



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

CRITERIO PARA SELECCIONAR TENSOACTIVOS EN EL DESARROLLO DE AGENTES DESEMULSIONANTES PARA LA DESHIDRATACION DE PETROLEO CRUDO.

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

J. KATSUMI HAYASHIDA YAMAGUCHI

1977



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

~~Mt 199~~

CLAS. Terij
ADQ. (1977)
FECHA
PROC. Mt. 203



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE I.Q. Manuel F. Guerrero F.
VOCAL I.Q. Pablo Barroeta G.
SECRETARIO I.Q. Gerardo Bazán N.
1er. SUPLENTE I.Q. Jorge Mencarini P.
2do. SUPLENTE I.Q. Ma. del Carmen Rosas P.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Instituto Mexicano del Petróleo

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE

J. Katsumi Hayashida Yamaguchi

NOMBRE Y FIRMA DEL ASESOR

I.Q. Gerardo Bazán N.

NOMBRE Y FIRMA DEL SUPERVISOR TECNICO

I.Q. César Uribe Ugalde

1 INTRODUCCION

En muchas fases operatorias de explotación, refinación y petroquímica, la industria petrolera demanda diversos productos basados en compuestos tensoactivos, tales como: reactivos para la recuperación secundaria, agentes desemulsionantes, agentes desincrustantes, agentes inhibidores de corrosión, etc.

La utilización de tensoactivos en esta rama de la industria, tiene una gran importancia ya que ha contribuido en muchos de los avances tecnológicos y asimismo por las inagotables posibilidades para mejorar procesos existentes y crear otros nuevos.

Petróleos Mexicanos efectúa fuertes erogaciones en la adquisición de estos productos. Solamente en el renglón de los agentes desemulsionantes, los cuales se utilizan en la deshidratación de petróleo crudo, su consumo asciende a más de 3000 toneladas anuales, con un costo superior a los 75 millones de pesos.

Por lo anterior, el Instituto Mexicano del Petróleo proyectó desarrollar agentes desemulsionantes, utilizando preferentemente tensoactivos nacionales.

Actualmente, el 80% de la demanda de desemulsionantes por parte de Pemex es cubierta por productos desarrollados por el Instituto. Estos agentes químicos se preparan a partir de tensoactivos comerciales y reacti-

vos sintetizados por el Instituto en la planta de Especialidades Químicas de San Martín Texmelucan, Pue.

La explotación de nuevos campos, la sustitución de desemulsionantes comerciales y los cambios en las condiciones de explotación en campos tradicionales, han dado lugar a un constante incremento en la demanda de nuevas formulaciones, ya que cada emulsión requiere de una formulación específica que con el tiempo llega a ser inadecuado por los cambios que sufren los yacimientos a medida que son explotados.

En vista de lo anterior y puesto que el desarrollo de las formulaciones de desemulsionantes se efectúa mediante procedimientos de ensaye y error probando múltiples tensoactivos, se estudió la forma de simplificar tales procedimientos estableciendo un método para facilitar la selección de los tensoactivos, con el objeto de programar las formulaciones para desarrollar los desemulsionantes en forma rápida y con mayores posibilidades de éxito.

En este trabajo se presenta un criterio para seleccionar los tensoactivos básicos que servirán para formular los desemulsionantes. También se menciona el desarrollo de un desemulsionante y su posterior valoración a escala industrial en el Complejo Petroquímico La Venta, en la Venta, Tabasco.

2 GENERALIDADES

Uno de los principales problemas que se presenta en el manejo del petróleo crudo lo constituye el agua salina que se emulsiona con el aceite. El aceite crudo contiene como impureza agua salina que proviene normalmente del fondo de la formación geológica de la cual se extrae; junto con esta impureza se arrastran pequeñas porciones de sales cristalizadas, partículas de piedra caliza, arcilla, arena, etc. Con cuidadosos métodos de explotación se logra mantener la producción de los pozos inicialmente casi exenta de agua pero a medida que avanza su vida productiva aumenta la proporción del agua en el aceite, llegando en algunos casos en que la producción es prácticamente agua salina.

La emulsión se forma cuando el aceite y el agua fluyen a través de los poros de la formación geológica y emergen por la tubería del pozo. También se forma en la tubería, ya fuera del pozo, debido a una gran agitación provocada por diferentes artefactos como son: bombas, estranguladores y válvulas. Las emulsiones de petróleo crudo son normalmente del tipo "agua en aceite", es decir que pequeñas partículas de agua salina están suspendidas en aceite (el cual forma la fase continua). El tipo inverso "aceite en agua" se presenta rara vez y casos extraordinarios son los de tipo múltiple "aceite en agua en aceite" y "agua en aceite en agua". El tamaño de las par

tículas de agua en el tipo de emulsiones "agua en aceite" que son las que trataremos en este trabajo, varían - ampliamente pero regularmente caen dentro del rango de - 10 a 100 micras. Aunque las partículas tienden a sedimentarse, la separación completa del aceite y del agua se produce muy lentamente; en algunos casos puede tardarse meses o inclusive años.

Se sabe que una emulsión estable se forma cuando se mezclan dos líquidos inmiscibles en presencia de - sustancias que estabilizan el sistema. En el caso de las emulsiones de crudo se han identificado algunas de - estas sustancias, tales como: asfaltenos, resinas, compuestos que tienen grupos carboxílicos, derivados del nitrógeno, vanadio y azufre. Los sólidos finamente divididos se comportan de igual modo.

El agua salina y demás impurezas se eliminan - del crudo antes de someterlo al proceso de refinación, - ya que su presencia provoca serios trastornos como son: formación de sedimentos en los tanques de almacenamiento, desgaste en los equipos de bombeo por erosión que producen las partículas sólidas, incrustaciones en las tuberías de los equipos de calentamiento de la destilación primaria, corrosión por ácido clorhídrico producido por la hidrólisis del cloruro de magnesio en los platos superiores de las torres de destilación primaria, condensadores, tuberías y receptores; también envenenamiento de los catalizadores, aumento en la formación de coque, obtención de productos degradados o contaminados y otros pro-

blemas menos serios.

La eliminación del agua salina se efectúa mediante dos etapas de limpieza. La primera consiste en eliminar el grueso del agua y los sólidos por medio de equipos de deshidratación que se localizan en áreas próximas a los pozos productores de aceite crudo. La segunda es el desalado, operación que normalmente se efectúa en las refinerías y que tiene como objeto eliminar los sólidos y el agua salina que no se alcanzan a eliminar en el proceso anterior. Para ello el crudo se somete a un lavado con un 3 a 8% de agua. Mediante este lavado el crudo queda prácticamente libre de todas las impurezas, ya que también elimina algunos compuestos metálicos que envenenan los catalizadores, evitando así gran parte de los problemas mencionados.

Existen dos métodos más comunes utilizados tanto para la deshidratación como para la eliminación del agua de lavado en el desalado, ellos son: el método eléctrico y el método químico, el cual se basa en la aplicación de desemulsionantes. Para el desalado se utiliza generalmente el método electroquímico, o sea una combinación del método eléctrico y del químico. Para la deshidratación se emplea el método químico simple y el electroquímico..

El método eléctrico se basa en que al aplicar un campo eléctrico a una emulsión, las moléculas polares de la membrana interfacial aceite-agua que estabiliza el sistema se reorientan y abandonan dicha interfase provo-

cando su debilitamiento. Asimismo, el campo eléctrico produce una atracción mutua entre las partículas en virtud de que las cargas inducidas sobre ellas produce un dipolo sobre la superficie de las mismas. Existen varios diseños para aplicaciones específicas, pero la base fundamental para seleccionar estos aparatos es el tipo de electrodo, que básicamente se divide en dos grupos, ellos son: electrodos para flujos de baja velocidad y electrodos para flujos de alta velocidad.

Los electrodos para flujos de baja velocidad se emplean para aquellas emulsiones que tienen una conductividad baja y también, para aceites crudos pesados de alta viscosidad. En éstos, el cuerpo del aparato es esencialmente un recipiente cerrado en cuyo interior se encuentran dos electrodos paralelos en un plano horizontal. Cada electrodo consta de una serie de anillos concéntricos sujetos con materiales aislantes en la parte superior del recipiente. La emulsión emerge de la parte inferior y se distribuye por toda el área ocupada por los electrodos mediante un dispersor. En este sitio la emulsión se destruye y el agua cae al fondo del recipiente, de donde se drena continuamente a una velocidad tal que su nivel se mantiene por debajo de los electrodos. El aceite ya deshidratado se drena por la parte superior.

Los electrodos para flujos de alta velocidad se recomiendan para las emulsiones que tienen una conductividad relativamente alta y para aceites crudos ligeros -

de baja viscosidad. La construcción y funcionamiento es similar al caso anterior con la diferencia de que los electrodos constan de menos anillos y el consumo de energía es más reducido. Cuando se requiere deseemulsionante se agrega a la emulsión antes de que llegue a la deshidratadora, tal como se efectúa en el método químico que a continuación se describe.

En el método químico se distinguen 4 etapas: inyección del desemulsionante, mezclado, calentamiento de la mezcla y separación del agua.

La inyección del desemulsionante se efectúa en la línea de conducción de la emulsión mediante bombas de diversos tipos. Como el mezclado se realiza mediante válvulas mezcladoras y/o aprovechando la agitación del fluido provocada por los diversos artefactos que encuentra en su camino, como son: bombas, válvulas, cambiadores de calor, etc., es necesario localizar el punto óptimo de inyección, considerando el grado de agitación y tiempo de acción del desemulsionante. Una agitación enérgica es benéfica porque se aprovecha al máximo el desemulsionante empleado, no obstante no debe ser tan prolongada, ya que en algunas ocasiones el desemulsionante puede actuar prematuramente o hacer más estable la emulsión.

La temperatura de tratamiento puede ser tan alta como 100°C ó mayores. Entre mayor sea la temperatura la emulsión se destruye más fácilmente y se consume menor cantidad de desemulsionante, sin embargo, como a mayor temperatura hay mayor pérdida de ligeros, es indis-

pensable efectuar un balance entre el costo de tal pérdida, más el costo del equipo y combustible para el calentamiento, contra el ahorro de desemulsionante y la mejora en la eficiencia de operación. El calentamiento del crudo se efectúa con o sin desemulsionante, dependiendo de la localización del punto de inyección.

