

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO, GAS NATURAL Y
PETROQUÍMICA



“DESEMULSIFICACIÓN DE TANQUES DE SLOP POR
TRATAMIENTO EN FRÍO EN REFINERÍA LA
PAMPILLA”

TESIS

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO PETROQUÍMICO

PRESENTADO POR:

VANESSA CARINA FIGUEROA JACHILLA
PROMOCION 2007-I

LIMA-PERU
2009

RECONOCIMIENTOS

Me gustaría empezar con un especial reconocimiento a los Ingenieros: Ing°. César Batalla Orosco é Ing°. Jorge Céspedes Morante, quienes con su ayuda y guía oportuna han hecho posible la realización de este trabajo por el cual estaré por siempre agradecida. También me gustaría agradecer a todo el staff de profesores de la Facultad de Ingeniería de Petróleo Gas Natural y Petroquímica quienes han contribuido con mi formación profesional durante el período académico correspondiente.

DEDICATORIA

Dedico mi trabajo a Dios por darme fortaleza e iluminar cada paso de mi vida. A mis padres a quienes dedico mi esfuerzo por su comprensión y apoyo continuo. A mis hermanos quienes me inspiran para ser cada día mejor.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1 Objetivos

1.2 Metodología

1.2.1 Método Químico

1.2.2 Método Térmico

1.2.3 Método Mecánico – Químico

1.3 Antecedentes

CAPITULO 2. TERMINOLOGÍA Y REGULACIONES

2.1 Terminología

2.1.1 Desemulsificantes

2.1.2 Dispersantes

2.1.3 Disolventes

2.1.4 Sobre-tratamiento

2.1.5 Gravedad específica – Gravedad API

2.1.6 BSW

2.1.7 Banda de Emulsión

2.2 Regulación en contenido de BSW

CAPITULO 3. SLOP OIL – DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO

3.1 Qué es slop?

3.1.1. Proveniencia del Slop

3.1.2. Naturaleza del Slop

3.2 Sistemas de Tratamiento de Slop

3.2.1 Best Practices en Tratamiento de tanques de slop

3.3 Caracterización del Slop

CAPITULO 4. DESEMULSIFICACIÓN

4.1 Conceptos Básicos

4.1.1 Emulsión

4.1.2 Tamaño de gotas

4.1.3 Químicos activos de superficie

4.1.4 Partículas

4.1.5 Partícula como estabilizante de la emulsión

4.2 Tecnologías de Separación

4.2.1 Rompimiento de la emulsión

4.2.1.1 Floculación

4.2.1.2 Coalescencia

4.2.2 Factores que influyen en el Rompimiento de la Emulsión

4.2.2.1 Temperatura

4.2.2.2 Tiempo de Residencia

4.2.2.3 Efectividad de desemulsificante

4.2.2.4 Agua de Lavado

CAPITULO 5. EVALUACIÓN DESEMULSIFICANTES

5.1 Evaluación técnica - aditivos desemulsificantes

5.2 Selección aditivo de mejor performance en frío

CAPITULO 6. MECANISMO DE TRATAMIENTO EN CAMPO

6.1 Mecanismo de tratamiento con desemulsificante seleccionado

6.2 Logística del Tratamiento

6.3 Procedimiento

6.4 Tratamiento opcional con uso de Gun Barrels

6.4.1 Funcionamiento de los Gun Barrels

6.5 Consideraciones Adicionales

CAPITULO 7. ESTUDIO ECONOMICO

7.1 Introducción

7.2 Evaluación financiera

Relación beneficio – costo (B/C).

CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

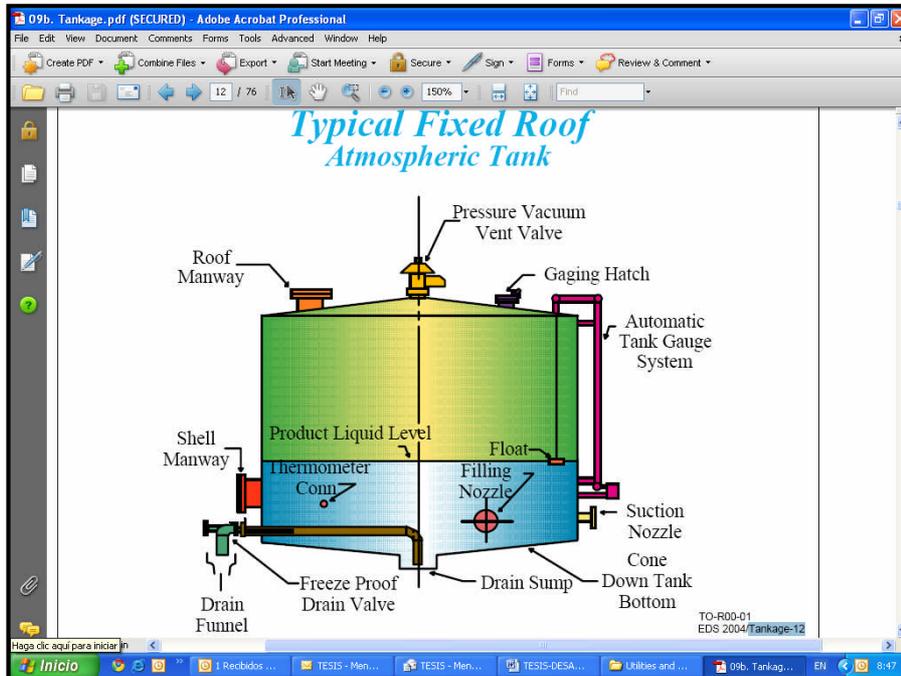
CAPITULO 1. INTRODUCCION

Las operaciones de refinería tienen un Sistema de Slop, involucran la recepción, recuperación y tratamiento del Slop, podemos separarlos por su origen a mencionar:

Slop de Unidades de Proceso, que involucran principalmente los drenajes de agua con crudo de las Desaladoras, limpieza de filtros de crudo ubicados antes de las bombas de carga, desplazamiento de líneas pequeñas antes del retiro de muestras de los combustibles para su análisis en laboratorio, Retornos de productos fuera de especificación craqueados y no craqueados, derrames y fugas.

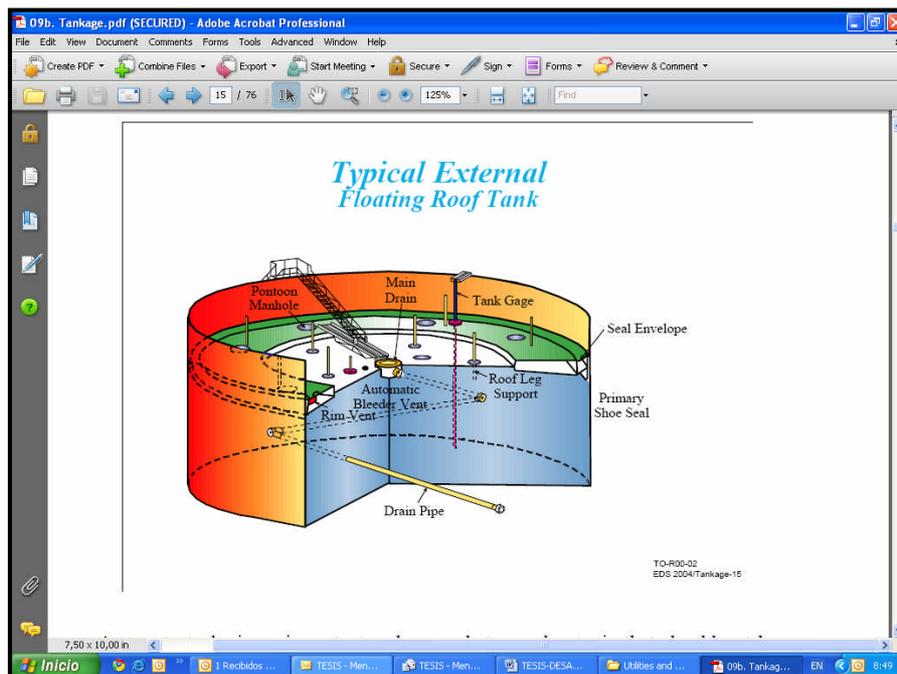
Slop de Movimiento de Productos y Terminales, drenaje de tanques de crudo, gasolinas, destilados medios, residuales, desplazamiento del contenido de líneas submarinas de carga / descarga de productos y de descarga de crudo y las pruebas hidrostáticas de las líneas submarinas con agua de mar.

