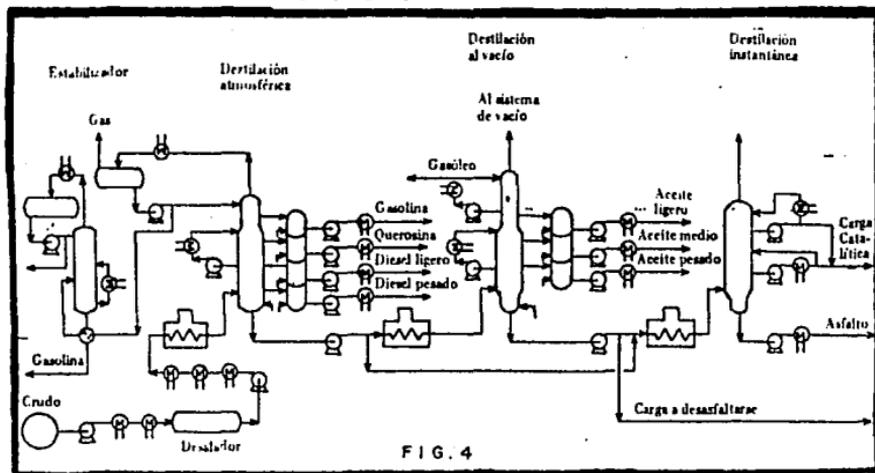


Tabla (2) Fracciones obtenidas del fraccionador de crudo. (9)

FRACCION	Rango del punto de ebullición (° F)	Distribución aproximada de los hidrocarburos presentes.
Gas	menor de 90	C1 a C5
Nafta liviana	90 a 200	C5 a C7
Nafta pesada	170 a 400	C6 a C12
Querosén	350 a 550	C12 a C15
Aceite combust.	390 a 620	C15 a C18
Aceite de gas	superior a 500	C16 a ---
Residuo	superior a 575	C20 a ---

Tabla (3) Punto de ebullición aproximado de las fracciones del petróleo. (15)

FRACCION	PUNTO DE EBULLICION ° C
Gas licuado (gas LP)	- 44 a + 1
Eter de petróleo	30 a 60
Gasolina para aviación	32 a 150
Gasolina para automóvil	32 a 210
Gasolvente (nafta)	100 a 163
Gasolina blanca	150 a 205
Queroseno	177 a 290
Aceite combustible ligero	205 a 316
Aceites lubricantes	260 a 400

El tratamiento de los problemas que se presentan en la destilación -- fraccionada del petróleo se modifica según la naturaleza de la materia prima la índole de los productos comerciales deseados y la importancia de las operaciones. Aunque los principios fundamentales son los mismos que para -- las destilaciones más sencillas, la complejidad de los problemas exige el -- uso frecuente de generalizaciones empíricas y que haya que recurrir a los -- resultados obtenidos en anteriores experiencias. (12)

Los principales factores que introducen consideraciones especiales en la ingeniería de las instalaciones para la destilación del petróleo son:

- La materia prima tiene una composición sumamente compleja.
- La mayor parte de los productos comerciales manufacturados a partir del petróleo son mezclas complejas cuyos intervalos de puntos de ebullición están definidos por las especificaciones de los respectivos productos
- El carácter y rendimiento de las distintas fracciones varían mucho según la procedencia del crudo, y los crudos de una misma localidad pueden mostrar variaciones notables.
- Los niveles de temperatura a los que es necesario conducir muchas de las operaciones son mucho más altos que en la mayoría de las demás aplicaciones de la destilación.
- La escala en que realizan las operaciones es mucho mayor que en cualquier otra industria de las que emplean la destilación.

5. Diagrama general de una refinería

El problema constante de una refinería es igualar la producción de los diversos derivados con el consumo del mercado. Es decir, la curva de destilación de los crudos no concuerda con la curva de la demanda.

El objetivo actual de una refinería, es obtener el máximo de gasolinas, y de materia prima para la petroquímica, al menor precio, osea con el menor número de operaciones.

Esta flexibilidad necesaria para procesar crudos diferentes y para satisfacer una demanda que varía constantemente se logra:

-- Variando las condiciones de destilación primaria o secundaria.

-- Dirigiendo las corrientes en las diversas operaciones secundarias.

Los métodos de control de calidad exigen una temperatura final de ebullición para cada fracción y un determinado intervalo entre la temperatura inicial y la temperatura final de ebullición. De hecho el rendimiento en una fracción puede aumentarse en detrimento de las especificaciones anteriores y de las fracciones de destilación adyacentes.

Al dirigir las corrientes de una refinería a las diversas operaciones secundarias, reacciones y separaciones, es posible llevar los productos en exceso (de bajo precio) hacia aquellos de mayor demanda (de alto precio) como gasolina de alto octanaje, y materias primas para industria petroquímica.

C. Procesos de refinación

La química de los procesos de refinación, anteriormente sólo se refería primordialmente a producir más y mejor gasolina. Actualmente los procesos de refinación se refieren a la producción de más y mejor gasolina y a la obtención de materia prima petroquímica.

En lo referente a los procesos de conversión, se pueden caracterizar -- como aquellos que cambian el número de carbonos, que cambian la relación - hidrógeno-carbono, o procesos que no afectan ninguno de estos factores.

Los tipos más importantes con respecto a la cantidad de gasolina producida de un barril de aceite crudo son los que cambian el número de carbonos: Cracking Térmico, Cracking Catalítico, Hidrocracking y polimerización. El - visbreaking es también un proceso que cambia el número de carbonos, aunque el propósito principal de esta operación, es cambiar la viscosidad, más que producir gasolina.

1. Cracking Térmico

El término cracking térmico se aplica a la descomposición pirógenica de un combustible, para obtener productos tanto ligeros como pesados, por efecto de temperaturas y presiones elevadas. (6.7.9.15)

A nivel molecular significa descomposición térmica, bajo presión, de las moléculas largas a moléculas más pequeñas.

El cracking térmico que antes se aplicaba a un rango amplio de fracciones de crudo, ahora se aplica en un margen estrecho para obtener condiciones óptimas de rompimiento.

En la actualidad son pocas las unidades de este tipo que se han instalado, excepto para trabajos especiales. Sin embargo, muchas de las unidades instaladas en el pasado aún están en servicio y distan mucho de caer en desuso.

Dentro de los trabajos especiales de estas unidades tenemos la reducción de la viscosidad (visbreaking), como parte integrante de una unidad de combinación de crudo, para aumentar los rendimientos de los aceites de carga a los desintegradores catalíticos.. (7)

En relación a las condiciones de temperatura y presión, se tiene que todos los procesos utilizan la mejor combinación de éstas, según la clase de carga o de producto deseado. Los procesos llamados "fase líquida" son los que usan presiones considerables a la salida del serpentín, generalmente de 400 a 600 libras por pulgada cuadrada. En tanto que los hidrocarburos más ligeros se encuentran en la fase vapor a la temperatura de salida del serpentín, los productos residuales más pesados, son líquidos.

Las temperaturas de salida del serpentín y las temperaturas de la "línea de conducción" varían de 850 a 950 °F, dependiendo del grado de desintegración, de la resistencia del producto y del factor tiempo.

La temperatura promedio del 90% destilado de las gasolinas terminadas es de 380 °F, con números de octano que oscilan entre los 62 y 72, dependiendo de la naturaleza de la carga.

La desintegración térmica suave reduce la viscosidad y al mismo tiempo produce algo de gasolina y una fracción apreciable de gasóleo para la carga de alimentación catalítica, o para usarse como componente de los aceites de calentamiento.

Formación de radicales libres.- El cracking térmico es una reacción en cadena de radicales libres. Los radicales libres de hidrocarburos se forman por el rompimiento homolítico de primer orden de un enlace carbono-carbono (C - C) o de un carbono-hidrógeno (C - H).

Los radicales libres son muy reactivos e intervienen en varias reacciones de importancia que determinan la distribución de productos en un cracking térmico.

Un radical libre puede reaccionar con un hidrocarburo, por medio de — abstraer un átomo de hidrógeno para producir un radical libre de ese hidrocarburo y un nuevo hidrocarburo que corresponderá al radical libre original.

2. Cracking Catalítico

Este método lleva más adelante la desintegración térmica, efectuando la reacción en presencia de un catalizador. El resultado es un mejor control mayores rendimientos y obtención de productos de mejor calidad. (7)

En esencia el proceso consiste en poner en contacto hidrocarburos de -- alto peso molecular con un catalizador sólido a temperaturas entre 450-540 °C para romper las moléculas y consecuentemente generar hidrocarburos ligeros correspondientes a la fracción de las gasolinas. (10)

El uso de catalizadores ayuda a obtener mejores rendimientos y números de octano, presiones de operación más bajas y mayor flexibilidad. Si se da mayor atención a las cargas de alimentación, la producción de gas será más alta.

Las condiciones de operación se prefieren generalmente más moderadas, con temperaturas de 750 - a 1,000 °F y presiones desde la atmosférica, a - 100 lb/plg².

El efecto combinado del catalizador y de las condiciones de conversión, logra una mayor recuperación líquida de los productos más valiosos que la - que es posible con la desintegración térmica.

Además de las variables independientes (tipo de catalizador y actividad, velocidad-espacio, relación de catalizador-aceite, temperatura, presión) los siguientes factores adicionales afectan los resultados de conjunto obtenidos de cualquier proceso de desintegración catalítica, a base de una carga de operación dada:

- eficiencia de contacto entre los gases y el catalizador en las zonas de reacción y regeneración.
- carbón residual que queda en el catalizador después de la regeneración.
- uniformidad de la temperatura a través del reactor y del regenerador.

Se ha llevado a cabo una considerable cantidad de trabajo sobre la composición de gasolinas desintegradas catalíticamente, en lo que respecta a la distribución de olefinas, parafinas, aromáticos, y naftenos.

Por otra parte se tiene que el alto número de octano característicos de las gasolinas catalíticas se debe, sin duda, al desplazamiento de las parafinas normales por hidrocarburos de ramificaciones sencillas, más que a grandes concentraciones de parafinas muy ramificadas. La alta concentración de aromáticos en las fracciones más pesadas de la gasolina catalítica es también importante desde el punto de vista del octanaje.

Los principales catalizadores usados para la desintegración catalítica, excluyendo de los muchos usados en otros procesos de refinación, son una alúmina de sílice sintética y productos naturales tales como compuestos de alúmina de sílice natural y en menor grado tierra de fuller, caolín, bauxita, filtrol y bentonitas. Los catalizadores pueden subdividirse en dos grupos los de forma pulverizada para unidades de flujo fluido y los de forma de pastillas para lecho fijo.

La regeneración del catalizador es una parte importante de cualquier proceso de desintegración catalítica. Fundamentalmente, la regeneración causa la combustión de los depósitos de carbón sobre las partículas catalíticas, ya sea en la forma de cuentas o polvo, los poros del catalizador pueden también contener hidrocarburos pesados absorbidos. Generalmente, el depósito es suficiente para permitir la combustión, de manera que hay un exceso de desprendimiento de calor en el regenerador.

El aire necesario para la combustión variará de 10,000 a 14,000 libras por barril de depósito. La mayor parte de los catalizadores en uso comercial resistirán temperaturas hasta de 1,300 °F. En la práctica, las temperaturas del regenerador varían de 1,000 a 1,100 °F.

Los procesos comerciales para la desintegración catalítica pueden dividirse en tres tipos:

I. Lecho de catalizador fijo: Proceso Houdry, y Cicloversión.

El tipo de lecho fijo de la desintegración catalítica ha sido, en general, desplazado por los siguientes:

II. Lecho de catalizador móvil: Desintegración catalítica thermofor (TCC), y Houdryflow.

III. Flujo fluido de catalizador: (FCC), Orthoflow, sistema fluido de la UOP.

3. Hidrocraqueo catalítico.

Uno de los procesos adicionales de la refinación del petróleo es el -- craqueo catalítico con hidrógeno o hidrocraqueo. (9)

Cuando el craqueo catalítico se efectúa en presencia de un gran exceso de hidrógeno, ocurren reacciones muy similares a las que se producen en las condiciones ordinarias del craqueo catalítico. Sin embargo, tienen varias - ventajas de las cuales las más importantes son:

-- los productos quedan casi completamente libres de compuestos de azufre y nitrógeno.

-- los productos tienden a tener puntos de fusión y congelación muy bajos y al mismo tiempo, son muy deseables como combustibles para diésel y - aviación.

-- no ocurren reacciones de polimerización o condensación, por lo tanto no hay tendencia a producir gomas y otros residuos de peso molecular alto.

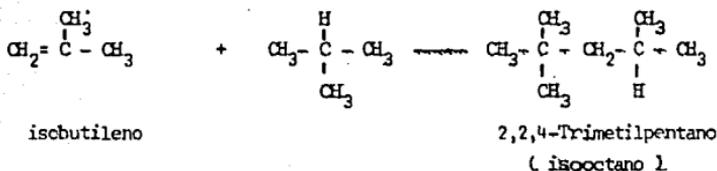
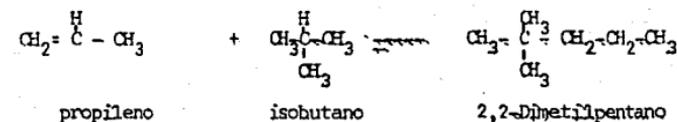
-- como no se produce coque, se hace innecesaria la regeneración catalítica.

4. Alquilación

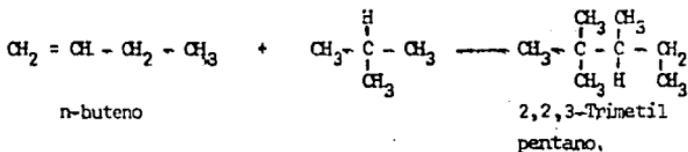
El término alquilación tal como se emplea en la industria petrolera, - significa la unión de hidrocarburos diferentes, incluyendo las olefinas, para formar un hidrocarburo saturado más pesado. La práctica de alquilación - puede aplicarse a la producción de isooctano, el cual, cuando se produce en esta forma, se llama alquilato.

La alquilación típica comprende la reacción de una isoparafina, usualmente isobutano que es uno de los productos principales del hidrocraqueo - con una olefina. Las olefinas más comúnmente usadas son propileno y isobutileno, presentes en cantidades sustanciales en la más alta fracción de gas del fraccionador de crudo.

Las reacciones que se producen son:



Si existen olefinas normales, tales como el n-buteno, son también susceptibles de alquilación. Por ejemplo:



La alquilación se ha experimentado sin catalizador a temperaturas elevadas del orden de 900 a 1,000 °F y presiones de 3,000 a 8,000 lb/plg² manométricas. Los altos costos y bajos rendimientos no admiten la alquilación no catalítica como un proceso de refinería.

Los catalizadores más comunmente usados para la alquilación son el cloruro de aluminio, el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico anhidro. Las temperaturas en el reactor se mantienen entre los 60 y 100 °F ya que las temperaturas altas tienden a fomentar un producto de bajo número de octano. La presión se mantiene lo suficientemente alta para garantizar que el sistema permanezca en estado líquido.

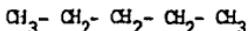
5. Isomerización

La isomerización es el proceso donde la fórmula estructural de una molécula de un hidrocarburo se altera sin cambio en la composición molecular. Por lo tanto es un proceso que no cambia el número de carbonos ni la relación carbono-hidrógeno.

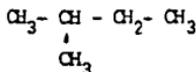
El proceso de isomerización Shell, cumple con el propósito de proporcionar la cantidad adicional necesaria de isobutano, al pasar gas butano sobre un lecho de catalizador cuyo componente reactivo es el cloruro de aluminio. La reacción se mejora agregando gas seco de cloruro de hidrógeno al sistema.

Ultimamente la isomerización se ha extendido a fin de proporcionar más material de alto octanaje para el depósito de combustible de motor de la refinería.

Se ha encontrado posible convertir pentanos y hexanos normales a sus isómeros. (7)



n- pentano



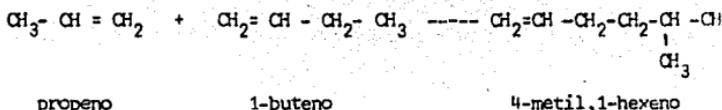
Isopentano

6. Polimerización

La unión de dos o más moléculas de hidrocarburos en una sola cadena más larga de carbonos, y consecuentemente de mayor punto de ebullición, se llama polimerización.

Para efectuar esta operación, se emplean tanto sistemas térmicos como — sistemas catalíticos. Los gases generados en los procesos modernos de refinación ofrecen una carga ideal para la polimerización. Lo que aumenta el rendimiento total del los productos ligeros. Los polimeros tienen un alto valor antidetonante, como agentes mezcladores para combustibles de motor.

La polimerización permite la conversión catalítica de las olefinas gaseosas ligeras a productos líquidos de alto octanaje.



La operación se efectúa a 500 lb/plg² manométricas y 275 a 375 °F.

Se han propuesto muchos catalizadores para los procesos de polimerización, incluyendo el ácido sulfúrico, el cloruro de aluminio, los silicoaluminatos y la bauxita activada, pero, hasta la fecha, el ácido fosfórico es el de uso generalizado.

7. Reformación catalítica

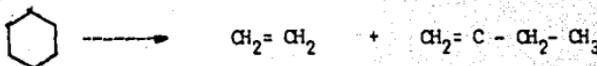
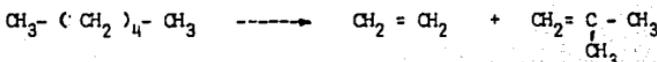
La reformación es uno de los procesos más ampliamente usado en las refinerías de petróleo modernas. Su propósito es mejorar las gasolinas y las naftas de destilación primaria o de desintegración, y la producción de benceno, tolueno y xilenos (BTX) a partir de parafinas o naftenos.

Las reacciones que se producen son muy complicadas y las más importantes serían las siguientes:

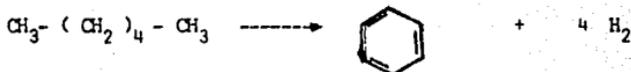
a. Isomerización de una parafina normal en parafinas ramificadas.



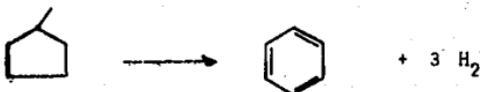
b. Hidrocraqueo de parafinas y naftenos



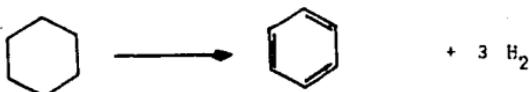
c. Deshidrociclización de una parafina en aromáticos.



d. Deshidroisomerización de ciclopentanos en aromáticos



e. Deshidrogenación de ciclohexanos en aromáticos.



El primer proceso de reformación catalítica con catalizador de platino (Platforming I) fue desarrollado por la UOP. Este proceso es del tipo de lecho fijo.

El platforming se efectúa a temperaturas que oscilan entre los 850 y - los 1,000 °F con presiones desde 200 a 700 lb/plg². En general, se usan presiones más bajas para producir benceno o tolueno, y algo más altas para - mejorar el octanaje de las naftas de mayor punto de ebullición.

El proceso Rexforming de la UOP es un adelanto posterior al de reforma ción.

El proceso fluido hidroforming es una ilustración de la clasificación de regenerativo, sin platino y de lecho fluido.

D. Productos de Refinación

Del petróleo crudo se derivan miles y miles de productos de todo tipo, tanto directamente como indirectamente. Estos productos son variados y las cantidades producidas reflejan la demanda de que son objeto. Aquí, solamente podemos dar un resumen de los más importantes. (6,7,9)

I. Gasolina

A. Gasolina de aviación: tipo de grado deseable para pequeños aviones civiles (mezcla de gasolina de craqueo catalítico y alquilato) hasta grados deseables para aviones de combate (esencialmente alquilato puro).

B. Gasolina de automóvil: tipo grado regular deseable para automóviles de pasajeros y camiones con compresión de relación superior a 9:1 (mezcla de gasolina craqueada catalíticamente, reformada y gasolina de primera destilación) y como extra o superior, gasolina refinada para máquinas con grados de compresión mayores de 9:1 (igual a la anterior, pero con adición de alquilato).

II. Querosén y aceite diésel

A. Aceite para alumbrado y aceite de varios tipos para cocinas y calentadores (querosén de primera destilación)

B. Aceite para turbinas de aviación: convenientemente para avión de propulsión a chorro (fracción de alto punto de ebullición o querosén de destilación directa).

C. Aceite diésel: desde tipo de grado aconsejable para camiones medianos y pequeños (mezcla de querosén de destilación directa y aceite diésel de destilación directa) el grado para uso industrial y grandes camiones — (mezcla de destilación directa y craqueo catalítico de aceite diésel), — hasta el grado para grandes instalaciones industriales (mezcla de craqueo catalítico y aceite residual).

III. Aceite combustible

A. Gas de aceite combustible para turbinas: Adecuado para todo tipo de turbinas a gas (aceite combustible, algunas veces contiene aceite residual).

B. Aceite combustible: desde el adecuado para vaporizadores de tipo — marmita (mezcla de querosén de destilación directa y aceite combustible) el aconsejable para hornos domésticos (aceite diésel y aceite combustible cra-

queado catalíticamente), hasta el aconsejable para quemadores industriales que usan aceites de gran viscosidad (principalmente aceites residuales, que algunas veces incluye fracciones de aceite combustible de alto punto de ebullición).

IV. OTROS

A. Gas licuado de petróleo: aconsejable para usos residenciales y comerciales (propano y butano) .

E. Solventes: solventes aromáticos tales como benceno y tolueno y espíritus del petróleo usados en las pinturas y adelgazadores de barnices (proviene de destilación directa de gasolinas reformadas) .

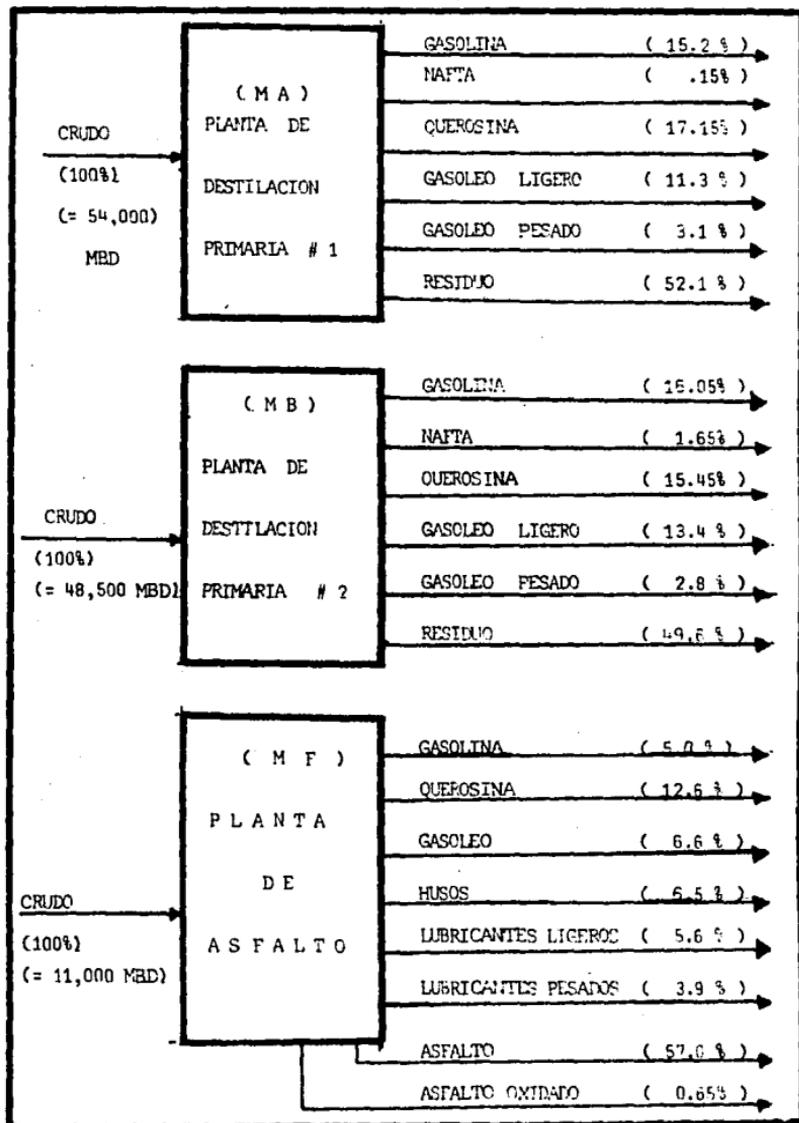
C. Lubricantes: Lubricante de automotores tal como aceite para caja de cigueñal, lubricantes de transmisión así como lubricantes industriales, tales como aceites y grasas para máquinas y motores (pozo de fraccionamiento, pozo de refinación, mezcla de lubricantes y residuos de aceite) .

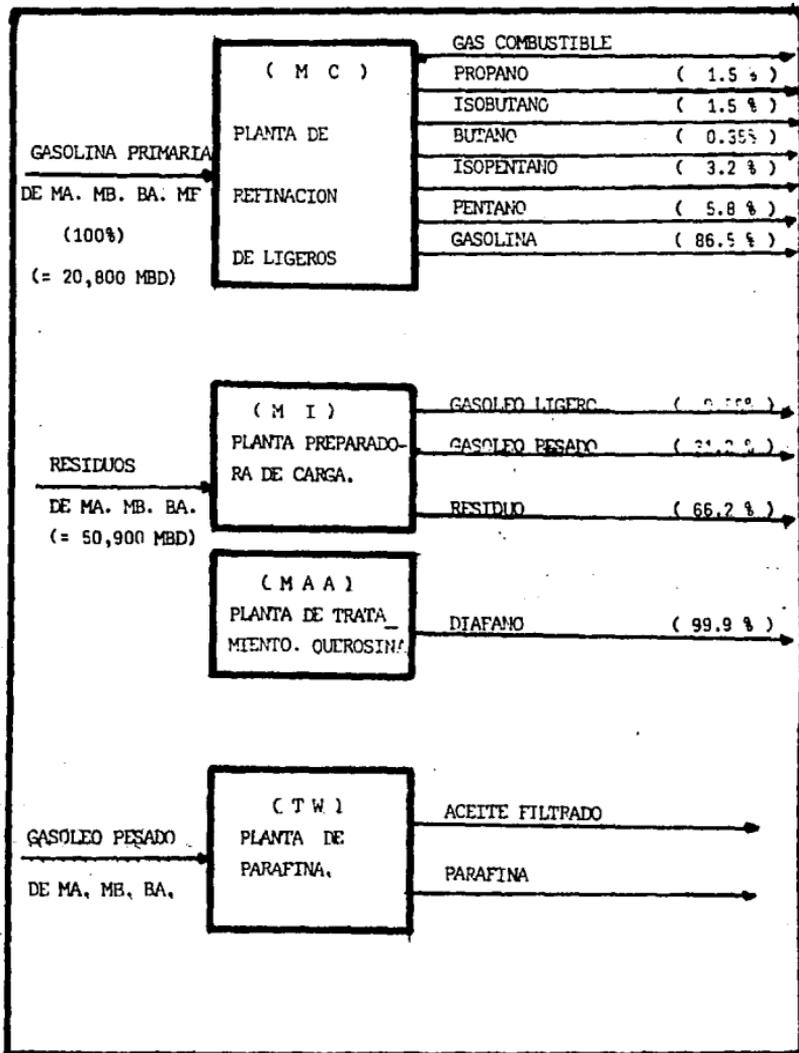
D. Materiales de construcción: cementos de asfaltos, tapaporos y asfaltos para techos en la construcción, asfaltos emulsionados y capas de polvo aceitado para la construcción de carreteras (en su mayor parte refinados - del asfalto y aceites residuales)

E. Ceras: Ceras parafínicas utilizadas para revestimiento de papel, - aislamientos eléctricos y en compuestos engomados (mezclas altamente refinadas de aceites residuales) y ceras microcristalinas usadas como material de revestimiento a prueba de agua (tales como cera parafina de algún peso molecular).

En la fig. (6) se muestra una distribución de los productos de refinación en la refinería de Madero. (DEMEX).

Fig. (6) . REFINERIA (D E M E X)





2.3 Daños ocasionados por los contaminantes en los procesos de refinación

Cuando se introducen los procesos de craqueo catalítico y térmico, se encontró que algunas de las impurezas, tales como las sales residuales asociadas con la pequeña cantidad de salmuera quedada en el aceite, dando efectos adversos sobre estas nuevas técnicas de refinación. Por lo que se consideró como buena práctica la separación de las sales hasta valores lo más bajo posibles, que sean económicamente justificables con objeto de minimizar los efectos adversos sobre el equipo y productos de refinación.

En el proceso del craqueo catalítico algunos tipos de impurezas muestran efectos perjudiciales sobre la distribución de los productos del craqueo y sobre la catálisis misma.

Consecuentemente, lo más justificable es una completa desalación del crudo original para obtener mejores resultados en el proceso de craqueo catalítico, sin embargo, la destilación de otros constituyentes del aceite crudo pueden tener también una influencia pronunciada sobre las reacciones del craqueo, y de éstos los más importantes son materiales como bases de nitrógeno y otros compuestos orgánicos, especialmente de naturaleza organometálica lavando relativamente proporciones insignificativas de metal, como vanadio, níquel y cobre.

También se ha reportado por ser la causa del envenenamiento y deterioro de la catálisis, los compuestos de arsénico, especialmente donde el catalizador es el platino.

a. Generalidades

La presencia de pequeñas cantidades de agua residual en el aceite crudo puede conducir a otros problemas en la refinería, por ejemplo: algo de esta agua se sedimentaría o separaría gradualmente fuera de la refinería en tanques de sedimentación o asentamiento, produciendo una acumulación de fondos con una elevación continua del nivel de la interfase, y debido a su alto contenido de aceite, estos residuos no pueden ser drenados dentro de sistemas de agua de desecho. (11)

b. Principales factores de daño.

En los párrafos anteriores se ha mencionado de manera genérica algunos de los daños y efectos nocivos de los contaminantes del petróleo.

En esta ocasión se mencionarán de una manera más específica los daños y efectos nocivos que ocasionan estos contaminantes en los procesos de refinación.

El agua, las sales y los sólidos que acompañan al aceite afectan en -- múltiples formas la refinación del crudo.

Los principales factores de daño son los siguientes:

1. Corrosión: Mediante el empleo del sistema de desalado, se reduce la corrosión provocada por sulfuros, sales y ácidos orgánicos. Los equipos más susceptibles a la corrosión son los que se encuentran en contacto con la humedad.

2. Erosión: La erosión, o sea el desgaste de las paredes del material - que constituyen a los equipos es ocasionada por la presencia de sólidos -- cuya acción se hace presente en los puntos de máxima velocidad y turbulencia tales como tuberías de alimentación de crudo , cambiadores de calor y bombas.

3. Taponamientos: Cuando se efectúa una eficiente limpieza del crudo, se depositan menores cantidades de sales y otros sólidos en los cambiadores de calor y en el equipo de destilación. En ocasiones, la acumulación de la sal acelera la descomposición del petróleo con la consiguiente depositación de coque.

Con el depósito de sólidos, la eficiencia en la transmisión del calor en su capacidad de fraccionado del crudo y su entrega disminuirán, al grado de requerir limpiezas frecuentes del equipo, con el consiguiente aumento en los costos de mantenimiento.

4. Incrustaciones: Las incrustaciones son depositaciones de coque y - otros contaminantes sobre las paredes de los tubos que obstruyen y disminuyen la capacidad de los intercambiadores de calor, causan sobrecalentamiento y eventuales rupturas de los tubos.

Los equipos más susceptibles a sufrir incrustaciones son aquellos en -- los cuales se manejan temperaturas elevadas, o cambios bruscos de ellas.

En la Fig. (7) se ilustra el origen del aceite, agua y sales, los efectos de sales residuales sobre el equipo en una refinería.