La separación del agua se puede realizar en forma intermitente o continuamente. Cuando la separación se lleva a cabo en forma intermitente el equipo principal puede ser el mismo tanque de almacenamiento, en el cual el crudo tratado con desemulsionante se mantiene en reposo durante un determinado tiempo para que el agua se asiente. Entonces se drena el agua y el aceite queda en condiciones de ser enviado a los centros de refinación donde es desalado y refinado.

De las unidades de asentamiento para separar el agua y el aceite e forma continua, existen los diseños derivados del llamado "Gun Barrel" o "tanque lavador". El diseño original consta de un recipiente, en cuya parte central se encuentra un tubo conductor que separa el gas de la mezcla líquida y reduce las turbulencias en el cuerpo del tanque. En el extremo inferior del tubo conductor, casi al fondo del tanque, se encuentra un dispersor que distribuye la mezcla en el fondo del tanque.

En operación, en el tanque existen 3 columnas líquidas, la parte inferior constituida por el agua separada, la parte media de emulsión y la superior de aceite limpio. Mediante el dispersor, el crudo tratado con des-

emulsionante se hace pasar a través del agua en forma de pequeños chorros para atrapar las partículas de agua. En la columna de emulsión las partículas de agua que no fueron atrapadas en la columna de agua crecen y caen, dejando el aceite limpio. Los niveles de agua y aceite se controlan por medio del drenado de los mismos.

Existen otros diseños conocidos como tratadores de emulsión (fig. 2.1), cuya función no es solamente la de separar el agua sino que operan también como calentadores y separadores de volúmenes considerables de gas. El funcionamiento de estos aparatos es similar al de los anteriores diseños. El aceite tratado con desemulsionante se envía al fondo del recipiente y pasa a través de la columna de agua, la cual es calentada por un calentador interconstruido. El aceite y la emulsión residual suben a la sección de asentamiento donde éstos se separan completamente. El aceite sale por la parte superior del aparato, un poco abajo de la sección de agua y precalienta el aceite de entrada. Por abajo se drena el agua controlando su flujo contra el nivel de agua. Algunos diseños tienen unos filtros colocados en la sección de asentamiento, los cuales están constituidos por materiales - preferentemente mojables por agua y que operan como agentes coalescentes, es decir, ayudan al crecimiento de las partículas de agua, las cuales al alcanzar un tamaño suficiente caen al fondo, dejando el aceite limpio. El cuerpo del filtro también tiene como objeto eliminar las turbulencias producidas por la liberación de gases.

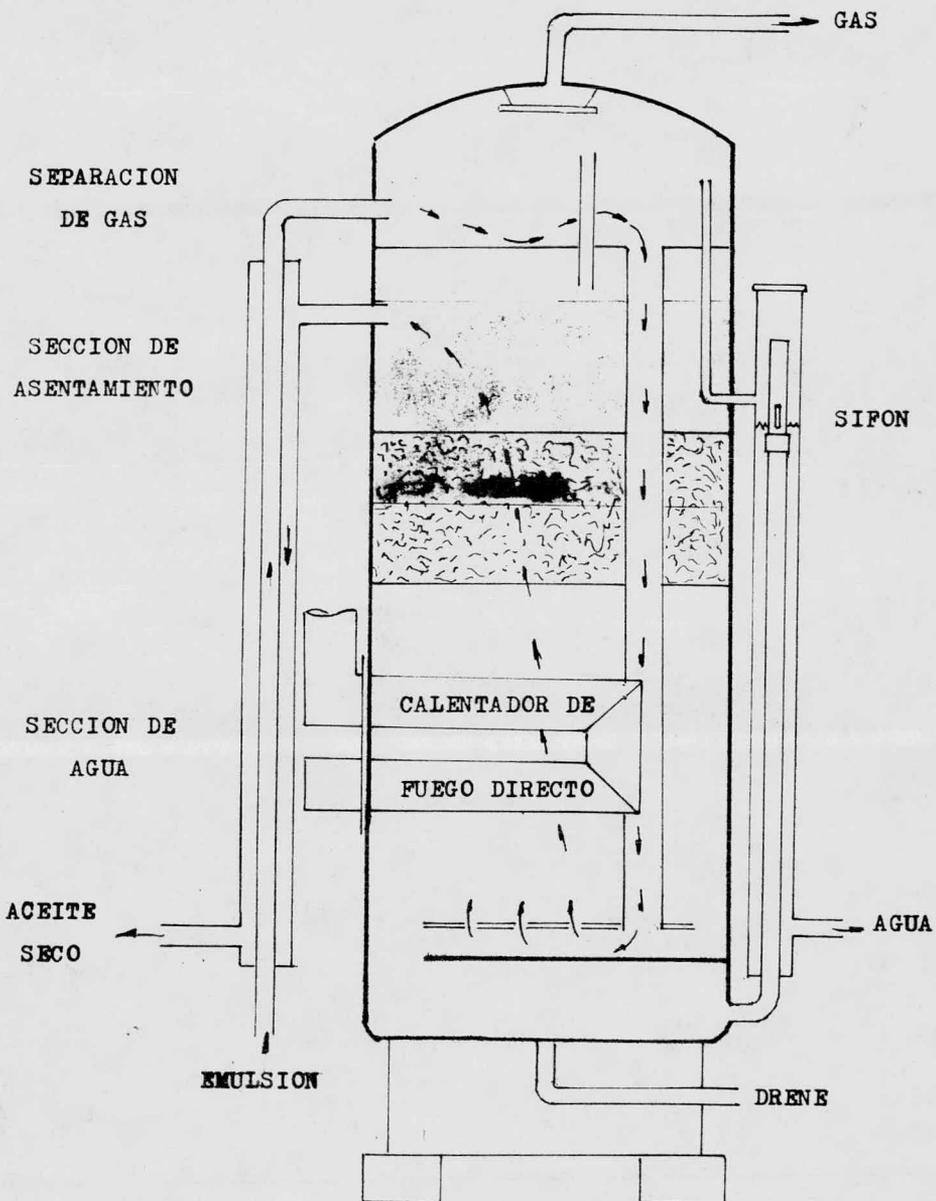


FIG. 2.1 DESHIDRATADOR-CALENTADOR-SEPARADOR
TIPO VERTICAL

Existen muchos diseños de estos aparatos con más o menos el mismo patrón descrito. Algunos tienen el sistema de calentamiento fuera del aparato; unos son de calentadores de fuego directo, otros de cambiadores de calor; hay unidades verticales, otros horizontales. Cada uno de estos tipos tiene sus ventajas y aplicaciones específicas, que se pueden generalizar como sigue:

VERTICALES.-

- 1.- Pueden manejar más líquido que gas, que las unidades horizontales.
- 2.- Debido a su forma vertical, este tipo de aparatos es adecuado cuando el crudo arrastra cantidades considerables de lodo y arena, ya que el drenaje colocado en la parte inferior permite que la operación de limpieza sea muy simple.

HORIZONTALES.-

- 1.- Son los más económicos cuando se maneja grandes volúmenes de gas con relativamente poco volumen de líquido.
- 2.- No se recomienda cuando el crudo contiene lodo y arena, ya que su limpieza se dificulta por su forma y construcción interna.
- 3.- Debido al mayor área de interfase es adecuado para manejar crudos espumantes.

3 AGENTES DESEMULSIONANTES

Los agentes desemulsionantes se agregan a las emulsiones de petróleo crudo para eliminar o neutralizar el efecto de los emulsionantes naturales mediante mecanismos aún no bien aclarados. Estas emulsiones muestran cierta especificidad a la acción de los desemulsionantes. Una formulación que sea específica para una área de deshidratación determinada, puede resultar ineficiente para otra área, inclusive vecina. También se dan casos en que el desemulsionante específico ya no se desempeña en forma satisfactoria debido a los ya mencionados cambios que sufren los yacimientos a medida que son explotados (invasión de agua, aumento en la densidad del crudo por pérdida de gas disuelto, etc.), que cambian las características del crudo con respecto al desemulsionante. Esto sucede también en ocasiones cuando se cambia el método de explotación. En virtud a esta especificidad las compañías manufactureras se ven en la necesidad de desarrollar un sinnúmero de formulaciones para hallar desemulsionantes efectivos para las diferentes emulsiones. Sin embargo, cuando se encuentra el desemulsionante adecuado, la operación de la planta se realiza con facilidad. Una parte de estos productos es suficiente para tratar 10,000 a 200,000 partes en volúmen de aceite emulsionado.

La selección de desemulsionantes requiere de una valoración técnica pero también de la experiencia -

práctica, ya que los factores involucrados son numerosos y algunos de ellos tienen que ser considerados en las -- pruebas a escala laboratorio, en forma simulada. Estas -- pruebas se realizan con muestras frescas de crudo y en -- un lugar cercano al punto de muestreo, ya que las características de las emulsiones cambian con relativa rapidez y más aún cuando son sometidos a vibraciones que ocurren durante su traslado.

Una vez que se ha seleccionado el desemulsionante que se ajuste a las condiciones fijadas en tales pruebas, se efectúan las pruebas en plantas piloto o bien directamente en la planta industrial. En términos generales el desemulsionante seleccionado debe reunir las siguientes características:

- 1.- Prácticamente no dejar agua y sales en el aceite.
- 2.- Separar el agua rápidamente.
- 3.- Requerir de menor temperatura o ajustarse a la del proceso.
- 4.- No dejar un contenido alto de aceite en el agua drenada.

Un gran número de compuestos son sugeridos a -- través de la literatura de patentes para el tratamiento de emulsiones de crudo, asimismo, existen desemulsionantes comerciales cuyas composiciones son muy variables, -- pero todos contienen tensioactivos como ingredientes básicos.

3.1 TENSOACTIVOS

Se conoce como tensoactivos a las substancias que cuando se encuentran en solución tienden a concentrarse en la superficie de contacto de tal solución con otra fase. Las moléculas de estas substancias están constituidas básicamente por dos porciones segregadas, una - de las cuales presenta una alta afinidad con el solvente, mientras la otra es rechazada por la poca o contraria afinidad que tiene con el mismo solvente. Si la fuerza de tales afinidades es lo suficientemente grande, las moléculas se dirigen a la interfase del líquido y se agolpan en dicha región, a modo de que el grupo rechazado tiende a ocupar la menor superficie de contacto con el solvente.