Sistema de tratamiento de Efluentes Aceitosos, todos los drenajes de las unidades de Proceso, Movimiento de Productos y Terminales se receptiona en un sistema de Efluentes, que tiene por objetivo separar el hidrocarburo, agua y sedimentos/lodos, mediante Pozas API, CPI y CPS se separa un 90 a 95% de la parte aceitosa e hidrocarburos, enviándose mediante bombas a un Tanque de Slop.



Esquema Típico de un Tanque de Techo Fijo

El agua remanente todavía contiene aceite y hidrocarburo para recuperar el remanente se efectúa el tratamiento físico químico mediante coagulación-floculación y flotación por aire disuelto (DAF). Los hidrocarburos y aceites recuperados también van al tanque de Slop y el agua con < 15 ppm de aceites y grasas pueden ser enviados al mar o río. Este Tanque de Slop después de drenar parte del agua decantada posteriormente bombea el Aceite e hidrocarburo recuperado a un Tanque de Crudo-Slop.



Esquema Típico de un Tanque de Techo Flotante

Todas estas corrientes en su conjunto conforman el Slop Oil el cual puede ser una emulsión de agua en hidrocarburo o hidrocarburo en agua y esta naturaleza determina cómo éste puede ser mejor manejado. Y dado que la mayoría de Slop Oil contiene cantidades de hidrocarburo que debidamente tratado puede ser mezclado con el petróleo crudo para ser procesado en la refinería, se hace necesario realizar un tratamiento de desemulsificación del mismo.

Uno de los principales problemas que se presentan en los tanques de Crudo-Slop se produce cuando recibe grandes cantidades de agua de mar de los desplazamientos de hidrocarburos con agua de mar provenientes de las pruebas hidrostáticas de las líneas submarinas.

Generalmente los tanques de Crudo o Slop por tener productos muy livianos no tienen un sistema de calentamiento interior mediante vapor.

En este trabajo lo que se quiere es mostrar cómo se puede recuperar hidrocarburo procesable del Slop contaminado con agua, esto por medios físico – químicos sin involucrar el factor temperatura logrando obtener un producto que cumpla con los requerimientos necesarios para ser reprocesado en las unidades de fraccionamiento. Para ello el primer paso a considerar será su caracterización adecuada para saber cómo tratar al Slop oil.

El estudio ha sido dividido en dos partes:

□ **Ensayos de laboratorio** para observar las causas de estabilidad de los contaminantes presentes en el Slop y la manera de atacarlos con el fin de lograr su separación por medio de desestabilización de cargas, utilizando métodos físico - químicos.

□ **Tratamiento en planta de tanques de Slop sucio**, utilizando los resultados de laboratorio para cálculo de dosificación y control de producto determinado.

1.1. Objetivos

- Disminuir el contenido de agua y sedimentos (BS&W) en los tanques de Slop, y Crudo-Slop para minimizar los efectos negativos que causa su procesamiento en las unidades de Destilación Primaria.
- Definir los lineamientos necesarios para la selección del aditivo desemulsificante de mejor performance en frío para su evaluación en laboratorio.
- Definir los lineamientos para aplicación del tratamiento en campo.
- Realizar evaluación del costo beneficio que implica el tratamiento al acondicionar el Slop para ser procesado en las unidades de fraccionamiento.

1.2. Metodología

Para promover el rompimiento de la emulsión es necesario desplazar el emulsificante y su película, para poder generar la coalescencia de las gotas contaminadas con sólidos y suministrar un medio y un periodo de asentamiento no perturbado de las gotas de agua y los sólidos que comienzan a conglomerarse. La metodología a aplicar en este estudio se basa en los métodos disponibles para el tratamiento de slop, los cuales se suelen emplear conjuntamente siendo éstos los siguientes:

Químico.

Térmico.

Mecánico - Químico.

1.2.1. Métodos Químicos

De acuerdo con la complejidad del problema debemos usar un producto químico que además de romper la emulsión aceite - agua también maneje los sólidos presentes en la emulsión y logre separarlos de la fase aceite, de tal manera que terminados el tiempo de “reposo” logremos tener tres fases definidas así:

- Fase superior formado por Slop limpio.
- Fase intermedia constituida por sólidos pobres en hidrocarburos
- Fase inferior formada por el agua drenada en el proceso de coalescencia.