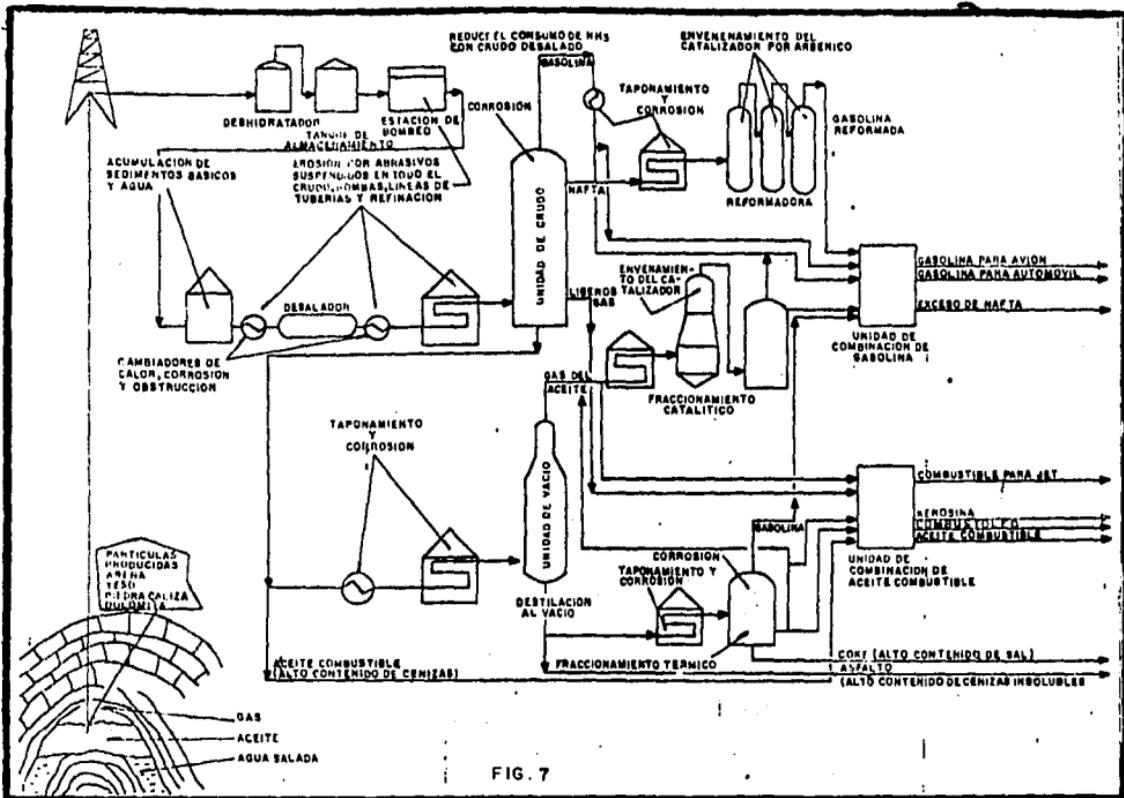


FIG. 7

CAPITULO

III

" Muchas de las cosas que se aprenden hoy, habrán dejado de ser ciertas dentro de cinco años; dentro de cinco o diez años serán muy importantes ciertas cosas de las que ahora no se ha oído hablar -- siquiera. "

Jacob Neusner

**" TEORIA SOBRE LA FORMACION
Y
ROMPIMIENTO DE LAS EMULSIONES "**

En este capítulo se revisan los conceptos fundamentales en el estudio de la formación y rompimiento de las emulsiones. Además se hace una clasificación de los tensoactivos, ejemplificándose .

Se consideran las propiedades de las soluciones acuosas de surfactantes, tal como la formación de micelas.

Se mencionan los aspectos más importantes sobre la formación de las emulsiones, considerándose además la preparación y tipo de emulsiones, y señalándose los factores que afectan la estabilidad de la emulsión.

Se incluyen las características de la emulsión agua/crudo para diferenciarla de las emulsiones agua/aceite.

Concluyéndose con el estudio de la desemulsificación de crudos, mencionándose los agentes --- químicos desemulsificantes.

" TEORIA SOBRE LA FORMACION Y ROMPIMIENTO DE LAS EMULSIONES " .

El conocimiento duerme y
ronca en las bibliotecas,
pero la sabiduría está en
todas partes, bien despierta,
alerta.

Josh Billings.

La teoría de las emulsiones está contenida esencialmente en la Fisiocoquímica de superficies y en los sistemas dispersos (coloides). Por lo tanto es importante señalar, que un estudio completo sobre las emulsiones implica el análisis detallado de la fisicoquímica de superficies y de los sistemas dispersos. Sin embargo, para fines de este trabajo sólo se mencionan algunos aspectos generales sobre la formación y rompimiento de las emulsiones, dejando para un estudio más completo la revisión de la literatura. (18,19,20,34,35).

3.1 Conceptos fundamentales.

a) Emulsión .

" Una emulsión es un sistema disperso en el que las fases son líquidas no miscibles o parcialmente miscibles, y donde un líquido está disperso íntimamente en otro en forma de gotas, cuyos diámetros son generalmente mayores que 0.1 micras (10^{-4} m). Los pequeños glóbulos son estabilizados por una película interfacial o un agente estabilizante tal que los glóbulos no coalescen y no responden al asentamiento por gravedad " .

La fase formada por las gotas dispersas se llama fase interna (dispersa) y el líquido en el cual se encuentran esas gotas se le llama fase continua, externa o dispersante. (18,21.)

Generalmente una de las fases es agua y la otra una sustancia orgánica que se designa con el nombre de " aceite " .

Fundamentalmente existen dos tipos de emulsiones:

Directas; emulsiones de agua en aceite (W/O); si el medio acuoso es la fase dispersa (interna) y el aceite es la fase continua.

Indirectas : emulsión de aceite en agua (O/W); en la cual aceite es la fase interna y el agua fase continua.

b) Tensión superficial e interfacial.

La tensión superficial es una propiedad de los líquidos que los distingue de los gases. Para esto se sabe que existen fuerzas de Van der Waals de corto alcance entre las moléculas y que en combinación con las fuerzas electrostáticas en equilibrio son responsables de la existencia del estado líquido. (18)

Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se pueden explicar fácilmente en función de estas fuerzas. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las que están situadas, por ejemplo, en una interfase líquido-aire experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior. Fig. (6')

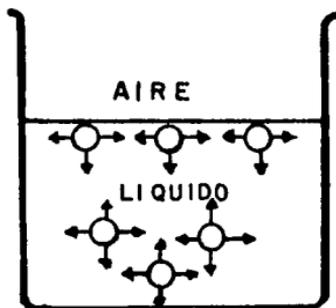


Fig. 6' Fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en interior de un líquido.

Tantas moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente. Por esta razón las gotas de líquido y las burbujas de gas - tienden a tomar una forma esférica. (18,21)

Por otra parte se tiene que una molécula superficial está unida aproximadamente en un 75% con relación a una molécula que se encuentra en el interior. (34,)

La tensión superficial de un líquido se define normalmente como:

" La fuerza que actúa perpendicularmente a cualquier línea de longitud unitaria sobre la superficie del líquido ". (18,19)

Y más satisfactoriamente se define como:

" El trabajo necesario para aumentar a temperatura constante y de modo reversible, el área de una superficie en una unidad ". (19)

$$\gamma = \frac{W}{A} \quad (1)$$

La tensión superficial (N/m) es numéricamente igual a la razón de aumento de la energía superficial con el área (J/m²).

El término tensión superficial se refiere a las propiedades entre un líquido y un gas, que puede ser el aire o el vapor del líquido.

Y el término tensión interfacial se refiere a las propiedades entre dos líquidos no miscibles.

Por lo tanto, las mismas consideraciones valen para las interfases entre dos líquidos no miscibles. De nuevo hay un desequilibrio de fuerzas intermoleculares, pero de magnitud inferior. Las tensiones interfaciales normalmente tienen valores situados entre las dos tensiones superficiales de los dos líquidos en cuestión.

En cualquier tipo de emulsión, la gran tensión interfacial entre el agua y el aceite aunada a la gran área interfacial, significa que la emulsión tiene una alta energía libre comparada con la de las fases separadas. Lo cual da una inestabilidad termodinámica (AG → 0). (AG → Mín).

Como consecuencia de la tensión superficial existe a través de cualquier superficie curva una diferencia de presión equilibradora, siendo la presión mayor sobre el lado cóncavo. Para una superficie curvada con unos radios de curvatura principales r₁ y r₂, esta diferencia de presión viene dada por la ecuación de Young-Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

Que se convierte en: $\Delta P = 2 \gamma / r$ para una superficie esférica.

Valores de tensión superficial a 25° C.

Líquido	γ (mN/m)
H ₂ O	72.8
benceno	28.2
n-octanol	27.7
CCl ₄	27.1
n-octano	22.0

El puente de hidrógeno es el responsable de que el agua sea el líquido con mayor fuerza intermolecular (a excepción de los metales líquidos) y - por lo tanto con una elevada tensión superficial.

La tensión superficial de la mayoría de los líquidos disminuye al aumentar la temperatura de modo prácticamente lineal, excepto en el caso de algunos metales, y se hace muy pequeña en la región de la temperatura crítica, cuando las fuerzas intermoleculares de cohesión tienden a cero.

Se han propuesto varias ecuaciones empíricas que relacionan la tensión superficial y la temperatura, de las cuales la de Ramsay y Shields parece ser la más satisfactoria:

$$\left(\frac{Mx}{\rho} \right)^{2/3} = K (T_c - T - 6) \quad (3)$$

donde M es la masa molecular del líquido, ρ la densidad, x el grado de -- asociación, Tc su temperatura crítica y K una constante.

Todos los métodos para medir la tensión superficial están fundamentados en superficies curvas, en donde la tensión interfacial se determina al relacionar la curvatura con la diferencia de presión a través de la intercara o bien al evaluar el efecto de la gravedad a diferentes niveles en superficies líquidas planas, en donde no existe diferencia de presión y el - efecto de la gravedad es constante, entonces es necesario introducir un -- objeto en la intercara, creando así una superficie curva localizada en la región adyacente al objeto.

Una descripción detallada de la clasificación de los métodos para medir tensión superficial queda fuera del interés de este trabajo.

c) Tensoactivos. (surfactantes)

Las sustancias que disminuyen la tensión superficial del solvente se llaman tensoactivas (de actividad superficial). (20)

Las sustancias tensoactivas pueden concentrarse en grandes cantidades en la superficie del agua, cubriendo completamente la superficie, por lo que la tensión superficial puede reducirse mucho, y la concentración de la sustancia tensoactiva puede alcanzar un valor límite, correspondiente a una empaquetadura compacta de sus moléculas en la capa superficial.

En algunos casos, tales como disoluciones de electrolitos, azúcares, etc., se observan pequeños aumentos en la tensión superficial, debido a una adsorción negativa. En estos casos debido a que las fuerzas de atracción soluto-disolvente son mayores que las correspondientes disolvente-disolvente, las moléculas de soluto tienden a abandonar la superficie y pasar al seno del líquido. (18)

Las sustancias que aumentan la tensión superficial del solvente y que se adsorben negativamente se llaman de inactividad superficial. (20)

Existen numerosos compuestos tensoactivos. Todos ellos derivan dichas propiedades de la naturaleza dual de sus moléculas. Cada molécula contiene una parte que es hidrofílica o soluble en agua y otra parte que es hidrofóbica y soluble en aceite. Por regla general, la porción hidrofóbica consiste de una cadena hidrocarbonada, mientras que la porción hidrofílica contiene átomos de oxígeno o de nitrógeno. (10)

Los agentes tensoactivos se clasifican según su comportamiento en soluciones acuosas en: aniónicos; catiónicos; no iónicos; y anfotéricos. (4)

Los aniónicos al disociarse en agua, el radical orgánico que les confiere sus propiedades tensoactivas posee carga negativa. En los catiónicos el radical orgánico tiene carga positiva, los no iónicos no se ionizan, pero adquieren el carácter hidrofílico de una cadena lateral oxigenada, normalmente polioxido-etileno. Los anfotéricos se ionizan para producir ya sea -- aniones o cationes activos, dependiendo del medio que los rodea.

1.- Agentes tensoactivos aniónicos.

Los agentes tensoactivos " aniónicos ", están caracterizados por la existencia en su molécula de cationes orgánicos e inorgánicos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , $(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)^+$, etc.) y una parte hidrofílica que contiene los grupos aniónicos ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^-$, etc.) unido a la fracción orgánica.

Dentro de esta clasificación, exceptuando los jabones, los alquilaril-sulfatos y alcoholes sulfatados, son de la mayor importancia por su empleo en la formulación de detergentes de uso doméstico e industrial.

Además de los productos anteriores, podemos citar otros agentes de superficie activa aniónica.

- A. TIPO SULFONATO $-\text{SO}_3^-$
- B. TIPO SULFATO $-\text{O}-\text{SO}_3^-$
- C. TIPO FOSFATO
- D. TIPO SULFOSUCCINATOS
- E. TIPO SULFOSUCCINAMATOS
- F. TIPO SULFOACETATO
- G. TIPO DERIVADOS AMINOACIDOS
- H. OTROS.

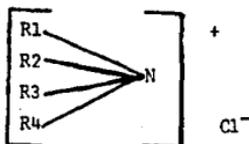
2.- Agentes tensoactivos catiónicos.

El término " surfactantes catiónicos " se refiere a los compuestos que contienen por lo menos una cadena de 8 a 25 átomos de carbono, derivada de un ácido graso o de un derivado petroquímico y un nitrógeno cargado positivamente, el anión suele ser un; Cl^- , Br^- , OH^- , o SO_4^{--} .

La mayoría de los agentes catiónicos están constituidos por una cadena larga de sales de amonio cuaternario o sales de alquilaminas.

Estos surfactantes son de menor interés que los agentes aniónicos y - no iónicos, pero reside su importancia en la industria por su eficiencia - bactericida, germicida, algicida, etc.

Formula general :



En el catión, el radical R, representa la cadena larga (grupos alquílicos o arílicos; los otros radicales pueden estar reemplazados por átomos de hidrógeno u otros radicales alquílicos.

Por ejemplo podemos citar los siguientes agentes de superficie activa catiónica:

- A. TIPO METOSULFATO
- B. TIPO DERIVADOS DE IMIDAZOLINA
- C. TIPO OCIDOS DE AMINA
- D. TIPO SALES DE AMINAS GRASAS

3.- Agentes tensoactivos no iónicos.

El término " surfactante no iónico " , se refiere principalmente a los derivados polioxietilenados y polioxipropilenados, también se incluyen en esta categoría los derivados anhidros del sorbitán, alcoanolaminadas grasas, etc.

Los surfactantes no iónicos tienen la ventaja de que son estables frente a la mayoría de los productos químicos en las concentraciones usuales de empleo. Al no ionizarse en agua, no forman sales con los iones metálicos y son igualmente efectivos en agua blanda y dura.

Su naturaleza química los hace compatibles con otros agentes tensoactivos catiónicos, aniónicos y coloides cargados positiva y negativamente.

Por otra parte, las características tensoactivas especiales de cada uno los hace altamente valiosos como materia prima base para la formulación de diversos productos para la industria en general.

En los agentes no iónicos el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que contiene una serie de grupos débilmente solubilizantes (hidrofílicos), tales como enlaces etéreos o grupos hidroxilos en sus moléculas.

La repetición de estas unidades débiles tiene el mismo efecto que hidrófilo fuerte, salvo que no hay ninguna ionización. Caso similar al de los azúcares que a pesar de su estructura hidrocarbonada contienen un alto número de hidroxilos, amidas o grupos amínicos con hidrógeno lábil, tales como alquilfenoles, alcoholes, ácidos grasos, mercaptanos, etc., pueden reaccionar con óxidos de etileno para formar surfactantes no iónicos.

Las principales clases de surfactantes no iónicos se presentan a continuación:

- A. ALCOHOLES GRASOS POLIOXIETILENICOS
- B. ALQUILFENOL POLIOXIETILENADOS
- C. ACIDOS GRASOS POLIOXIETILENADOS
- D. CONDENSADO DE OXIDO DE ETILENO Y OXIDO DE PROPILFENO
- E. AMIDAS DE ACIDOS GRASOS POLIOXIETILENADOS
- F. AMINAS GRASAS POLIOXIETILENADAS
- G. ESTERES DE ACIDOS GRASOS
- H. ALCANOLAMIDAS
- I. ESTERES DE ACIDOS GRASOS DERIVADOS DEL SORBITOL

4.- Agentes tensoactivos anfotéricos.

Por último tenemos el grupo de agentes tensoactivos que, por presentar su molécula grupos aniónicos y catiónicos están principalmente constituidos por una cadena grasa y un nitrógeno cuaternario conteniendo un radical aniónico, son productos completamente estables en sistemas ácidos y alcalinos, son básicos en el área cosmética por su buena tolerancia cutánea también tienen aplicación en la formulación de limpiadores alcalinos, inhibidores de corrosión, puesto que son compatibles con otros agentes aniónicos y catiónicos. En este grupo se tiene a las Betaínas.

d) Tensión superficial e interfacial de soluciones de surfactantes.

Cuando se encuentran moléculas de surfactantes en la solución acuosa, -- éstas tienden a acomodarse y extenderse en la superficie, con el grupo -- hidrófobo fuera del agua. Si se denomina π , la presión que ejerce el -- el tensoactivo en la superficie, entonces la tensión superficial γ de -- una solución está dada por ;

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \quad (4)$$

en donde γ_0 es la tensión superficial del líquido puro.

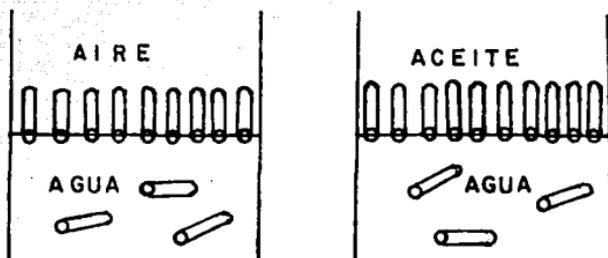
Para el caso de dos fases inmiscibles, la fase no acuosa se desig_ na en forma genérica como la fase " aceite " : La tensión interfacial se ve también disminuida por la presencia de surfactantes, que tienden -- a absorberse preferentemente en la interfase, con el grupo hidrófilo -- embebido en el agua y el grupo hidrófobo en el aceite.

En la fig. (9) se observa la orientación de los surfactantes en las intercaras.

A continuación se mencionan algunos valores de tensión interfacial entre el agua y algunos líquidos orgánicos.

Líquido	(mN/m).
n- octano	50.8
CCl ₄	43.7
benceno	34.7
n-octanol	8.6

Fig. (9)



e) Propiedades de soluciones acuosas de surfactantes.

Un aspecto importante a considerar en la preparación de soluciones de tensoactivos es su solubilidad en agua.

La solubilidad de los tensoactivos aumenta con la temperatura, pero existe una temperatura que se conoce con el nombre de " punto Kraft " - en que un pequeño aumento de temperatura incrementa considerablemente la solubilidad. El punto Kraft es afectado por el largo de la cadena.

La efectividad de un surfactante como detergente se reduce notablemente cuando se trabaja abajo del punto Kraft, ya que a temperaturas inferiores al punto Kraft, no se forman micelas y se puede precipitar el agente.

Un comportamiento peculiar de las soluciones de surfactantes no iónicos consiste en que se enturbian al alcanzar la temperatura conocida como punto de enturbiamiento (Cloud Point). El punto de enturbiamiento es bastante insensible a la concentración de la solución.

El fenómeno de enturbiamiento se adscribe a la (desolvatación) del átomo de oxígeno de la cadena etoxilada a alta temperatura. El punto de enturbiamiento en un derivado etoxilado aumenta al incrementarse el número de moles de óxido de etileno presente.

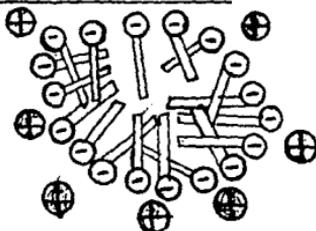
La tensión superficial de los surfactantes disminuye con la concentración hasta llegar a una concentración que se conoce con el nombre de concentración micelar crítica (CMC), en la que cualquier aumento

no modifica la tensión superficial.

La explicación que se da a este fenómeno reside en la formación de agregados conocidos como micelas, que tienen al grupo hidrófilo en la superficie de la micela y el grupo hidrófobo hacia el interior.

Varios modelos de constitución de las micelas se han propuesto y para ilustrar el punto a continuación se da el modelo esférico de HARTLEY.

MODELO MICELAR DE HARTLEY



El tamaño de las micelas se determina principalmente por el método de la dispersión de la luz.

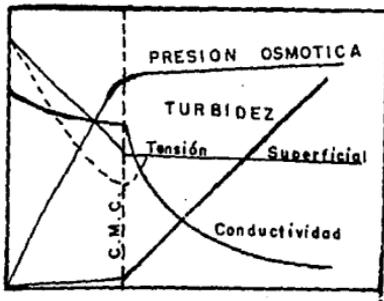
Se ha mostrado que la CMC disminuye conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrófoba.

La presencia de sal decrece el valor de la CMC y aumenta el tamaño de la micela. El tamaño de la micela de surfactantes iónicos decrece gradualmente con la temperatura, mientras que con los surfactantes no iónicos aumenta con la temperatura, en particular el incremento en el tamaño de la micela es enorme cerca del punto de enturbiamiento.

Muy poca sustancia orgánica se disuelve con soluciones de detergente de concentración menor a la CMC. lo que indica que la sustancia orgánica quede englobada dentro de la micela.

Además del cambio brusco que sufre la tensión superficial en la CMC también se tienen cambios bruscos en la presión osmótica y en la conductividad eléctrica tal y como se representa en la siguiente fig. (10)

Fig. C 10 2



3,2 Formación de las emulsiones,

En el mercado existen varios productos en forma de emulsión : leche (O/W), mantequilla (W/O), limpiadores de metales (O/W), crema para las manos (W/O) y (O/W), bactericidas (O/W), jarabes (O/W), etc.

Como se observa la emulsión más común se forma al dispersar un volumen pequeño de un aceite en un volumen grande de agua y se designa como emulsión aceite en agua (O/W).

Para otro tipo de productos, se acostumbra envasar únicamente la fase aceitosa de la emulsión, a la que se le han añadido surfactantes, de tal manera que cuando se agrega el aceite al agua se produce instantáneamente una emulsión (O/W). Este es el caso de los desinfectantes, pesticidas, y líquidos para herramientas de corte, en que para preparar la emulsión, un líquido transparente (aceite) que contiene el principio activo y el surfactante se vierte en grandes cantidades de agua.

a) Aspectos previos

Se sabe que, las gotas de agua en el seno del aceite tomarán la forma que tenga la menor área de superficie (una esfera), además las gotas de agua se aprietan en sí, tan apretadamente como sea posible para reducir su tamaño, y por lo tanto su superficie. Como las gotas de agua chocan y se unen formando una gota de mayor tamaño que tiene menor área -

superficial que la suma de las áreas superficial que la suma de las áreas superficiales de las gotas pequeñas . Así que de acuerdo con el deseo de la fase acuosa para encontrar un estado de existencia que le de menor área superficial las gotas continuarán uniéndose hasta que se transformen en una gota grande . (21) 31

Por otra parte se tiene que, entre masas adyacentes de aceite y - agua existe una resistencia que impide la emulsificación de los dos fluidos.

Esta resistencia desaparece cuando se adicionan surfactantes que - reducen la tensión interfacial entre las dos fases, rompiendo la barrera existente en la vecindad entre un fluido y otro.

Así como las condiciones de turbulencia dispersan las gotas de un - fluido en el seno del otro, el emulsificante envuelve a cada partícula - dispersa por medio de una película molecular. La película impide que -- la partícula dispersa se reúna o coalesca con otras partículas aisladas, proporcionando a la mezcla un cierto grado de estabilidad. (4) 4 -

De acuerdo a lo anterior, se observa que para formar una emulsión el sistema tiene que tener presente el agua y aceite, agitación y principalmente un agente emulsificante . (18, 21, 17) 6. 1. 1 7

Dependiendo de la naturaleza del agente emulsificante la emulsión será natural (surfactantes naturales) o artificial. (surfactantes -- artificiales) .

Resumiendo, diremos que se forma una emulsión porque cada gota de - agua es cubierta por una película del agente emulsificante, por lo que las gotas quedan aisladas entre sí tanto física como electricamente.

b) Preparación de las emulsiones.

Las emulsiones se preparan ya sea usando maquinaria que proporcione la energía necesaria para formar la nueva superficie $W = \gamma dA$ ó bien por el mecanismo de auto emulsificación, en donde no se requiere maquinaria.

Ya se conocía en 1887 la forma de preparar concentrados de aceites autoemulsificables en agua y para ello añadían jabón y compuestos fenólicos al aceite. Otra técnica antigua estriba en añadir aceite que -

contenía ácidos grasos a una solución acuosa de sosa cáustica.

Davies y Rideal discuten tres posibles mecanismos para explicar la autoemulsificación : turbulencia interfacial, difusión y varado y el hecho de que inicialmente la tensión interfacial puede ser negativa.

c) Tipo de emulsión

A parte de la composición química, una variable importante en la descripción de las emulsiones es la relación \emptyset entre el volumen de la fase interna y el de la fase externa.

Al empacar en forma compacta esferas del mismo tamaño, se observa que las esferas ocupan $\emptyset = .74$ % del volumen total, dato que conduce a establecer una relación límite de 3 : 1 entre el volumen de la fase dispersa y el de la fase continua. Esta relación límite puede excederse en emulsión, cuando se tienen gotas de diferente tamaño o bien gotas que se deforman.

es una variable apropiada para tratar la viscosidad : (34)

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \emptyset) \quad (\text{Ec. EINSTEIN}) \quad \text{para esferas rígidas (5)}$$

Las gotas de la emulsión no son realmente rígidas y la aproximación teórica que toma en cuenta esta consideración está dada por ecuación debida a Taylor.

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2.5 \emptyset \left(\frac{P + 2/5}{P + 1} \right) \right) \quad (6)$$

donde P es la relación de viscosidades entre la fase interna y externa.

Las emulsiones más concentradas no son newtonianas en su viscosidad, así que η depende de la velocidad de corte. Además η depende no solamente de \emptyset sino también del tamaño de la gota y distribución de tamaños.

Por otra parte las propiedades eléctricas incluyen ; conductividad eléctrica, constante dieléctrica y medición de la movilidad electroforética.

Los efectos que dependen del tiempo incluyen; la velocidad de corte

en la viscosidad(tixotropía) y reopoxía) ; la velocidad de disminución de (n) (número de gotas) con el tiempo(coaliscencia y agregación) y la velocidad de formación de natas.

Hay varios métodos para identificar el tiempo de emulsión:

1) Generalmente una emulsión O/W tiene una textura cremosa y las emulsiones W/O tienen un tacto graso.

2) La emulsión se mezcla fácilmente con líquidos que son miscibles con el medio de dispersión.

3) Las emulsiones se colorean con facilidad con tintes que son solubles en el medio de dispersión.

4) La conductividad eléctrica generalmente es mucho mayor en emulsiones O/W que en las emulsiones W/O .

Bancroft, propuso en 1913 una regla empírica que señala que la fase continua corresponde a la fase en que sea más soluble la substancia -- emulsificante.

La teoría más satisfactoria que predice el tipo de la emulsión que se forma, se basa en el concepto de balance hidrófilo-lipófilo. (HLB)

El HLB, es una medida de la solubilidad del surfactante en agua y aceite. (4)

El HLB, es una propiedad aditiva, que guarda una relación lineal con varias propiedades físicas de los surfactantes, como son la constante dieléctrica y el punto de enturbiamiento.

Los surfactantes con un HLB bajo son más solubles en aceite que en agua y aquéllos que tienen el HLB mayor son más solubles en agua que en aceite. Cuando el emulsificante presenta un HLB intermedio no se favorece ni la emulsión W/O, ni la O/W . Para que produzca una emulsión agua en aceite (W/O) el HLB debe ser bajo y cuando sea una emulsión de aceite en agua (O/W) el HLB del surfactante debe ser alto.

El concepto de HLB, es equivalente a la regla de Bancroft.

d) El concepto de HLB, (balance hidrofílico liofílico).

Cuando uno se encuentra con el problema de hacer una emulsión, se tiene la oportunidad de seleccionar entre cientos de agentes emulsificantes. De esta confusión de productos se tiene la no envidiable tarea de seleccionar uno o dos, los cuales, " emulsificarán satisfactoriamente " los ingredientes escogidos.

La propia definición de las palabras " emulsificación satisfactoria " , es desde luego el factor principal en la selección de un determinado emulsificante sobre otros.

El sistema HLB le permite asignar un número al ingrediente o combinación de ingredientes que se quieren emulsificar y entonces seleccionar un emulsificante o mezcla de emulsificantes que tengan este mismo número.

En el Sistema HLB, a cada emulsificante se le ha asignado un valor numérico el cual nosotros llamamos su HLB. El HLB de los emulsificantes industriales está indicando en la literatura disponible sobre emulsiones industriales, y valores similares pueden ser calculados o estimados por varios procedimientos para cualquier emulsificante.

Cuando dos o más emulsificantes se mezclan, el HLB resultante de la mezcla es fácilmente calculado. Por ejemplo, suponiendo que se desee determinar el valor HLB de una mezcla compuesta de 70% de A (HLB= 15) y 30% B (HLB= 4.3) . El calculo será :

$$\begin{array}{rcl} A \ 70 \% & \times & 15.0 & = & 10.5 \\ B \ 30 \% & \times & 4.3 & = & 1.3 \\ \hline \text{HLB de la mezcla} & & & = & \underline{11.8} \end{array}$$

Cuando se considera una variedad de tipos químicos de emulsificantes y se clasifican, de acuerdo con su estructura cada clase cubre un segmento de la escala HLB.

La eficiencia de estas clases difiere. El HLB no es una indicación de la relativa eficiencia de una clase sobre otra. Esta " Eficiencia de Clase " parece estar más relacionada con la estructura química (ésto es

si el emulsificante es un jabón, un ester parcial, ester parcial, ester completo, o si el grupo lipófilo está saturado, etc.) y la relación de su estructura química con la del material que va a ser emulsificado.

El HLB de un emulsificante está relacionado, como se mencionó — anteriormente, con su solubilidad. Así, un emulsificante teniendo un HLB bajo tenderá a ser oleo-soluble, y uno teniendo un alto HLB tenderá a ser acuo-soluble, aunque dos emulsiones pueden tener el mismo HLB y sin embargo mostrar diferentes características de solubilidad.

En la formación de emulsiones comerciales los números HLB se usan, ventajosamente como una guía inicial previa a una cierta cantidad de — pruebas por aproximaciones sucesivas.

Entonces, por experiencia, se verá que las funciones de los emulsificantes pueden muy bien ser clasificadas por el HLB. (ver tabla # 4)

TABLA (4)
VALORES DE HLB

APLICACIONES	CAPACIDAD DE DISPERSION EN AGUA
3-6 Emulsiones W/O	1-4 Nula
7-9 Agentes humectantes	3-6 Pobre
8-15 Emulsiones O/W	6-8 Dispersión lechosa inestable
13-15 Detergentes	8-10 Dispersión lechosa estable
15-18 Solubilizador	10-13 Dispersión disolución translúcida
	13- Disolución clara

Se pueden mezclar emulsificantes para obtener cualquier valor deseado de HLB, ya que las mezclas usualmente trabajan mejor.

El sistema HLB proporciona un método refinado de error y prueba para determinar el " HLB requerido " de cualquier combinación de —

ingredientes, para satisfacer sus propios requerimientos de viscosidad y estabilidad.

Esencialmente, este método consiste en producir una serie de emulsiones ensayo de los propios ingredientes, de valor HLB conocido. El valor de HLB del sistema que trabaja mejor, bajo sus propias condiciones de ensayo, es el HLB Requerido para el grupo de ingredientes.

Muy frecuente, se comparan las emulsiones observándose la separación de los ingredientes en función del tiempo o después de ciclos de calor y congelación-descongelación. Sin embargo, es perfectamente posible que los criterios de una buena emulsión sea su claridad o viscosidad, facilidad de preparación o facilidad de aplicación, Cualquiera que sea el índice para juzgar emulsiones, estas pruebas preliminares le ayudaran a estrechar su margen de valores HLB aproximado para el sistema emulsificante que trabajará mejor.

El tipo químico de una mezcla de emulsificantes es justamente tan importante como su HLB.

Conociendo el HLB Requerido de los ingredientes, se disminuye considerablemente la selección de emulsificantes, pero se sigue confrontando el problema de seleccionar el tipo químico ideal de emulsificantes.

Al menos cuando se ensayan diferentes tipos químicos, no necesitará probar todas las mezclas posibles de cada tipo químico, sino solamente la mezcla que tenga el HLB Requerido que necesite.

Calculo de la proporción de emulsificantes para alcanzar cualquier HLB deseado.

Esta es una forma fácil de calcular cuánto debe mezclar cualquier emulsificante (A) con cualquier otro emulsificante (B) para obtener un HLB X .

$$\% (A) = \frac{100 (X - HLB (B))}{HLB (A) - HLB (B)} \quad (7)$$

$$\% (B) = 100 - \% (A) \quad (8)$$

Si necesita realizar muchos calculos de estos, es más conveniente usar el método gráfico para computer HLB .

Es importante re-enfatizar que las mezclas de emulsificantes son casi siempre muchos más efectivas que lo que pudiera ser cualquier composición química simple.

Las mezclas de emulsificantes usualmente forman emulsiones más estables que cualquier emulsificante simple, aún cuando éste tuviera el HLB que se desea.

El procedimiento ahora, consistirá en ensayar aún más tipos químicos mezclados para obtener el HLB Requerido previamente determinado.

Como determinar el HLB de un emulsificante.

Los valores HLB de muchos polioles ésteres de ácidos grasos pueden ser calculados con la fórmula :

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (9)$$

en donde S = número de saponificación del ester

A = número ácido del ácido recuperado.

En el caso de productos en los que la porción hidrófila consiste de óxido de etileno sólo, la fórmula es sencillamente :

$$HLB = E/5 \quad (10)$$

En donde E = peso por ciento del contenido de óxido de etileno.

Existen varios métodos para determinar el HLB experimentalmente, y consisten básicamente en mezclas de los emulsificantes desconocidos en varias proporciones con un emulsificante de HLB conocido.

3.3. Estabilidad de las emulsiones.

Probablemente la propiedad física más importante de una emulsión es su estabilidad. El término estabilidad de la emulsión se utiliza con frecuencia en relación con dos fenómenos esencialmente diferentes, que son ; formación de nata o sedimentación, y la destrucción de la emulsión debida a la coalescencia de las gotículas . (18)

La formación de nata aparece por una diferencia de densidad entre

las dos fases y no va acompañada necesariamente de una agregación de gotitas, aunque esto facilita el proceso.