Un jabón es un tensoactivo ya que el grupo polar del mismo tiene una alta afinidad con el agua mientras la otra porción formada por grupos metílicos es rechazada, - de tal modo que el jabón se concentra en la interfase -- agua-aire y agua-aceite. Aunque la sacarosa está compuesta por grupos metílicos e hidroxílicos no se comporta como tensoactivos en virtud de que dichos grupos no se encuentran segregados. Por otro lado, mientras el metanol no se concentra en la superficie del agua, sus homólogos de peso molecular alto se absorben fuertemente en la interfase aceite-agua.

La diferencia en la concentración del tensoactivo entre la región interfacial y el seno del líquido, -- provocada por la diferencia de afinidades, modifica las

propiedades de dicha región. En la figura 2 se muestra 3 curvas características de sustancias que alteran la tensión superficial del agua.

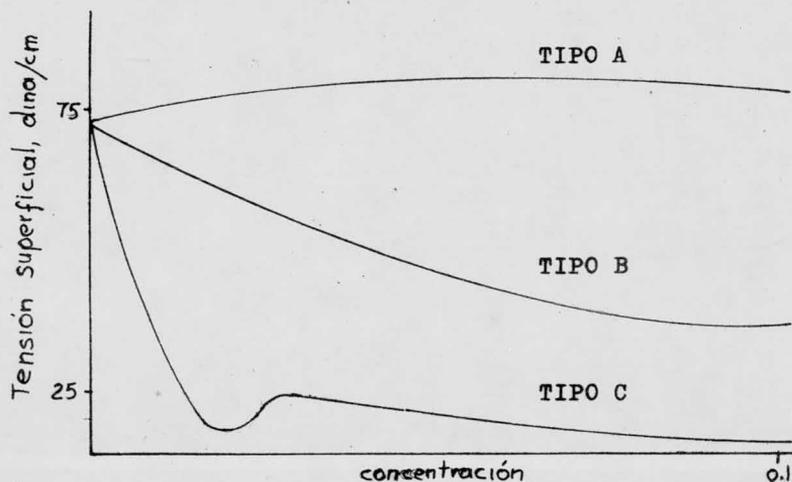


FIG. 3.1 CURVAS CARACTERISTICAS DE TENSION SUPERFICIAL

La curva A es la característica de una sal inorgánica como el NaCl en la que se nota un ligero aumento sobre la tensión superficial. La curva B se encuentra en los compuestos orgánicos solubles en agua, como la glicerina y los ácidos alifáticos de peso molecular relativamente bajo. Con estos compuestos la tensión superficial disminuye paulatinamente conforme aumenta la concentración. La curva C es la característica de una sustancia altamente tensoactiva, ya que la adición de una pequeña cantidad de soluto tiene un efecto repentino en la tensión superficial del líquido. La protuberancia en esta última curva se supone que es debido a trazas de impure-

za.

La magnitud de la diferencia en la concentración del soluto debido a la adsorción en la interfase está representada por la ecuación de Gibbs.

$$-d\sigma/dc = RT \Gamma/c \quad (1)$$

$$\Gamma = c_i - c \quad (2)$$

Donde:

σ = Tensión superficial

R = Constante de gases

T = Temperatura absoluta

c = Concentración del soluto en el líquido

c_i = Concentración del soluto en la interfase

Como se puede ver, si $d\sigma/dc$ es negativa, esto es, una reducción en la tensión superficial, Γ es positiva, lo que significa que la concentración en la interfase es mayor que la concentración en la solución. Si $d\sigma/dc$ es positiva, Γ es negativa y entonces la concentración en la solución es mayor que la concentración en la interfase. Cuando Γ es positiva se dice que hay una adsorción positiva y en el mismo sentido cuando es negativa se dice que hay una adsorción negativa.

De acuerdo a la figura 3.1 se puede ver que las sustancias que están adsorbidas positivamente (Γ positiva, $d\sigma/dc$ negativa), corresponden a los tensoactivos.

Los tensoactivos de mayor importancia industrial son aquellos compuestos que son solubles o parcialmente

te solubles en agua. Ellos son:

TENSOACTIVOS ANIONICOS.- Son aquellos compuestos que en solución acuosa se ionizan con la cadena larga cargada negativamente. En este grupo se encuentran los jabones de ácidos grasos, alcoholes y ácidos grasos sulfatados, así como el dodecílbenzen sulfonato.

TENSOACTIVOS CATIONICOS.- Son los que en solución acuosa la cadena larga se carga positivamente. En este grupo comprende las aminas primarias, secundarias, terciarias y los compuestos cuaternarios de amonio.

TENSOACTIVOS ANFOTERICOS.- Son los compuestos que en solución acuosa se ionizan y la cadena larga se puede cargar positiva o negativamente según sea el pH de la solución, que es el caso de los aminoácidos.

TENSOACTIVOS NO-IONICOS.- Son aquellos compuestos que en solución no se ionizan. Los principales son aquellos derivados del óxido de etileno, el cual se condensa sobre diversos compuestos que tienen hidrógeno activo como los alquil fenoles, alcoholes y ácidos grasos, aminas, mercaptanos, óxido de propileno y butileno polimerizados, etc.

Para la aplicación de los tensoactivos existen pruebas específicas de comportamiento así como pruebas analíticas de caracterización. Las pruebas que conducen al conocimiento del balance de los grupos hidrófilo-lipófilo (HLB) de los compuestos, posiblemente sean las que dan una idea general acerca de su posible aplicación --- (tabla 1). Aunque el HLB es una concepción empírica, se

puede interpretar como una medida de la solubilidad relativa del tensoactivo en agua y aceite. La escala es de 0 a 20, aunque en la literatura se reportan compuestos con HLB mayores de 20. En esta escala la hidrofiliidad aumenta con el HLB, así que cuando un producto tiene un valor mayor de 10 su carácter es hidrofílico, y cuando es menor es oleofílico. Un producto que tiene valor de 10 sus porciones hidrofílicas y oleofílicas se encuentran balanceadas.

TABLA 1

UTILIZACION DE TENSOACTIVOS DE ACUERDO A SU
CARACTER HIDROFILICO-LIPOFILICO

APLICACION	HLB
Emulsionante agua en aceite	4-6
Agente humectante	7-9
Emulsionante aceite en agua	8-18
Detergente	13-18
Solubilizante	15-18

La selección de un producto tensoactivo apropiado resulta generalmente un procedimiento complicado, ya que implica probar un gran número de ellos. En muchas ocasiones una mezcla de dos o más tensoactivos resulta más satisfactorio que emplear uno solo. En estos casos este sistema puede ser empleado ya que también se puede

determinar el HLB de una mezcla, el cual se efectúa considerando la aportación que cada uno hace al total, siendo la aportación individual la fracción en peso de cada componente por su respectivo HLB.

Para seleccionar tensoactivos para obtener, por ejemplo, una buena emulsión, o detergencia, o humectancia, etc., se procede a determinar el "HLB óptimo" para cada una de esas aplicaciones. Este HLB se determina por la vía experimental empleando las respectivas pruebas de comportamiento. El procedimiento consiste en efectuar dichas pruebas usando mezclas en diferentes proporciones de dos tensoactivos de HLB opuestos, de valores conocidos. Mediante la evaluación de las pruebas se determina con cual mezcla se obtuvieron los resultados más satisfactorios. A continuación se determina el HLB de esa mezcla, el cual corresponde al óptimo para esa aplicación en particular.

Una vez determinado el "HLB óptimo" la selección se dirige hacia la búsqueda del compuesto o mezcla de -- compuestos superiores, ensayando únicamente en dicho HLB, evitando de este modo realizar un sinnúmero de pruebas y combinaciones innecesarias.

3.2 MECANISMO DE DESEMULSIFICACION

A lo largo de la existencia del método de desemulsificación de aceite crudo mediante reactivos desemulsionantes, se han propuesto diversos mecanismos para explicar el fenómeno, algunos han sido contradictorios debido principalmente a la diversidad de crudos existentes. Sin embargo es una opinión más o menos generalizada que la desemulsificación de aceite crudo se realiza por uno o por combinaciones de los siguientes mecanismos:

1.- Los desemulsionantes destruyen la emulsión actuando sobre los agentes naturales del crudo transformandolos en productos completamente mojables o solubles en una de las fases.

2.- Los agentes desemulsionantes destruyen la emulsión tratándola de invertir.

3.- Las emulsiones se destruyen con los desemulsionantes debido a que éstos neutralizan las cargas eléctricas de las partículas de las emulsiones.

El primer mecanismo se basa en que una de las condiciones para que una emulsión exista es que el emulsionante debe ser parcialmente soluble o mojable en las dos fases líquidas (para que pueda permanecer en la interfase aceite-agua), ya que si lo es totalmente en solo una de las fases y absolutamente nada en la otra la emulsión no puede existir. Se supone, por lo tanto, que el papel que desempeñan los desemulsionantes es de agen

tes humectantes o solubilizantes de los emulsionantes naturales para precipitarlos hacia una de las fases.

Respecto al segundo mecanismo, se cree que si un tensoactivo tiene la propiedad de formar una emulsión del tipo aceite en agua, este mismo actúa en una emulsión agua en aceite tratándola de invertir hacia el primer tipo, pero como no tiene las características necesarias para estabilizar esta nueva emulsión, lo que provoca es solo la destrucción de la emulsión original. Respecto a este mecanismo, Davis (6) propone una base cinética al sistema HLB y señala que al producirse una emulsión (en general), inicialmente se forman los dos tipos de emulsión, dependiendo de las características del emulsionante prevalece aquel que tiene una velocidad de coalescencia (de desaparición de la emulsión debido al crecimiento de las partículas) menor. Así obtiene la siguiente ecuación:

$$V_{(w/o)} / V_{(o/w)} = e^{2.2\theta(HLB-7)} \quad (3)$$

Donde:

$V_{(w/o)}$ = Velocidad de desaparición de la emulsión tipo agua en aceite.

$V_{(o/w)}$ = Velocidad de desaparición de la emulsión tipo agua en aceite.

θ = Fracción de la interfase cubierta por el emulsionante.

De acuerdo con la ecuación 3 cuando un tensoactivo o emulsionante tiene un HLB de 7 no determina el

tipo de emulsión, pero sí cuando es diferente de dicho valor. Así si es mayor de 7 el emulsionante favorece la formación del tipo aceite en agua y el tipo contrario es favorecido si el HLB es menor de 7.

También señala que una emulsión se destruye o se invierte agregando un tensoactivo cuyo HLB sea opuesto al que tiene la emulsión, si este tensoactivo estabiliza fuertemente, la emulsión se invierte, en caso contrario se destruye.