El producto desemulsificante tiene que ser formulado de tal manera que al perturbar la estructura de los sólidos en la interfase, pueda transformar la película rígida en una flexible. El incremento subsiguiente de la tasa de drenaje reducirá enormemente la vida de la emulsión.

La parte desemulsificante desestabiliza la emulsión creando un orificio hidrofílico en la película estabilizante. Lo puede hacer al retirar una parte pequeña del estabilizador de emulsión en la interfase. Este orificio también puede ser creado por la molécula desemulsificante en sí en la interfase.

La parte Dispersante del producto contiene desemulsificantes efectivos para emulsiones estabilizadas por partículas sólidas parcialmente humedecidas. En un sistema de esta naturaleza, el desemulsificante altera las propiedades de humectabilidad del sólido, haciéndolo completamente humectable por una de las fases.

1.2.2. Métodos Térmicos

El efecto principal del calor en el rompimiento de las emulsiones del Slop es la reducción de viscosidad de la fase de aceite. Adicionalmente, el calor produce movimientos irregulares de las gotas de agua dentro de la fase de aceite incrementando su oportunidad de chocar y aglomerarse y que la expansión de las gotas de agua como resultado del calor tiende a romper la película que las rodea.

Se han empleado distintos métodos de calentamiento incluyendo calentamiento con vapor, serpentín con agua caliente o calentamientos directos o indirectos de distintos diseños. El calor muchas veces se emplea en combinación con otros métodos de tratamiento de acuerdo con los requisitos exigidos.

1.2.3. Métodos Mecánicos - Químicos

El tratamiento mecánico se caracteriza por utilizar equipos de separación dinámica que permiten la dispersión de las fases de la emulsión y aceleran el proceso de separación gravitacional entre ellos se encuentran los tanques de lavado o Gun Barrel; ya que con el fin de optimizar este tratamiento se recomienda combinar la parte química y térmica con el lavado con agua caliente (Choque térmico), el cual ayuda a humectar los sólidos responsables de estabilizar las emulsiones haciendo más rápido el proceso de desestabilización. En este caso el Slop combinado con el desemulsificante desde la bomba de transferencia choca fuertemente con un colchón de agua caliente (170°F) logrando un intercambio calórico y de masa entre el agua del colchón y las partículas contaminantes en el Slop. Vale la pena resaltar que la temperatura sólo se necesita si es factible y los riesgos en seguridad están debidamente contemplados para evitar en lo posible accidentes, debido a hidrocarburos volátiles, gases, etc. Que puedan en cierta forma generar chispa y ocasionar incendios.

Para la desemulsificación del Slop considerado en este trabajo nos enfocaremos sólo en el método químico acompañado con una recirculación en el tanque ya que nos referimos a un tratamiento de Slop en frío.

1.3. Antecedentes

Actualmente Refinería La Pampilla cuenta con los siguientes tanques:

- Tanques de Slop recuperado en Efluentes: Tanques de techo fijo 101 y 18
- Tanques de Slop en crudos: Tanques de techo flotante 1A, 1B y 1C, en los cuales se almacenan todas las corrientes de Slop que se generan en los distintas unidades de procesos de la refinería.

Según la evaluación de los tanques de Slop previa caracterización de las mismas se determinó tanque 1C es quien causa mayores problemas operativos, debido a la baja calidad del Slop que se envía a dicho tanque (Slop con alta cantidad de Agua y sedimento, fuertemente emulsionado).

Con la finalidad de disminuir el contenido de BSW del tanque 1C, en Refinería se pretende tratar el Slop mediante la aplicación de aditivos desemulsificantes EN FRÍO.

Debido a que el tanque 1C no cuenta con ningún medio de calefacción (serpentes de vapor), ni agitador es necesario que el aditivo desemulsificante asegure un buen desempeño a temperatura ambiente. Por ello se considerará en la evaluación los aditivos desemulsificantes de Slop en frío que probaron tener un buen performance en campos de petróleo de México y Brasil.

CAPITULO 2. TERMINOLOGÍA Y REGULACIONES

2.1 Terminología

En esta sección se definen y analizan los términos específicos de las prácticas de rompimiento y dispersión de emulsiones, es posible que las definiciones no siempre concuerden con aquellas encontradas en un área específica pero es esencial contar con uniformidad en nuestra propia práctica.