La agregación en las emulsiones difiere de la agregación de partículas coloidales hidrófobas, en que los agregados de gotas de aceite están separados por una alta barrera potencial, que tiene un espesor de más de 100 Å. La coalescencia ocurre por la ruptura de la película de agua que separa las gotas de aceite.

Las colisiones entre gotitas pueden producir floculación, que, a su vez, puede conducir a la coalescencia con formación de glóbulos mayores. Finalmente, la fase dispersa se convierte en una fase continua separada del medio de dispersión por una sola interfase. El tiempo necesario para que tenga lugar esta separación de fases puede ser desde unos segundos a varios años, según la formulación de la emulsión y las condiciones de preparación.

En la mayoría de las emulsiones relativamente estables, la coalescencia es el paso que controla la rapidez de coagulación.

Van Den Tempel propone que la coalescencia es un mecanismo de primer orden. Supone que la emulsión en el tiempo " t " contiene " n " glóbulos de aceite por cm³. Cada glóbulo en el agregado toca en promedio " 2 p " glóbulos de aceite. El número de puntos de contacto es " pn "

La probabilidad de que se rompa la película que separa los glóbulos en los puntos de contacto es "K" por segundo: El número de puntos de contacto por cm³ que coalescen es:

$$\frac{-d(pn)}{dt} = K \cdot pn \quad n = n_0 \exp(-Kt) \quad (11)$$

Una gráfica en que se dibuja log n vs t da una línea recta con una pendiente igual a K. De la ecuación integrada, puede inferirse que de una colonia de glóbulos agregados, aproximadamente la mitad han sufrido coalescencia después del tiempo K⁻¹.

En la derivación de la anterior ecuación se han hecho dos suposiciones que la coalescencia de dos glóbulos de aceite no modifica la estabilidad de los puntos de contacto vecinos y que el número de dos puntos de contacto por glóbulo no se modifica durante el proceso de coagulación.

Una emulsión presenta una gran área interfacial y cualquier reducción en la tensión interfacial puede reducir el manejo de las fuerzas hacia la coalescencia y promover la estabilidad. (bases termodinámicas del papel del agente emulsificante).

Por lo tanto, es posible estabilizar emulsiones durante largos períodos de tiempo introduciendo una tercera fase que es adsorbida por la interfase e inhibe la coalescencia de la fase dispersa.

En algunos casos la separación de dos gotas de la película de la emulsión puede tener menor tensión superficial que la de la tensión interfacial de la solución. Como consecuencia, las dos gotas se deforman espontáneamente para dar un área de contacto uniforme gota + gota. Con las gotas tomando una forma poliédrica, θ puede ser mayor para una masa de tales gotas deformadas

Generalmente, la estabilidad de una emulsión no es función del grado de dispersión, velocidad, y es función de los agentes emulsificantes y propiedades de la película interfacial, tal como la viscosidad de la película y las cargas eléctricas.

Bancroft y Later Clowes propusieron que la película interfacial de la emulsión estabilizada por un surfactante puede ser considerada de naturaleza duplex, así que la tensión interfacial de la fase interna y de la fase externa pueden ser discutidas. Sobre esta base el tipo de emulsión formada puede ser tal que la superficie interna es la de mayor tensión superficial.

La causa de que los coloides, y por consiguiente la emulsiones, muestran cierta estabilidad reside en la carga superficial que presentan las partículas. La carga puede tener diferente origen. En las micelas de surfactantes iónicos, la carga se debe a los grupos hidrófilos que forman la superficie de la micela, mientras que los grupos hidrofóbicos constituyen el interior. Gotas de hidrocarburos en agua se cargan negativamente, debido a la adsorción preferencial de aniones (OH^-). Las sales precipitadas se cargan positivamente si hay exceso del catión en solución y negativamente si —

hay exceso del anión en solución.

) Doble capa eléctrica.

Para que una partícula coloidal cargada sea neutralizada eléctricamente, requiere en su vecindad de la presencia de iones contrarios. A la capa de carga original de la película y a la capa de iones contrarios que se forma se denomina " doble capa ".

Se han postulado varios modelos para describir la distribución de los iones contrarios alrededor de la partícula coloidal. Si no hubiera movimiento térmico en el líquido que rodea a la partícula coloidal, se adsorberían una cantidad equivalente de iones contrarios formando así una capa compacta. Debido a la energía cinética de las moléculas del líquido, los iones contrarios se distribuyen en el campo eléctrico creado por la pared de la partícula, según la descripción de Boltzman.

7. El campo eléctrico decrece rápidamente debido al efecto pantalla de los iones contrarios. Los iones con carga similar a la partícula coloidal son repelidos por la pared de la partícula y su concentración se reduce notablemente cerca de la pared, por lo que en el sistema de electrolitos fuertes los iones similares tienen poco efecto en la estructura de la doble capa.

Para describir la doble capa se utiliza el concepto de espesor que corresponde a la distancia en que el potencial de la pared a disminuido en 0.37 veces. Haciendo varias suposiciones, entre ellas que las cargas son puntuales, Gouy y Chapman encontraron:

$$\frac{1}{\delta} = \frac{8 n \pi e^2 Z^2}{D K T} \quad (12)$$

en donde n es la concentración de iones contrarios por cm^3 , Z la valencia y e la carga eléctrica.

Al modelo de Gouy Chapman se le conoce también con el nombre de " capa difusa ". Stern corrige el modelo de la capa difusa, pues encuentra que no debe despreciarse el tamaño finito de los iones. Stern propone una capa inmóvil de iones contrarios adsorbidos y una capa difusa.

MODELO DE GOUY - CHAPMAN Y MODELO DE STERN.



Verwey y Overbeek, y Derjaguín y Landau, desarrollaron independientemente la teoría de la estabilidad de coloides (VODL), que consideran los cambios de energía libre que se suceden cuando dos partículas coloidales liofóbicas se acercan.

La teoría considera la interpretación de las dobles capas y las fuerzas de atracción intermoleculares de las dos partículas.

Con la teoría VODL, se encuentra que la concentración de rompimiento de un coloide liofílico corresponde a:

$$N_0 = \frac{107 D^3 K^5 T^5 \delta^4}{A^2 \epsilon^6 Z^6} \quad (13)$$

en donde D es la constante dieléctrica del medio, K es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, δ^4 es una función del potencial eléctrico en la pared, A es la constante que depende de la naturaleza de la partícula coloidal y Z la valencia del ión contrario.

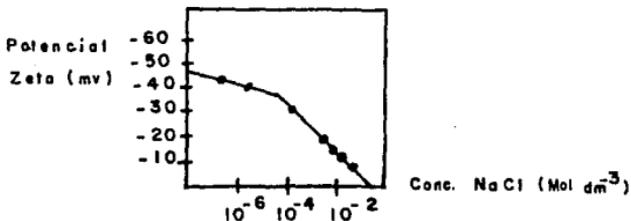
Según la expresión anterior, la concentración de electrolitos que rompen un coloide, y que contiene iones contrarios mono, di y trivalentes, debe de guardar la siguiente relación:

$$1 ; 1/2^6 : 1/3^6 \text{ o } 100 : 1.6 ; 0.13$$

La correlación entre las concentraciones de rompimiento de electrolitos de diferente carga se conoce como la regla de SCHULZE-HARDY, regla que se ha corroborado experimentalmente.

La relación de concentraciones en que el potencial zeta decae rápidamente al aumentar la concentración de electrolito para iones contrarios mono y divalentes concuerdan con la regla de Schulze-Hardy.

Fig. (11) Potencial zeta en emulsiones aceite en agua



Schulman y Roberts propusieron que las emulsiones se estabilizan por la formación de un complejo molecular en la interfase entre los surfactantes iónicos y los no iónicos y así se observa que se logra mayor estabilidad -- cuando se agrega un surfactante iónico y uno no iónico. Un efecto parecido se alcanza cuando la fase dispersa del aceite contiene una mezcla de hidrocarburos de cadena larga y corta.

Una película condensada resiste la coalescencia principalmente en virtud de sus propiedades reológicas. Conforme dos gotas se acercan, experimentan una fuerza normal a la superficie, que se traduce en un esfuerzo cortante en la superficie de la gota y de aquí la importancia que tiene el medir -- en los experimentos de estabilidad, la viscosidad de deslizamiento superficial. Como las películas también tienen carga Hallworth y Carles consideran que la contribución más importante a la elasticidad de la película, reside en que evita el deslizamiento lateral de los iones, con lo cual se mantiene la estructura de la doble capa.

Finalmente, Friberg y sus colaboradores han sugerido que el factor -- crucial en la estabilidad consiste en la asociación de tres componentes: agua, aceite y emulsificante para formar una fase cristalina líquida.

b) factores que afectan la estabilidad de la emulsión

A continuación se mencionan algunos de los factores que afectan la estabilidad de la emulsión: (17, 18, 21)

1. Tensión interfacial baja. La adsorción de un surfactante a una interfase aceite-agua produce una disminución de la energía interfacial, con lo cual se facilita el desarrollo y favorece la estabilidad de las grandes áreas interfaciales asociadas con las emulsiones.

2. Una película interfacial mecánicamente fuerte.

Los surfactantes también estabilizan en el aspecto mecánico. La coalescencia implica la floculación de gotículas seguida de una exclusión de la sustancia de la película protectora de la región de contacto entre las gotículas y esto último es más fácil con una película extendida que con una empaquetada de modo compacto.

3. Repulsiones de doble capa eléctrica.

4. Tamaños de partícula pequeños.

El diámetro de las gotas varía de una micra hasta centenas de micra, aunque la mayoría son de unas 10 micras.

5. Volumen relativamente pequeño de la fase dispersa.

6. Viscosidad alta. Una viscosidad newtoniana alta retrasa las velocidades de formación de nata, coalescencia, etc. Y además un aceite de alta viscosidad permite mantener gotas grandes en suspensión; por otro lado, a las gotas pequeñas se opone una mayor resistencia al asentamiento.

7. Agitación. La agitación determina el tamaño de las gotas dispersas a mayor agitación resulta un menor tamaño de gotas y, por lo tanto, mayor estabilidad de la emulsión.

8. Tiempo. La naturaleza de las emulsiones cambia con el tiempo; la película que rodea a la gota de agua se engruesa y se torna más resistente y la emulsión resulta más estable.

9. pH. Los cambios en el pH de la fase acuosa afectan la naturaleza de la película en forma considerable.

Ejemplo :

pH	Tipo de emulsión	Estabilidad de la Emulsión
3.0	agua / aceite	alta
6.0	agua / aceite	alta
10.0	agua / aceite	baja
10.5	ninguna	inestable
11.0	aceite/agua	baja
13.0	aceite/agua	baja

La gravedad específica del aceite y el agua también tienen manera de — estabilizar la emulsión es decir que en una emulsión de agua / aceite el aceite con gravedad específica alta y otro con gravedad API baja tiende a mantener las gotas de agua en suspensión por más tiempo que un aceite con gravedad específica baja y gravedad API alta.

NOTA: La gravedad específica de un líquido es el peso de una cantidad — dada de un líquido a una temperatura dada comparada con el peso de un — volumen igual de agua a la misma temperatura.

$$\text{API} = \frac{145}{\text{SG}} \quad 131,5$$

(14)

3.4 EMULSIONES AGUA/CRUDO ,

El agua salada es generalmente producida con el petróleo, porque está por lo general se encuentra bajo la capa de petróleo crudo en las formaciones geológicas. Al producirse el petróleo, éste será desplazado de dicha agua. La ruina económica de un pozo de petróleo que se sala, ocurre cuando la cantidad de aceite producido ha disminuido a tal grado que es incosteable seguir produciendo petróleo, sino predominantemente agua.

La emulsificación de agua y petróleo por medio de mezcla íntima puede ocurrir en los yacimientos mismos, y en el equipo mecánico mismo tal como las bombas, chokes, separadores de gas y tubería.

Estas emulsiones contienen proporciones variantes de agua y petróleo y son estabilizadas interfacialmente por capas adsorbidas de alto peso molecular componentes del petróleo crudo.

De acuerdo a lo anterior tenemos que, en la producción de petróleo, el aceite crudo y el agua se encuentran como dos fases, formando generalmente una emulsión de agua en aceite crudo.

Desafortunadamente no existe una teoría coherente que describa la formación y estabilidad de las emulsiones agua / crudo. La mayoría de las discusiones teóricas están limitadas a sistemas y condiciones particulares, pero no necesariamente aplicables a otros sistemas y condiciones . (4)

Por tal motivo, es necesario mencionar que las emulsiones de agua/crudo difieren de las emulsiones agua/aceite reportadas en la literatura y por consiguiente sus bases teóricas no concuerdan en su totalidad.

En lo referente a la formación de las emulsiones agua/crudo tenemos lo siguiente :

Comúnmente, como ya se mencionó anteriormente, el agua y el aceite crudo no forman una mezcla estable (emulsión) aun cuando sean agitados.

Las emulsiones de aceite crudo y agua no necesariamente ocurren en un yacimiento de petróleo. Sino también pueden ser formados en los campos de una refinería.

Los agentes estabilizantes naturales que se encuentran siempre en el aceite crudo incluyen a los asfaltenos (un término general aplicado a una gran variedad de composiciones de alto peso molecular conteniendo azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc.) resinas, cresoles, fenoles, ácidos orgánicos, sales metálicas, sedimentos, arcillas, productos de la corrosión, sólidos finamente divididos, etc.

En cuanto al tipo de emulsión, es importante señalar que el que se encuentra con más frecuencia en la industria petrolera es una emulsión directa de agua con crudo.

Para las emulsiones inversas aceite en agua (O/W) tenemos que se encuentran en aceites recuperados y en las emulsiones de derrames, ya que existen las dos condiciones necesarias para que se forme este tipo de emulsión y que son: a) un gran porcentaje de agua, y b) bajo contenido de sal en el agua.

La diferencia esencial que se tiene para el tratamiento de las emulsiones agua/ crudo con respecto a las emulsiones agua/aceite es que estas últimas son un tipo de emulsiones de sistemas refinados, es decir no se tienen materiales contaminantes que afecten a la emulsión, en cambio, la característica de las emulsiones agua/crudo es precisamente, la presencia de varios materiales contaminantes que afectan la estabilidad de la emulsión.

El mecanismo de estabilización o desestabilización por la presencia de varios materiales contaminantes es bastante complejo y queda fuera del alcance del objetivo de esta tesis, por lo que se limita sólo a las observaciones y resultados experimentales.

Y debido a que la composición de crudos es variable, éste y otros factores hacen que la naturaleza y grado de estabilidad de la emulsión varíen ampliamente.

En general, la mayoría de las bases teóricas vistas para las emulsiones de agua y aceite concuerdan con la teoría de las emulsiones agua y crudo, sin embargo hay diferencias notables como lo son los criterios para el rompimiento de las emulsiones, en donde se señala la importancia del sistema HLB, que no concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente para las emulsiones agua/crudo.

3.5 DESEMULSIFICACION .

En muchos casos lo que es más importante desde el punto de vista práctico es la destrucción de una emulsión (o desemulsificación) .

al Etapas de la desemulsificación.

Según el concepto generalizado, la desemulsificación ocurre en dos etapas : floculación y coalescencia. En la floculación, las gotas de la fase dispersa forman agregados, sin perder completamente su identidad.

Este proceso es en ocasiones reversible. En la etapa de coalescencia, los agregados se combinan formando gotas individuales. Este proceso --- irreversible completa la desemulsificación. (4)

El mecanismo íntimo de la desemulsificación no ha sido establecido definitivamente, sin embargo se cree que la floculación es debida a la adsorción de surfactantes en la superficie y la coalescencia se debe a la acción de la tensión interfacial.

b) Desemulsificación de crudos.

Un método para la separación del agua y el aceite es aplicando calor para ayudar a la desemulsificación de varias formas : reduce la tensión interfacial, disminuye la viscosidad de la fase continua por lo que el asentamiento es más rápido, aumenta el movimiento browniano que causa que las moléculas choquen una con otra con una gran frecuencia, cuando la fuerza de colisión es grande la película del agente emulsificante se rompe y las gotas coalescen.

Para acelerar la destrucción de emulsiones se usan varios métodos.

Los métodos mecánicos incluyen la separación por centrifugación, desfilación y filtración. Los métodos químicos incluyen la adición de productos químicos y los métodos eléctricos consisten de una aplicación de potencial eléctrico.

En la aplicación de productos químicos cada emulsión requiere de un desemulsificante específico debido a que cada emulsión de cada pozo y aún del mismo a lo largo de su vida es diferente, requiriendo aditivos químicos especiales y bajo condiciones de tratamiento y equipo especiales.

c) Agentes químicos desemulsificantes,

Conforme el primer paso en el tratamiento de una emulsión es la adición de compuestos de desemulsificantes, los cuales son compuestos formulados con varios productos químicos que son adicionados a un sistema solvente y usados para romper una emulsión que tiene formada alrededor. (21, 26)

Los desemulsificantes son similares en naturaleza a los emulsificantes es decir, que son agentes de superficie activa (tensoactivos).

El mecanismo de acción de los desemulsificantes consiste en romper y desplazar la película de agente emulsificante que rodea a la gota de agua (floculación) y aumentar su tensión superficial y la atracción molecular propiciando la coalescencia,

Un desemulsificante es, además, efectivo en cuatro medios de acción.

(21)

1) Fuerte atracción en la interfase aceite-agua; 2) floculación; 3) coalescencia; y 4) humectación de sólidos.

Es muy raro que una estructura química simple pueda producir todas las cuatro acciones primarias del desemulsificante. Generalmente dos o más estructuras son combinadas para producir un componente que tenga la combinación de acciones necesarias.

De acuerdo a lo anterior se tiene que muchos de los surfactantes usados en la industria del petróleo son mezclas de varios surfactantes y solventes para obtener una composición final con mayor aplicación. (26)

Otra propiedad deseable en un desemulsificante es la capacidad para humectar los sólidos presentes en la emulsión, para que sean incorporados en el agua separada.

La mayoría de los tensoactivos comerciales que intervienen en las formulaciones de desemulsificantes, pertenecen a algunas de las familias o grupos químicos siguientes: (4, 32)

- 1) glicoles polioxietilénicos
- 2) glicoles polioxipropilénicos
- 3) productos de condensación del óxido de etileno y óxido de propileno.

- 4) aminas polioxietilénicas y polioxipropilénicas.
- 5) resinas fenólicas polioxietilénicas y polioxipropilénicas
- 6) aminas oxialquilados .
- 7) alquilfenoles oxialquilados.
- 8) alcoholes oxialquilados,
- 9) sulfonatos.
- 10) polimeros catiónicos y aniónicos.
- 11) otros - ver ref. (30)

CAPITULO

IV

" ¿ Esperar ? ... Sí, pero no esperar en el descanso, en la pasividad, en la falsa expectativa del que aguarda que las cosas vengan solas. Esperar en la acción, esperar con la convicción total de que los rumbos del destino, los señalaremos nosotros. "

Victor R. Haya

" METODOS DE ROMPIMIENTO

DE

EMULSIONES AGUA/ACEITE "

En este capítulo, se revisan los métodos de -
rompimiento de las emulsiones agua/crudo, seña
landose el equipo más usual para efectuar ---
dicho rompimiento.

Fundamentalmente la separación del agua y del
aceite.

Tales métodos son los siguientes:

- 1.- Sedimentación
- 2.- Térmico
- 3.- Químico
- 4.- Eléctrico
- 5.- Otros.

" METODOS DE ROMPIMIENTO DE EMULSIONES AGUA/CRUDO "

La curiosidad demuestra una deliberada, orgullosa, vehementemente confesión de ignorancia.

S.L. Rubinstein.

Como se mencionó , los problemas de desemulsificación son difíciles de resolver, debido a los métodos de recuperación modernos que ocasionan un mayor grado de emulsificación.

También se mencionó que generalmente, el tratamiento de las emulsiones se efectúa combinando los efectos gravitacionales mecánicos, térmicos, químicos y eléctricos.

En el capítulo anterior se abordó el tema de desemulsificación lo cual es prácticamente lo referente al rompimiento de emulsiones, sin embargo, no se mencionó en que se fundamenta la separación del agua y del aceite, y no se trataron todos los métodos de rompimiento.

Por tal motivo, en este capítulo se analizarán los fundamentos de la separación y los métodos de rompimientos más usuales.

4.1 Fundamentos de la separación del agua y del aceite.

- , Gravedad

La deshidratación de crudos es esencialmente un proceso de separación por gravedad. La gravedad proporciona la fuerza natural requerida para remover el agua salada del aceite.

Actualmente se dispone de varios diseños de equipo para ayudar a la separación por gravedad, entre los cuales pueden mencionarse los tanques deshidratadores, los eliminadores de agua libre, los separadores de tres fases, los coalescedores mecánicos y los coalescedores eléctricos. (21,36)

Ninguno de ellos separa el agua del aceite, simplemente juegan un papel determinado en el proceso. La aplicación de estas unidades puede ayudar o dificultar la acción de las fuerzas gravitacionales.

En estos dispositivos el tiempo de reposo de la emulsión, necesario para que el proceso de deshidratación y desalado se lleve a cabo, limita el volumen de aceite tratado en la unidad de tiempo; o más simplemente,

el volumen de aceite tratado en la unidad de tiempo ; o más simplemente, la capacidad de tratamiento depende del tiempo de reposo.

4.2 Métodos de rompimiento.

1. Sedimentación.

Los procesos de sedimentación por gravedad y separación de fases, -- combinan los aspectos, según se analizó anteriormente, de gravedad específica, viscosidad, y el tiempo para la separación de las sustancias de -- diferente densidad. (17)

Este método consiste básicamente en dejar reposar a la emulsión, fin de que el agua emulsificada se separe sedimentándose en el fondo del recipiente tratador debido a la mayor densidad de agua.

La separación es lenta e incompleta ya que la velocidad de sedimentación está en función de la viscosidad y densidad de la mezcla, como se -- muestra en la ley de Stokes. Además, se requiere el empleo de recipientes de grandes dimensiones a fin de proporcionar a la emulsión un mayor tiempo de residencia y lograr una mayor separación como se muestra en la fig.(12)

Este método es parte de cualquier otro proceso, debido a que todos -- involucran una etapa de sedimentación, el método sólo es aplicable cuando -- la emulsión no presenta un grado muy severo, esto es cuando la emulsión de las fases que la forman puede efectuarse por acción de la gravedad y a corto tiempo .

El tiempo necesario para que las gotas de menor tamaño se asienten es uno de los factores de diseño más importante. Esto puede ilustrarse mediante la ley de Stokes :

$$V = \frac{g (2r)^2 (D_2 - D_1)}{18 N} \quad (15)$$

donde : (23)

V= Velocidad de asentamiento de la gota, cm/Hr

g= Aceleración de la gravedad cm/ sgg²

r= Radio de la partícula, micras

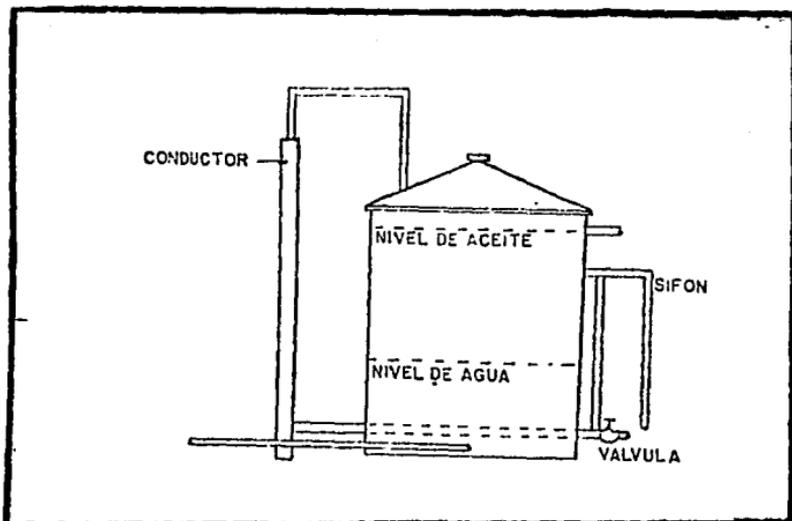
D₂= Densidad relativa del agua

D₁= Densidad relativa del aceite, cp

N= Viscosidad del aceite

Al examinar esta ecuación se destaca el papel que juega la viscosidad y el tamaño de la partícula.

Fig. (12) DESALADO POR EL METODO DE SEDIMENTACION



2. Térmico

Este método tiene aplicación en virtud de que la temperatura es un índice potencial para la estabilidad de la emulsión, los efectos que producen son los siguientes: (1, 21, 36)

- a). Aumenta la diferencia de densidades de los dos fluidos, ya que las - fases tienden a dilatarse en diferentes proporciones, con la cual se -- disminuye el tiempo de asentamiento.
- b). La expansión de las gotas puede romper la película del agente emulsio nante, lo cual tiende a formar gotas de mayor tamaño.
- c). Al reducir la viscosidad del aceite, las gotas se mueven más libre mente, aumentando así la frecuencia de los choques entre ellas.

Quando sea posible debe aprovecharse cualquier fuente disponible de - calor, incluyendo el calor que el aceite trae consigo, cuando procede de formaciones profundas y fluye a gastos altos.

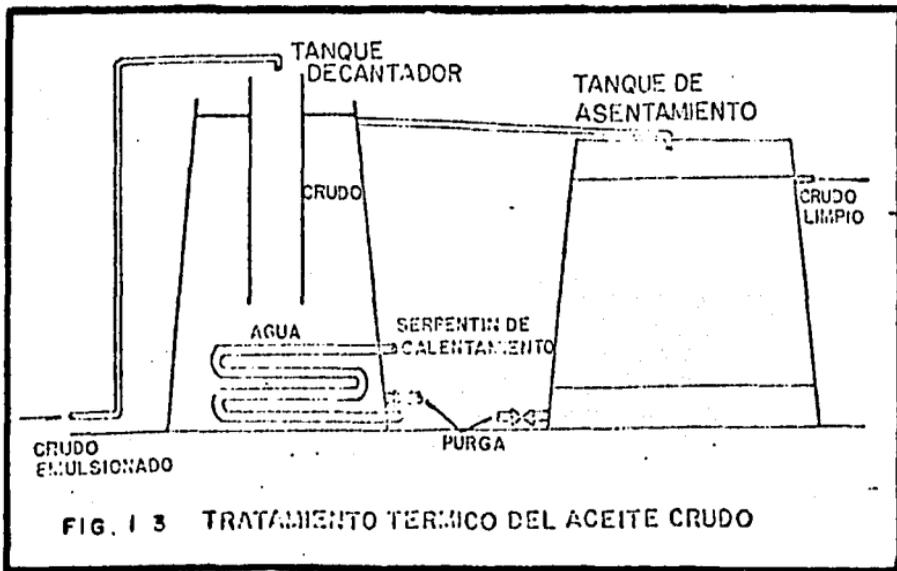
: Por otro lado, la adición de calor está limitada por razones de --- economía, por ejemplo, cualquier emulsión agua-aceite puede romperse al eyaporar totalmente el agua, sin embargo, arrastraría muchos hidrocarbu ros licuados y sería incosteable por la gran cantidad de combustible -- requiriéndose el empleo de recipientes a presión . (1)

Para las emulsiones W/O, el calor incrementa la presión de vapor del agua lo cual tiende a romper la película alrededor de los globulos. La - formación de vapor generalmente romperá la emulsión W/O , sin embargo, - la velocidad de generación de vapor debe ser controlada para prevenir una formación excesiva de espuma. (17)

La temperatura puede considerarse como el factor más importante en - el tratamiento de las emulsiones, ya que como se mencionó, la temperatura es un índice potencial de la estabilidad de la emulsión.

El calentamiento y sistemas a presión pueden ser usados para romper muchos tipos de emulsiones. La aplicación de calor se efectúa de diversas maneras, las más comunes son : inyección directa de vapor, a fuego direc to, por medio de un serpentín de vapor, por medio de un intercambiador de calor, etc.

La fig. (13) muestra el tratamiento térmico del aceite crudo.



3. Químico

La estabilidad de las emulsiones del petróleo, como se mencionó en el capítulo anterior, se debe a la influencia de agentes tensoactivos -- cuya acción puede ser contrarrestada al adicionar ciertas sustancias las cuales desestabilizan las películas que rodean a las gotas dispersas en el aceite crudo, Estos tipos de materiales, como ya se vió, son comúnmente del tipo asfáltico, los cuales tienen afinidad por la fase oleosa -- (fase aceite) ; estos tipos de sustancias emulsificantes pueden considerarse sumergidos en el aceite, pero concentradas en la interfase, por lo que si se introduce una sustancia que sea atraída hacia esta interfase y que contrarreste la influencia del agente emulsificante permite a la gota de agua separarse y sedimentarse.

Entre las sustancias empleadas para este fin, podemos mencionar en adición a los reportados anteriormente, el óxido de hierro, algunos materiales silíceos y arcillosos como la tierra de infusorios. (1)

Para esto tenemos que, la experiencia es muy útil en la selección de agentes desemulsificantes, y por lo tanto el medio más susceptible para la selección de químicos consiste básicamente de un método experimental.

El método experimental para la selección de químicos involucra la adición de varios químicos a muestras de la emulsión y observación de resultados. Este método es comúnmente llamado " prueba de botella " (2)

en el siguiente capítulo se revisan los principios y reglas de este método ya que es el método experimental aplicado que se utiliza en la industria petrolera nacional, y con el se determina al agente desemulsificante más adecuado para la deshidratación de crudos pesados.

Con respecto a la adición de reactivos se tiene la siguiente : debe hacerse desde un punto desde el cual la difusión garantiza un contacto íntimo entre el reactivo y las gotas de agua en dispersión. (3) Por lo cual se procurará que la alimentación del agente desemulsificante se realice en puntos dónde haya suficiente agitación para que el contacto entre la emulsión y el reactivo sea eficiente,

De acuerdo a lo anterior tenemos que, el reactivo desemulsificante puede inyectarse en el fondo del pozo, en el cabezal del pozo, en la batería de recolección o en la planta de deshidratación y desalado.

En la fig. (14) se ejemplifica la inyección de desemulsionante en la planta de deshidratación y desalado.

A manera de información tenemos que, la dosificación de reactivo — varía ampliamente según la estabilidad de la emulsión, con las condiciones de temperatura, etc. Las dosificaciones más comunes en nuestro país son de 1 a 5 galones de reactivo por cada 1000 barriles de emulsión (GMB 1, (36)

DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE DESHIDRATACION
Y DESALADO

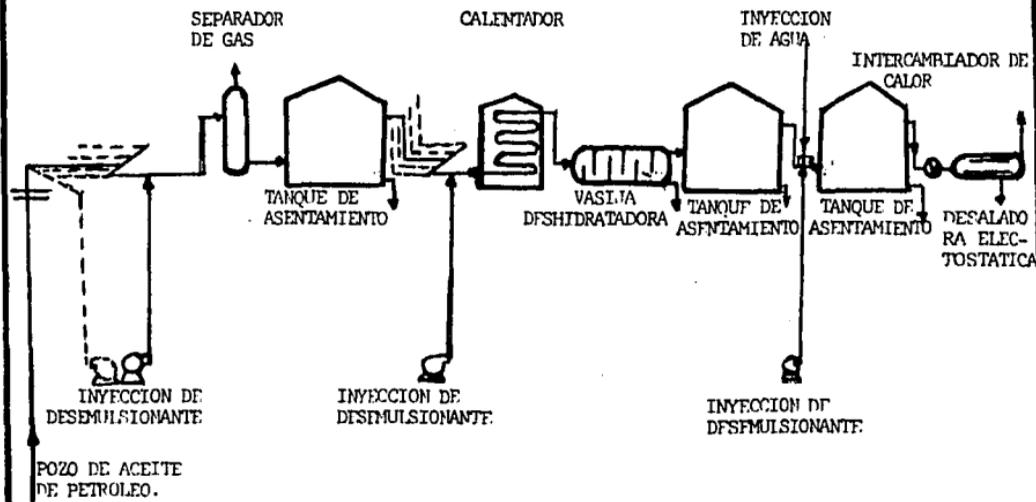


FIG. 14

4. Eléctrico

El campo electrostático es el más efectivo y versátil medio de separar las mezclas de un tipo de sustancia con otra. (22)

El efecto del campo electrostático es para vencer la resistencia de la de la coalescencia establecida por la estabilización de películas sobre gotas de agua.

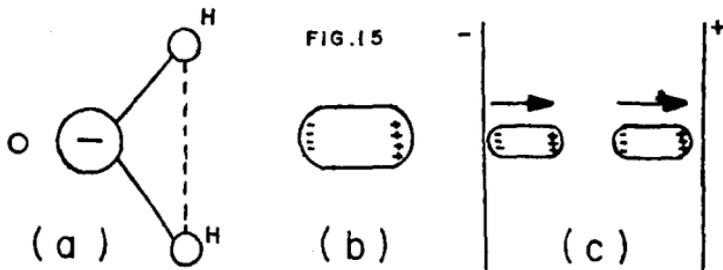
El límite práctico económico al cual el contenido de agua del petróleo crudo puede ser reducido por deshidratación por medio de campo eléctrico es aproximadamente del 0.2 % de agua. (21,22)

La base para la unión o coalescencia electrostática de las gotas la proporciona la propia molécula de agua; formada por una parte de oxígeno y dos de hidrógeno que al unirse configuran un campo eléctrico fig. 15a.