El tercer mecanismo parte de la base de que las partículas de agua están rodeadas de cargas eléctricas que evitan la fusión cuando se encuentran juntas, protegiendo así la estabilidad de la emulsión. Cuando entra en contacto un desemulsionante elimina o neutraliza dichas cargas y las partículas empiezan a fusionarse y a crecer.

Sin embargo, algunos investigadores han demostrado que en las emulsiones de petróleo crudo las cargas eléctricas juegan solo un papel secundario, ya que estas emulsiones están formadas por partículas de agua cubiertas por una membrana interfacial relativamente gruesa formada por compuestos solubles en aceite, la cual como está condensada presenta una gran resistencia a la ruptura que proporciona una gran estabilidad a la emulsión, mucho mayor que la que puede proporcionar las cargas eléctricas.

Estos investigadores señalan también que la ca_

racterística más importante de los tensoactivos en los -
desemulsionantes es su actividad superficial, es decir,
la propiedad de modificar las características de una su-
perficie o una interfase, debido a una marcada tendencia
a adsorberse en dichas regiones. De acuerdo a ellos, los
tensoactivos actúan sobre las emulsiones si su actividad
superficial es lo suficientemente grande para que puedan
desplazar a los componentes polares condensados en la in-
terfase aceite-agua y a la vez, que formen una membrana
con bajas propiedades mecánicas que ofrezca poca resis-
tencia a la ruptura, de tal modo que cuando las partícu-
las se encuentren juntas puedan unirse y crecer.

4 PARTE EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo para cubrir dos puntos:

1.- Puesto que el sistema HLB proporciona un me dio eficaz para seleccionar tensoactivos en varias especialidades, y considerando lo expuesto en el mecanismo - 2, se vió la posibilidad de aplicarlo en el desarrollo de agentes desemulsionantes.

2.- En vista de que se señala a la actividad su perfiacial como una de las propiedades más importantes de los tensoactivos en los desemulsionantes, se procedió a estudiar este punto. Como la actividad superficial en un sistema líquido-líquido se observa por el abatimiento que produce en la tensión interfacial, el estudio consistió en determinar si existe una relación entre la ten sión superficial y la capacidad de desemulsificación

Como el sistema HLB consiste en determinar el punto de máxima eficiencia mediante pruebas con mezclas en diferentes proporciones de dos tensoactivos de HLB - opuestos, se estudiaron 4 pares de tensoactivos, cada par correspondiente a una misma familia química y con valores de HLB distantes. Con cada par se prepararon mezclas con valores de HLB intermedios entre los correspondientes tensoactivos puros. De cada mezcla y tensoactivo puro se prepararon soluciones al 50% en peso con alcohol isopropílico. Además se estudió otro grupo for-

mado por tensoactivos puros de familias químicas diversas, con los cuales se prepararon las soluciones al 50%. Estas soluciones se valoraron con muestras frescas de emulsiones de petróleo crudo de Comalcalce, Cinco Presi dentes y de la planta de La Venta, Tab.

Para determinar la tensión interfacial se prepararon soluciones al 0.01% en peso con agua, empleando -- los mismos tensoactivos y mezclas utilizadas en el caso anterior. A cada una de estas soluciones se les determinó la tensión interfacial utilizando un aceite estandar (nujol) para la fase aceite y empleando un tensiómetro du Nouy. Los datos de la prueba de desemulsificación son los mismos del caso anterior.

4.1 DETERMINACION DE HLB

A) METODO "CLOUD NUMBER TEST"

Este método es específico para los tensoactivos no-iónicos.

0.5 gramos de tensoactivo se disuelven en 5 ml de etanol al 98%. Esta solución se titula bajo agitación y a una temperatura de 25⁰C, con una solución de fenol en agua al 2%. El punto final de la titulación se toma cuando la solución presenta una turbidez persistente. - Los mililitros consumidos (A) de solución de fenol se relacionan con el HLB, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$HLB = 1.11 + 0.89A$$

B) DETERMINACION TEORICA POR CONTRIBUCION DE GRUPOS

El HLB de cualquier tensoactivo (iónico ó no-iónico) se puede obtener teóricamente a partir de su fórmula química, usando los números de los grupos hidrófilo y lipófilo que aparecen a continuación, los cuales se relacionan de acuerdo a la siguiente expresión:

$$HLB = \sum(\text{número de los grupos hidrófilos}) + \sum(\text{número de los grupos lipófilos}) + 7$$

TABLA 4.1 CONTRIBUCION DE LOS GRUPOS PARA CALCULAR
 HLB

<u>GRUPO HIDROFILO</u>	NUMERO
$-\text{SO}_4 \text{Na}^+$	38.7
$-\text{COO}^-\text{K}^+$	21.1
$-\text{COO}^-\text{N}^+$	19.1
Sulfonato	11.0
Ester (anillo de sorbitán)	6.8
Ester	2.4
$-\text{COOH}$	2.1
Hidroxilo (libre)	1.9
$-\text{O}-$	1.3
Hidroxilo (anillo de sorbitán)	0.5
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	0.33
N (amina terciaria)	9.4
<u>GRUPO LIPOFILO</u>	
$\left. \begin{array}{l} -\text{CH}- \\ -\text{CH}- \\ -\text{CH}_3- \\ =\text{CH}- \end{array} \right\}$	0.475
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	0.15

4.2 DETERMINACION DE TENSION SUPERFICIAL E INTERFACIAL (METODO ASTM D971)

El método emplea un instrumento conocido como - tensiómetro du Nouy y se utiliza indistintamente para la determinación de tensión superficial o interfacial.

En este método, conocido también como método de anillo, la tensión superficial corresponde a la fuerza - requerida para separar un anillo de platino de la superficie del líquido. Para medir esa fuerza el anillo está conectado al brazo de una palanca que comunica la fuerza a un alambre de torsión cuya constante se conoce.

La interpretación teórica es que la fuerza necesaria para separar el anillo es igual a su perímetro por la tensión superficial. En este caso el perímetro total es igual al doble de la longitud del anillo, ya que éste es atraído por los meniscos sobre ambos lados (por dentro y por fuera). Así que:

$$f = 4\pi r\sigma \quad \delta$$

$$\sigma = f/4\pi r \quad (4)$$

Se supone que el líquido moja completamente el anillo y que la tensión superficial actúa verticalmente. Para asegurarse de lo primero es necesario limpiar a la flama el anillo en cada determinación. Puesto que la tensión superficial no actúa exactamente en forma vertical, las lecturas obtenidas son aparentes, por lo que es necesario corregir la ecuación 4 por un factor que depende del anillo, de la densidad del líquido y de la altura —

del menisco. El factor se busca en tablas y están construídas para anillos de diferentes diámetros.

El líquido al cual se le desea determinar la tensión superficial se coloca en un vaso de precipitados en el portavaso del aparato, se coloca el anillo en el brazo del aparato, se mueve el portavaso hasta que el anillo quede completamente sumergido en el líquido y medante una perilla se levanta el anillo hasta colocarlo exactamente en la parte inferior de la superficie del líquido. Entonces se mueve la carátula hasta cero y mediante la perilla que comunica con el alambre de torsión se levanta poco a poco el anillo con el objeto de que éste trate de separarse de la superficie del líquido. La lectura se efectúa cuando esto sucede y se corrige mediante la tabla ya mencionada.

La tensión superficial entre dos líquidos inmiscibles se lleva a cabo introduciendo inicialmente el líquido pesado en el vaso, en seguida el anillo y por ultimo el líquido ligero. La manipulación se realiza exactamente como en la determinación de la tensión superficial.

4.3 PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACION DE DESEMULSIONANTES

- 1.- Se toma la muestra de emulsión de crudo en un recipiente roscado de 10 litros de capacidad.
- 2.- Se determina el contenido de agua y emulsión a la muestra, llenando un tubo de centrifuga de 100 ml. de capacidad hasta la marca de 50% y aforando a 100% con gasolina. Se centrifuga y se determina el contenido de agua y emulsión multiplicando por dos la lectura encontrada.
- 3.- Se llenan con 100 ml. de emulsión botellas de 180 ml. de capacidad, con tapón roscado y graduadas cada 10 ml. Estas botellas deben estar etiquetadas y cada una corresponde a cada uno de los productos que se van a evaluar.
- 4.- A cada botella se le añade una determinada cantidad de una solución al 2% del correspondiente tenso activo de prueba, con una pipeta de 1 ml. y graduado en 0.01 ml. La solución se prepara con una mezcla de 75% de xilol y 25% de metanol.
- 5.- Se cierran las botellas, y así a temperatura ambiente, se agitan 200 veces manualmente o mecánicamente.
- 6.- Se llevan las botellas a un baño maría a 85 °C durante 15 minutos, aflojando los tapones.
- 7.- Se sacan y se agitan otras 100 veces y se llevan al baño durante 25 minutos, aflojando nuevamente

los tapones.

8.- Se sacan del baño y mediante una pipeta de boca ancha se toman muestras de cada una de las botellas y se llenan unos tubos de centrifuga de 12.5 ml. de capacidad, hasta la marca de 50% y aforando a 100% con xileno o gasolina. Se agrega un desemulsionante especial - de acción rápida y se agita. Se centrifuga y se hace la determinación de agua residual, multiplicando por dos la lectura.

9.- De cada botella se toman 10 ml. de muestra . y se llevan a unos embudos de separación, se agrega 10 ml. de gasolina y 10 ml. de agua destilada caliente y - una gota de desemulsionante especial, se agita fuertemente para que el agua arrastre la sal, se deja reposar para que se separen las fases. Se toman 5 ml. del agua - de lavado en un vaso de precipitados de 250 ml. y se añaden gotas de solución de dicromato de potasio al 20%, se titula con solución al 0.0244 N de nitrato de plata, se toma la lectura del volumen usado y se multiplica por 100 para obtener libras de sal como NaCl por cada 1000 - barriles de crudo.

5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las tablas que se encuentran a continuación se muestra el detalle de los resultados obtenidos. En la columna de tensoactivos se indica las series de mezclas de los tensoactivos estudiados correspondientes a una — misma familia química y también el grupo de tensoactivos puros. Asimismo, se dan los correspondientes valores de HLB, tensión interfacial y los resultados de las pruebas de desemulsificación, anotando el porcentaje de agua y emulsión residual y la observación visual de la interfase aceite-agua.