2.1.1 Desemulsificantes

Son mezclas de un solo surfactante o de una mezcla de los mismos en un sistema disolvente adecuado, formulados para tratar una emulsión específica sobre una base de óptimo rendimiento - costo beneficio.

2.1.2 Dispersantes

Los dispersantes rompen grandes depósitos de sólidos en partículas más pequeñas, las cuales una vez despegadas del hidrocarburo pueden agruparse para formar una masa amorfa la cual puede separarse fácilmente mediante drenado del sistema.

2.1.3 Disolventes

Los solventes generalmente tienen alto contenido aromático y son usados para disolver y separar depósitos moderados o severos de sólidos, los cuales se encuentran en el seno del Slop. Estos solventes actúan rápidamente en hidrocarburos calientes, pues afectan la mojabilidad de los sólidos produciendo la separación.

2.1.4 Sobre-tratamiento

A medida que aumenta la concentración de los tres componentes anteriores se incrementa también el rompimiento de emulsiones aceite -agua - sólidos. Sin embargo, una vez rota la emulsión el incremento de estos productos no afecta los resultados finales, esto indica que encontrado el punto de quiebre del proceso tenemos la dosis óptima del tratamiento y que un aumento en la dosificación del producto por encima de este punto únicamente produce sobre-costos en el tratamiento.

2.1.5 Gravedad Específica – Gravedad API

La gravedad específica se define como la relación del peso de un volumen dado de material a 60°F con el peso de un volumen equivalente de agua destilada a la misma temperatura, ambos pesos corregidos según el factor de flotabilidad del aire.

La gravedad API es una escala arbitraria dada en grados API, la cual se relaciona con la gravedad específica de un aceite de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{Gravedad específica a } 60^{\circ} F} - 131.5$$

2.1.6 BSW – Bottom sediment and Water (%)

Para el caso del slop el término “BS” se emplea para indicar el sedimento básico que junto con el agua se halla presente en el hidrocarburo. Este sedimento permanece aún después de centrifugar la muestra de slop agregando un rompedor universal, indicando que se trata de una emulsión aceite – sedimentos –agua.

2.1.7 Banda de Emulsión

La capa de emulsión agua/aceite de mayor concentración exactamente encima del nivel de agua.

2.2 Regulación en contenido de BSW

La calidad del Slop oil debe ser monitoreado para asegurar bajos contenidos de agua y sedimentos. El BSW total no deberá exceder de 2% vol. Y el BSW del crudo que se envía a Destilación Primaria debe ser < 0.5%.

CAPITULO 3. SLOP OIL – DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO

3.1. Qué es el Slop?

Literalmente la palabra Slop traduce derrame o vertimiento, aunque en términos de hidrocarburos las refinerías a nivel mundial llaman Slop a una mezcla de productos hidrocarburos de una variada gravedad API, generados de los procesos en las diferentes plantas de refinación y petroquímica. Su composición es muy heterogénea ya que depende de la relación y clase de productos que se mezclan: por eso no se le puede estimar gravedad.

Por otro lado en la actividad hidrocarburífera de exploración y explotación el slop oil es considerado como una emulsión no resuelta la cual es generada durante el proceso de deshidratación del crudo en las unidades distribuidas estratégicamente en los yacimientos. Estas emulsiones no resueltas son un conjunto de subproductos residuales líquidos y semi-líquidos que se generan en la deshidratación del petróleo y el tratamiento del agua para reinyección.

3.1.1 Proveniencia del Slop

El Slop proviene de distintas corrientes de la refinería tales como:

- Aguas aceitosas de las unidades de procesos.

- En su recorrido de la fuente al separador, por arrastre de sólidos.
- La misma composición de los productos tiene agua emulsionada y sólidos.
- Al drenar los tanques se evacuan los fondos de los mismos y en ellos hay emulsiones y sólidos.
- Agua de deslastres de buques tanque.
- Agua proveniente de pruebas hidrostáticas.