El centro del componente positivo, el hidrógeno, está un extremo y el componente negativo, el oxígeno, está en el otro. Esto es un dipolo y responde a la aplicación de un campo eléctrico.

Bajo la influencia de un campo eléctrico una gota de agua se deforma elipsoidalmente, como se muestra en la fig. 15b. Con el alargamiento de la gota, la película que la rodea puede romperse, facilitando la coalescencia de gotas adyacentes.

De mayor importancia es el desplazamiento de las gotas bajo el efecto eléctrico. Las gotas adyacentes se alinean con las líneas de fuerza del campo eléctrico y con el voltaje de la corriente alterna, las gotas se afectan 120 veces/seg. (fig. 15c)



Al mismo tiempo el electrodo positivo atraera a las cargas negativas y el electrodo negativo a las cargas positivas. La fuerza de atracción -- para gotas del mismo tamaño puede expresarse matemáticamente por:

$$F = \frac{G K E^2 r^6}{d^4} \quad (16)$$

donde K es la constante dieléctrica, E es el gradiente eléctrico, r es el radio de la gota y d es la distancia entre los centros de las gotas.

Si la distancia entre las gotas disminuye, la fuerza de atracción -- aumenta en forma notable. La respuesta a la coalescencia ocurre en centésimas de segundo, (23,36)

Un aumento en el gradiente eléctrico podría acelerar el proceso, pero el voltaje fluctua entre 12,000 y 30,000 volts y varía inversamente proporcional a la densidad del crudo y a la conductividad de la emulsión por tratar.

El proceso electrofiming incluye la coalescencia de dipolos inducidos de D.C (corriente directa) que es la carga neta de las gotitas através de la acción interior y contacto con los electrodos, choque de partículas cargadas y el brindado hacia afuera, osea impedir el paso de muy pequeñas partículas de residuo en la superficie mojada o bañada de los electrodos.

Por lo tanto tenemos que, cuando una emulsión agua en aceite tipo petróleo crudo, se somete a la influencia de un campo electrostático de alto potencial de corriente continua, las gotas coalescen para formar mayores -- agregados que se sedimentan por gravedad.

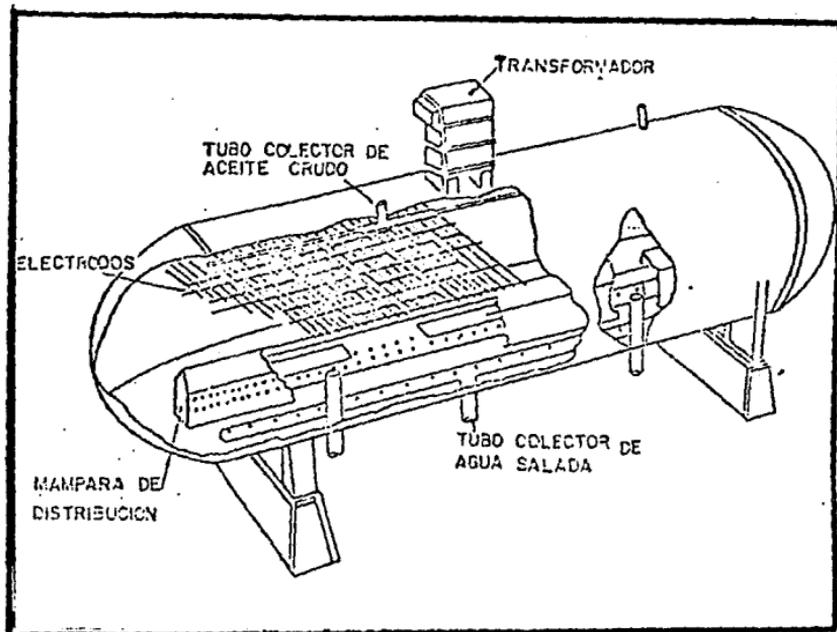
Además se tiene que el campo eléctrico es generado por electrodos en los cuales la intensidad de diferencia de potencial se encuentra en el -- rango de 2,000 a 5,000 Volt/plg de separación. (1)

Resumiendo diremos que, la desemulsificación eléctrica se lleva a cabo en dos pasos:

- a. Por efecto del campo eléctrico, se induce un dipolo en las gotas -- ocasionando que se dirijan hacia los electrodos en cuya trayectoria coalescen formando agregados de mayor peso.
- b. Las gotas más pesadas se separan por efecto del campo gravitacional permitiendo el desprendimiento y la sedimentación del agua al fondo del recipiente.

En la siguiente figura se muestra el esquema de un separador electrostático.

Fig. (16) SEPARADOR ELECTROSTATICO



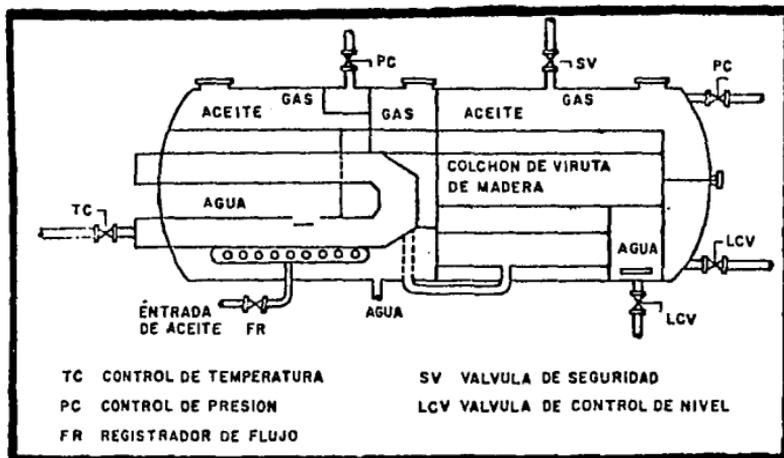
5. Otros

a). Filtración

El aceite emulsionado se introduce por la parte del fondo del tanque y fluye hacia arriba, siguiendo un cuerpo sinuoso a través de un lecho empacado. Los diminutos glóbulos de agua de la emulsión se adhieren a las superficies rugosas del lecho y coalescen para formar gotas más grandes, las cuales resbalan hacia el fondo, donde el agua (con las sales y sólidos del crudo), - se drenan y el aceite libre de agua e impurezas, se descarga por la parte superior del recipiente. (Fig. 17)

Algunos medios filtrantes comunes son: viruta de madera, lonas mojadas arena, tierra de infusorios, etc. Es común combinar este método con calor el cual se agrega mediante un serpentín de vapor dentro del recipiente tratador y la aplicación de reactivos químicos los cuales se agregan antes de que la emulsión entre al recipiente tratador en puntos de máxima velocidad y turbulencia de manera de que haya un mezclado eficiente entre la emulsión y los reactivos.

Fig. (17) DESALADO POR EL METODO DE FILTRACION.



Por otro lado tenemos que, la remoción de finas partículas ($< 10 \mu\text{m}$) de los hidrocarburos líquidos representa uno de los mayores problemas tecnológicos de principal importancia en la industria. (29)

La electrofiltración en flujo cruzado tiene un número de ventajas distintas sobre los procesos de separación convencional, sin embargo la aplicación donde estas ventajas pueden ser aplicadas está limitada.

El sistema ideal para una electrofiltración en flujo cruzado tendrá baja productividad eléctrica ($< 10^{-8} \text{A m}^{-1}$), baja viscosidad y baja concentración de agua emulsificada ($< 500 \text{ppm}$).

b) Centrifugación.

El uso de la centrifugación permite la deshidratación mecánica del crudo através de fuerzas centrifugas.

La deshidratación por este método puede ser definida como sedimentación bajo la influencia de fuerzas mayores que la gravedad.

Las fuerzas centrifugas ayudan al asentamiento de sólidos y facilitan la separación del agua y del aceite.

Varias variables que afectan la sedimentación por gravedad, también -- afectan la sedimentación con centrifugas; estas variables son: (17)

1. Tamaño y forma de la partícula
2. Diferencia de densidades entre las partículas sólidas y el líquido
3. Concentración de partículas y
4. Viscosidad del líquido.

Los métodos de filtración y centrifugación, no son procedimientos económicamente adecuados para la eliminación del agua de un aceite del petróleo

Por otro lado se han hecho estudios sobre el rompimiento de emulsiones en el coalescedor de poros (27) y se han encontrado las siguientes ventajas de este método sobre los otros ya existentes: Estos tienen relativamente un bajo costo de capital y permiten operaciones continuas.

CAPITULO

V

" La enseñanza ocurre cuando hay --- aprendizaje. No importa que esté - haciendo el maestro en su clase, si los alumnos no aprenden algo signi- ficativo, no está enseñándoles. Cuando un estudiante falla, también lo hace, y en mayor grado, el profe- sor. "

N. Michael Niflis

" EVALUACION Y SELECCION DEL DESEMULSIFICANTE "

Este capítulo, consta básicamente de la parte experimental sobre la evaluación y selección -- del desemulsificante más adecuado para el rompimiento de la emulsión agua/crudo mediante el método de la prueba de botella.

Los aspectos de interés en este capítulo son: - a) principios de la prueba de botella y sus reglas básicas; b) procedimiento y diseño experimental; c) material y equipo; d) interpretación e informe de resultados y e) la selección del desemulsionante.

" EVALUACION Y SELECCION DEL DESEMULSIFICANTE "

La mitad, o acaso más del deleite de experimentar consiste en saber qué se está experimentando.

J. West.

5.1 Principios de la prueba

Debido a que los procedimientos hasta ahora realizados en materia de evaluación de agentes químicos desemulsificantes para emulsiones de aceite crudo en agua, están basadas en gran medida en la experiencia del investigador que las efectúa, se utiliza un método, que ha sido y es aplicado en la actualidad, basado en una serie de criterios comunes o reglas básicas. Con el cual se obtienen excelentes resultados mediante la realización de una serie de pruebas y observaciones desarrolladas empíricamente para determinar el tipo y la dosificación del tensoactivo, o mezcla de tensoactivos adecuados, para aplicarse al proceso de deshidratación y desalado de crudos.

Al método utilizado se le conoce como " prueba de botella " y consiste en reproducir en el laboratorio las condiciones de tratamiento de las emulsiones en el campo, tales como temperatura, tiempo de tratamiento, grado de agitación del reactivo e intervalo de dosificación de este, que existen en el equipo real (deshidratadora) en que va aplicarse el desemulsificante.

Los resultados obtenidos comparativamente con diversos reactivos sirven para determinar el más adecuado. Aunque no se pueden efectuar pruebas de botella a temperaturas elevadas (normalmente no mayor a 90°C) ni en presencia de diferencias de voltaje como las que pueden presentarse en una deshidratadora real.

5.2 Reglas básicas

El método de " prueba de botella " debe realizarse tratando de cumplir al máximo con las siguientes reglas:

1. La muestra debe ser altamente representativa de la emulsión a tratar
2. La muestra debe ser lo más fresca posible, de 15 a 20 días, para no afectar la susceptibilidad del tratamiento.
3. Se deben simular las condiciones de agitación, calentamiento e intervalo de dosificación, lo más cercano posible a las que se encuentran en la planta deshidratadora.
4. En caso de tener que la planta opera a temperaturas mayores de 90 °C, la prueba se efectuará a temperaturas inferiores compensándose la falta de temperatura con un aumento en el tiempo de tratamiento.

5.3 Procedimiento

-Restricciones.

Antes de explicar el procedimiento experimental es necesario mencionar una serie de restricciones para la mejor comprensión del método y reactivos empleados.

1. Se utilizaron los tensoactivos comerciales que, en base a la información del proveedor (técnica) sobre las aplicaciones de estos, pueden ser utilizados como agentes desemulsificantes en la industria petrolera.

2. La cantidad de agua y tensoactivo empleados tienen un fundamento práctico, el cual consiste en la experiencia adquirida en pruebas de campo y de laboratorio por personal especializado.

Se consideró como adecuado la preparación de una emulsión agua/crudo al 20% en vol. de agua, que de acuerdo a las características y condiciones de manejo de los crudos pesados, se prevee presentará el crudo Maya de la Zona de Campeche. Además por que este porcentaje está dentro del rango de composición de agua que presentan la mayoría de los crudos pesados.

Por lo que respecta a la cantidad de tensoactivo se consideró que la solución al 2% en un solvente cuya composición es de 75% en vol. de Tolueno y 25% en vol. de Alcohol Isopropílico, es la más adecuada, debido a que el error cometido en la preparación de las soluciones y en la inyección del reactivo, es mínimo con respecto a la adición de otras cantidades.

La cantidad de tensoactivo se determinó en base a pruebas realizadas en el desarrollo de agentes desmenuzantes, por parte de personal especializado del IMP (Instituto Mexicano del Petróleo).

En la preparación de la solución al 2% se debe de tomar en cuenta dos aspectos importantes; la precisión y el costo, la precisión por que es un parámetro que nos permite determinar las condiciones más adecuadas para tener mayor confiabilidad de los resultados obtenidos y el costo nos indica si tales condiciones son económicamente justificables. Por lo tanto la elección de la cantidad de tensoactivo estará en función de cuanta solución al 2% vaya a utilizarse en la prueba, y de la precisión del equipo y material disponible.

Cabe mencionar que los criterios utilizados se basaron en trabajos realizados anteriormente para situaciones similares y que el procedimiento es relativo, a cada situación que se presente.

3. La emulsión de agua/crudo trabajada, es preparada en el laboratorio de acuerdo a una situación previsoras para crudos pesados.

Mediante la formación de la emulsión agua/crudo en forma controlada, se garantiza que las emulsiones preparadas son siempre frescas y además que -- presentan diferencias mínimas con respecto a la emulsión a tratar en las condiciones reales.

4. Con respecto a la simulación de las condiciones de operación de la planta, se tiene que a nivel de laboratorio se puede simular satisfactoriamente la agitación, el calentamiento (de acuerdo a la regla básica 4), sólo será adecuado a temperaturas menores de 90 °C ya que a temperaturas mayores se evapora el agua con el consecuente arrastre de hidrocarburos ligeros.

La dosificación de reactivos tiene mayor significado a nivel pruebas de campo, debido a que en este es necesario determinar la dosificación de reactivo más adecuada para el sistema real. Y el punto óptimo para tal dosificación. En cambio a nivel prueba de laboratorio, sólo se hace la dosificación de reactivos sin tomar en cuenta el punto de aplicación.

5. La experimentación sólo se realizó a nivel de laboratorio y se comprobó su comportamiento. Tal comprobación consistió en repetir todas las -- pruebas a las mismas condiciones.

- Prueba de laboratorio

La prueba de laboratorio consta básicamente de los siguientes pasos:

1. Selección de los reactivos comerciales a probar.
2. Preparación de soluciones al 2% de tensoactivo.
3. Preparación de la emulsión agua/crudo (W/O) al 20% en vol. de agua.
4. Preparación de muestras.
5. Dosificación del reactivo.
6. Agitación
7. Calentamiento
8. Observaciones de la interfase y de la cantidad de agua separada.
9. Centrifugación.

El desarrollo de cada paso se explicará en detalle en el diseño experimental.

-Diseño Experimental

El diseño experimental se desarrolló de tal forma que nos permita minimizar el número de pruebas y obtener en forma rápida la formulación del --desemulsificante más adecuado para la deshidratación de crudos pesados.

Este diseño consta de 5 etapas, ver Fig. (18), que van de lo más simple a lo más complejo.

- Etapa I: Calentamiento
- Etapa II: Centrifugación
- Etapa III: Inversión de temperatura
- Etapa IV: Mezclas
- Etapa V; Formulación

En el esquema mostrado en la Fig. (18) se observa que en la etapa de calentamiento se evalúan todos los tensoactivos, en la etapa de centrifugación, sólo se evalúan los tensoactivos adecuados de la etapa I, y así sucesivamente; lo que indica que los tensoactivos evaluados en cada etapa posterior son menos, y que el número de pruebas son minimizadas.

El diseño inicia con la etapa de calentamiento debido a que en esta se evaluará la velocidad relativa de rompimiento (separación del agua), como el primer factor determinante en la selección del desemulsificante, ver Fig. (19),

Continúa con la etapa de centrifugación, con la finalidad de seguir el comportamiento mostrado por los tensoactivos y determinar el grado de rompimiento de la emulsión. ver Fig. (20) Y concluye con una inversión de temperatura para determinar el funcionamiento del tensoactivo tanto en -- frío como en caliente. ver Fig. (21).

Sin embargo, se sabe que la mezcla de tensoactivos es mucho mejor que un sólo tensoactivo y por tal motivo el diseño incluye una etapa de mezclas para obtener la mezcla de tensoactivos más adecuada tomando en cuenta el ca lentamiento y la centrifugación. ver Fig. (22)

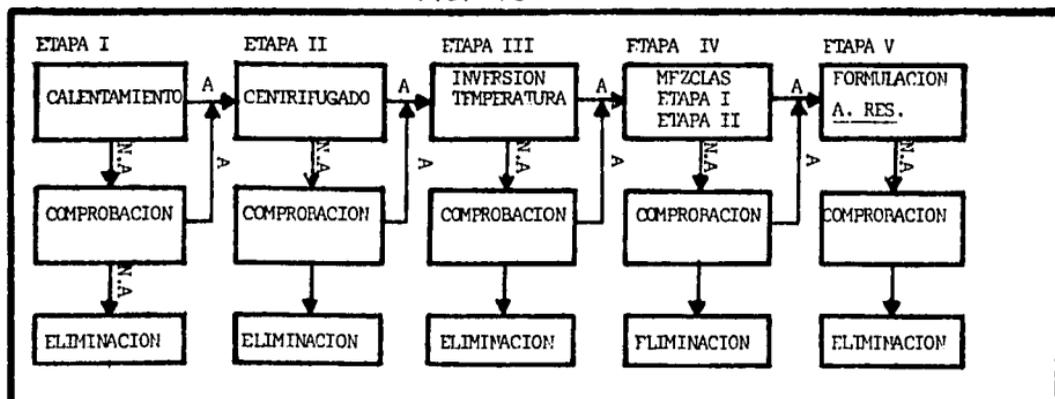
Finalmente el diseño termina con una etapa de formulación en la cual - detalla la composición de los tensoactivos en la mezcla, y se determinan - las condiciones de agua residual, y dosificación de reactivo, como otros factores determinantes en la selección del desemulsificante. ver Fig. (23)

NOTA:

Es importante señalar que si el diseño contempla como primera - etapa las mezclas, el número de pruebas sería muy grande y el tiempo para determinar el desemulsificante óptimo, será excesivo.

DISEÑO EXPERIMENTAL

FIG. 18



ETAPA I

FIG. 19

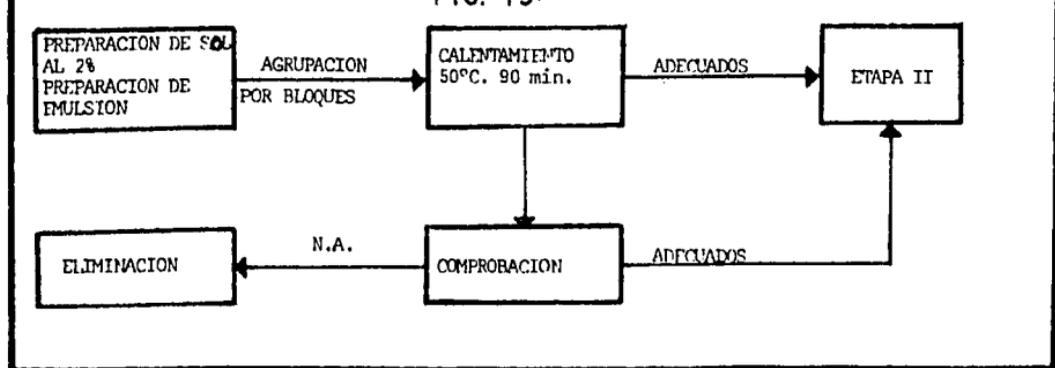


FIG. 20

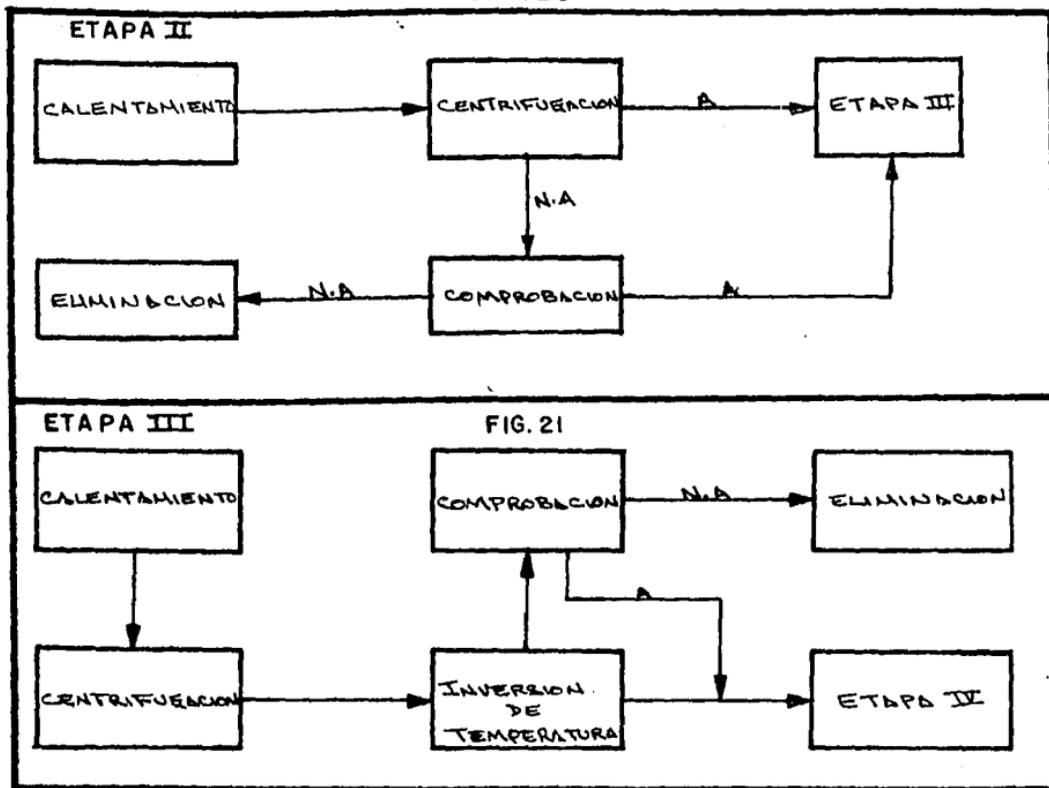


FIG. 22

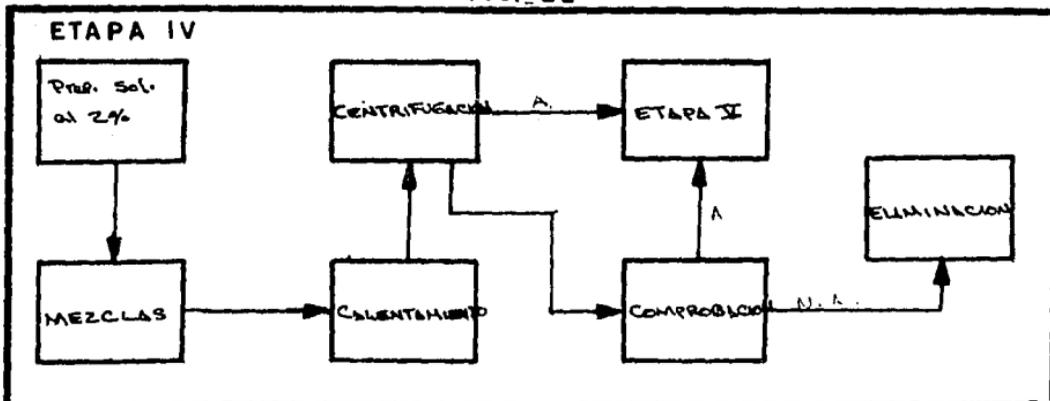
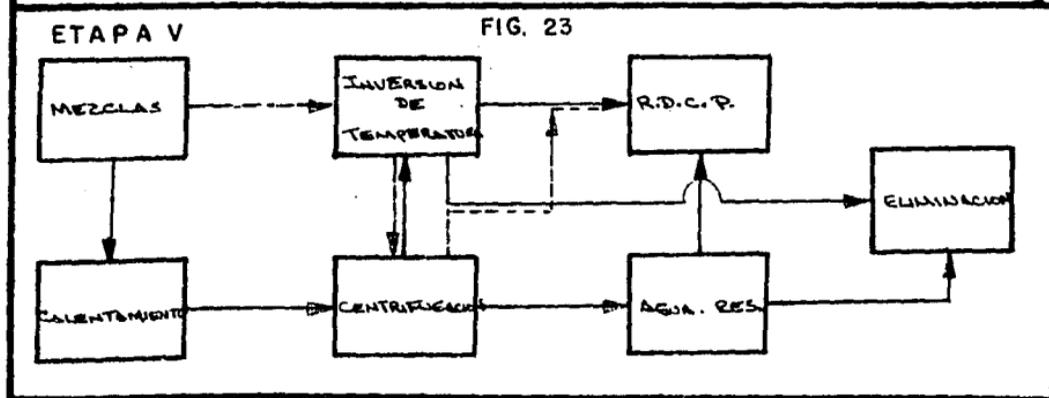


FIG. 23



Cada una de las etapas del diseño experimental se analizan en seguida:

A. ETAPA I : Calentamiento

En esta etapa, se efectuó una análisis cualitativo mediante el cual se observaron las características como rompedores de la emulsión W/O de cada -tensoactivo.

Dicho análisis se desarrolló de acuerdo a la prueba de laboratorio de la siguiente manera:

1. Se seleccionaron los tensoactivos a evaluar y se agruparon en familias tal y como a continuación se indica.

a) Selección de los tensoactivos comerciales

Los reactivos comerciales que se consideraron adecuados son básicamente surfactantes no iónicos, 100% activos. Estos tensoactivos se agruparon en - (8) familias, tales familias se denominaron de acuerdo a un criterio arbitrario como:

- A) Serie PC (núcleo de propilénglicol)
- B) Serie TC (núcleo de etilendiamina)
- C) Serie PCR (núcleo de etilenglicol)
- D) Serie PT (núcleo de polieteres)
- E) Serie PLE (núcleo de polietilénglicol)
- F) Serie PLP (núcleo de polipropilénglicol)
- G) Serie PL (núcleo de uretanos)
- H) Serie PFC (núcleo de alcoholes oxietilados).

A cada reactivo se le asignó un código de letras y número combinados de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

Las primeras letras indican la serie a la que pertenece cada reactivo, los primeros números representan los dígitos enteros de la centésima parte - del peso molecular promedio de cada reactivos; la letra intermedia indica - la forma física del reactivo. (L= líquido, S= sólido, P= pasta, E= escamas. por último los dígitos finales representan el porcentaje del grupo hidrofílico - conteniendo en la molécula, en caso de no estar especificando el porcentaje del grupo hidrofílico los últimos dígitos se sustituyen por una (X).

Ejemplo:

PC 675 E 80

PC = Serie

675 = peso molecular/100 ; PMP = 67500

E = Escamas

80 = 80% de grupo hidrofílico.

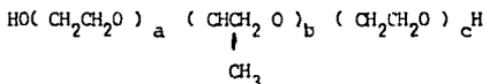
Esta nomenclatura se interpreta de la siguiente forma:

El reactivo pertenece a la serie PC y tiene un peso molecular promedio de 67500, su forma física en la que se presenta es en forma de escamas y -- tiene un 80% de grupo hidrofílico contenido en su molécula.

b) Agrupación en familias de los tensoactivos evaluados.

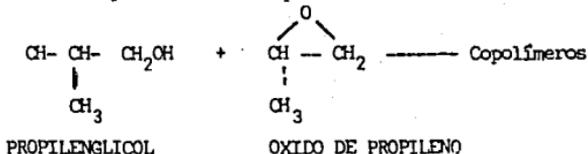
SERIE PC. (Núcleo de propilenglicol)

Tiene grupos hidrofílicos en ambos extremos, intercambiables, su base -- es hidrofóbica.



- Mezcla de alcoholes polioxialquilénicos
- PMP (1,100 - 14,000)
- Poli (oxiétileno) solubles en agua
- Poli (oxipropileno) PMP
- Poli (oxipropileno) gricóles insolubles en agua

Serie de copolímeros de bloque:



Se hace controlado la adición de óxido de propileno a los dos grupos hidroxil de un núcleo de propilenglicol.

Grupos polioxietileno son controlados para constituir desde 10% a 80% en peso en la molécula final.

Surfactantes no iónicos 100% activos.

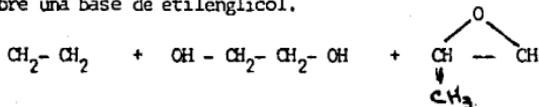
SERIE FCR. (Núcleo de etilenglicol)

Agentes de superficies activas no iónicos 100% activos.

PMP (1950-9000)

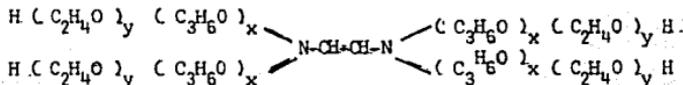
Serie copolímeros de bloque

Son preparados por la adición secuencial de etileno y óxido de propileno sobre una base de etilenglicol.



SERIE TC. (Núcleo de etilendiamina)

- Serie polímeros de bloque
- Surfactantes no iónicos 100 % activos.
- PMP (1,650 - 26,000)
- Base etilendiamina
- Grupo hidrofóbico (óxido de propileno)
- Grupo hidrofílico (óxido de etileno)



SERIE PFC. (Núcleo de alcoholes oxietilados)

- Surfactantes no iónicos 100% activos
- Alcoholes de cadena recta, primarios, alifáticos, especialmente oxietilados (Oxialquilados) .

SERIE PT. (Núcleo de poliéteres)

- Surfactantes no iónicos 100% activos.

SERIE PLE. (Núcleo de polietilenglicol)

- Surfactantes no iónicos 100% activo.

SERIE PLP. (Núcleo de polipropilenglicol) .

- Surfactante no iónico 100% activo

SERIE PL. (Núcleo de uretanos)

- Surfactantes no iónicos 100% activo.

2) Se preparó la solución al 2% de tensoactivo, utilizando como solvente una solución del 75% en Vol. de Tolueno y 25% en Vol. de Alcohol isopropílico.

3) El crudo a tratar se homogenizó en el agitador mecánico " Shaker " , - durante 10 minutos, posteriormente se preparó la emulsión del crudo con -- agua de la llave al 20% en vol. de agua. Se agitó la emulsión durante 20 -- minutos en el agitador y se preparó la cantidad suficiente para la realiza ción de todas las pruebas.

4) En cada " botella de prueba " se agregaron 100 ml. de la emulsión pre parada.

5) En cada botella se dosificó la cantidad de reactivo desemulsificante - a probar, utilizando 0.5 ml. de la solución al 2% de tensoactivo

6) Se taparon las botellas y se colocaron en el agitador mecánico --- " Shaker " , agitándose durante 10 minutos.

7) Se sumergieron las botellas, hasta el nivel superior de la muestra, en un baño de agua caliente a una temperatura de 50 °C , durante 5 minutos, y se agitaron otros 5 minutos.

8) Se metieron nuevamente, las botellas, en el baño de agua caliente --- dejándose en reposo durante 90 minutos, observándose la cantidad de agua - separada cada 10 minutos.

9) Una vez terminado el calentamiento se observó lo siguiente:

a) La cantidad de agua separada: b) el tipo de interfase : c) y la cali dad del agua separada.

NOTA:

Está etapa se desarrollo en varias sesiones, y en cada sesión se trabajó con un máximo de 8 botellas de prueba simultáneamente y un blanco que -- sirvió de testigo.

Cada prueba se efectuó por duplicado y se comprobó su comportamiento.

Las pruebas que se darán como aceptadas son aquellas que presenten la mayor cantidad de agua separada durante el calentamiento y una fase aceite limpia.

Las pruebas que se rechazarán serán las que presenten la menor cantidad de agua separada y una fase aceite sucia o poco brillante.

B.- ETAPA II .. CENTRIFUGACION

En esta etapa se analizaron los tensoactivos seleccionados de la etapa I, El análisis efectuado en esta etapa difiere únicamente en el paso No. 9 de la prueba de laboratorio con respecto al análisis de la etapa I. Por lo tanto en este análisis se repitió el procedimiento de la primera etapa y -- se complementó con el siguiente paso:

9) A cada botella de prueba se le tomaron 25 ml. de la fase aceite pipeteando a 1 cm. arriba de la interfase (ver fig. 2 4) para tomar esta -- muestra se colocó un tope con un tapón de hule a la pipeta, con el fin de -- que todas las muestras se tomarán a la misma altura en las diferentes botellas de prueba. Cada muestra se adicionó en una pera, para centrifuga de -- 100 ml. aforándose con Keroseno, después se metieron en un baño de agua -- caliente a 50 °C, durante 10 minutos, al término de este tiempo se coentrifugaron a 3000 rpm. durante 10 minutos.

NOTA:

En esta etapa se determinó la cantidad de agua separada, tipo de --- interfase y la calidad del agua separada.