TABLA 5.1

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE
EVALUACION DE TENSOACTIVOS

Muestra: Emulsión del campo Cinco Presidentes

Contenido de agua y emulsión: 20.5%

TENSOACTIVOS (MEZCLAS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25°C Dina/cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Fenoles	17	10.0	0.2	C
Etoxilados	15	10.3	0.4	C
"	12	12.3	5.7	M
"	10	14.3	9.0	M
"	7	14.7	11.7	M
"	2	Insoluble	16.5	T
Esteres de	15	9.0	0.6	C
Sorbitán	12	10.0	0.8	C
"	7	10.7	6.5	C
"	5	11.7	7.5	M
Aminas	19	17.8	17.0	T
Etoxiladas	15	17.1	16.5	T
"	10	11.3	5.5	C
"	7	4.8	0.2	C
"	3	4.6	0.3	C
Propilén	20	19.8	15.0	T
Glicol	16	16.4	17.6	T
Etoxilados	12	10.1	2.6	C
"	8	15.3	6.3	C
"	3	Insoluble	10.2	M

(Continúa)

TABLA 5.1

(Continúa)

TENSOACTIVOS (PUROS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25°C Dina/cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Amina Etoxilada	20	24.7	17.6	T
Amina Etoxilada	19	8.2	1.1	C
Ester de Sorbitán	16	8.6	0.2	C
Propilén Etilén Glicol	15	19.8	17.4	T
Amina Etoxilada	12	6.1	0.2	C
Propilén Etilén Glicol	9	15.0	9.3	T
Propilén Etilén Glicol	8	4.3	0.3	C
Propilén Etilén Glicol	7	16.0	14.6	T

C = Claro
M = Medio Turbio
T = Turbio

TABLA 5.2

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE
EVALUACION DE TENSOACTIVOS

Muestra: Emulsión del campo Comalcalco

Contenido de agua y emulsión: 18.5%

TENSOACTIVOS (MEZCLAS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25 °C Dina/cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Fenoles	17	10.0	0.3	C
Etoxilados	15	10.3	0.3	C
"	12	12.3	2.4	C
"	10	14.3	8.2	C
"	7	14.7	14.0	T
"	2	Insoluble	12.5	T
Esteres de	15	9.0	0.4	C
Sorbitán	12	10.0	1.1	C
"	7	10.7	6.4	T
"	5	11.7	12.0	T
Aminas	19	17.8	12.5	M
Etoxiladas	15	17.1	11.4	M
"	10	11.3	2.3	M
"	7	4.8	0.2	M
"	3	4.6	0.2	C
Propilén	20	19.8	12.3	M
Glicol	16	16.4	11.3	C
Etoxilados	12	10.1	2.1	C
"	8	15.3	10.7	C
"	3	Insoluble	14.3	T

(Continúa)

TABLA 5.2

(Continúa)

TENSOACTIVOS (PUROS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25°C Dina/cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Amina Etoxilada	20	24.7	15.7	T
Amina Etoxilada	19	8.2	3.2	C
Ester de Sorbitán	16	8.6	0.4	C
Propilén Etilén Glicol	15	19.8	15.0	T
Amina Etoxilada	12	6.1	0.3	C
Propilén Etilén Glicol	9	15.0	5.8	M
Propilén Etilén Glicol	8	4.3	0.2	C
Propilén Etilén Glicol	7	16.0	15.5	T

C = Claro
M = Medio Turbio
T = Turbio

TABLA 5.3

RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE
EVALUACION DE TENSOACTIVOS

Muestra: Emulsión de la planta La Venta

Contenido de agua y emulsión: 28.5%

TENSOACTIVOS (MEZCLAS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25°C Dina/Cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Fenoles	17	10.0	0.2	C
Etoxilados	15	10.3	0.5	C
"	12	12.3	5.7	C
"	10	14.3	11.8	M
"	7	14.7	15.1	T
"	2	Insoluble	20.8	T
Esteres de	15	9.0	0.3	C
Sorbitán	12	10.0	0.8	C
"	7	10.7	5.4	C
"	5	11.7	10.8	T
Aminas	19	17.8	18.5	M
Etoxiladas	15	17.1	20.0	M
"	10	11.3	4.9	C
"	7	4.8	0.2	C
"	3	4.6	0.3	C
Propilén	20	19.8	17.5	M
Glicol	16	16.4	9.1	C
Etoxilados	12	10.1	1.1	C
"	8	15.3	8.5	M
"	3	Insoluble	21.4	T

(Continúa)

TABLA 5.3
(Continúa)

TENSOACTIVOS (PUROS)	HLB	T. INTERFACIAL a 25 ^o C Dina/cm	% AGUA Y EMULSION RESIDUAL	INTERFASE #
Amina Etóxilada	20	24.7	22.0	T
Ester de sorbitán	19	8.2	6.7	M
Propilén				
Etilén Glicol	16	8.6	0.3	C
Amina Etóxilada	15	19.8	16.8	T
Propilén				
Etilén Glicol	12	6.1	0.3	C
Propilén				
Etilén Glicol	9	15.0	6.5	C
Propilén				
Etilén Glicol	8	4.3	0.2	C
Propilén				
Etilén Glicol	7	16.0	17.1	T

C = Claro
M = Medio Turbio
T = Turbio

El porcentaje de agua residual se graficó contra el HLB para cada serie de mezclas. Al contrario de lo esperado no se obtuvo un HLB óptimo común a todas las series, sino que hay grandes diferencias entre ellas, como se observa en la gráficas. En cuanto a la serie de tensoactivos puros los resultados son completamente dispersos por lo que no fueron graficados.

Para los fenoles etoxilados el HLB óptimo se encuentra entre 15 y 17, para las tres emulsiones de crude estudiadas, al igual que la serie ésteres de sorbitán. - Para las aminas etoxiladas el HLB óptimo se encuentra en el otro extremo de la escala entre 3 y 7, también en las tres emulsiones. Por último, para la serie propilén glicol etoxilados el HLB óptimo es de 12, en las tres emulsiones al igual que en las anteriores series.