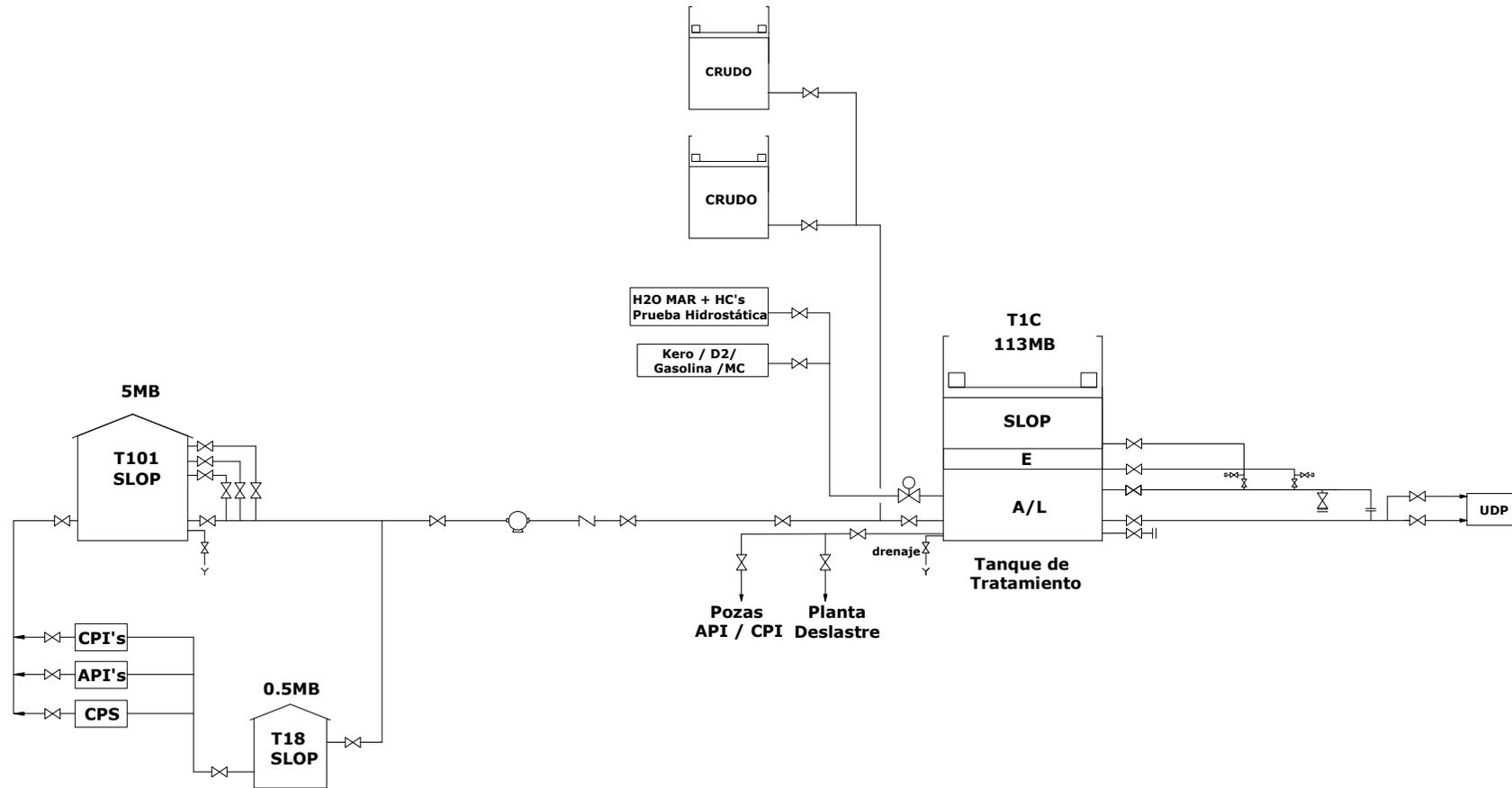
(**Ver Esquema I**). Las fuentes de donde provienen los hidrocarburos que conforman el slop y a donde llegan estos para ser separados y recogidos son los separadores API en donde se separa la fase aceitosa recuperable. Una vez producido este material, se canaliza hacia separadores donde entra en contacto con impurezas provenientes de otras plantas generando un material heterogéneo que debe tratarse con el fin de ser reutilizado sin presentar dificultades en los procesos.

Este material es bombeado de los separadores a los tanques de acopio donde se hace una selección de volumen de Slop a tratar teniendo en cuenta el grado de pureza del mismo (contenido de agua y sedimentos).