Cada prueba se realizó por duplicado, la centrifugación consto de dos muestras analizadas de cada botella de prueba y se comprobó el comportamiento de las pruebas

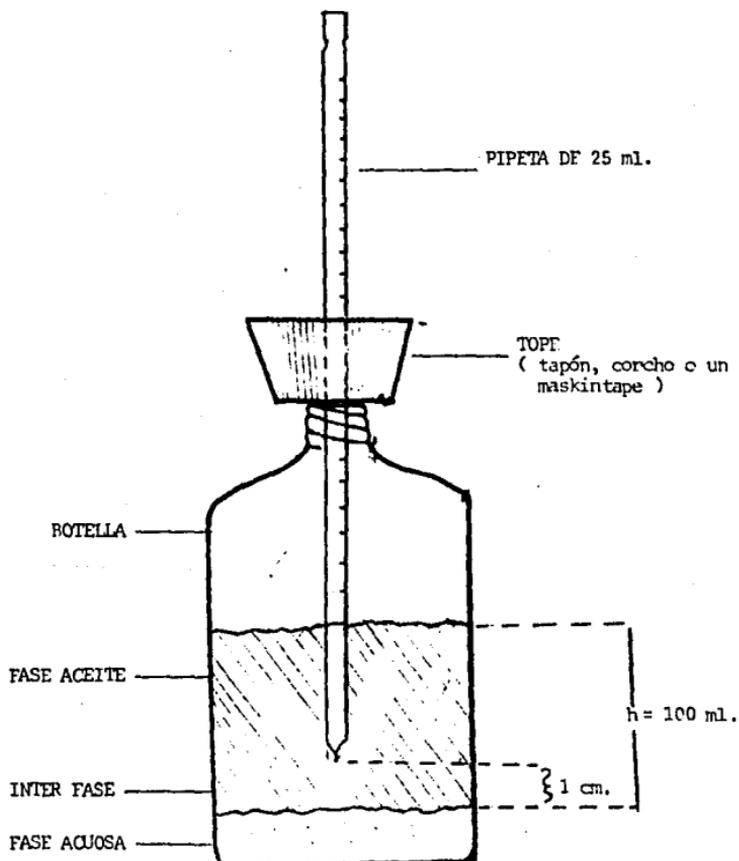
Las pruebas que se darán como aceptadas son aquellas que presenten -- la mayor cantidad de agua separada y un buen rompimiento.

Las pruebas que se rechazarán son aquellas donde el agua forme un

FIG. 24

" PRUEBA DE BOTELLA "

TOMA DE MUESTRAS DE LA FASE ACEITE SUPERIOR



sistema estable no afectable por la gravedad, que presenten poca agua separada, y las que requieran un tiempo de asentamiento elevado.

C - ETAPA III : INVERSION DE TEMPERATURA

Esta etapa consta de una serie de análisis para determinar el comportamiento de cada tensoactivo, seleccionados en la etapa II, en función de la temperatura y tiempo de tratamiento.

Para cubrir lo anterior, fue necesario modificar el procedimiento empleado en las etapas I y II . Por lo tanto el procedimiento seguido en la etapa III es el siguiente:

- 1) Se evaluó el comportamiento de cada tensoactivo, seleccionado en la etapa II, en frío (temp. ambiente 15 a 25 °C), para ésto se cubrieron perfectamente los pasos del 1 al 6 de la primera etapa, observándose la cantidad de agua separada, el tipo de interfase y la calidad del agua separada, durante 120 minutos.
- 2) Se evaluó el comportamiento de cada tensoactivo a una temperatura constante de 50 °C., en la siguiente forma:
 - a) Se cubrieron los pasos del 1 al 7 de la primera etapa.
 - b) Después de esto se metieron las botellas en el baño de agua caliente dejándose en reposo durante 40 minutos, en seguida se tomó una alícuota de 10 ml. a cada botella de prueba (de la fase aceite) de acuerdo al paso No. 10 de la etapa II.
 - c) De la misma forma que el paso anterior se tomaron alícuotas de 10 ml. a los 60' , 90' y 120' , de esta forma el volumen de la fase aceite fue disminuyendo de 10 en 10 ml. por cada alícuota tomada en cada botella de prueba.

Con lo anterior, se observó el comportamiento en función del tiempo de tratamiento y del volumen de la fase aceite.

NOTA:

En cada prueba se tomó la cantidad de agua separada, se observó el tipo de interfase y la calidad del agua separada.

Cada prueba se realizó por duplicado y se comprobó su comportamiento.

Las pruebas que se aceptarán son las que presenten la mayor cantidad -- de agua separada tanto en frío como en caliente y además que su rompimiento y comportamiento sea muy bueno en ambas temperaturas.

D. ETAPA IV : MEZCLAS

A partir de esta etapa se procedió a analizar las formulaciones (mezclas) realizadas con los tensoactivos seleccionados de la etapa anterior, tales formulaciones consistieron en mezclas de los tensoactivos en varias proporciones y en la adición de un reactivo coalescedor (a las dos últimas mezclas) que es básicamente una resina fenólica etoxilada (RFE) , y en la observación de las características de la interfase así como también en la determinación de la cantidad de agua separada y de el A. SXC. (agua separada por centrifugación)

La preparación de las mezclas se realizó de la siguiente forma:

1) Preparación de nuevas soluciones al 2% de los tensoactivos seleccionados para ello se cumplió con el paso # 2 de la primera etapa.

2) Se repitieron los pasos 3 y 4 de la primera etapa.

3) En cada botella se dosificó una cantidad total de reactivos igual a 0.5 ml., para cumplir con ésto se realizaron las siguientes mezclas con los reactivos A,B,C. (+)

I) Mezclas de los 3 reactivos con uno de ellos al 20% y los otros dos al 40% para ello se tomaron 0.1 ml., del tensoactivo a considerar y se completó con los otros el volumen total de 0.5 ml., por ejemplo :

Se tomaron 0.1 ml., del reactivo A y se le adicionaron 0.2 ml., del reactivo B y 0.2 ml., del reactivo C.

De manera similar se tomaron 0.1 ml., del reactivo B. para la preparación de la mezcla al 20 % de B. Realizando lo mismo para el reactivo C.

De manera semejante se realizaron las mezclas del 40%, 50% 60% y 80% de cada tensoactivo.

NOTA:

(+) En esta etapa se realizaron varias mezclas en diferentes proporciones de cada reactivo, sin embargo las mezclas que contenían al reactivo C. presentaron efectos de precipitación lo que indica que las formulaciones que contengan el reactivo C., no son adecuadas.

por tal motivo no se incluyen estas mezclas en el reporte de la parte --- experimental.

II) Para fines prácticos se mencionarán sólo las mezclas que se consideraron más representativas para esta etapa, las cuales son las siguientes:

a) Mezclas del 50% del reactivo A con el 50% del reactivo B

Esta mezcla se preparó adicionando 0.25 ml. de A y 0.25 ml. de B.

b) Mezclas del 60% de A con el 40% de B.

Esto se logró mezclando 0.3 ml. de A con 0.2 ml. de B.

c) Mezcla del 80% de A con el 20% de B.

La mezcla consistió en la adición de 0.4 ml. de A con 0.1 ml. de B.

d) Mezcla del 40% de A con el 60% de B.

Lo cual equivale a mezclar 0.2 ml de A con 0.3 ml. de B.

e) Mezcla del 20% de A con el 80% de B.

La cuál se preparó con 0.1 ml. de A y 0.4 ml. de B.

f) Mezcla del 40% de A con el 40% de B y el 20% de RFE.

Para ésto se mezclaron 0.2 ml. de A con 0.2 ml. de B y 0.1 ml. de RFE.

g) Mezcla del 60% de A con el 20% de B y el 20% de RFE.

Esto equivale a mezclar 0.3 ml. de A con 0.1 ml. de B y 0.1 ml. de RFE.

4) Se repitieron los pasos 6 y 7 de la etapa I.

5) El paso#8 de la primera etapa se modificó de la siguiente manera:

A un tiempo de reposo de 20' se tomó una alícuota de 25 ml. cumpliendo perfectamente el paso #9 de la etapa II. Después se tomó otra alícuota a los 60' de 25 ml. repitiéndose nuevamente el paso #9 de la segunda etapa.

NOTA:

En esta etapa se determinó la cantidad de agua separada, característica de la interfase y el A.SXC.

A cada prueba se le efectuó una comprobación.

La centrifugación constó de dos muestras de 25 ml. a diferentes --- tiempos, realizándose también su etapa comprobatoria.

Se aceptarán las formulaciones que den la mayor cantidad de agua - separada, un buen rompimiento y las mejores características de la interfase . Y se rechazarán las que presenten la menor cantidad de agua separada y malas características de la interfase .

E. ETAPA V. FORMULACION

Con esta etapa se concluyó la parte experimental, en la cual se efectuaron análisis para detallar la formulación más adecuada de la mezcla de tensoactivos seleccionados anteriormente. Estos análisis consistieron en observar el comportamiento de cada mezcla en función de la cantidad y composición de cada reactivo, tomando en cuenta el efecto de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

Las formulaciones probadas en esta etapa varían ligeramente en la proporción de los reactivos, los porcentajes considerados más adecuados para el desarrollo de esta etapa se determinaron a partir de la etapa anterior en función de la mezcla que presentó los mejores resultados.

La parte experimental constó de lo siguiente:

1. La preparación de las mezclas se realizó de la manera siguiente:

a. mezcla del 42% de A con el 42% de B y el 16% de RFE. Para ésto se prepararon 10 ml de mezcla adicionando 4.2 ml de A con 4.2 ml de B y 1.6 ml de RFE.

b. mezcla del 40% de A con el 48% de B y el 12% de RFE. También se prepararon 10 ml de mezcla adicionando 4.0 ml de A con 4.8 ml de B y 1.2 ml de RFE.

2. Se repitieron los pasos 3 y 4 de la primera etapa.

3. En una botella de prueba se dosificó un volumen de 0.5 ml de mezcla, en otra se dosificaron 0.4 ml y por último se dosificó 0.3 ml de la misma — mezcla (a). (42% de A con el 42% de B y el 16% de RFE).

Por otra parte se realizó una dosificación de 0.5 ml, 0.4 ml, 0.3 ml y 0.2 ml de la mezcla (b) en diferentes botellas de prueba. (40% de A con el 48% de B y el 12% de RFE).

4. Se repitieron los pasos 6 y 7 de la etapa I.

5. El paso # 5 de la etapa IV se modificó como a continuación se indica

A un tiempo de reposo de 60' y 90' se tomó una alícuota de 10 ml repitiéndose el paso # 9 referido en la segunda etapa, salvo que las alícuotas tomadas en este caso fueron de 10 ml.

6. Se determinó la cantidad de agua residual a una $T = 50^{\circ}C$, tomándose una alícuota a los 2/3 de la fase aceite superior y agregándose a las peras

de centrifuga, posteriormente se le añadieron 2 ó 3 gotas de un reactivo - de separación rápida (RSR) a cada pera, centrifugándose de acuerdo a lo mencionado en el paso # 9 de la etapa I.

En lo que respecta a la experimentación de las pruebas en frío se continuo con los siguientes pasos:

7. Se repitió el paso # 3 de esta etapa y el paso # 6 de la primera etapa.

8. Las botellas se dejaron en frío a una temperatura ambiente de aproximadamente 15 °C, durante 90'. Observándose la cantidad de agua separada, el A. SXC, y las características de su interfase.

La centrifugación se realizó con alícuotas de 10 ml y de acuerdo a lo mencionado en la segunda etapa.

NOTA:

En esta etapa se determinó la cantidad de agua separada, las características de la interfase, el A. SXC y el agua residual.

A cada prueba se le efectuó su parte comprobatoria.

Se aceptará la formulación que presente las mejores características de la interfase tanto en frío como en caliente, y la menor cantidad de agua residual.

Se rechazarán las formulaciones que presenten malas características de la interfase, diferente comportamiento en frío y en caliente, menor cantidad de agua separada, y mayor cantidad de agua residual.

5.4 MATERIAL Y EQUIPO

A continuación se indica el material y equipo "estándar" que se requiere normalmente para efectuar la prueba de botella, ya sea en el laboratorio o en el campo.

1. Doce botellas de 200 ml, graduadas de 10 hasta 100 ml. Contratapas y tapas de rosca.

2. Un baño de agua con control automático de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
3. Diez pipetas graduadas de 1 ml, con divisiones de 0.01 ml.
4. Cinco pipetas graduadas de 5 ml, con divisiones de 0.1 ml.
5. Cinco pipetas graduadas de 10 ml, con divisiones de 0.1 ml.
6. Doce pipetas graduadas de 25 ml, con divisiones de 0.5 ml.
7. Una gradilla peras o tubos de centrifuga.
8. Una centrifuga con cabezal, copas, empaques y tubos o peras de 100.
9. Un agitador mecánico " shaker ".
10. Alcohol isopropílico anhidro, grado industrial.
11. Tolueno grado industrial.
12. Keroseno
13. Dos probetas graduadas de 10 ml.
14. 1 gr de cada uno de los reactivos desmenuficantes a probar.
15. Crudo tipo Maya, proveniente de la Zona de Campeche.
16. Frascos y garrafones
17. Material de limpieza (estopa, detergente, solventes, etc.).

Especificaciones del equipo utilizado.

1. Baño de control automático de temperatura $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

PRECISION

WATER BATH

GCA CORPORATION

Temperatura ajustable con perilla circulatoria graduada de 0 a 9.

2. Centrifuga con cabezal, copas, empaques.

CENTRIFUGE

HP 1/7

DAMON/IEC DIVISION

115 volts. 2.5 amps.

MODEL HI-SII

60 Hz.

SERIAL No. 235511223

30 cms de circunferencia, perillas con control de velocidad, graduadas en 1/4, 1/2, 3/4, Full; para RPM X 1,000 de 0 a 9; y para tiempo en minutos de 0 a 60.

Cabezal IEC 957 9/83, 204 1/79, 204 4/82

Tubos IEC 9/83 de aluminio.

Peras IEC 10/83 de aluminio.

Empaque 568

Serie 23553926

graduaciones de las peras: de 0.1 ml en 0.1 ml hasta 1.5 ml; de 0.5 ml en 0.5 ml hasta 5 ml, de 1 ml en 1 ml hasta 10 ml, desde 10 ml, desde 10 ml, de 5 en 5 ml hasta 25 ml, de 25 ml hasta 50 ml, de 50 ml hasta 100 ml.

3. Agitador mecánico " shaker ".

HP 1/4

v. 115

A. 1,90

RPM: 1725.

4. baño de calentamiento para tubos o peras.

5.5 Informe e interpretación de resultados.

De acuerdo al diseño experimental se realizaron 5 etapas de cada una de las cuales se obtuvieron las siguientes observaciones y resultados.

A. ETAPA I.

Los reactivos seleccionados se probaron, en forma aleatoria, observándose cuidadosamente el comportamiento de cada uno. Para facilitar el análisis de resultados, se elaboró una serie de tablas sobre las propiedades generales para cada familia de tensoactivos probados. (ver tablas. 5 - 12)

En lo referente a la interpretación de resultados se evaluó a cada tensoactivo de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

M = malo (X)

R = regular (X/)

B = bueno (//)

MB = muy bueno (///)

M = malo, se refiere a que el tensoactivo presenta un mal comportamiento, el criterio utilizado para evaluar a un tensoactivo como malo consiste en que el tensoactivo presenta una cantidad mínima de agua separada y una fase aceite sucia (*) por lo que se considera como no adecuado a dicho tensoactivo.

R = Regular, se evaluó como regular al tensoactivo que presentó poca agua separada, y una fase aceite poco brillante, y en donde el rompimiento observado fue mínimo por lo que respecta a esto se considera poco adecuado al tensoactivo.

B = Bueno, el tensoactivo evaluado como bueno fue aquel que presentó una buena cantidad de agua separada y una fase: aceite limpia, y donde el rompimiento observado se considero como bueno, por lo tanto el tensoactivo se consideró como adecuado para la desemulsificación.

MB = Muy bueno; esta evaluación corresponde al tensoactivo que presentó la mayor cantidad de agua separada y una fase aceite limpia y brillante, además el rompimiento observado fue muy bueno. Lo que llevó a considerar al tensoactivo como el más adecuado para la desemulsificación de crudos pesados.

Los resultados obtenidos en la primera etapa se resumen en la tabla (13).

a) Serie PC.

Los tensoactivos evaluados para esta serie presentaron las siguientes características generales, ver tabla (5).

Los tensoactivos de esta serie presentan valores de P.M.P., que van de un orden de 2,000 a 70,000; valores de (μ) de 250 a 8,000 cps; S.G. de 1.02 a 1.06; EHL de 2.0 a 29; y (σ) de 33 a 50 dina/cm. ver gráficas (1-4)

Los tensoactivos evaluados como muy buenos son pastas que tienen valores de P.M.P. y (μ) medianos, presentan además la misma S.G. sus valores del EHL, son intermedios y su tensión superficial es baja en comparación a los demás miembros de su serie.

b) Serie TC.

Los tensoactivos evaluados de esta serie presentan las características generales que se reportan en la tabla (6), en esta tabla se observa que los tensoactivos de esta serie tienen valores de P.M.P., del orden de 5,000 a 135,000; sólo se reportan valores de (μ) y S.G. para los tensoactivos líquidos cuyos valores van de 700 a 6,000 cps. y de 1.02 a 1.04 respectivamente; EHL de 1.5 a 30.5; y (σ) de 33 a 47 dina/cm., ver gráficas (5-8)

c) Serie PT.

Las características generales que presentan estos tensoactivos son: ver tabla (7).

Valores de P.M.P. del orden de 3,000 a 15,000; (μ) de 450 a 1,240 cps.; S.G. de 1.03 a 1.06; EHL todos son solubles en agua por lo tanto tienen valores de EHL muy altos: (σ) de 35 a 39 dina/cm. ver gráficas (9-11)

Los reactivos evaluados como buenos en esta serie son 3 líquidos y una pasta, tienen los valores de P.M.P. más altos de su serie también son los más viscosos, la S.G. es prácticamente la misma, la (σ) es muy similar en todos estos tensoactivos evaluados.

d) Serie PCR.

Esta serie presenta las siguientes características generales ver tabla (8) .

Valores de P.M.P. del orden de 2,000 a 45,000; sólo se reportan datos de (μ) para los líquidos y van de 300 a 800 cps.; S.G. de 1.01 a 1.06 BHL todos tienen valores elevados de BHL por lo que se reportan como solubles en agua; (τ) de 33 a 51 dina/ cm.

La mayoría de los tensoactivos probados de esta serie se evaluaron -- como malos, lo que indica que no son adecuados para la desemulsificación de crudos pesados.

e) Serie PLE.

Las características de esta serie se reportan en la tabla (9) en la cual se observa que sus valores de P.M.P. son muy bajos, al igual que su (μ), su S.G. es la más alta de todos los tensoactivos probados, se reportan como solubles en agua, para esta serie no se reportan datos de (τ).

Todos los reactivos probados de esta serie se evaluaron como malos por lo que se considera que estos tensoactivos no son adecuados como agentes - desemulsificantes de crudos pesados.

f) Serie PLP.

Esta serie presenta las siguientes características generales ver tabla (10) .

Los valores de P.M.P. , (μ) , y S.G. son bajos; los de BHL son altos y se reportan como solubles en agua, no se reportan valores de (τ) ;

Los reactivos probados de esta serie se evaluaron todos como malos por lo que se consideró que no son adecuados para la desemulsificación de la -- emulsión tratada.

g) Serie PL.

Las características generales de esta serie están reportadas en la -- tabla (11) en la cuál se observa que su P.M.P. es del orden de 1,000 a 8,000 ; son poco viscosos, densidad prácticamente igual a la del agua; - sus BHL son altos lo que indica que son solubles en el agua; no se reportan valores de (τ) .

Prácticamente todos los tensoactivos probados no son adecuados para la

desemulsificación del sistema agua/aceite estudiado.

h) Serie PFC.

Sus características generales se reportan en la tabla (12) dónde se observa que sus valores de P.M.P. y (μ) son bajos, densidades cercas a la del agua; BHL intermedios; (σ) de 30 a 44 dinas/cm.

En esta serie todos los tensoactivos probados se evaluaron como malos lo que indica que esta serie presenta características que no son adecuadas para este tipo de emulsión.

En relación a las observaciones y resultados obtenidos en la etapa 1. se seleccionaron los tensoactivos que presentaron un mejor rompimiento.

Los tensoactivos seleccionados fueron aquellos que se evaluaron como buenos ó muy buenos.

Los resultados de la selección de tensoactivos de esta etapa son; --
Reactivos seleccionados : PC.(2) ; TC. (8) ; y PT. (4) .

De la serie PC. son los reactivos PC 70P30 y PC 95P40 .

De la serie TC. son 1) 62L10, 2) 75L10, 3) 78L20, 4) 87L10, 5) 97 -
L20, 6) 112L20, 7) 175P40, 8) 208P40.

De la serie PT. son 1) 62L20, 2) 75L30, 3) 100L40, y 4) 150P50 De -
los reactivos seleccionados en esta etapa 9 son líquidos y 5 son pastas.

Los reactivos seleccionados de la serie TC. presentan las siguientes características generales:

Valores de P.M.P. bajos (20,833 a 6,222) , valores de (μ) -
bajos (1,570 a 700) ; valores de BHL bajos (13.5 a 1.5) y ---
valores de (σ) intermedios (37.3 a 33.4) .

Los reactivos seleccionados de la serie PC. presentan las siguientes características:

Valores de P.M.P. bajos (9,550 - 7,071) y de (μ)bajos (550 -
285) , de BHL bajos (13 - 9.0) y de (σ) intermedios (34.4 a 33.1) .

Y para los reactivos seleccionados de la serie PT.- Se tienen las --
siguientes características.

Valores de P.M.P. intermedios (15,000 a 6,250) y de (μ) --
bajos (1,240 a 760) ; valores de BHL altos (>40) y de (σ) inter-
medios (39 - 36) .

TABLA: (5) PROPIEDADES GENERALES

SERIE: PG Prueba: T = 50°C ; Muestra 100 ml; t = 9C'

GRADO	P. M. P.	25°C cps	(S.G) 75/75 °C	B.H.L	dina/cm 0.1%.25	prueba
700P80	70,000	8,000 ^a	1.06 ^a	27.0	41.2	M X
675P80	67,500	2,700 ^a	1.06 ^a	27.5	43.0	M X
540P80	54,000	2,300 ^a	1.06 ^a	28.0	48.5	M X
417P80	41,750	1,000 ^a	1.06	29.0	50.3	R X/
256P70	25,667	700 ^a	1.04 ^a	24.0	44.0	R X/
220P70	22,000	415 ^a	1.04	24.5	47.0	M X
130P50	13,000	800 ^b	1.05 ^b	15.0	39.1	R X//
95P40	9,550	550 ^b	1.04 ^b	13.0	33.1	MB ///
82P30	8,214	350 ^b	1.02 ^b	8.0	34.1	M X
76P40	7,667	110 ^b	1.04 ^b	13.5	39.6	M X
70P30	7,071	285 ^b	1.04 ^b	9.0	34.4	MB ///
70P40	7,000	265 ^b	1.03 ^b	14.0	42.0	R X/
62L20	6,250	7,150	1.03	4.0	33.0	M X
45L20	4,562	700	1.03	5.5	35.9	R X//
38L50	3,800	340	1.06	18.5	48.8	M X
37L30	3,786	490	1.04	11.0	43.3	M X
34L20	3,437	510	1.03	6.5	39.0	R X/
30L10	3,055	475	1.02	2.0	d	M X
20L20	2,037	250	1.03	8.0	46.5	M X

(a) a 77°C

(b) a 60°C

(d) completamente no soluble

TABLA: (6)

SERIE : TC Prueba; T = 50 °C : Muestra : 100 ml : t = 90'

GPADO	P . M . P	25 °C cps	(S.G) 25/25 °C	B.H.L	dina/cm 0.1%, 25 °C	prueba
1350S60	135,000	----	----	27.0	43.8	M X
1305F80	130,500	----	----	30.5	45.7	M X
483S70	48,333	----	----	24.0	42.9	M X
420S70	42,000	----	----	23.5	43.8	M X
400F70	40,000	----	----	27.0	47.6	M X
208P40	20,833	----	----	13.0	37.3	B //
175P40	17,500	----	----	13.5	35.5	B //
125L40	12,500	-6,000	-4,04	14.5	35.4	R X/
112L20	11,250	1,570	1.03	5.0	34.1	B //
97L20	9,750	1,300	1.03	5.5	34.1	MB ///
91L40	9,165	850	1.04	15.0	40.3	M X
87L10	8,778	1,170	1.02	1.0	33.9	B //
76L20	7,875	820	1.03	6.0	33.7	B //
75L10	7,555	1,000	1.02	1.5	33.4	B //
62L10	6,222	700	1.02	2.0	34.0	B //
56L40	5,667	800	1.04	15.5	40.2	R X/
52L10	5,222	700	1.02	2.5	ins.	M X

TABLA: (7)

SERIE: PT Prueba: T = 50 °C : Muestra ; 100 ml ; t = 90'

GRADO	P.M.P	25 °C	(S.G) 25/25 °C	B.H.L	dina/cm C.1%, 25°	prueba
150P50	15,000	---	1.06	S/agua	39.0	B //
100L40	10,000	1,240	1.05	S/agua	38.0	B //
75L30	7,571	850	1.04	S/agua	37.0	S //
74L40	7,417	750	1.05	S/agua	39.0	M X/
62L20	6,250	760	1.03	S/agua	36.0	B //
58L33	5,821	700	1.05	S/agua	d	M X
55L30	5,571	700	1.05	S/agua	38.0	R X/
51L10	5,111	710	1.03	S/agua	35.0	M X
45L20	4,500	565	1.04	S/agua	37.0	M X
35L10	3,555	450	1.03	S/agua	36.0	R X/

(d) completamente no soluble

TABLA: (6)

SERIE PCR Prueba: T = 50° C; Muestra: 100 ml ; t = 90'

GRADO	P.M.P	25° C cps	25/25 ° C	B.H.L	dina/cm 0.1%, 25° C	prueba
450F80	45,000	----	1.062	S/agua	46.1	M X
375F80	37,500	----	1.064 ^a	S/agua	47.3	M X
250F90	25,000	----	1.062 ^a	S/agua	54.1	M X
90P50	9,000	-----	1.036 ^b	S/agua	43.5	R X/
71P40	7,167	----	1.028 ^b	S/agua	41.2	M X
45L40	4,500	560	1.048	S/agua	44.1	M X
42L20	4,250	818	1.030	S/agua	38.9	M X
39L50	3,940	400	1.058	S/agua	50.9	R X/
35L10	3,555	578	1.018	S/agua	34.1	M X
21L10	2,167	300	1.018	S/agua	33.0	M X

(a) a 77° C

(b) a 60° C

TABLA : (9)

SERIE: PLE Prueba : T = 50 °C ; Muestra : 100 ml ; t = 90'

GRADO	P . M . P	25 °C cps	(S.G.) 25/25 °C	B . H . L	dina/cm 0.1%, 25°	prueba
60Fx	5,000	---	1.20	S/agua	---	M X
40Fx	4,000	---	1.20	S/agua	---	M X
15Fx	1,500	---	1.20	S/agua	---	M X
06Lx	600	150	1.12	S/agua	---	M X
04Lx	400	100	1.12	S/agua	---	M X
03Lx	300	70	1.12	S/agua	---	M X
02Lx	200	50	1.12	S/agua	---	M X

TABLA : (10)

SERIE : PLP Prueba: T = 50 °C ; Muestra: 100 ml ; t = 90'

GRADO	P . M . P	25 °C cps	(S.G.) 25/25 °C	B . H . L	dina/cm 0.1%, 25°	prueba
22L10	2,222	2,800	1.002	S/agua	---	M X
11L10	1,167	140	1.007	S/agua	---	M X
04L10	472	72	1.005	S/agua	---	M X

TABLA: (11)

SERIE : PL Prueba: T = 50 °C ; Muestra: 100 ml ; t = 90'

GRADO	P. M. P.	25 °C cps	(S.G) 25/25 °C	B. H. L.	dina/cm 0.1 $\bar{3}$,25 °C	prueba
77L42	7,758	650	1.01	S/agua	----	R X/
44L40	4,400	400	1.00	S/agua	----	M X
41L30	4,171	450	1.00	S/agua	----	M X
26L40	2,600	340	1.01	S/agua	----	M X
11L50	1,188	1,200	1.05	S/agua	-----	M X

TABLA: (12)

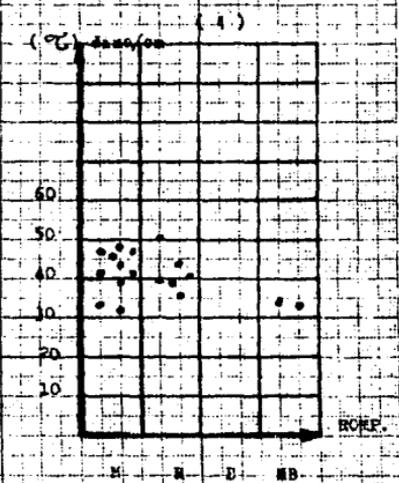
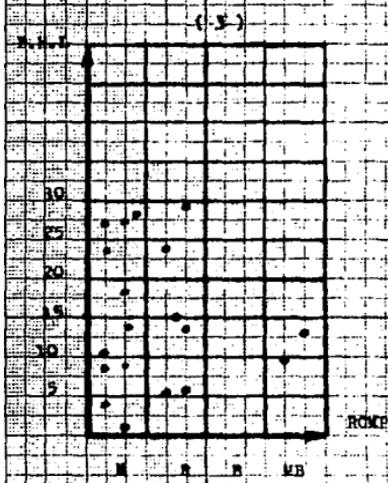
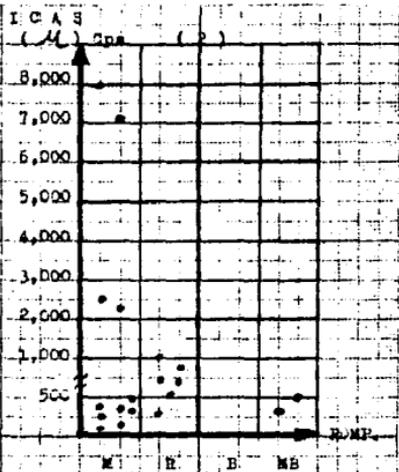
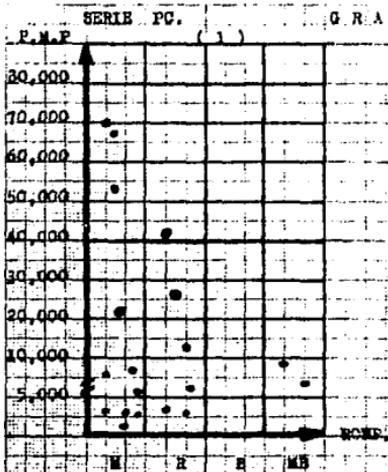
SERIE : PFC Prueba : T = 50 °C ; Muestra: 100 ml ; t = 90'

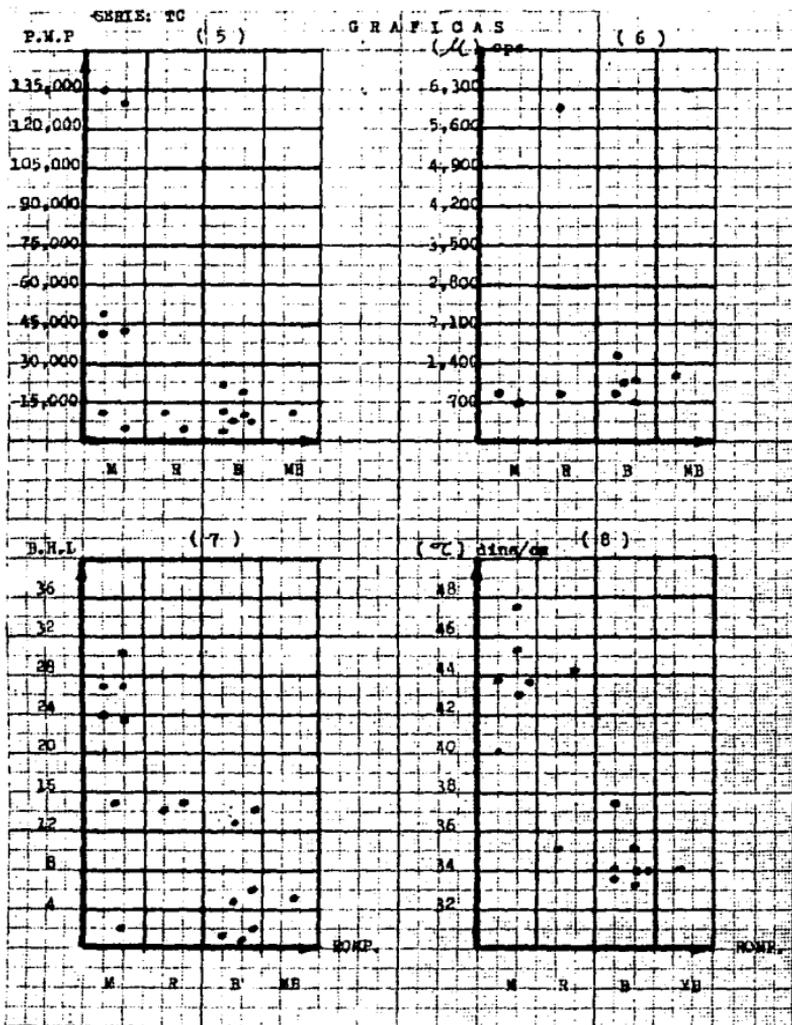
GRADO	P. M. P.	25 °C cps	(S.G) 25/25 °C	B. H. L.	dina/cm 0.1 $\bar{3}$,25 °C	prueba
14Fx	1,420	----	----	19.0	43.6	M X
08Lx	875	100	1.002	11.5	35.4	M X
07Lx	770	100	1.030	16.0	34.4	M X
--Lx	----	120	0.950	----	30.5	M X

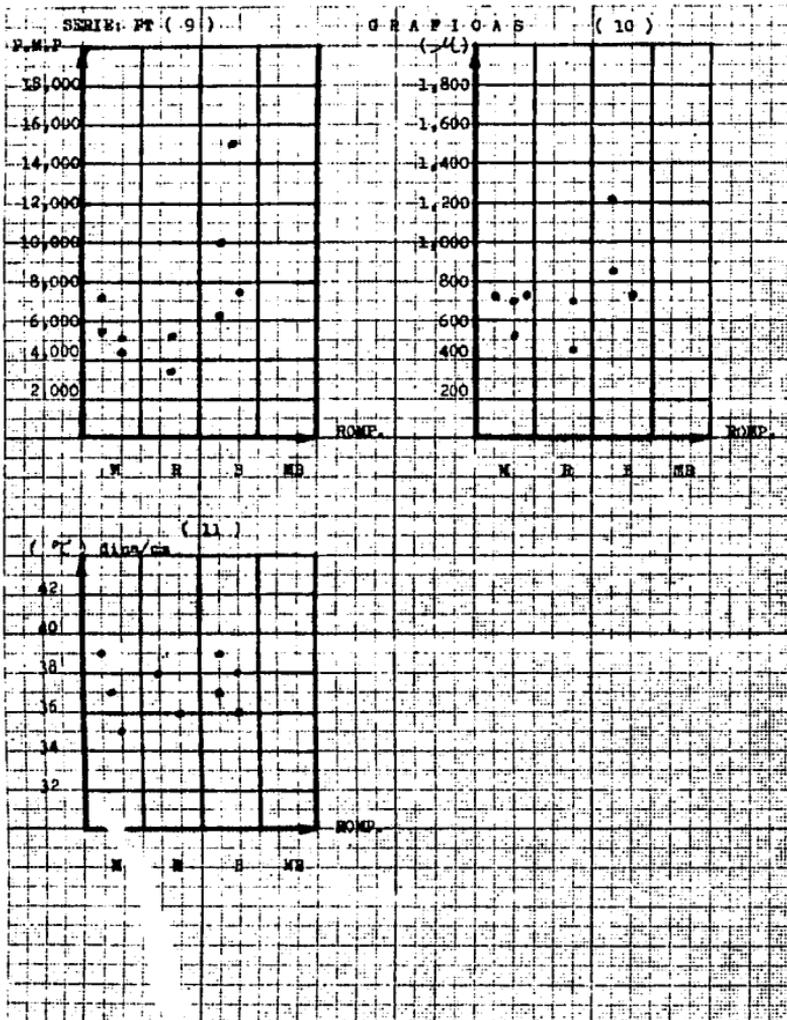
TABLA: (13) RESULTADOS DE LA ETAPA I : CALENTAMIENTO.