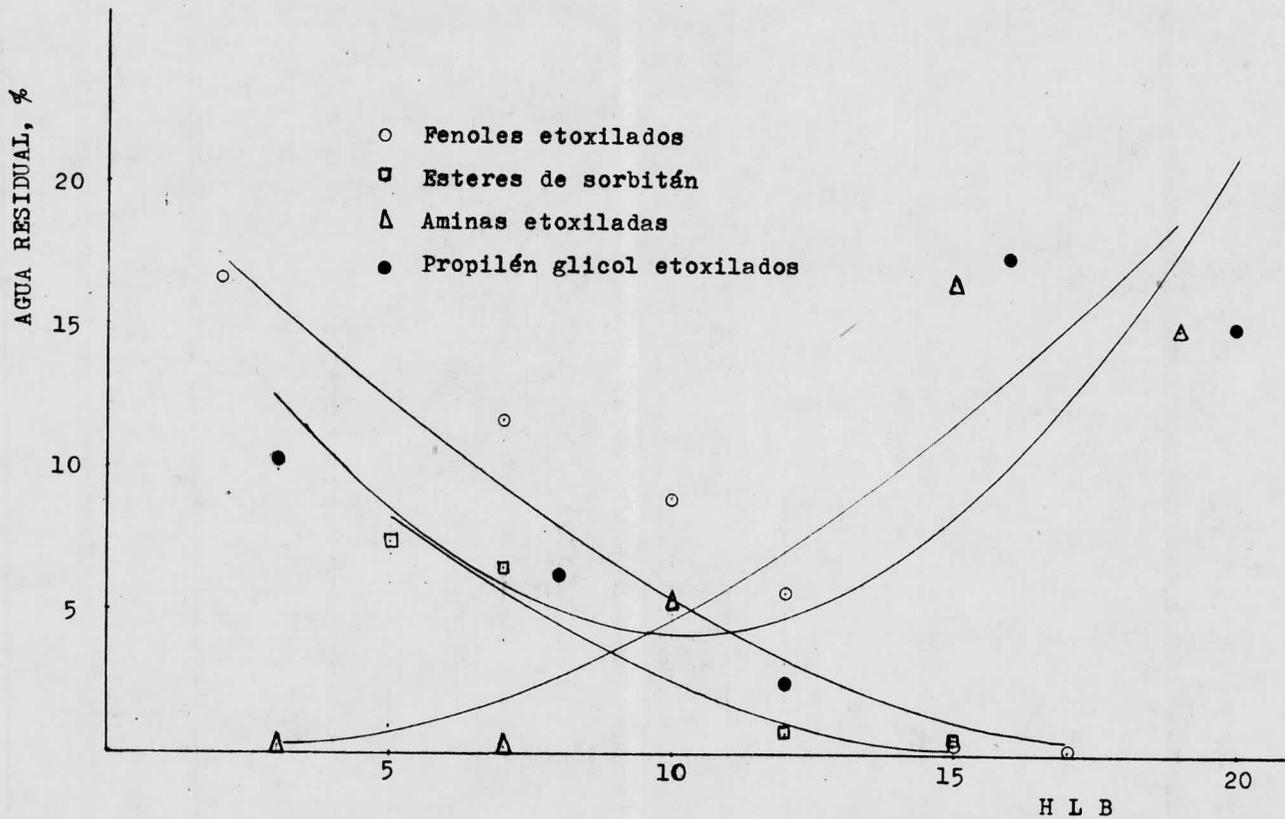


FIG. 5.1 RESULTADOS GRAFICOS DEL HLB OPTIMO PARA EL CRUDO DEL CAMPO CINCO PRESIDENTES

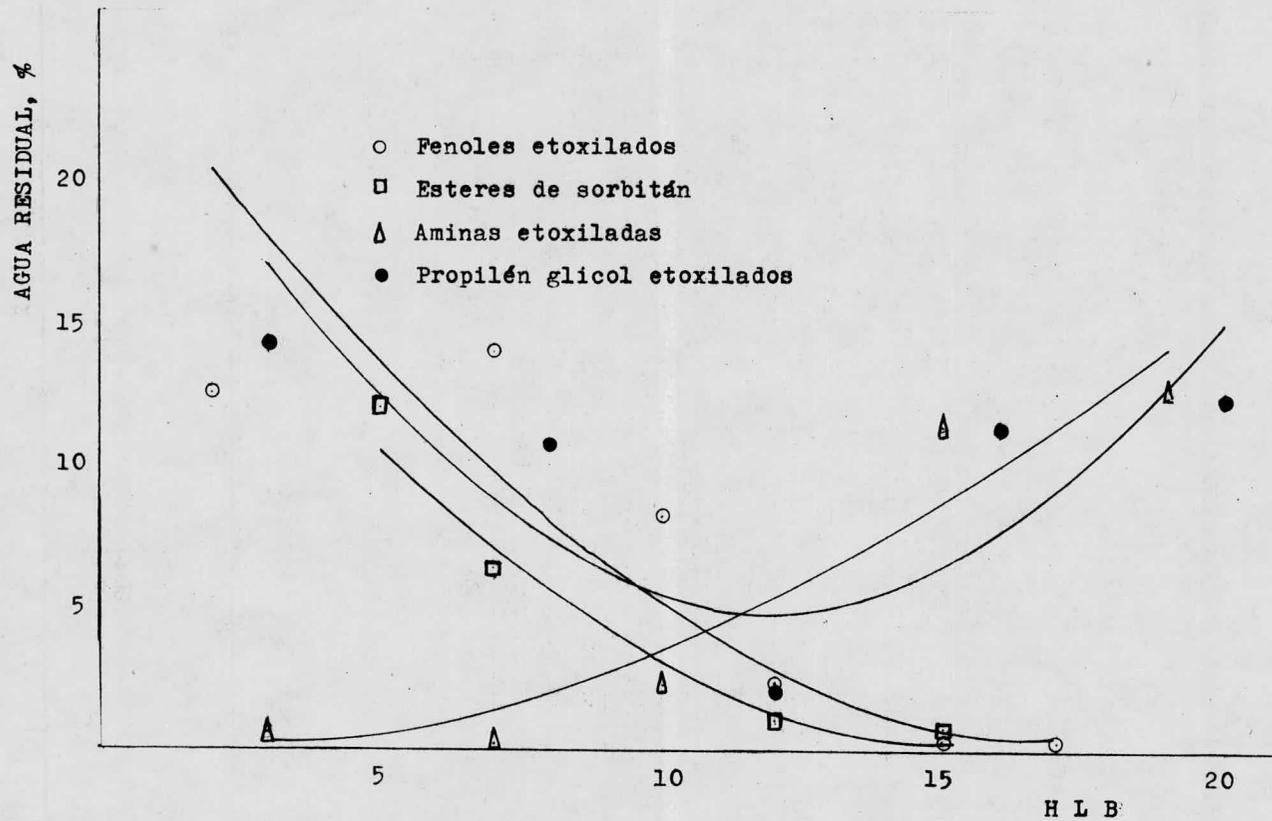


FIG. 5.2 RESULTADOS GRAFICOS DEL HLB OPTIMO PARA EL CRUDO DEL CAMPO COMALCALCO

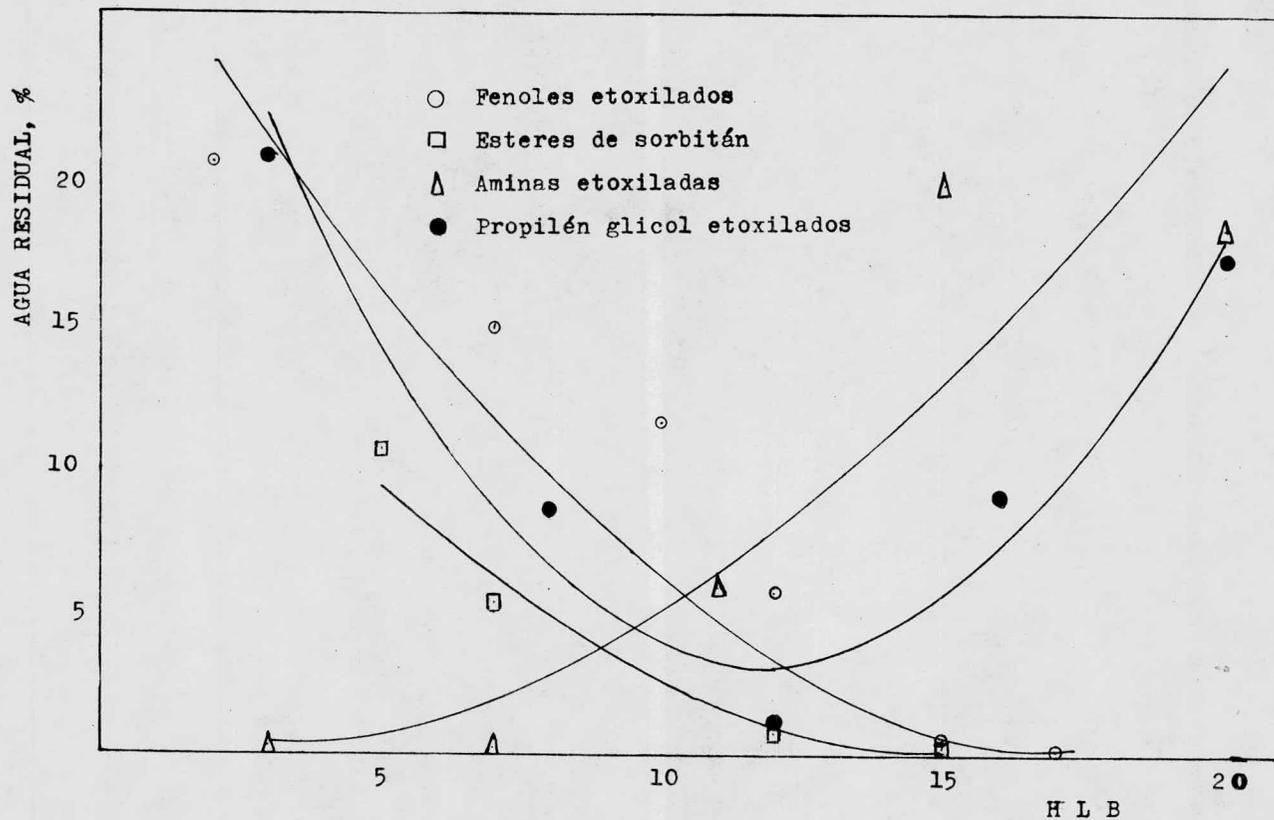


FIG. 5.3 RESULTADOS GRAFICOS DEL HLB OPTIMO PARA EL CRUDO DE LA PLANTA DE LA VENTA

La relación de agua residual y tensión interfacial se estudió estadísticamente. Se probaron satisfactoriamente los modelos lineal y exponencial, resultando más preciso el lineal para las emulsiones de crudo de los campos Cinco Presidentes y La Venta, mientras que para el crudo de Comalcalco resultó más preciso el exponencial. La diferencia en la precisión entre los dos modelos en los tres casos es mínima, por lo que para el crudo de Comalcalco -- conviene emplear también el modelo lineal, por su mayor facilidad de manejo.

A continuación se indica el estudio estadístico -- para cada uno de los crudos.

CRUDO DEL CAMPO CINCO PRESIDENTES

MODELO LINEAL

N	26
X media	12.4192
Y media	7.0808
Coefficiente de correlación (R)	0.9082

ANALISIS DE VARIANCIA

FUENTE DE VARIACION	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	ESTIMADOR
Línea de mínimos cuadrados	934.3595	1	934.3595
Variación residual de la línea	198.5409	24	8.2725
Total	1132.9004		
F calculada	112.9476	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	10.6277	t (tabla) 95%	2.060

Modelo: $Y = a + bX$

donde $Y =$ agua residual

$X =$ tensión interfacial

$a =$ término independiente

$= -7.7135$

$b =$ coeficiente de regresión

$= 1.1912$

CRUDO DEL CAMPO CINCO PRESIDENTES

MODELO EXPONENCIAL

N	26
X'media	1.0537
Y'media	0.4382
Coefficiente de correlación (R)	0.8712

ANALISIS DE VARIANCIA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimador
Línea de mínimos cuadrados	10.9674	1	10.9674
Variación residual de la línea	3.4840	24	0.1452
F calculada	75.5330	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	8.6920	t (tabla) 95%	2.06

Modelo: $Y = aX^b$
 $\log Y = \log a + b \log X$
 $Y' = a' + b'X'$
 $a' = -3.0449$
 $b' = 3.3057$

CRUDO DEL CAMPO COMALCALCO

MODELO LINEAL

N	26
X media	12.4192
Y media	6.3154
Coefficiente de correlación (R)	0. 8674

ANALISIS DE VARIANCIA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimador
Línea de mínimos cuadrados	649.9091	1	649.9091
Variación residual de la línea	213.9809	24	8.9159
Total	863.8900		
F calculada	72.8935	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	8.5378	t (tabla) 95%	2.06

Modelo: $Y = a + bX$

donde $Y =$ agua residual

$X =$ tensión interfacial

$a =$ término independiente

$= -6.0232$

$b =$ coeficiente de regresión

$= 0.9935$

CRUDO DEL CAMPO COMALCALCO

MODELO EXPONENCIAL

N	26
X'media	1.0537
Y'media	0.4133
Coefficiente de correlación (R)	0.8739

ANALISIS DE VARIANCIA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimador
Línea de mínimos cuadrados	10.1188	1	10.1188
Variación residual de la línea	3.1312	24	0.1305
Total	13.2500		
F calculada	77.5387	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	8.8068	t (tabla) 95%	2.06

Modelo: $Y = aX^b$
 $\log Y = \log a + b \log X$
 $Y' = a' + b'X'$
 $a' = -2.9323$
 $b' = 3.1752$

CRUDO DE LA PLANTA LA VENTA

MODELO LINEAL

N	26
X media	12.4192
Y media	7.7154
Coefficiente de correlación (R)	0.8882

ANALISIS DE VARIANCIA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimador
Línea de mínimos cuadrados	1083.8343	1	1083.8343
Variación residual de la línea	289.9396	24	12.0808
Total	1373.7739		
F calculada	89.7154	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	9.4718	t (tabla) 95%	2.06

Modelo: $Y = a + bX$

donde Y = agua residual

X = tensión interfacial

a = término independiente

= -8.2184

b = coeficiente de regresión

= 1.28 30

CRUDO DE LA PLANTA LA VENTA

MODELO EXPONENCIAL

N	26
X'media	1.0537
Y'media	0.4637
Coefficiente de correlación (R)	0.8533

ANALISIS DE VARIANCIA

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Estimador
Línea de mínimos cuadrados	10.9609	1	10.9609
Variación residual de la línea	4.0935	24	0.1706
Total	15.0544		
F calculada	64.2491	F (tabla) 95%	4.24
t calculada	16.3634	t (tabla) 95%	2.06

Modelo: $Y = aX^b$
 $\log Y = \log a + b \log X$
 $Y' = a' + b'X'$
 $a' = -3.0183$
 $b' = 0.8533$

6 DESARROLLO DE AGENTES DESEMULSIONANTES

Los desemulsionantes se preparan a partir de bases tensoactivas de diversas "familias químicas". El éxito para obtener una formulación efectiva depende de la correcta selección y proporción que guarden entre ellos.