SERIE	T.M	T.R	T.B	T.MB	T.P	T.S
PC	11	6	0	2	19	2
TC	7	2	7	1	17	8
PT	4	2	4	0	10	4
PCP	8	2	0	0	10	0
PLE	7	0	0	0	7	0
PLP	3	0	0	0	3	0
FL	4	1	0	0	4	0
PFC	4	0	0	0	4	0

T.M = TOTAL DE REACTIVOS EVALUADOS COMO MALOS
 T.R = TOTAL DE REACTIVOS EVALUADOS COMO REGULARES
 T.B = TOTAL DE REACTIVOS EVALUADOS COMO BUENOS
 T.MB = TOTAL DE REACTIVOS EVALUADOS COMO MUY BUENOS
 T.P = TOTAL DE REACTIVOS PROBADOS
 T.S = TOTAL DE REACTIVOS SELECCIONADOS.







B.- Etapa II:

Los reactivos seleccionados en la etapa I se evalúan en esta segunda etapa de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

Si el agua separada es limpia se califica como buena (B); si está emulsionada con aceite es regular (R) ó mala (M) .

Por otra parte, la interfase debe ser en un caso ideal bien definida, sin grumos y elástica (esto es que no se rompa o emulsione al inclinar o menear la botella). Dependiendo del aspecto se califica como (B); (R) ó (M) .

Para fines de interpretación de resultados se procedió a elaborar una serie de tablas que facilitan la interpretación de éstos.

Las características de la interfase formada tienen el siguiente significado :

ASMI = Agua Sucia y Mala interfase
ASBI = Agua Sucia y Buena Interfase
ALMI = Agua Limpia y Mala Interfase
ALBI = Agua Limpia y Buena Interfase

En la tabla (14) se reportan los resultados del agua separada — antes de la centrifugación y al final del calentamiento.

En la tabla (15) se reportan los resultados obtenidos durante la centrifugación, los datos de la columna (A) se refieren a la primera alícuota tomada y los de la columna (B) a la segunda alícuota; y los de (A') y (B') corresponden a los resultados obtenidos en la etapa comprobatoria.

Los criterios para la selección de los tensoactivos más adecuados en esta etapa se basaron principalmente en la cantidad de agua separada (A .

S . p .) durante el calentamiento, tomando en cuenta el comportamiento de el tensoactivo mediante el paso de la centrifugación.

La centrifugación tiene como finalidad dos aspectos importantes:

1) Determinar el agua remanente ó agua separada que no ha sido separada — durante el calentamiento (A . S X C) .

2) Determinar el comportamiento de la emulsión, para decir si la separación es adecuada ó no.

Se considera que la separación es adecuada cuando la cantidad de agua - en la fase superior es bastante menor que en la inferior. Si los valores de agua en la fase aceite superior e inferior son muy parecidos, éstos sugiere que el aditivo no es el adecuado, ya que el agua está formando un sistema estable no afectable por la gravedad. Y si la cantidad de agua en la parte inferior de la fase aceite es mayor a la de la parte superior se considera - que el tiempo de asentamiento no es suficiente y que se requiere incrementar lo para obtener un mejor resultado.

La evaluación de cada tensoactivo presentó las siguientes observaciones:

1) TC 62 L 10 : Este tensoactivo se consideró como adecuado porque presentó gran cantidad de agua separada y poca agua remanente, el comportamiento --- observado determinó que aumentando el tiempo de asentamiento el reactivo -- presenta un mejor rompimiento.

2) TC 75 L 10 ; Presentó un comportamiento similar al TC 62L10, por lo que - también se consideró adecuado.

3) TC 78 L 20 : Al igual que los reactivos anteriores se consideró como --- adecuado, por presentar bastante agua separada, aunque requiere un tiempo de asentamiento mayor que los anteriores.

4) TC 87 L 10 ; Se evaluó como adecuado por presentar buena cantidad de agua separada y un buen rompimiento, aunque también requiere mayor tiempo de --- asentamiento.

5) TC 97 L20 ; Este tensoactivo presentó los mejores resultados de su serie es decir, presentó la mayor cantidad de agua separada, la menor cantidad de A.SXC y un menor tiempo de asentamiento, lo que indica que presenta un ---- excelente rompimiento y por tanto se consideró como bastante adecuado.

6) TC 112 L 10 ; Se consideró como no adecuado a este tensoactivo por que -- presenta cantidades de agua similares en la fase aceite superior e inferior, lo que lleva a determinar que el agua forma un sistema estable.

7) TC 175 P 40 ; Presentó poca agua separada, mucha A. SXC y requiere un --- tiempo de asentamiento elevado, por lo que se consideró también como no --- adecuado.

- 8) TC 208 P 40 ; Al igual que el TC175P40, se consideró como no adecuado ya que presentó observaciones similares a éste.
- 9) PT 62 L 20 ; Se consideró adecuado por presentar buena cantidad de agua - separada, y requerir poco tiempo de asentamiento además de que presentó un - buen rompimiento.
- 10) PT 75 L 30 ; De manera semejante al TC112L20 , este tensoactivo se consi- deró no adecuado porque el agua forma un sistema estable.
- 11) FT 100 L 40 ; Presentó buena separación y un buen rompimiento, aunque requiere un tiempo de asentamiento mayor se evaluó como adecuado.
- 12) PT150 P 50; Se observa que el agua forma un sistema estable por lo que - se consideró a este reactivo no adecuado.
- 13) PC 70 P 30 ; Este reactivo presentó una gran cantidad de agua separada, poca A.SXC, y poco tiempo de asentamiento además de observarse un excelente rompimiento . Por todo esto se consideró como de los más adecuados.
- 14) PC 95 P 40; Este tensoactivo presentó la mayor cantidad de agua separada de todos los probados en esta etapa. y también la menor A. SXC, su tiempo de asentamiento es bajo y su rompimiento muy bueno.
- Por lo tanto se consideró bastante adecuado.

Los reactivos seleccionados en esta etapa son:

- 1) TC 62 L 10
- 2) TC 75 L 10
- 3) TC 78 L 20
- 4) TC 87 L 10
- 5) TC 97 L 20
- 6) FT 62 L 20
- 7) FT 100 L 40
- 8) PC 70 P 30
- 9) PC 95 P 40

De los reactivos seleccionados en esta etapa 7 son líquidos y 2 son --- pastas.

Los reactivos seleccionados presentan valores bajos P.M.P. ,

Para los reactivos de las series PC Y TC los valores de EHL, son bajos y para los de la serie FT son altos.

TABLA: (14) 2^{da} CORRIDA

T. = 50 °C

t = 90'

Alf. = 25 ml

BOTELLA No.	REACTIVO	(A) A. SEP (ml)	INTERFASE	(A') A. SEP. (ml)	INTERFASE
1	TC 62 L 10	14	A L B I	12	A L B I
2	TC 75 L 10	12	A S M I	12	A L B I
3	TC 78 L 20	13	A L B I	12	A L B I
4	TC 87 L 10	14	A S M I	15	A S M I
5	TC 97 L 20	16	A L M I	18	A L M I
6	TC112 L 20	10	A S M I	12	A S M I
7	TC175 P 40	10	A L B I	9	A S M I
8	TC208 P 40	10	A L B I	10	A L B I
9	PT 62 L 20	12	A L B I	12	A L B I
10	PT 75 L 30	10	A L B I	10	A L B I
11	PT100 L 40	12	A L B I	12	A S M I
12	PT150 P 50	11	A L B I	9	A S M I
13	PC 70 P 30	16	A L B I	14	A L B I
14	PC 95 P 40	16	A L B I	14	A L B I

TABLA: (15) 2^{da} CORRIDA " CENTRIFUGACION"

T = 50 °C : t = 90' : Alic. = 25 ml

BOTELLA	REACTIVO	A. S X C.		INTERFASE	A. S X C		INTERFASE
		A	B		A'	B'	
1	TC 62 L 10	5 5.3	3 3.4	ALBI	6 6.1	3 3.8	ALBI
2	TC 75 L 10	6 6.6	4 4.6	ASMI	6 6.3	4 4.8	ALBI
3	TC 78 L 20	5 5.4	3 3.5	ALBI	5 5.8	4 4.3	ALBI
4	TC 87 L 20	5 5.1	3 3.7	ASMI	5 5.4	3 3.2	ASMI
5	TC 97 L 20	4 4.3	2 2.5	ALMI	4 4.7	2 2.2	ALMI
6	TC112 L20	4 4.8	4 4.4	ASMI	4 4.9	5 5.1	ASMI
7	TC175 P 40	7 7.4	5 5.8	ALBI	6 6.8	6 6.1	ALBI
8	TC208 P 40	7 7.2	6 6.7	ALBI	7 7.6	6 6.3	ALBI
9	PT 62 L 20	6 6.3	4 4.8	ALBI	5 5.8	4 4.6	ALBI
10	PT 75 L 30	4 4.3	4 4.2	ALBI	4 4.4	4 4.6	ALBI
11	PT100 L 40	5 5.8	4 4.2	ALBI	5 5.3	3 3.8	ASMI
12	PT150 P 50	6 6.8	5 5.3	ALBI	6 6.2	5 5.3	ASMI
13	PC 70 P 30	3 3.7	2 2.8	ALBI	4 4.4	3 3.1	ALBI
14	PC 95 P 40	2 2.6	1 1.8	ALBI	4 4.1	2 2.1	ALBI

Se realizaron correlaciones combinando las propiedades de los tensoactivos, - observandose que no existe una correlación adecuada que justifique los resultados obtenidos.

Las correlaciones probadas son las siguientes: 0,5

$$X_1 = \frac{\text{BHL}}{\text{P.M.P.}} ; X_2 = \frac{\sigma \rho}{\mu} ; X_3 = \frac{(\text{BHL})}{\text{P.M.P.}}$$

$$X_4 = \frac{(\text{BHL}) (\sigma) (\rho)}{(\text{P.M.P.}) (\mu)} ; X_5 = \frac{(\text{BHL}) (\sigma) \rho^{0.5}}{(\text{P.M.P.}) (\mu)}$$

$$X_6 = \frac{[(\text{BHL}) (\sigma)] \rho^{0.5}}{(\text{P.M.P.}) (\mu)}$$

C.- Etapa III : Inversión de temperatura

Los reactivos seleccionados de la etapa II Se evaluaron etapa tanto en - frío como en caliente a una temperatura de 50 °C ,

Las observaciones realizadas son reportadas de manera similar que en la etapa II.

Los resultados obtenidos se dividen en dos partes:

A) Resultados obtenidos en frío durante 120' .

B) Resultados obtenido en caliente a T= 50 °C, a los 40', 60', 90' y 120' .

En la tabla (16) se reportan las características de la interfase y - los resultados de agua separada durante 120' en frío, y la cantidad de agua separada a los 40' , 60', 90' , y 120', a T = 50°C.

Los resultados obtenidos por centrifugación para las muestras en frío - se reportan en la tabla (17) y en la tabla (18) están reportadas - las observaciones de la interfase y los resultados obtenidos durante la - centrifugación de varias alícuotas de 10 ml.

La evaluación de los tensoactivos en esta etapa consistió en lo siguiente:

a) Comparación del comportamiento del tensoactivo en frío y a T = 50°C.

b) Comportamiento del reactivo conforme disminuye el volumen de la fase acei
te .

c) Observación del rompimiento de la emulsión en función del tiempo y de la
temperatura.

Los resultados de esta evaluación son los siguientes:

1) TC 62 L 10 ; Este tensoactivo presentó mejor separación en frío que en -
caliente , el comportamiento observado en ambos sistemas se consideró como
regular por presentar poca agua separada con respecto a otros reactivos. --
Presenta un rompimiento ligeramente mayor a temperaturas bajas y una mejor -
interfase.

2) TC 75 L 10; Al igual que el TC62L10 presentó mejor separación en frío, el
rompimiento mostrado en frío puede considerarse bueno, en tanto que el mos
trado en caliente se evalúa como regular, el comportamiento observado puede
evaluarse como regular a bueno.

3) TC 78 L 20 ; Este reactivo presentó mayor cantidad de agua separada en --
caliente que en frío, el rompimiento observado se consideró como bueno en -
caliente y como regular en frío, la misma evaluación se consideró para su -
comportamiento.

4) TC 87 L 10 ; Las observaciones realizadas indican que este reactivo es -
más adecuado en frío, es decir su rompimiento y comportamiento en frío son -
considerados como buenos en tanto que en caliente se consideraron como regu
lares.

5) TC 97 L 20 ; Este reactivo presenta una buena separación en ambas tempe
raturas, el comportamiento observado se considera como muy bueno tanto en -
frío como en caliente, y de la misma manera se consideró su rompimiento.

6) PT 62 L 20 ; Las observaciones que presentó este tensoactivo indican -
que la separación obtenida tanto en frío como en caliente se consideran --
como regulares al igual que el rompimiento, aunque su comportamiento se con
sideró como bueno.

7) PT 100 L 40 ; De manera semejante al PT62L20 La separación se consideró
como regular, presenta un rompimiento regular y su comportamiento es ligera
mente mejor en caliente que en frío.

8) PC 70 P 30 ; Presenta la mejor separación en caliente, la separación - presentada en frío se considera como buena con respecto a los demás reactivos probados, el rompimiento fue muy bueno en ambas temperaturas y su comportamiento también se consideró como muy bueno.

9) PC 95 P 40 ; La separación presentada por este reactivo fue la más elevada tanto en frío como en caliente, siendo similar para ambas temperaturas, el rompimiento y comportamiento observados para ambos sistemas se consideraron como muy buenos.

Los reactivos seleccionados en esta etapa son:

En frío

- 1) TC 75 L 10
- 2) TC 87 L 10
- 3) TC 97 L 20
- 4) PC 70 P 30
- 5) PC 95 P 40

De los reactivos seleccionados 3 son líquidos y 2 son pastas.

En caliente

- 1) TC 78 L 20
- 2) TC 97 L 20
- 3) PC 70 P 30
- 4) PC 95 P 40

De los reactivos seleccionados 2 son líquidos y 2 son pastas.

De esta selección se observa que sólo tres reactivos son adecuados -- tanto en frío como en caliente por lo tanto los tensoactivos seleccionados finalmente para esta etapa son:

- 1) TC 97 L 20
- 2) PC 70 P 30
- 3) PC 95 P 40

De los reactivos seleccionados en esta etapa uno es líquido y dos son pastas.

TABLA: (16) 3^{er} CORRIDA.

T = 50°C : Muestra de 100 ml; alícuotas de 10 ml

BOT. No.	REACTIVO	PRIO		40'		60'		90'		120'	
		A.S	INT.	A.S	INT.	A.S	INT.	A.S	INT.		
1 1'	TC 62L10	10 11	ALBI	x x	3 5	AS MI	5 6	AS MI	8 7	AS MI	
2 2'	TC 75L10	12 11	ASMI	x x	3 4	AS MI	6 5	AS MI	8 8	AS MI	
3 3'	TC 78L20	8 8	ASMI	x x	2 3	AS MI	5 6	AL MI	11 10	AL MI	
4 4'	TC 87L20	14 13	ASMI	x x	3 4	AS MI	6 5	AS MI	8 8	AS MI	
5 5'	TC 97L20	13 14	ASMI	8 9	9 9	AL MI	10 9	AL MI	14 15	AL MI	
6 6'	PT 62L20	10 10	ALBI	x x	3 4	AL BI	8 9	AL BI	9 9	AL MI	
7 7'	PT100L40	9 10	ASMI	x x	3 4	AS MI	4 5	AS MI	9 8	AS MI	
8 8'	PC 70P30	14 15	ALBI	9 10	13 14	AL BI	16 16	AL BI	18 18	AL BI	
9 9'	PC 95P40	18 17	ALBI	x -	9 10	AL BI	15 16	AL BI	18 18	AL BI	

TABLA: (17) 3^{er} CORRIDA " CENTRIFUGACION ".

T = en PRIO. Cte. Muestras de 100 ml; alíc = 10 ml; t=120'

BOT. No.	REACTIVO	A. SXC		INTERFASE	A. SXC		INTERFASE
		A	A'		B	B'	
1	TC 62L10	3	2	A L B I	3	2	A L B I
		3.7	2.1		3.3	2.4	
2	TC 75L10	4	3	A S M I	4	3	A S M I
		4.2	3.3		4.4	3.1	
3	TC 78L20	3	3	A L B I	3	3	A L B I
		3.5	3.3		3.3	3.1	
4	TC 87L10	3	2	A S M I	3	2	A S M I
		3.2	2.1		3.0	2.5	
5	TC 97L20	2	2	A L M I	2	2	A L M I
		2.8	2.2		2.7	2.1	
6	PT 62L20	4	3	A L B I	3	3	A L B I
		4.3	3.8		3.9	3.2	
7	PT100L40	4	3	A S M I	4	3	A S M I
		4.8	3.6		4.6	3.2	
8	PC 70P30	2	2	A L B I	2	2	A L B I
		2.6	2.2		2.4	2.0	
9	PC 95P40	2	1	A L B I	2	1	A L B I
		2.1	1.7		2.1	1.6	

TABLA: (18) 3^{er} CORRIDA "CENTRIFUGACION"

Muestra: 100 ml; Alícuotas de 10 ml.

T= 50°C Cte. 40' 60' 90' 120'

BOT.	REACTIVO	A. SXG		A. SXG		INTERP.	A. SXG		A. SXG		INTERP.
		A	A'	B	B'		C	C'	D	D'	
1	TC 62	x	x	3	3	--	2	2	2	2	ASMI
	L 10	x	x	3.2	3.0	ASMI	2.4	2.3	2.2	2.1	ASMI
2	TC 75	x	x	3	3	--	2	2	2	2	ASMI
	L 10	x	x	3.1	3.2	ASMI	2.7	2.4	2.3	2.2	ASMI
3	TC 78	x	x	2	2	--	2	2	1	1	ASMI
	L 20	x	x	2.8	2.6	ASMI	2.3	2.2	1.8	1.9	ASMI
4	TC 87	x	x	3	3	--	2	2	2	2	ASMI
	L 10	x	x	3.0	3.2	ASMI	2.9	2.8	2.5	2.3	ASMI
5	TC 97	2	2	0	0	ASMI	1	1	2	2	ASMI
	L 20	2.6	2.6	0.6	0.6	ALMY	1.2	1.6	2.3	2.1	ASMI
6	PT 62	x	x	3	3	--	2	2	2	2	ALBI
	L 20	x	x	3.1	3.2	ALBI	2.4	2.6	2.2	2.3	ALMY
7	PT 100	x	x	3	3	--	2	2	2	2	ASMI
	L 40	x	x	3.5	4.3	ASMI	2.8	2.6	2.4	2.2	ASMI
8	PC 70	1	1	1	1	ALBI	1	1	0	0	ALBI
	P 30	1.8	1.7	1.4	1.2	ALBI	1.1	1.2	0.8	0.7	ALBI
9	PC 30	x	x	2	2	--	1	1	0	0	ALBI
	P 40	x	x	2.4	2.3	ALBI	1.6	1.4	0.4	0.3	ALBI

Las características de estos reactivos se presentan a continuación :

REACTIVO	P.M.P.	μ	BHL	(σ)	Valores bajos de P.M.P. y (μ) e intermedios de (BHL).
TC 97 L 20	9,750	1,300	5.5	34.1	
PC 70 P 30	7,071	285	9.0	34.4	
PC 95 P 40	9,550	550	13.0	33.1	

D.- Etapa IV : Mezclas

Los reactivos seleccionados de la etapa III, mezclados en las proporciones indicadas en el paso 3, II . de la etapa IV experimental, se evaluaron con la misma nomenclatura referida en la etapa II, y los resultados obtenidos se reportan de forma similar a los reportados en las etapas anteriores.

Cabe mencionar que el reactivo A referido en la etapa experimental --- correspondió al TC 97 L 20 y el reactivo B al PC 70 P 30 .

En la tabla (20) se reportan los resultados obtenidos en la centrifugación.

Los resultados y observaciones obtenidas en esta etapa son las siguientes:

- 1) El reactivo TC 97 L 20 al 100% presentó las mismas observaciones que en las etapas anteriores aunque los resultados no son semejantes por tratarse de tiempos diferentes.
- 2) El reactivo PC 70 P 30 al 100% de manera similar al TC 97 L 20, repitió su comportamiento mostrado en las etapas anteriores.
- 3) La mezcla del 50% de A con el 50% de B; presentó mayor cantidad de -- agua separada en los primeros 20' con respecto a cada reactivo por separado, sin embargo las características de la interfase se modificaron de tal manera que se consideró a esta formulación como poco adecuada.

En lo que respecta al rompimiento y comportamiento se observa que son -- ligeramente mejores a lo que presentan los tensoactivos por separado.

- 4) La mezcla del 60% de A con el 40% de B, presenta un mayor rompimiento , un mejor comportamiento y una mejor separación que la formulación anterior, las características de la interfase son muy buenas lo cual lleva a considerar a esta formulación como adecuada.

5) La mezcla del 80% de A con el 20% de B, presentó resultados y observaciones similares a la mezcla anterior, lo que indica que al aumentar el % de A a valores elevados, ó el disminuir el % de B, a valores bajos, la mezcla no presentará un cambio que pueda considerarse como bueno. sin embargo la formulación se puede considerar como adecuada.

6) La mezcla del 40% de A con el 60% de B, presenta un comportamiento similar a las mezclas anteriores, aunque la cantidad de agua separada es ligeramente menor a los 60', su rompimiento también se considera como bueno, las características de su interfase son muy buenas por lo que se evaluó a esta formulación como adecuada.

7) La mezcla del 30% de A con el 80 % de B, presentó una separación similar a las 3 anteriores, sin embargo las características de su interfase durante el calentamiento no son adecuadas, el rompimiento observado se consideró como bueno y su comportamiento como regular por lo que se evaluó a esta formulación como poco adecuada.

Esto nos indica que aumentar el % del reactivo B a valores altos, ó el disminuir el % del reactivo A, a valores bajos, es poco favorable para el buen desarrollo del desenulsificante.

De acuerdo a las observaciones y resultados obtenidos de las mezclas anteriores se observa que la formulación óptima estará en porcentajes intermedios de cada tensoactivo .

El detalle de la formulación óptima se realizará en la etapa V. Sin embargo para fines de evaluación en esta etapa se realizaron dos mezclas con diferente formulación de los reactivos y con un % constante del reactivo coalescedor (RFE).

Las observaciones y resultados para estas mezclas son:

8) Mezclas del 40% de A, con el 40% de B, y el 20% de RFE, esta formulación presentó la mayor separación en ambos tiempos, además el rompimiento es muy bueno y su comportamiento es bastante adecuado.

Las características de la interfase son las más ideales, por lo que se consideró a esta formulación como bastante adecuada.

TABLA: (19) 4^{ta} CORRIDA

Muestra: 100 ml; alícuotas de 25 ml.

T = 50°C

20°

60°

BOT.	REACTIVO	COMPOSICION ml/ml/ml	A. SEP. ml	INTSRP.	A. SEP. ml	INTERP.
1 1°	TC 97 L 20	0.5	6 7	A S M I	12 14	A S M I
2 2°	PG 70 P 30	0.5	8 9	A L M I	12 13	A L B I
3 3°	TC/PC	0.25/0.25	10 9	A S B I	14 14	A S B I
4 4°	TC/PC	0.3/0.2	14 13	A L B I	18 18	A L B I
5 5°	TC/PC	0.4/0.1	13 14	A L B I	17 18	A L B I
6 6°	TC/PC	0.2/0.3	14 15	A L B I	16 17	A L B I
7 7°	TC/PC	0.1/0.4	14 13	A S B I	16 17	A S B I
8 8°	TC/PC/RPE	0.2/0.2/.1	20 19	A L B I	22 22	A L B I
9 9°	TC/PC/RPE	0.3/0.1/0.1	14 13	A L B I	14 14	A L B I

TABLA: (20) 4^{ta} CORRIDA " GENTRIFUGACION "

Muestra: 100 ml; alícuotas de 25 ml.

T = 50°C

BOT. Nc.	REACTIVO	COMPOSIC. ml/ml/ml	20'		INTERFASE	60'		INTERF.
			A. SXG			A. SXG		
1 1'	TC 97L20	0.5	3.6 2.8	3.4 2.7	A S M I	2.2 1.8	2.7 1.8	A S M I
2 2'	PC 70P30	0.5	3.3 2.9	3.0 2.6	A E M I	2.1 1.6	1.8 1.2	A L B I
3 3'	TC/PC	0.25/25	2.8 2.3	2.7 2.3	A S B I	2.0 1.6	2.2 1.7	A S B I
4 4'	TC/PC	0.3/0.2	2.1 1.7	2.2 1.9	A L B I	1.3 0.7	1.4 0.8	A L B I
5 5'	TC/PC	0.4/0.1	2.3 1.5	2.4 1.3	A L B I	1.1 0.6	1.0 0.6	A L B I
6 6'	TC/PC	0.2/0.3	2.7 2.0	2.5 2.2	A L B I	1.8 1.2	1.7 1.3	A L B I
7 7'	TC/PC	0.1/0.4	2.4 1.7	2.6 1.5	A L B I	1.2 0.7	1.3 0.5	A L B I
8 8'	TC/PC/RP	0.2/0.2/ 0.1	0.8 0.5	0.9 0.6	A L B I	0.4 0.3	0.5 0.3	A L B I
9 9'	TC/PC/RP	0.3/0.1/ 0.1	2.4 1.8	2.3 1.6	A L B I	1.3 1.0	1.1 0.7	A L B I

9) Mezcla del 60% de A, con el 20% de B, y el 20% de RFE, las observaciones indican que el aumento del % de A, ó la disminución del % de B, afecta en forma negativa al comportamiento del desemisificante, ya que la separación y el rompimiento son menores a los de la mezcla anterior, por tal motivo se considera a esta mezcla como poco adecuada .

Las formulaciones que se eligieron en esta etapa son;

- 1) TC/PC 0.3/0.2
- 2) TC/PC 0.4/0.1
- 3) TC/PC 0.2/0.3
- 4) TC/PC/RFE 0.2/0.2/0.1

E. Etapa V.

Con esta etapa se concluye con el reporte de los resultados experimentales.

La evaluación realizadas para estas mezclas tiene la misma nomenclatura utilizada en las etapas anteriores.

Los resultados obtenidos se reportan de tal manera que se puede observar fácilmente el efecto de la temperatura y el de la cantidad de reactivo.

En la tabla (21) se reportan los resultados de la mezcla (a) y en la tabla (22) los resultados de la mezcla (b).

Los resultados de la etapa de centrifugación para ambas temperaturas y a las diferentes cantidades de reactivo se reportan en las tablas (23) y (24) respectivamente para cada una de las mezclas.

Las observaciones y resultados de esta etapa son:

1) Para la mezcla del 42% de A/ 42% de B/ 16% de RFE. Se tiene que la cantidad más adecuada de la mezcla es de 0.5 ml., debido a que presenta las mejores características de la interfase tanto en frío como en caliente, y la mayor cantidad de agua separada también.

En esta tabla se observa que la cantidad de agua residual aumenta al disminuir la cantidad de reactivo dosificado.

2) Para la mezcla del 40% de A/ 48% de B/ 12% de RFE. Se obtuvieron observaciones idénticas a la mezcla (a) en lo que respecta a la parte a $T = 50^{\circ}\text{C}$,

TABLA: (21) 5^{ta} CORRIDA
 Muestra; 100 ml; Alícuotas de 10 ml.

		FPIG		60'	90'	T = 50 °C	
BOTELLA No.	CANTIDAD (*)ml	A. SEP ml	INTERF.	A. SEP ml	A. SEP. ml	INTERF.	A. RES. ml
1 / 1'	0.5	15 / 15	A L B I	10 / 9	14 / 14	A L B I	0.4
2 / 2'	0.4	15 / 14	A S B I	9 / 10	12 / 11	A S B I	0.6
3 / 3'	0.3	14 / 15	A S B I	8 / 9	12 / 12	A S B I	3.4

(*) Reactivo PC/TC/RFE de composición 42%/42%/16% en vol.

TABLA: (22) 5^{ta} CORRIDA

Muestra: 100 ml; alíc. de 10 ml.

		FPIG		60'	90'	T = 50 °C	
BOTELLA No.	CANTIDAD (*) ml	A. SEP. ml	INTERF.	A. SEP. ml	A. SEP. ml	INTERF.	A. RES. ml
4 / 4'	0.5	12 / 13	A L B I	10 / 12	15 / 16	A L B I	---
5 / 5'	0.4	14 / 13	A S B I	6 / 7	11 / 12	A S B I	---
6 / 6'	0.3	12 / 11	A L B I	5 / 6	10 / 10	A L B I	5.6
7 / 7'	0.2	12 / 12	A S B I	3 / 4	9 / 10	A S B I	7.2

(*) Reactivo PC/TC/ RFE de composición 40%/48%/12% en volumen.

TABLA (23) 5^{ta} CORRIDA "CENTRIFUGACION"
 Muestra: 100 ml; Alícuotas de 10 ml.

BOT. No.	(&) CANTIDAD ml	FRIO		INTERFASE	60°		90° T=50°C		INTERF.
		A. SXC			A. SXC		A. SXC		
		A	A'		B	B'	B''	B'''	
1 1°	0.5	2	2	A L B I	3	3	2	2	A L B I
2 2°	0.4	2	2	A S B I	4	4	3	3	A S B I
3 3°	0.3	3	3	A S B I	?	?	?	?	A S B I

(&) Reactivo PC/TC/RPE de composición 42%/42%/16% en vol.

TABLA: (24) 5^{ta} CORRIDA "CENTRIFUGACION"
 Muestra: 100 ml; Alícuotas de 10 ml.

BOT. No.	(&) CANTIDAD ml	FRIO		INTERFASE	60°		90° T= 50°C		INTERF.
		A. SXC			A. SXC		A. SXC		
		A	A'		B	B'	B''	B'''	
4 4°	0.5	3	3	A L B I	3	3	2	2	A L B I
5 5°	0.4	2	2	A S B I	4	4	3	3	A S B I
6 6°	0.3	3	4	A L B I	2	2	2	2	A L B I
7 7°	0.2	3	3	A S B I	3	2	2	2	A S B I

(&) Reactivo PC/TC/RPE de composición 40%/48%/12% en vol.

sin embargo el comportamiento presentado en frío no es muy bueno ya que al disminuir la cantidad de reactivo dosificado, la cantidad de agua separada aumentó en la mezcla 5 y disminuyó en la mezcla 6, y la mezcla 7 presentó prácticamente la misma separación que la mezcla 6. De forma semejante se observó que las características de la interfase se modificaron sin seguir ninguna relación con la cantidad de reactivo dosificada.

Por tal motivo también se consideró como la cantidad óptima para esta mezcla la de 0.5 ml.

F. Balances.

Con el fin de presentar un reporte global de todo lo realizado en la parte experimental se elaboraron una serie de balances que representan el trabajo efectuado.

En la tabla (25) se reporta el balance de los reactivos utilizados por serie y por corrida, en ésta se observa además el balance de formas físicas.

Mediante este reporte se observa que el total de reactivos probados fue de 75, y que se evaluaron un total de 46 líquidos, 11 pastas, 15 escamosos y 3 sólidos.

El balance de pruebas por corrida se reportan en la tabla (26) en donde se observa que el mínimo de pruebas de botella realizadas en las dos experimentaciones (una de desarrollo (+), y otra de comprobación (+1),) fueron 228.

Y por último, en la tabla (27) se reporta en forma detallada el balance de pruebas realizadas por serie en cada corrida, este balance consta de lo siguiente:

(+) Pruebas realizadas por serie en la etapa de desarrollo.

(+1) Total de pruebas realizadas por serie en las dos experimentaciones.

(E) Pruebas realizadas por centrifugación en cada serie.

(E+1) Total de pruebas realizadas por centrifugación en cada serie correspondientes a las dos experimentaciones. (mínimo de pruebas = 614 l.

TABLA : (25) BALANCE DE REACTIVOS UTILIZADOS POR SERIE Y POR CORRIDA.

SERIE	CORRIDAS					TOTAL	FORMA FISICA					TOTAL
	I	II	III	IV	V		L	P	E	S		
PC	19	2	2	1	1	25	7	6	6	-		19
TC	17	8	5	1	1	32	10	2	2	3		17
PT	10	4	2	-	-	16	9	1	-	-		10
PCR	10	4	2	-	-	10	5	2	3	-		10
PLE	7	-	-	-	-	7	4	-	3	-		7
PL	5	-	-	-	-	5	5	-	-	-		5
PFC	4	-	-	-	-	4	3	-	1	-		4
PLP	3	-	-	-	-	3	3	-	-	-		3
TOTAL	75	14	9	2	2	102	46	11	15	3		75

TABLA : (26) Balance de pruebas por corrida

+	I	II	III	IV	V	TOTAL
++	I'	II'	III'	IV'	V'	
A	75	14	9	9	7	114
A'	75	14	9	9	7	114
TOTAL	150	28	18	18	14	228

TABLA: (27) BALANCE DE PRUEBAS REALIZADAS POR SERIE EN CADA CORRIDA.

CORRIDA / SERIE	I		II		III		IV		V		TOTAL
	+	++	+	++							
PC	19	38	2	4	4	12	8	16	14	21	100
			4	8	8	24	16	32	28	42	200
TC	17	34	8	16	10	30	8	16	14	21	140
			16	32	20	60	16	32	28	42	280
PT	10	20	4	8	4	12	-	-	-	-	38
			8	16	8	24	-	-	-	-	76
PCR	10	20	-	-	-	-	-	-	-	-	10
			-	-	-	-	-	-	-	-	20
PLE	7	14	-	-	-	-	-	-	-	-	7
			-	-	-	-	-	-	-	-	14
PL	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	5
			-	-	-	-	-	-	-	-	10
PFC	4	8	-	-	-	-	-	-	-	-	4
			-	-	-	-	-	-	-	-	8
PLP	3	6	-	-	-	-	-	-	-	-	3
			-	-	-	-	-	-	-	-	6
TOTAL	75	150	14	28	18	54	16	32	28	42	307
			28	56	36	108	32	64	56	84	614

(+) Primera experimentación

(&) Centrifugación 1^{era} experimentación

(.) Centrifugación 1^{era} experimentación

(& .) Centrifugación 1^{era} y 2^{da} experimentación

5.6 Selección del desemulsionante,

Para la selección del desemulsificante más adecuado en el tratamiento de un crudo en particular, debe tenerse en cuenta los siguientes aspectos:

- 1, Velocidad relativa de rompimiento, que generalmente se indica por la velocidad de separación del agua.
- 2, La fase acuosa debe ser lo más limpia y clara posible, para evitar pérdida de aceite y problemas para el desecho de agua.
- 3, El grado de limpieza del aceite, dados por el % de agua y salinidad residuales (6).
- 4, Contenido de aceite en el agua drenada, (+)
- 5, Color y brillantez de la capa aceite.
- 6, La interfase agua-aceite, tendiendo a ser definida, elástica y limpia.
- 7, El desemulsificante debe funcionar a las condiciones de operación del equipo real.

8, El agua residual debe ser 0,2% vol. como máximo.

9, La relación de tratamiento, que involucra el costo de tratamiento. Es decir, la dosificación y costo deben ser competitivos con otros reactivos semejantes.

Como puede observarse, un sólo reactivo desemulsificante no cubre todos los aspectos por lo que generalmente se procede a realizar una mezcla de tensoactivos para obtener el desemulsificante que cubra con todos estos aspectos y en su defecto con la mayoría de ellos.

Por otra parte, se observa también que la mayoría de estos aspectos se consideraron en la etapa de evaluación y desarrollo del reactivo desemulsificante para la selección de los tensoactivos más adecuados en cada etapa.

(6) La determinación de la salinidad residual del crudo no se determinó por considerarse fuera de los objetivos planteados, sin embargo el procedimiento se encuentra referido en (4).

(+) El contenido de aceite en el agua drenada, también no se determinó por el mismo motivo. El método para la determinación de éste se encuentra en la referencia (4).

De acuerdo a los aspectos anteriores, el desemulsificante que cumple con la mayoría de éstos es el que corresponde a la mezcla del 42% de PC70P30 y 42% de TC97L20 y el 16% de RFE.

En lo que respecta a la cantidad más adecuada de desemulsificante, se seleccionó la de 0.5 ml de reactivo por 100 ml de crudo, lo que equivale a una dosificación de 100 ppm de reactivo desemulsificante.

C A P I T U L O

VI

"Grandeza, es la capacidad de oír - información nueva con la propensión, no a refutar o dudar, sino a ver - porque podría ser cierta. Cualquiera que sea nuestra idea, proviene de - una perspectiva tan distinta que - resultará desconcertante para los - demás.

No hay personas grandes: sólo existen los grandes compromisos; la voluntad de obrar de acuerdo con la - visión personal y el valor para --- hacerlo, aún cuando parezca algo - totalmente extraño. " Marilyn F.

**" APLICACION DE AGENTES TENSOACTIVOS EN LA
DESHIDRATAACION Y DESARROLLO DEL CRUDO "**

Con este capítulo se concluye el trabajo, y se da el enfoque aplicativo del tema tratado.

Además, en este capítulo se revisan las características de los procesos de deshidratación y de desalado, incluyendo los criterios para la selección de las unidades, así como el equipo utilizado en estos procesos.

El enfoque aplicativo se realiza mediante un resumen sobre la aplicación y consumo de reactivos desemulsificantes, se reporta únicamente el consumo de reactivos IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) por parte de PEMEX.

Finalmente, para dar mayor interés a estas aplicaciones se concluye con los aspectos económicos en la deshidratación y desalación del crudo.

" APLICACION DE AGENTES TENSOACTIVOS EN LA DESHIDRATACION Y DESALADO DE CRUDO. "

Lo que se oye se olvida,
Lo que se escribe se recuerda
y,
Lo que se hace se aprende.

Anónimo

6.1 Procesos de deshidratación y desalado.

El tratamiento de las emulsiones se realiza en dos etapas básicas la - deshidratación, donde el contenido de agua se reduce a 1 ó 2 % ; y el desa lado, donde se inyecta agua dulce o poco salada que disminuye la concentra ción de sal del agua remanente.

a) Deshidratación.

En esta etapa se remueve el agua libre y las gotas de mayor tamaño.

Los agentes químicos desemulsificantes juegan un papel sumamente - importante al promover la coalescencia y acelerar el asentamiento del agua dispersa.

La temperatura de tratamiendo debe seleccionarse considerando la - estabilidad de la emulsión, la temperatura del aceite a la entrada del sis tema, la volatilidad del aceite y el costo de calentamiento.

Un diagrama del proceso de deshidratación se presenta en la fig.

(25) .

Se incluyen : a) eliminación del agua libre para evitar el desperdi cio de calor (para elevar 1 °F, se requieren 150 B t u para el agua y - 280 para el aceite) : b) precalentamiento, donde se aprovecha el calor del aceite tratando que lo cede para precalentar el crudo de entrada; c) calen tamiento para alcanzar la temperatura de proceso seleccionada; d) unidad de deshidratación donde el contenido de agua se reduce a (0.2 - 2% de agua.)

b) Desalado.

En esta segunda etapa el agua residual (0.2 - 2 %) y la salini dad asociada se reduce, mediante la adición de agua de baja salinidad. De acuerdo con los resultados de campo, el volumen de agua de dilución es aproximadamente 2 ó 3 veces el volumen de agua residual.

Sin embargo, esta relación podrá variarse considerando los siguientes factores: 1) la salinidad del agua residual; 2) el porcentaje de agua remanente después de la etapa de deshidratación; 3) la salinidad del agua de dilución; 4) eficiencia del mezclado del agua de dilución con la emulsión 5) contenido de sal requerido al final del tratamiento.

Conviene señalar la importancia de efectuar un mezclado lo más eficiente posible entre el agua de dilución y las gotas de agua residual.

Puede decirse que la ineficiencia está dada por el volumen de gotas de agua de dilución que no entran en contacto con las gotas remanentes.

Esta mezcla es difícil de lograr y, en consecuencia, el proceso empleado para desalar debe ser muy eficaz, ya que generalmente se trata una emulsión más difícil. En la fig. (26) se muestra el diagrama de desalado de crudos.

La deshidratación y desalado de crudos deben combinarse, aunque no siempre en la misma planta, para mantener el agua y la sal dentro de especificaciones. Los valores máximos generalmente aceptados son: 1.0 % de agua y 100 LMB para manejarse en oleoductos y 0.1 % de agua y 10 LMB para refinación o exportación.

En realidad el contenido de agua y sal deben reducirse, antes de su refinación o venta, tanto como sea posible. De estas circunstancias se desprenden ventajas importantes, las cuales serán reportadas posteriormente en este mismo capítulo .

Cuando se tratan crudos de campos nuevos, su contenido de agua normalmente es bajo y puede continuar bajo si no hay entrada de agua o el avance del contacto agua- aceite es lento. En estos casos se instala el equipo de desalado pero se diseña para una adición posible del proceso de deshidratación.

Al considerar el tratamiento de crudos de alta viscosidad, la ecuación de Stokes permite resolver varios problemas. Como la diferencia de densidades entre el agua y el aceite es mínima y la viscosidad es alta, deben buscarse la aplicación de mecanismos de coalescencia para aumentar el tamaño de las gotas. La aplicación de voltajes eléctricos proporciona los mejores resultados. La temperatura de tratamiento puede determinarse

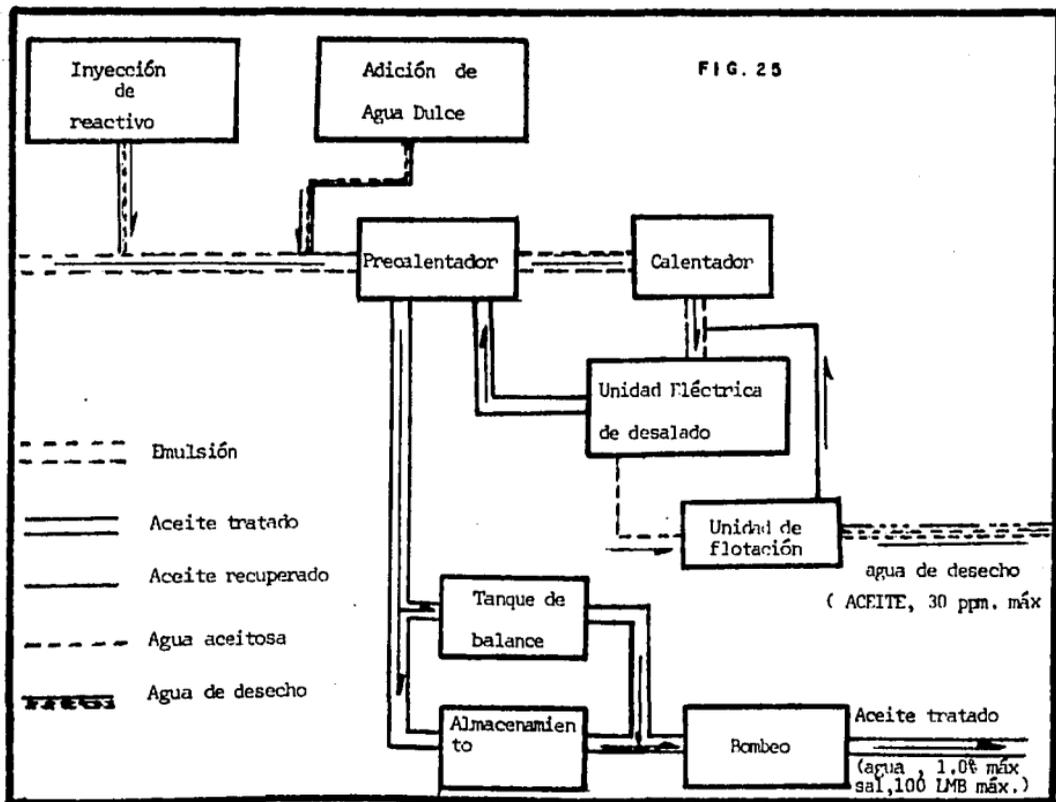
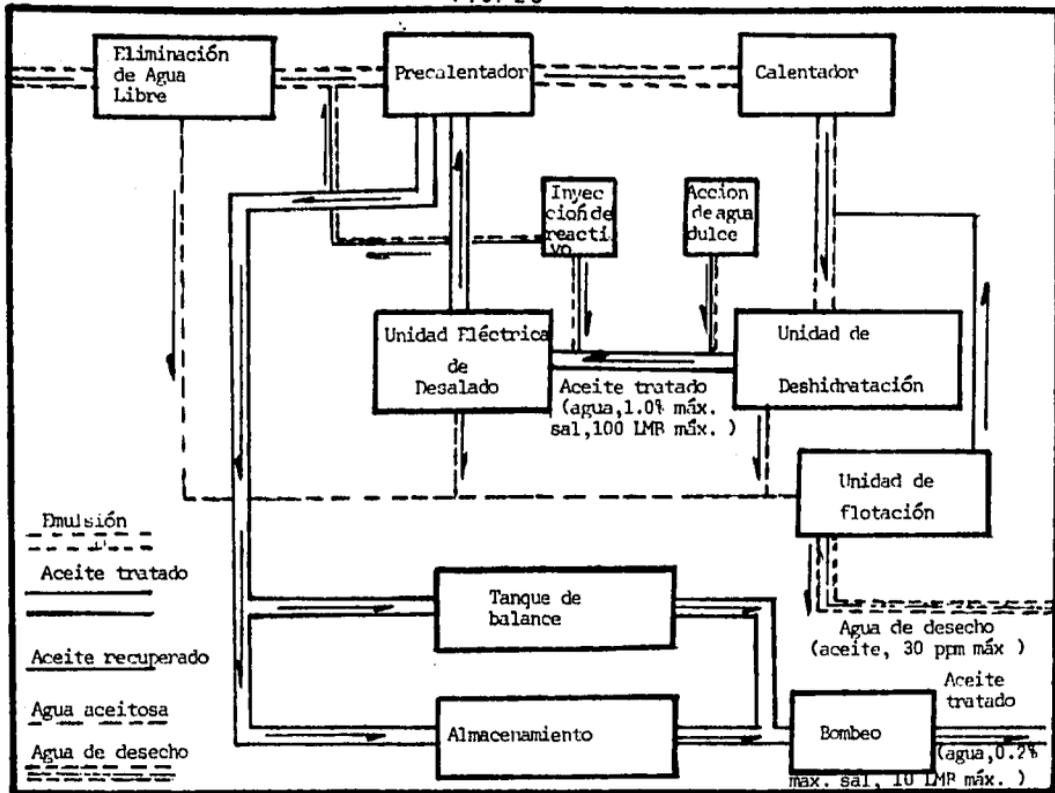


FIG. 26



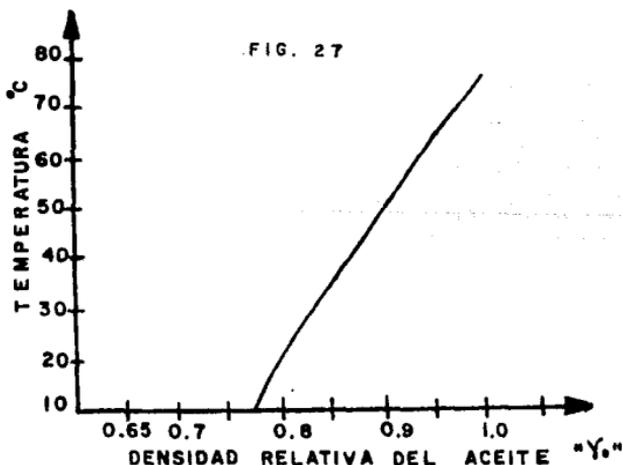
a partir de la fig. (27), en función de la densidad del aceite.

Si por algún motivo se decide emplear tanques deshidratadores, el agua y el aceite se estratificarán en forma alternada, dificultando la separación efectiva de las fases. En otros casos podrán requerirse temperaturas de 100°C ó mayores , lo cual resulta impráctico desde cualquier punto de vista. De cualquier manera el consumo de reactivo tendrá que ser demasiado alto para obtener al final de cuentas resultados poco satisfactorios.

Hay ocasiones en que la aplicación única del proceso de deshidratación es suficiente para producir crudo apenas dentro de especificaciones. Normalmente lo anterior se logra a costa de un alto consumo de reactivo y/o alta temperatura de operación. Puede resultar interesante considerar un proceso adicional de desalado y evaluar las ventajas y desventajas operacionales y económicas.

En general las pruebas de laboratorio pueden resultar de gran importancia para ayudar en la selección del proceso y del equipo de deshidratación y desalado de crudos, a pesar de que la información que proporcionan es estrictamente cualitativa.

DENSIDAD RELATIVA DEL ACEITE



c) Selección de las unidades de deshidratación y desalado.

A continuación se anotan algunas observaciones, que pueden ser de utilidad en la selección de las unidades de deshidratación y desalado.

Se comparan los tanques deshidratadores con los tratadores eléctricos y éstos últimos con los tratadores convencionales.

Los diferentes tipos de unidades de deshidratación y desalado de crudos pueden compararse considerando los factores operacionales y económicos, además de su disponibilidad en el mercado. En la tabla (28) se especifican los más importantes y se aplican para los tanques deshidratadores y tratadores electrostáticos.

La aplicación correcta de cualquiera de estas dos unidades básicamente depende del contenido de agua y sal del crudo a tratar y de las especificaciones del aceite tratado.

Por ejemplo, si un crudo con 1% de agua y 800 LMB de sal se desea tratar (desalar) para obtener 0.2% de agua (máx) y 25 LMB de sal (máx), debe usarse un tratador electrostático dentro del proceso de desalado.

Lo mismo puede deducirse de la tabla (28), donde al referirse a la -- eficiencia de desalado se señala que el deshidratador es poco eficiente, ya que no cuenta con ningún tipo de acción coalescente, tal como fibras o campo eléctrico. Esta es una de las mayores desventajas de este tipo de unidades dejando que el reactivo y el calor aceleren la segregación del agua, con pro longados e inconvenientes tiempos de reposo, por lo cual han caído en desuso en las instalaciones relativamente recientes.

Por otra parte tenemos que las principales ventajas de los tratadores -- eléctricos sobre los tratadores convencionales (termoquímicos), son las - siguientes:

1. Temperaturas de operación menores; esto produce ahorros en combustibles, crudos poco densos (y por lo tanto de mayor valor monetario) por conservar las fracciones ligeras de aceite, mayor volumen de aceite. También resulta menor grado de incrustación y corrosión.

2. Menor tamaño del recipiente; el recipiente se diseña para una rápida coalescencia y permite el uso de vasijas lo más pequeñas posibles para un - determinado volumen de crudo.

TABLA (28) COMPARACION DE TANQUES DESHIDRATADORES Y TRATADORES ELECTRICOS.

ASPECTOS	Deshidratador (gun barrell)	Tratador electrostático
Eficiencia de deshid.	eficiente	eficiente
Eficiencia de desalado.	poco eficiente	eficiente
Tiempo de proceso	12 horas	1 hora
Tipo de operación	sencilla	sencilla
Control de corrosión	necesario	necesario
Control de incrustación	no requiere	necesario
Consumo de combustible	variable	variable
Consumo de reactivo	alto	bajo
Sistema contra incendios	complicado	sencillo
Tamaño del recipiente	muy grande	pequeño
Tiempo de instalación	largo	corto
Capacitación de operad.	mínima	regular
Costo de la unidad	\$ X.	\$ 2X
Mantenimiento	poco frecuente	frecuente
Vida útil	20 años	15 años
Valor de rescate	10%	40%
Tiempo de entrega	X	X

3. No se utilizan fibras coalescentes las cuales se reemplazan por corriente eléctrica; con ésto se elimina la interrupción en la operación para reemplazar o lavar las fibras.

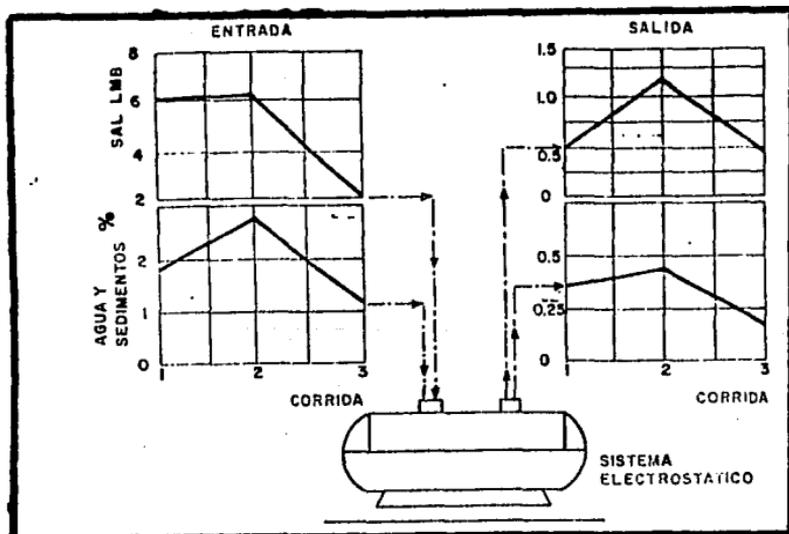
4. Costos menores de desmulsificantes; en algunos casos se logra reducir bastante el consumo de desmulsificantes y, en otros casos puede eliminarse.

5. Costos de electricidad despreciables; normalmente se gastan (= 50) pesos por cada mil barriles tratados.

6. Mayor eficiencia al tratar emulsiones difíciles.

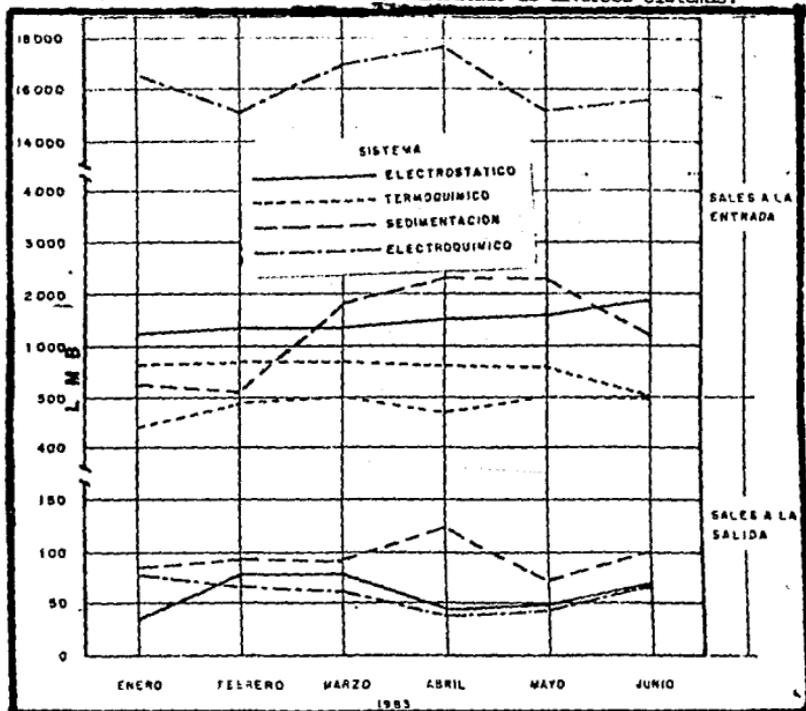
En la Fig. (28) muestra las cantidades de sales a la entrada y a la salida de un sistema de desalado en México, en la cual se observa como se reduce las sales y los sólidos mediante el empleo adecuado de un sistema de desalado.

Fig. (28) Corrida típica en una refinería de México.



Se ha demostrado mediante la experiencia que la inherente debilidad de un proceso es contrarrestada por el principio activo del otro. Es por ello que se han desarrollado sistemas que involucran dos o más procesos para lograr un desalado más eficiente, la mayoría de ellos son una combinación de los métodos por reactivos químicos, por aplicación de calor y electrostático, siendo el método electrostático el eje central para llevar a cabo dicha separación como se muestra claramente en la Fig. (29) mediante la comparación de la eficiencia de deshidratación en varios centros de tratamiento del crudo de México.

Fig. (29) Eficiencia de deshidratado de diversos sistemas.



d) Equipo de deshidratación y desalado de crudos.

La separación del agua y el aceite se lleva a cabo utilizando:

- a. Separadores de tres fases
- b. Eliminadores de agua libre.
- c. Tanques deshidratadores.
- d. Tratadores convencionales.
- e. Tratadores electrostáticos.

a. Separadores de tres fases.

Las unidades de separación de gas y líquido se fabrican para la separación de gas y aceite (dos fases) y para separar gas, aceite y agua (tres - fases).

El agua libre puede eliminarse en los separadores de tres fases; son de forma cilíndrica y de tipo vertical. Algunos cuentan con un controlador móvil de interfase, que permite ajustar para cada condición particular la relación entre volúmenes para el agua y para el aceite.

En general el control de interfase es aceptable para manejar pequeñas cantidades de agua; la presencia de emulsiones o aceite de alta viscosidad los hace poco eficientes.

b. Eliminadores de agua libre.

Los eliminadores de agua libre se utilizan para remover altos porcentajes de agua libre y antes que la emulsión entre a tratamiento.

La Fig. (30) muestra el tipo convencional de eliminador de agua libre. La emulsión entra por un conducto central cuyo extremo queda en la fase acuosa.

La emulsión asciende y el agua se asienta para drenarse por la parte inferior.

Los eliminadores de agua deben instalarse antes de los calentadores -- con el fin de evitar que el agua libre consuma el calor que debe ser absorbido solamente por la emulsión.

El diseño y operación es muy simple; aunque resultan muy útiles, rara vez se usan en nuestro medio. Su aplicación en baterías que manejan porcentajes de agua 20% o más, en campos como Tamaulipas-Constituciones, Poza Rica Agua Dulce y Comalcalco, puede ser muy benéfica.

- 1 ENTRADA DEL FLUIDO DEL POZO
- 2 IGUALADOR DE PRESION
- 3 SALIDA DE GAS
- 4 SALIDA DE EMULSION
- 5 SALIDA DE AGUA
- 6 EMULSION
- 7 FILTRO
- 8 AGUA

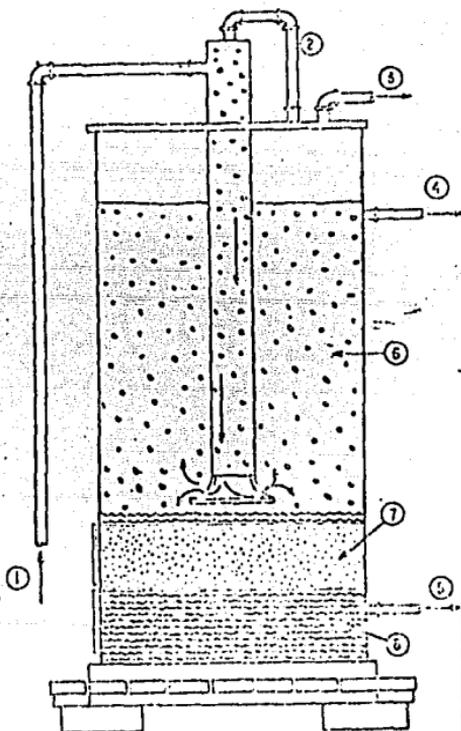


Fig. 30- Eliminador de agua libre.

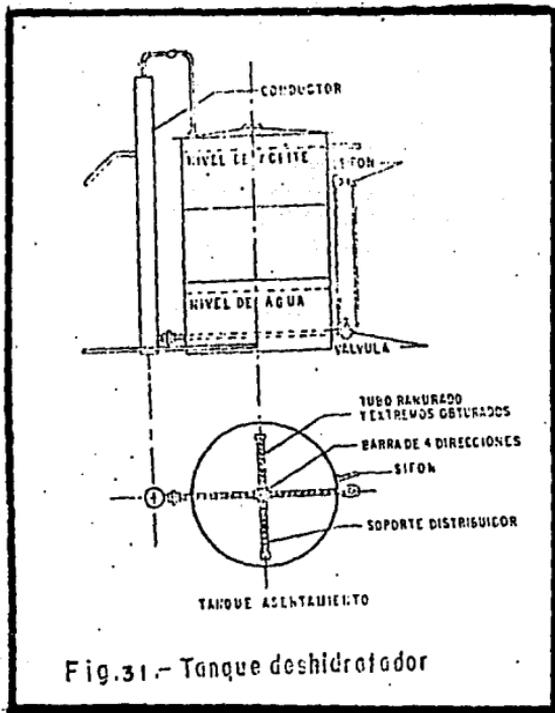
c. Tanques deshidratadores (gun barrels)

Los tanques deshidratadores fig. (31) están constituidos esencialmente de 5 partes.

1. La línea de entrada; es el tubo que conduce la emulsión del separador - al tanque deshidratador.
2. El tubo conductor, a través del cual pasa la emulsión antes de entrar - al fondo del tanque deshidratador. Tiene tres propósitos principales ; a) Separar el gas de la emulsión y reducir la turbulencia dentro del cuerpo -- del tanque deshidratador; b) Sirve como sección de amortiguamiento al reducir la presión de entrada de la emulsión; c) Permite a la emulsión distribuirse uniformemente a través del colchón de agua de lavado, mediante un - esparcidor situado generalmente en el fondo del tubo conductor.
3. El cuerpo del deshidratador, el cual tiene un colchón de agua que sirve de lavado a la emulsión.
4. La línea de salida del agua, constituida por el sifón. Esta línea tiene dos propósitos; proporcionar una salida para el agua separada, y regular la altura del colchón de agua en el deshidratador.
5. La línea de salida del aceite, que conduce el aceite limpio del tanque deshidratador a los tanques de almacenamiento.

La acción que tiene lugar en un tanque deshidratador consta de dos -- etapas : lavado y asentamiento. El lavado ocurre en el colchón de agua; el asentamiento se efectúa en el estrato de emulsión. La altura del colchón es variable de acuerdo al tipo de emulsión.

El sistema de descarga del agua en los tanques deshidratadores está -- constituido por un sifón fig. (32) que funciona de la siguiente manera: el agua pasa a través de un tubo conductor y asciende hasta entrar en un tubo ajustable. La altura de la interfase se puede modificar combinando la - altura de este tubo ajustable. A través del tubo igualador se mantiene la - misma presión en el sifón y el tratador. Por lo tanto, cualquier flujo del tratador al sifón depende solamente de los niveles mantenidos en el tratador . Inicialmente, la altura de la columna " A " en el tubo ajustable, - será tal que su peso por unidad de área es igual a los pesos combinados - por unidad de área del aceite y el agua en el deshidratador.