Para lo anterior y como cada emulsión de crudo presenta cierta especificidad hacia una determinada formulación, es necesario que se emplee un procedimiento de ensaye y error mediante pruebas directas en emulsiones de crudo al cual se le busca la formulación más adecuada. Estas pruebas ya mencionadas en el capítulo 4, se realizan en el lugar de muestreo y consisten en reproducir en el laboratorio las condiciones de tratamiento encontradas en el campo.

El desarrollo de los desemulsionantes efectuado para este estudio se inició con la obtención de un lote de muestras de un sinnúmero de tensoactivos, algunos comerciales y otros sintetizados en el Instituto. Como una etapa exploratoria se efectuó la valoración de cada uno de ellos por separado, seleccionando aquellos compuestos que mostraron una eficiencia igual o al menos cercana al desemulsionante en uso, y también aquellos compuestos -- que sin ser lo suficientemente eficientes mostraron --- atractivos económicos.

Con los tensoactivos seleccionados se efectua-

ron distintas combinaciones, inicialmente mezclas binarias en proporciones iguales y después mezclas ternarias, también en las mismas proporciones. Mediante un procedimiento de eliminación se seleccionaron 4 mezclas de mayor eficiencia. Las composiciones de estas mezclas se ajustaron tratando de obtener un mejor comportamiento y adaptación a los cambios en las condiciones de operación del campo.

En el caso del crudo de La Venta se presentan características especiales los cuales fueron consideradas durante el desarrollo de los desemulsionantes.

La planta de deshidratación de La Venta recibe crudos de los campos del Distrito Agua Dulce, principalmente, los cuales son: Sanchez Magallanes, Cinco Presidentes, La Venta, Ogarrio, San Ramón, Otates, y otros -- campos de menor producción, los cuales se mezclan en el cabezal de entrada a la planta. Existen ciertas diferencias en sus características físicas y químicas e inclusive algunos crudos son tratados en los campos, antes de enviarlo a La Venta, como es el caso del campo Cinco Presidentes. Las corrientes de cada campo no llegan en forma continua sino que existe un horario de bombeo para cada campo o batería, pero en la práctica se presentan irregularidades en el horario. Por lo tanto, Las características del crudo que maneja la planta es variable, según la corriente que recibe y que es difícil conocer su composición en un momento dado. También las operaciones de trasiego contribuyen en las variaciones del crudo, ya

que en ellas se manejan baches de sedimento donde contienen emulsiones refractarias con alto contenido de agua y sal.

En vista de lo anterior para efectuar las pruebas de valoración se tomaron muestras de crudo cada 4 a 6 horas del cabezal de entrada. Para la etapa de ajuste se muestrearon cada 4 horas con regularidad durante las 24 horas para verificar el comportamiento de los desemulsionantes en los diferentes tipos de emulsión que se encuentra en el curso de un día.

De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionó una formulación para llevarlo a la prueba industrial.

La decisión de evaluar una formulación experimental debe ser muy cuidadosa basada en los resultados de laboratorio y en un estudio económico. La tabla 6.1 muestra el estudio comparativo del desemulsionante propuesto para la prueba industrial y el desemulsionante en uso.

TABLA 6.1

DATOS COMPARATIVOS DE COSTO DE DESHIDRATACION ENTRE EL
 DESEMULSIONANTE EXPERIMENTAL Y EL ESPECIFICO EN USO
 PARA LA PLANTA DE LA VENTA

DESEMULSIONANTE	RELACION DE REACTIVO A CRUDO 1:	AGUA RESIDUAL %	COSTO DEL REACTIVO (producción: 100000bl/día de crudo)
ESPECIFICO	20,000	0.80	\$15,661.50/d
EN USO	14,285	0.60	\$21,927.20/d
\$19.70/lt.	12,500	0.45	\$25,058.40/d
EXPERIMENTAL	20,000	0.50	\$14,310.00/d
\$18.00/lt.	14,285	0.40	\$20,035.00/d
	12,500	0.25	\$22,896.00/d

7 PRUEBA INDUSTRIAL

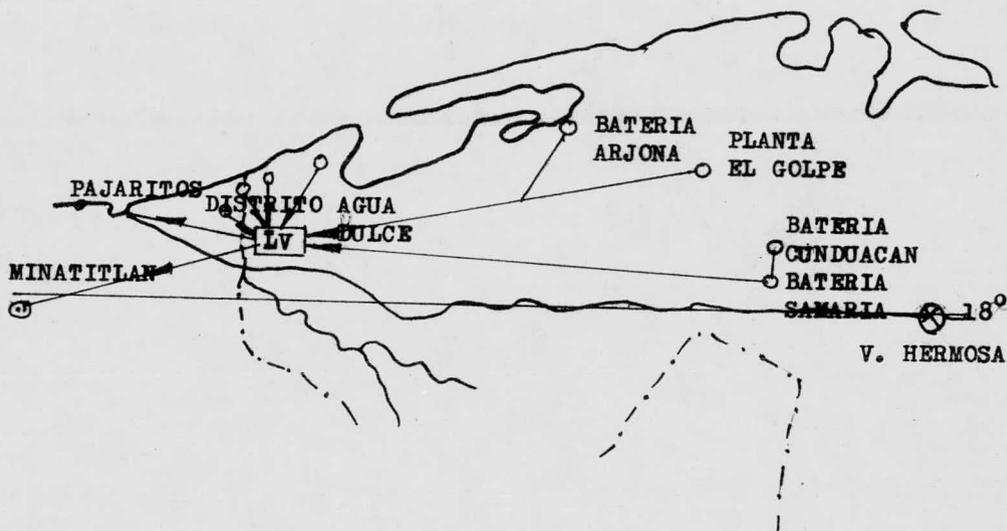
En este capítulo se describe la prueba industrial efectuada en la planta de deshidratación de La Venta del reactivo experimental desarrollado específicamente para el crudo que se maneja en esta planta.

La planta de La Venta forma parte del sistema de tratamiento y manejo de crudos de la Zona Sur. Un diagrama de distribución de oleoductos y plantas de deshidratación se muestra en la figura 7.1. Como puede observarse, actualmente concurren a esta planta tres corrientes principales:

CORRIENTE 1 : Constituida por la producción de los campos del Distrito de Agua Dulce (100,000 barriles/día). Su contenido de agua es de 35% y su salinidad ----- 10,000 libras de sal por cada 1000 barriles de crudo -----(LMB).

CORRIENTE 2: La constituye la descarga de la -- planta de El Golpe, Distrito de Comalcalco (35,000 bl/d., 0.2% de agua, 60 LMB) y la producción de la batería Arjona (1000 bl/día, 1.0% de agua, 600 LMB). actualmente esta corriente se deshidrata junto con la corriente 1 pero en breve se descargará directamente en tanques, ya que no necesita tratamiento adicional.

CORRIENTE 3: Esta corriente proviene del crudo del Cretácico, batería Samaria y Cuanduacán del distrito Comalcalco. Entra por dos puntos a la planta. El primero



DISTRITO AGUA DULCE

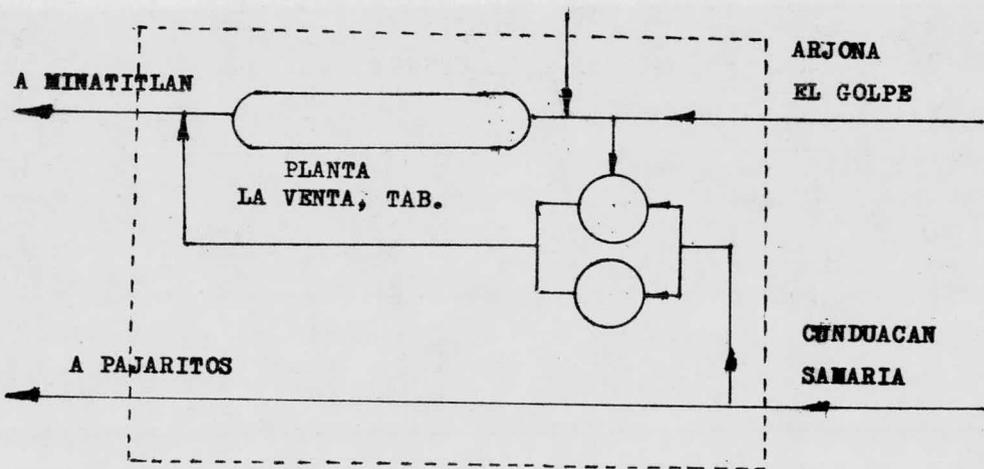


FIG. 7.1 DIAGRAMA DE OLEODUCTOS QUE MANEJA LA PLANTA DE LA VENTA, TAB.

a la entrada general de crudos (40,000 bl/día, 0.7% de agua y 300 LMB). El segundo se localiza en el área de tanques, el suministro es intermitente y el promedio diario es de 40,000 bl/día, con un contenido de agua y sal similares al anterior.

El proceso de deshidratación del crudo manejado en La Venta, se ilustra en la figura 7.2, en forma simplificada. Los deshidratadores son de flujo continuo de tipo horizontal. El aceite crudo con desemulsionante se calienta inicialmente a 50°C en cambiadores de calor utilizando el crudo limpio como medio de precalentamiento, después a 90°C mediante aceite de calentamiento a 150°C el cual es calentado en un calentador de fuego directo.