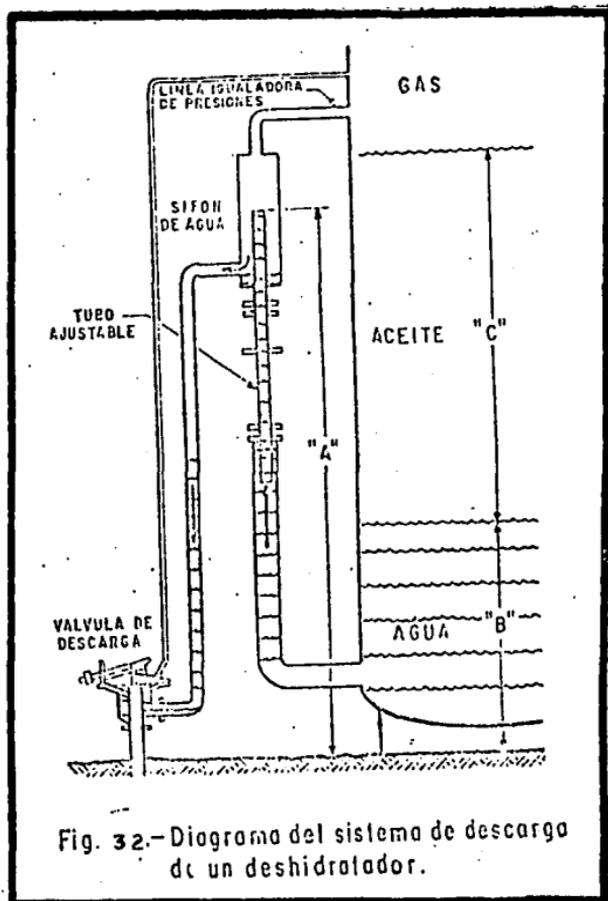
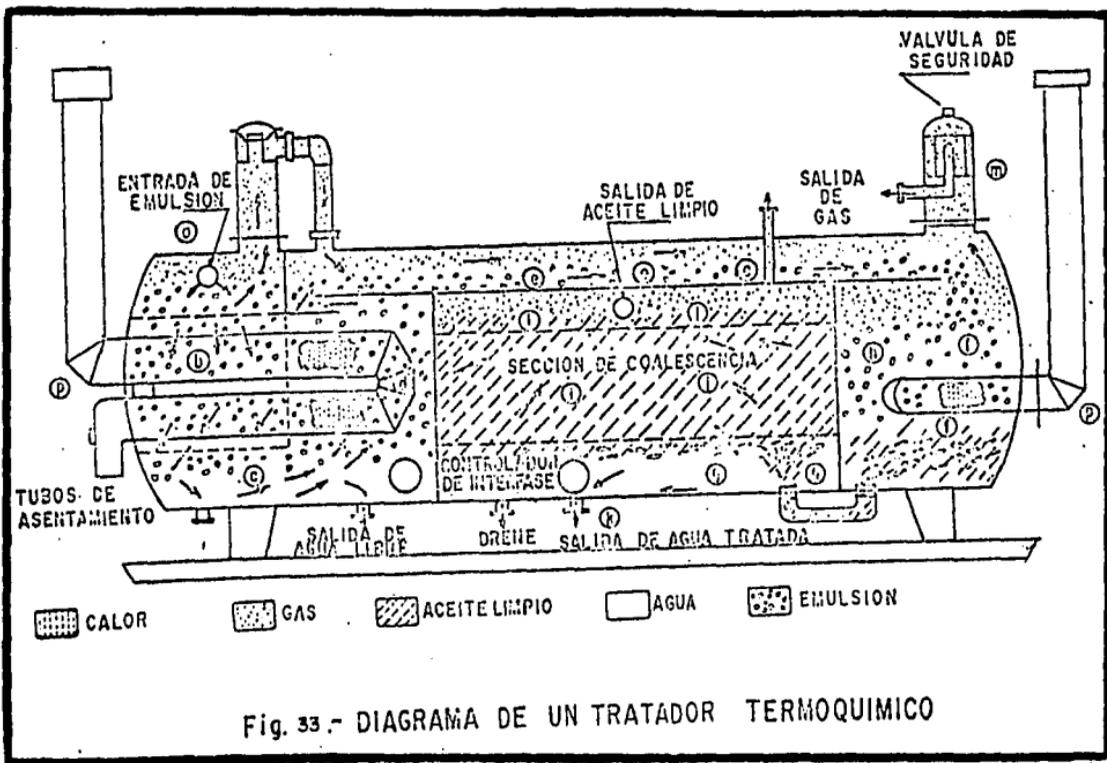


Fig. 32.- Diagrama del sistema de descarga de un deshidratador.

Puesto que el agua es más pesada que el aceite, una columna de agua menor, equilibrada una columna de agua " B " y de aceite " C ". Siendo el tubo - ajustable se elevará la interfase aceite-agua. Al llegar a la cima del tubo ajustable, el agua se derrama a un tubo de descarga en el cual, al alcanzar se una determinada carga hidrostática se opera una válvula de descarga, que permite la salida del agua excedente, repitiéndose continuamente el ciclo.

d. Tratadores convencionales .

El equipo moderno está formado de unidades que proporcionan, por sí -- solas, asentamiento, calor, agitación, etc., a la emulsión de que se trate. Una de estas unidades se ilustra en la fig. (33) La emulsión entra en - (a) y pasa a la sección (b) de precalentamiento, en la sección (c) se separa el agua libre, la emulsión asciende por (d) y se canaliza por la sección (e) donde se desgasifica totalmente, efectuándose en (f) el calentamiento - de la emulsión desgasificada y el asentamiento del agua. En (g) se remueve el agua separada; en (h) está el controlador de la presión diferencial. La emulsión pasa a una sección de coalescencia (j) para lograr la remoción efectiva de restos de agua del aceite. En (k) se descarga automáticamente el agua ; en (l) el aceite termina de limpiarse antes de salir a almacenarse.



b. Tratadores electrostáticos.

Los componentes principales de un campo eléctrico, se ilustran en la fig. (34) Los elementos primarios son :

1) Fuente de poder o transformador, el cual convierte el voltaje de línea (corriente alterna de una fase, 220 volts, 50 ó 60 ciclos) al voltaje de línea requerido que alimentan a los electrodos de carga ; 2) electrodos inferiores o de carga; 3) electrodos a tierra que permanecen suspendidos sobre los electrodos de carga.

Se fabrican sistemas de electrodos de alta y baja velocidad; los primeros se utilizan en crudos ligeros de baja viscosidad y con emulsiones de alta conductividad eléctrica; los electrodos de baja velocidad son recomendables para crudos de alta viscosidad y emulsiones de baja conductividad eléctrica.

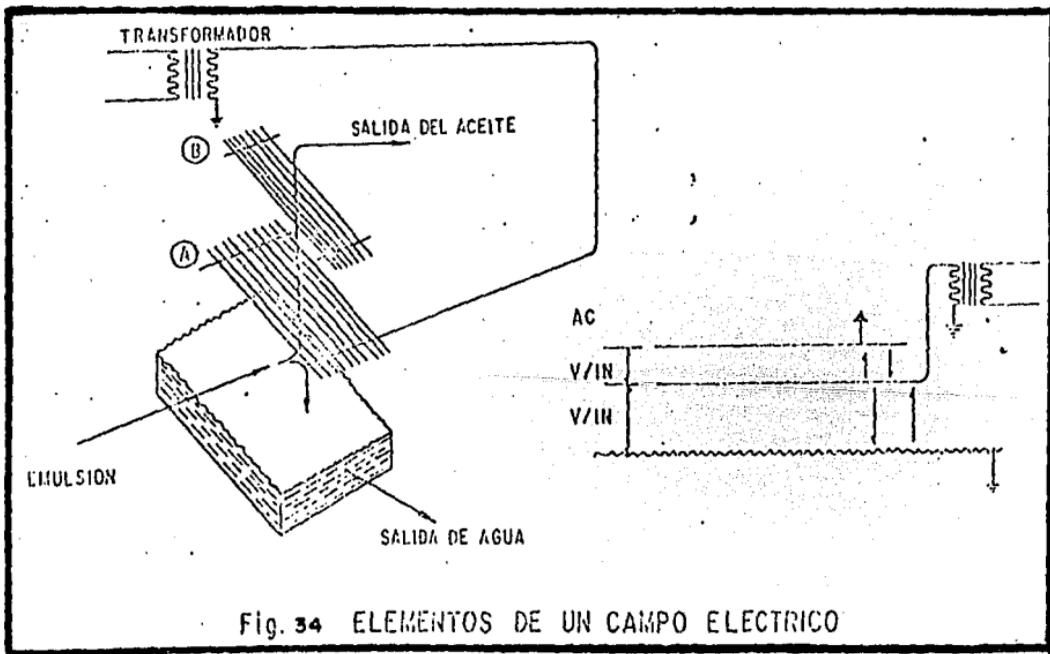
La emulsión se reparte en la sección eléctrica mediante un distribuidor, que la obliga a pasar varias veces a través del campo eléctrico.

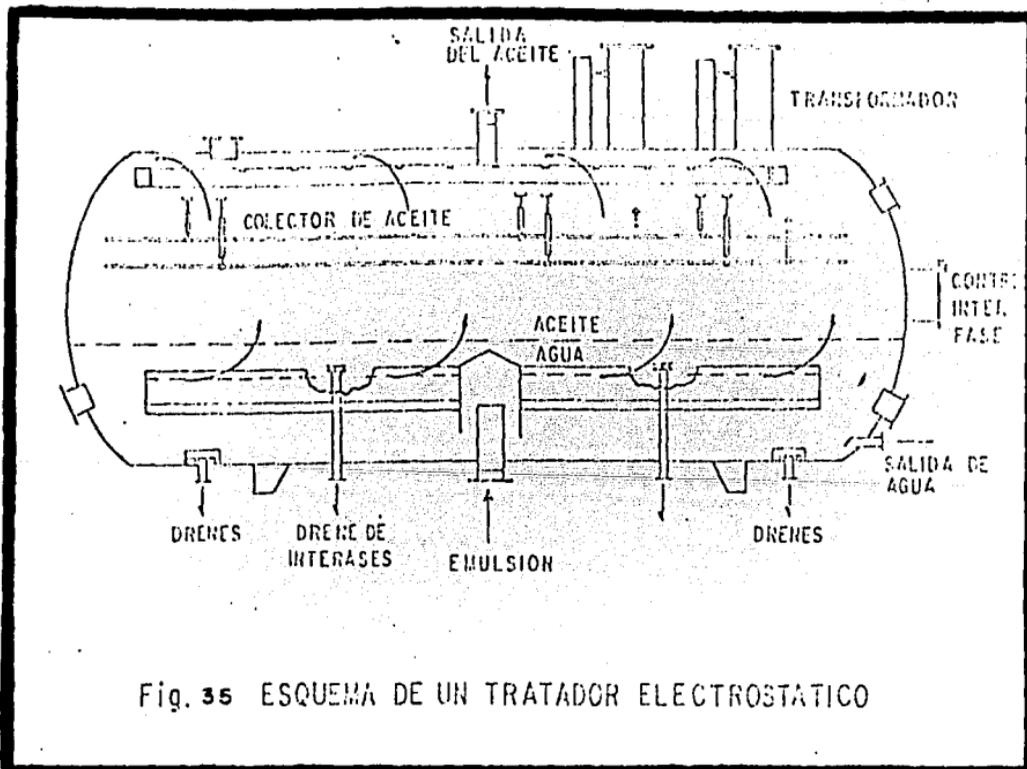
La fig. (35) muestra un esquema típico de un tratador electrostático. La temperatura de tratamiento adecuada para este tipo de tratadores, se determina con la gráfica de la fig. (27) en función de la densidad del crudo.

6.2 Aplicación y consumo de reactivos desemulsificantes. (Resumen)

En el Instituto Mexicano del Petróleo, el desarrollo, evaluación y aplicación regular de reactivos desemulsificantes, ha significado un marcado esfuerzo, habiendo logrado contar con un gran número de reactivos que se utilizan cotidianamente en la deshidratación y desalado de los diferentes crudos que se producen en el país, desde los muy ligeros, de peso específico de 0.84 y de 3 a 10 cSt de viscosidad hasta los crudos Maya de peso específico 0.92 y de viscosidad superior a los 200 cSt a 21.1 °C. (36) .

Inicialmente para cada instalación se desarrolló un reactivo desemulsificante específico, lográndose por tanto, contar con una amplia gama de productos desde el precursor IMP-RD-7 que se utiliza en la unidad petroquímica la Venta, Tabasco, desde 1971, hasta el versátil IMP-RD-29 que se emplea en todas las refinerías y en algunas baterías de separación.





Por otra parte tenemos que parar la aplicación regular de una fórmula desarrollada mediante pruebas de laboratorio, será necesario llevar a cabo su prueba industrial a fin de determinar la eficiencia del agente --desemulsificante en la deshidratación y desalado de crudos;

A continuación se describe brevemente el proceso de deshidratación y -desalado de aceite en la Planta La Venta. Tabasco, cuya emulsión es una de las más difíciles de resolver.

a) Proceso de deshidratación en La Venta, Tab.

En esta planta se tratan aproximadamente 120,000 barriles/día de emulsión procedente de catorce campos de los Distritos de Agua Dulce y Comalcalco de la Zona Sur. La mezcla converge en un cabezal general a la entrada de la Planta, donde se inyecta el reactivo desemulsificante IMP- RD- 7.

El crudo intercambia calor inicialmente con el crudo ya tratado y luego con aceite de absorción, En el primer paso se calienta a 55 °C y en el --segundo alcanza 90 °C . Enseguida la corriente se reparte en 7 deshidratadores en donde se lleva a cabo la separación de gas, aceite y agua. ver fig. (34)

Las condiciones de operación son las siguientes : (35)

Carga total: 120,000 bl/d

Contenido de agua : 35%

Contenido de sal : 11,000 LMB [±]

Temperatura de operación: 85-90 °C

Presión de operación : 3.5 Kg/cm²

Tiempo de residencia aproximado: 50 minutos

Consumo específico de reactivo: 3 GMB

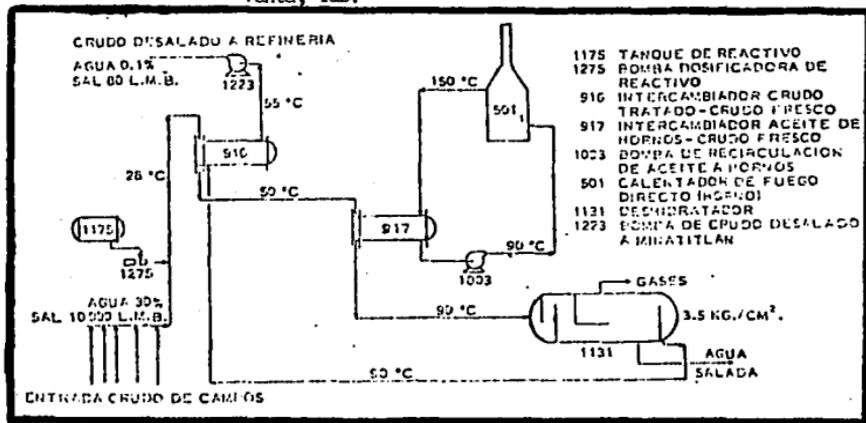
Libras de NaCl por cada 1,000 barriles de crudo.

El contenido de agua y sal del crudo tratado son:

Agua, % Entrada = 35 Salida [±] 0.1

Salinidad, LMB Entrada = 10,000 Salida = 80

Fig. (34) Diagrama simplificado del proceso de Deshidratación, La Venta, Tab.



b) Producto IMP-RD-7

El desarrollo del producto IMP-RD-7 se inició investigando el comportamiento de cada uno de los surfactantes de producción nacional disponibles -- (aprox. 100). Las constantes de experimentación fueron:

Temperatura de prueba: 90°C.

Tiempo de reposo: 45 minutos

Agitación: 200 inversiones a temperatura ambiente y 200 inversiones a temperatura de 55 °C.

Dosificación de reactivo, en el rango de 2 a 4 gal/1,000 bl.

El número total de pruebas fue de 4,000

Al evaluarse los productos, en la instalación deshidratadora de la Venta, se seleccionó el producto IMP-RD-7 para una prueba industrial por ser el que mejores resultados dió en las pruebas de laboratorio en la resolución de la emulsión tratada.

Las propiedades físicas de este producto son las siguientes:

Estado físico: Líquido de color ámbar

Viscosidad cinemática a 37.8 °C (cSt) : 844.8

Peso específico 20/4 °C : 1.0943

pH (solución al 5% en agua e isopropanol 3:1) : 10 - 12

Índice relativo de solubilidad: 21 ⁺ 2

Peso molecular promedio: 1835

El producto IMP-RD-7 es una mezcla de resinas polioxilalquilénicas del cual se elaboró un lote de 7,000 Lts para una prueba a escala industrial en las instalaciones de La Venta.

Las materias primas para la fabricación de este producto son de origen nacional, como son el fenol, formaldehído, óxido de etileno, excepto el óxido de propileno, para el cual hay una planta de PEMEX que está en etapa de construcción.

c) Producto IMP-RD-37

En 1979 se hizo un estudio para el desarrollo de un reactivo desmenuficante para la resolución de las emulsiones agua/crudo. Este estudio dió - por resultado el producto IMP-RD-37.

Este nuevo reactivo esta formulado a base de un tensoactivo no iónico de tipo polioxipropiléniglicol oxietilado y un tensoactivo aniónico o derivado de un ácido sulfodicarboxílico y como disolventes utiliza agua.

El reactivo IMP-RD-37 se evaluó industrialmente en la refinería de Salamanca, Gto., con el aceite recuperado en los separadores API.

Los resultados obtenidos durante la evaluación fueron:

a. Que una dosificación de 150-200 ppm del reactivo es adecuada para la deshidratación de crudos recuperados en trampas reduciendo su contenido de agua de 40% - 60% a sólo 0.4% - 3.0% vol.

b. Al dosificar el reactivo se logró una separación definida, evitando la formación de interfases que al purgarse, regresan a separadores y trampas.

c. El tiempo para lograr una buena separación de fases fue sólo de 4 a 6 horas.

d. El agua drenada que generalmente va a presas de oxidación, se vió -

altamente beneficiada por la aplicación del reactivo, ya que produjo una buena limpieza en las presas, las cuales se limpiaban una vez por semana y, durante la aplicación del reactivo, se limpiaron una vez por mes.

Por los resultados obtenidos en esta evaluación, el uso del reactivo se extendió a la refinería de Cadereyta, y a las de Salina Cruz y Tula.

El producto IMP-RD-37 fue probado en la Batería Punta de Piedra, Ver. en donde se reduce el crudo producido por las plataformas Atún, Bagre, Morsa y Escualo, del Area Faja de Oro Marino, en la costa poniente del golfo de México.

Los resultados obtenidos indicaron que para la misma carga (15,000 barriles/día) y los mismos niveles de deshidratación (0.1% de agua residual) este reactivo se dosificó a 20 ppm, mientras que el producto comercial se utilizaba a 35 ppm.

Como se puede observar el producto mencionado, es un reactivo singular que aunado a la gama de desemulsificantes desarrollados por el IMP, forman una familia bastante completa para la resolución de las emulsiones de crudo que se produce en el país.

d) Consumo de reactivos desemulsificantes IMP.

En la actualidad los reactivos IMP representan más del 86% del consumo nacional (ver tabla 29) y Fig. (35), lo cual significa un volumen de 4,000 toneladas/año, aproximadamente.

En la fig. (35) se muestra el consumo de reactivos por parte de PEMEX.

En la tabla (29) no aparecen los consumos del IMP-RD-7, debido a su uso irregular.

TABLA 29

CONSUMO DE REACTIVOS DESEMULSIFICANTES

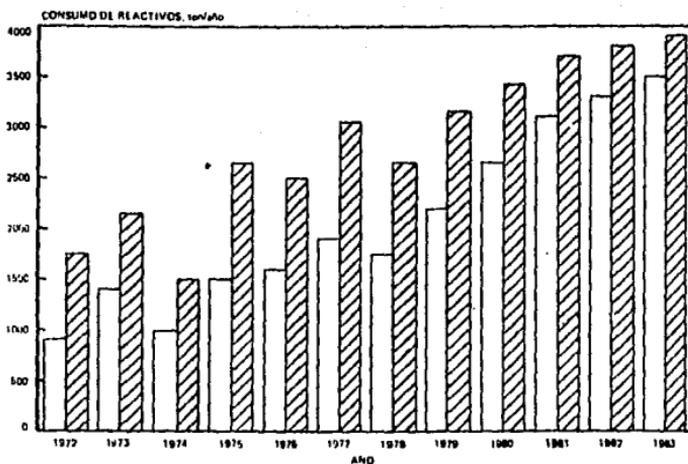
1983

LUGAR DE APLICACION	REACTIVOS EMPLEADOS	CONSUMO LITROS/MES
ZONA SUR		
Com. Inj. Petroquímico La Venta	IMP-RD-7	58,000
Cactus	Comercial	3,700
Samarra II	IMP-RD-29	19,500
Samarra III	IMP-RD-29	4,000
Conduacán	IMP-RD-29	10,500
Planta El Plan (crudo no ceroso)	Comercial y RD-14-B	3,260
Planta El Plan (crudo ceroso)	IMP-RD-14B	6,180
Planta Agata (Cuichapal)	IMP-RD-14B	7,800
Planta Agata (Nanchital)	IMP-RD-14B	6,040
Planta El Golpe	IMP-RD-50 e IMP-RD-7	6,500
Refinería de Minatitlán	IMP-RD-29	19,890
Refinería de Salina Cruz	IMP-RD-29	17,000
POZA RICA		
Campo Poza Rica	IMP-RD-12A	8,500
Faja de Oro Ligero	IMP-RD-12A	750
Faja de Oro Pesado	IMP-RD-12A	4,250
Faja de Oro Marino	IMP-RD-12A	1,300
San Andrés	IMP-RD-12A	11,000
ZONA NORTE		
Tamaulipas Constituciones	IMP-RD-17M	18,500
Planta Caralilao	IMP-RD-12A/Comercial	8,580
Bateria Arenque	Comercial/IMP-RD-12A	7,800
Planta Naranjos	IMP-RD-12A	4,400
Refinería Madero	IMP-RD-29	8,200
Refinería Cadereyta	IMP-RD-29	7,000
ZONA CENTRO		
Refinería de Salamanca	IMP-RD-29	10,400
Refinería de Tula	IMP-RD-29	10,000
Refinería de Azcatotlalco	IMP-RD-29	6,000

FIG. 35

DESEMLSIF.
IMP

CONSUMO
TOTAL



Consumo de reactivos desemulsificantes por parte de Petróleos Mexicanos.

6.3 Aspectos económicos en la desalación del crudo.

Los principales beneficios con el empleo de un buen sistema de desalado en una refinería son:

- A. Menor corrosión debido a la formación de HCl en:
 - 1. cambiadores de calor
 - 2. tuberías
 - 3. torres fraccionadores
 - 4. tanques de proceso
- B. Disminución de la erosión provocada por la presencia de sólidos en:
 - 1. cambiadores de calor
 - 2. hornos
 - 3. bombas
 - 4. válvulas de control
- C. Disminución de incrustaciones provocadas principalmente por la formación de coque en:
 - 1. hornos
 - 2. cambiadores de calor
 - 3. torres fraccionadores
- D. Mayor capacidad de almacenamiento debido a la disminución de sólidos en:
 - 1. tanques de almacenamiento.

Todo lo anterior trae como consecuencia un mayor aprovechamiento en -- las cargas de aceite crudo a la refinería provocando cargas más estables y una mayor eficiencia de producción que inducen un mantenimiento menos frecuente de equipo, así como una disminución en el envenenamiento de los catalizadores y en la formación de coque, lo que favorece productos de mejor calidad al disminuir el contenido de sal y sólidos en los productos y en el combustible residual, lo que conlleva a una menor contaminación ambiental - en la utilización de dichos productos.

Consecuentemente tenemos que los aspectos en los cuales se pueden conseguir ahorros significativos con un buen programa de desalación constan de lo siguiente: (5)

- . Mejor deshidratación del crudo
- . Reducción en sedimentos y en el contenido de cenizas, en el aceite - combustible pesado.
- . Reducción de la velocidad de incrustaciones en los intercambiadores
- . Menor tendencia a la formación de coque en el horno atmosférico y al vacío,
- Reducción de problemas en la unidad de procesamiento del crudo.
- . Reducción del ensuciamiento y formación de espuma en la torre
- . Mejor calidad del agua de efluentes del desalador
- . Aumento en la capacidad desaladora
- . Reducción del potencial de corrosión en los toques de la torre atmosférica.
- . Aumento en la capacidad de la refinería para el manejo de aceites --

gastados,

Finalmente se tiene que, el proceso reduce los costos de operación ocasionados por:

- a. paros frecuentes de equipo o de plantas
- b. gastos provocados por la corrosión del equipo
- c. incrustaciones en cambiadores de calor
- d. envenenamiento de catalizadores
- e. incrustaciones en los tubos de los hornos.

CAPITULO

VII

" Escribir no es difícil, se toma -
papel y lápiz, se sienta uno y va
anotando todo lo que se le ocurra.
La escritura es fácil..... lo -
difícil es el ingenio. "

Leo Rosten

CONCLUSIONES

" El cambio es lo único
que permanece constante
en la naturaleza " .

Anónimo

- El desarrollo de agentes desemulsificantes, a partir de tensoactivos --- comerciales, se efectúa, desafortunadamente, mediante procedimientos de - prueba y error.
- Sin embargo, la experiencia práctica, permite programar un número reduci- do de pruebas y obtener en forma rápida la formulación experimental ópti- ma, para cada emulsión en particular.
- La deshidratación de crudos ligeros es esencialmente un proceso de separa- ción por gravedad.
La influencia de los desemulsificantes, el calor, el campo eléctrico y - los diferentes mecanismos empleados en el tratamiento de las emulsiones, no separan el agua del aceite sino simplemente facilitan la acción de las . pruebas gravitacionales.
- La deshidratación de crudos pesados es más difícil que la de crudos lige- ros , debido a que las fuerzas gravitacionales tienen un efecto más len- to en la separación del agua y el del aceite, lo cual tiene como conse- cuencia tiempos de asentamiento muy largos.
- La aplicación de calor en forma excesiva, así como largos tiempos de re- poso, suelen resultar imprácticos operacional y económicamente .
- Las unidades electrostáticas resultan eficientes tanto en la deshidrata- ción de crudos viscosos como en el desalado de aceite sin importar su -- densidad o viscosidad.

- Las emulsiones de agua y crudo son un tipo de emulsión particular que difieren de las emulsiones agua y aceite, en algunos aspectos, y por tal motivo no concuerdan con algunos argumentos teóricos de las emulsiones - agua y aceite, tal como la utilización del sistema HLB para predecir el tipo de emulsión.
- La diferencia esencial entre las emulsiones agua/ aceite y las emulsiones agua/ crudo es la presencia de material contaminante en estas últimas.
- En lo referente al desarrollo del productor se tiene lo siguiente:

El reactivo desulfurante para la deshidratación de crudos pesados - (RDCP) seleccionado, consta básicamente de una mezcla de alcoholes -- polioxialquilenicos y de aminas polioxiethyladas .

La formulación desarrollada tiene la siguiente composición.

42%	de TC 97 L 20	(Núcleo de Etilendiamina)
42%	de PC 70 P 30	(Núcleo de Propilenglicol)
16%	de RFE	(Resina Fenolica etoxilada)

La cantidad de reactivo óptima, es de 5 ml. , de RDCP, por cada 100 ml. de aceite crudo.

OBSERVACIONES Y/O RECOMENDACIONES

Se dispone de los recursos tecnológicos para la elaboración de reactivos desemulsificantes de diferentes tipos, tales como glicoles, alcoholes, alquilfenoles y resinas fenólicas polioxialquilénicas.

Se cuenta con una planta piloto para la realización de reacciones de polimerización con óxidos de etileno y propileno, que permite controlar las condiciones de operación en forma precisa y segura.

Se recomienda intensificar los trabajos de síntesis orgánica de desemulsificantes, extendiéndolo a los otros grupos funcionales de fabricación nacional.

En todo momento debe evitarse el calentar el agua libre, ya que absorbe calor que debiera recibir el aceite.

" BIBLIOGRAFIA "

- (1) Cruz Vergara Isidro M.
Importancia del desarrollo del aceite --
crudo y los métodos para efectuarlo.
Revista del Instituto Mexicano del Petró-
leo
Vo. XVII, No. 2, Abril 1985 pp 77-87

- (2) Resumen:
Selección del proceso y equipo para deshidra-
tar crudo.
Subdirección de Refinación y Petroquímica --
del I.M.P.

- (3) Resumen:
Ing. Juan Andrés Medina Valdez.
Métodos para romper emulsiones y remover agua
y salmueras producidas en el aceite crudo del
petróleo.
Subdirección de Refinación y Petroquímica del
I.M.P.

- (4) J.I. Tellez R.
Aplicación de surfactantes en la deshidratación
y desalado de crudos.
Revista del Instituto Mexicano del Petróleo
Octubre, 1976, pp 43-52

- (5) J.W. Barnet.
Aspectos económicos ocultos de la efectiva desa-
lación del crudo
Petróleo Internacional
Octubre, 1980 pp 34 - 36

- (6) W.L. Nelson
Petroleum Refinery Engineering
forth edition, 1964. International Student Edition
Mc. Graw Hill.
- (7) H.S. Bell
Refinación del petróleo
Ed. Diana. Méx., D.F. 1965
- (8) PEMEX
El petróleo
XII. Edición, 1972
- (9) Thompson E.V.
Introducción a la Ingeniería Química
Ed. Mc. Graw Hill. México 1979
- (10) G. Etienne, H. Menchaca
El petróleo y la petroquímica
Ed. Anais 1975
- (11) Petrolite Corporation
Impurities in petroleum
Petresco división 1968
- (12) JOHN H. PERY
Manual del Ingeniero Químico
Tomo I. Ed. UTEHA
- (13) L.E. Fisher
Crude oil desalting.
Materials Protection May. 1972
- (14) A. Streitweiser
Química Orgánica
Ed. Interamericana

- (15) Rakoff R.
Química Orgánica Fundamental
Ed. LIMUSA 1982
- (16) R.F. WESTON ET. ALL.
Waste Disposal problems of the petroleum industry
Industrial Waste Treatment.
- (17) J.A. Scher, M. Tech.
Processing of waste oil sludges
Chemical, Era June, 1979 pp 17-27
- (18) D. J. Shaw
Introducción a la Química de Superficies y coloides.
Ed. Alhambra, 2da. Edición 1977
- (19) G.W. CASTELLAN
Fisicoquímica
Fondo Educativo Interamericano, S.A. 1976
- (20) Ya. Guerasimov, Et. All
Curso de Química Física. Tomo I Ed. Mir Moscú
1977
- (21) P.L. Bansbach
The How and why of emulsions
The oil and Gas Journal
Sept. 7, 1970 pp 17-23
- (22) L.C. Waterman y J.D. Winslow
Desemulsificación Eléctrica Proceso y Equipo
Petrolite Corporation, Petreco División
Houston Texas.
- (23) Donal R. Burris
Dual Polarity oil dehidratación
Petroleum Engineer, August, 1977

- (24) López Rosado L.A.
Deshidratación de crudo en tanques de balance
Ingeniería Petrolera,
Octubre de 1972 pp 34-38
- (25) Basf
The wonderful world pluroni polyols
BASF Wyandotte Corporation
Wyandotte, Michigan 48192
- (26) B.E. Hall
How the various types of surfactants are used
to improve well productivity
World oil, June 1986 pp- 64 - 67
- (27) S.F. Moses
A visual Study of the Breakdown of Emulsions in
porous coalescers,
Chemical Engineering Science,
Vol. 40, No. 12 pp 2339 - 2350 1985
- (28) T.H. PLESJE ET, ALL
Viscosity and colloidal Properties of concentrated
crude oil . in Water Emulsions
Journal of Colloidal and Interface Science . --
Vol. 114, No. 1, November 1966 pp 88-105
- (29) B.M. Verdegan
Crossflow Electrofiltration of Petroleum oils
Separation Science and Technology
Vo. 21; No. 6 , 1986 pp-603-623
- (30) C.M. Blair Jr.
Chemical Enhancement of oil Production
by cyclic Steam Injection
Journal of Petroleum Technology
December 1982 pp 2757 - 2762
- (31) M.A. Kessick
Interaction of Polyacrylamide with heavy oil
Surfactants in the presence of calcium ion.
Fuel, 1981, Vol. 60, December pp 1168 -1170

- (32) K.D. Drener.
Separation of oil and water
Produced by Micellar-Solution/Polymer
Flooding.
Journal of Petroleum.
August 1985 pp 1459 - 1465
- (33) Palma Alcantara C.
Un nuevo reactivo desemulsificante
Revista de Intituto Mexicano del Petróleo
Vol. XVII, No. 1, Enero 1985 pp 76-80
- (34) Physical Chemistry of Surfaces
Arthur W. Adamson
3 ED. New York : J. Wiley
" A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION ISBN
- (35) Fisicoquímica de Superficies y Sistemas
Dispersos.
Toral Maria Teresa
Bilbao, Urmo 1973
- (36) Información Industrial
- Selección del proceso y equipo para deshidratar
y desalar crudos.
- Desalado de crudo (Home Baker)
- Métodos para romper Emulsiones y Remover Agua y
Salmuera Producida en el aceite crudo del petró
leo.
- Aprovechamiento de materias primas nacionales en
la elaboración de desemulsificantes de aplicaci^{ón}
en la deshidratación de crudos.
- Todos estos trabajos pertenecen a la :
Subdirección de Tecnología de Refinación y Petro-
química del I.M.P.