Antes de iniciar la prueba industrial se efectuó la revisión de la instalación, encontrando satisfactorio su funcionamiento. También se obtuvieron los datos de operación de los días anteriores a la prueba, con el objeto de efectuar una evaluación comparativa. El promedio de 30 días antes de iniciar la prueba eran las siguientes:

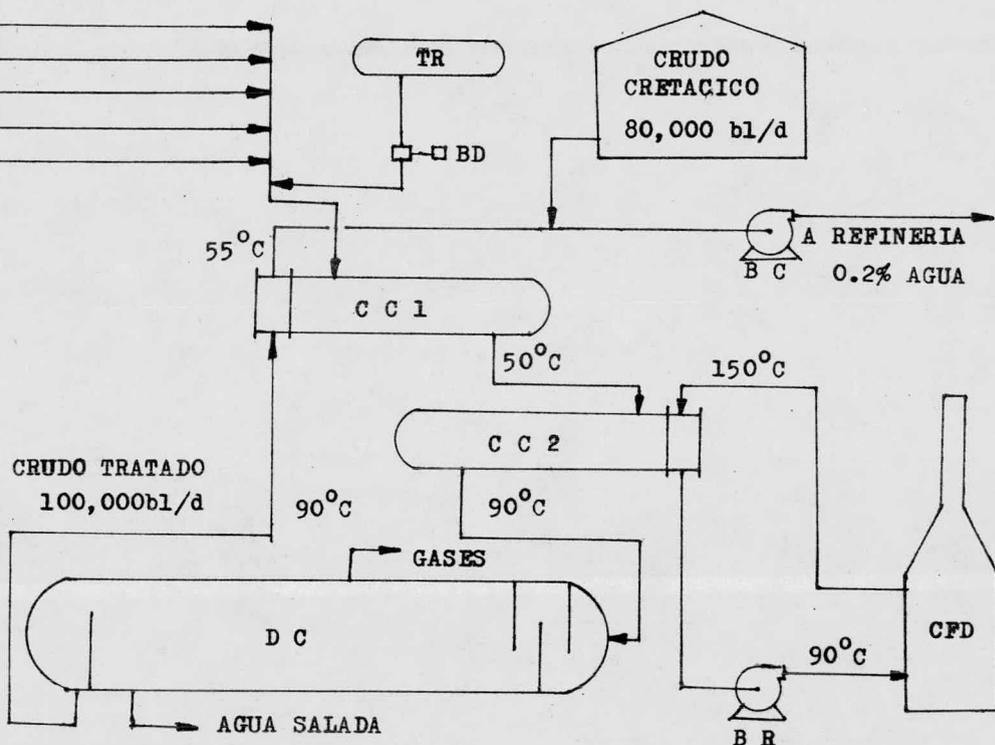
Relación de tratamiento: 1 a 9978

Contenido de agua residual: 0.20%

Contenido de sal residual: 98 LMB

La duración de la prueba fué de 29 horas. Durante la prueba se presentaron grandes fluctuaciones tanto en el flujo del crudo como en el porcentaje de agua del mismo. Cuando los gastos fueron bajos, no fué posi-

CRUDO DE CAMPOS
130,000bl/d



TR TANQUE DE REACTIVO

BD BOMBA DOSIFICADORA DE REACTIVO

CC1 INTERCAMBIADOR DE CALOR CRUDO TRATADO/CRUDO FRESCO

CC2 INTERCAMBIADOR DE CALOR A. HORNOS/CRUDO FRESCO

CFD CALENTADOR DE FUEGO DIRECTO

BR BOMBA DE RECIRCULACION DE ACEITE DE HORNOS

BC BOMBA DE CRUDO TRATADO A MINATITLAN

DC DESHIDRATADOR DE CRUDO

FIG. 7.2 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE LA PLANTA DE DESHIDRATACION DE LA VENTA, TABASCO

ble operar la bomba dosificadora de desemulsionante en forma conveniente. En consecuencia la dosificación fué excesiva y la operación de la planta fué irregular. No fué posible evitar algunas operaciones de trasiego que se efectúa con el crudo Gretático que se almacena en tanques para asentar el exceso de emulsión, el cual antes de bombear el crudo a Minatitlan se pasa a otro tanque. Estas operaciones interfieren en el proceso de deshidratación y no permite disponer de una información completa sobre el comportamiento de los desemulsionantes.

Los resultados promedios obtenidos en la prueba industrial fueron los siguientes:

Relación de tratamiento: 1 a 10,876

Contenido de agua residual: 0.20%

Contenido de sal residual: 88 LMB

Los datos en detalle tomados cada hora se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 7.1

RESULTADOS OBTENIDOS CADA HORA DURANTE LA PRUEBA INDUSTRIAL
DEL DESEMULSIONANTE EXPERIMENTAL EFECTUADA EN LA PLANTA DE
DESHIDRATACION DE LA VENTA

GASTO bl/día	CRUDO SIN TRATAR		CRUDO TRATADO		RELACION DE REACTIVO A CRUDO 1:
	AGUA %	SAL lb/1000bl.	AGUA %	SAL lb/1000bl.	
11910	27	15100	0.15	80	11860
117650	30	16600	0.15	75	11500
118370	36	17800	0.15	70	12100
121200	35	18600	0.15	100	13000
127450	38	16200	0.15	80	12800
122500	34	16700	0.10	50	12360
125450	27	15900	0.10	90	11280
127300	28	14300	0.20	75	12150
121810	26	16400	0.15	65	13240
117260	29	15900	0.15	60	12210
75860	25	12300	0.15	60	14850
68550	20	10400	0.10	55	14760
67340	18	11700	0.10	60	-
63490	16	10200	0.30	150	-
61380	20	11600	0.15	80	11170
75180	22	12700	0.15	65	12500
80140	26	11900	0.10	80	12400
86280	31	16000	0.10	50	12350
118380	40	22400	0.15	60	12750
136350	60	27800	0.30	130	14760
134790	55	31000	0.50	220	11980
135150	50	27800	0.45	210	5400
129360	40	22700	0.40	160	5760
132650	38	18300	0.20	90	5940
127540	45	19800	0.20	85	6680

131550	35	18700	0.15	75	6650
127400	32	14900	0.15	60	6980
123500	29	14700	0.15	65	7750
121800	28	15800	0.15	60	8480

Los resultados obtenidos con el desemulsionante experimental son satisfactorios en el tratamiento de los crudos manejados por la planta de La Venta; sin embargo dada la corta duración de la prueba y las irregularidades presentadas se considera que no son concluyentes, -- por lo que se recomienda efectuar una segunda prueba industrial con una duración mínima de 10 días, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos, el estudio económico que a continuación se muestra, indica que se trata de un producto que puede sustituir ventajosamente al producto en uso.

7.1 ESTUDIO ECONOMICO

Precio del desemulsionante en uso: \$19.70/lit.

Relación de reactivo a crudo, en volúmen: 1:9978

Para una carga de 100,000 bl/día de crudo:

Consumo de desemulsionante: 1593.5 lts/día.

Costo del desemulsionante: \$31,391.95/día

Precio del desemulsionante experimental: \$18.00

Relación de reactivo a crudo: 1:10876

Para una carga de 100,000 bl/día de crudo

Consumo de desemulsionante: 1461.9 lts/día

Costo del desemulsionante: \$26,314.20/día

Por lo tanto, el ahorro que se obtendría al sus
tituir el desemulsionante en uso por el experimental se-
rían: \$5,083.75 diarios, cantidad que representa un 16%.

8 CONCLUSIONES

El sistema HLB no es aplicable para seleccionar tensoactivos en el desarrollo de agentes desemulsionantes, ya que se encontró que el "HLB óptimo" varía en un rango bastante amplio de una serie química a otra, - siendo básico en este sistema que dicho valor óptimo sea invariable.

Un criterio considerado útil es conocer la -- tensión interfacial de las soluciones de los tensoactivos, ya que se determinó que existe una cierta correlación con la eficiencia de deshidratación. De acuerdo al estudio estadístico para esta relación se ajusta satisfactoriamente el modelo lineal, para los tres casos de crudos estudiados, encontrando que los tensoactivos de mayor eficiencia de deshidratación son aquellos que tienen una tensión interfacial baja.

Por lo tanto, mediante la determinación de la -- tensión interfacial es posible efectuar una primera selección de tensoactivos prometedores y desechar aquellos que tienen pocas posibilidades en forma indirecta, sin necesidad de recurrir a las pruebas con emulsiones de crudo. También es posible realizar formulaciones exploratorias en el laboratorio para determinar qué combinaciones resultan mejores, ya que la eficiencia de algunas mezclas son superiores a la eficiencia de sus componentes. Por lo consiguiente, es posible seleccionar tanto tensoactivos eficientes --

como tensoactivos que sin ser lo suficientemente efectivos tienen posibilidades en mezclas con otros tensoactivos.

Desde luego, debido a la especificidad que muestran las emulsiones de petróleo crudo hacia ciertas composiciones de tensoactivos, para el ajuste final en la selección y desarrollo se requiere emplear procedimientos de ensaye y error.

El producto desarrollado en este trabajo se efectuó mediante los procedimientos indicados de selección y evaluación con emulsiones de crudo de La Venta. Los resultados obtenidos aunque son prometedores no son concluyentes por lo que se recomienda efectuar una segunda prueba industrial de mayor tiempo de duración (10-15) días.

B I B L I O G R A F I A

- 1) V. A. Kalichevsky and K.A. Kobe
Petroleum Refining with Chemicals
Elsevier Publishing Co. 1956, 1-11

- 2) M. de Groot
Chemical Desemulsification of Crude Petroleum
The Science of Petroleum
Vol. 1

- 3) Petreco Manual on Impurities in Petroleum
Petrolite Co.

- 4) W. A. Cruse, D. R. Stevens
Chemical Technology of Petroleum
MC Graw Hill, 1960, 8

- 5) L.C. Waterman
Crude Desalting, Why and How
Hydrocarbon Processing, 133-138, Vol. II, No.2, 1966

- 6) Proceeding of the Second International
Congress of Surface Activity
Butterworths Scientific Publications
1957, Vol I, 426-237

- 7) P. Becher
Emulsions, Theory and Practice
Reinhold, N.Y. 1957

- 8) C. M. Blair
Interfacial Films Affecting the Stability
of Petroleum Emulsions
Chemistry and Industry, May, 1960
- 9) R. R. Harvey
Theoretical Approach to the Investigation of Film
Occurring at Crude Oil-Water Interfaces
Journal of Petroleum Technology, February, 1960
- 10) T. Gilespeie, E. K. Rideal
Trans. Faraday Soc., 52, 173, 1956
- 11) Interfacial Phenomena
J. T. Davies and E. K. Rideal
Academic Press, New York-London, 1963, 366-386
- 12) ASTM
American Society for Testing Materials, 1967
- 13) William Volk
Applied Statistical for Engineers
Mc Graw Hill, N. Y., 1958
- 14) Owen L. Davies
Statistical Methods in Research and Production
Published by Oliver and Boyd
London, 1967



Impresiones Lepita

MEDICINA No. 25

FRACC. COPILCO UNIVERSIDAD
CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

TEL. 548-49-79