Como se había enunciado anteriormente el Slop generado va haciendo un recorrido donde poco a poco se va contaminando con diversos materiales, con diversas cargas lo cual permite que estos sedimentos junto con el agua se repartan en el seno del Slop imprimiendo un color verdoso que lo identifica como material contaminado.

Cuando se hace la transferencia empleando bombas, los materiales mencionados van formando emulsiones que se desestabilizan al cabo de mucho tiempo, el problema se hace más crítico cuanto más pesado sea el Slop a tratar, pues un Slop de gravedad API bajo retiene con mayor fuerza las impurezas y sus emulsiones no rompen fácilmente.

ESQUEMA I. ESQUEMA GENERAL DEL SISTEMA DE SLOP



A/L : Agua Libre

3.1.2 Naturaleza del Slop

La naturaleza del Slop varía de acuerdo con la planta donde se genera y podemos hablar de Slop pesado y liviano de acuerdo con la gravedad API.

En ambos casos este hidrocarburo puede encontrarse contaminado con ácidos, sodas, sales, parafinas, sedimentos y agua. Estos materiales tienen cargas las cuales se estabilizan y crean emulsiones muy difíciles de romper por métodos convencionales.

La cantidad total de emulsión no resuelta (BS) y agua (W) queda en el Slop alcanzando valores hasta de 50% en algunos casos, convirtiéndolo en un material indeseable porque:

- El agua contenida no permite un tratamiento en las unidades cracking pues el efecto de burbujas ocasiona daños en los equipos interfiriendo el proceso de destilación, contamina los productos finales y acelera la corrosión en los equipos.

- Los sedimentos ocasionan daños en las camisas de las bombas (corrosión - erosión), cuando se transporta este material contaminado hacia las unidades de destilación.

El tratamiento del Slop con Desemulsificantes permite recuperar este material, separando las impurezas y logrando procesar el hidrocarburo limpio.

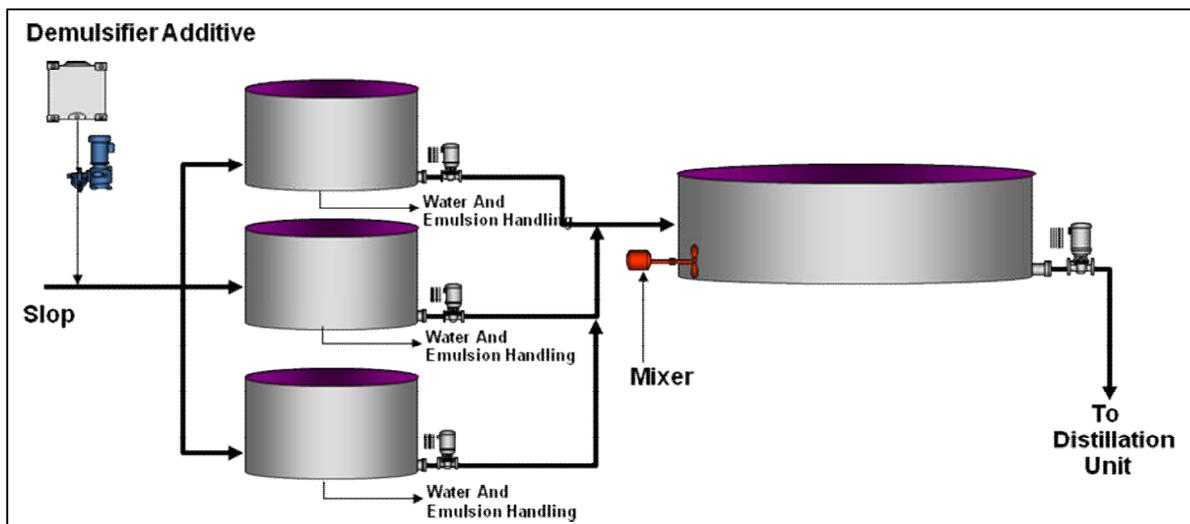
3.2. Sistemas de Tratamiento de Slop

Los sistemas de tratamiento de slop están sujetos al procesamiento de crudo con bajo BSW (1-5% típicamente) tal que el hidrocarburo del slop recuperado puedan ser reprocesado sin interferir en la operación de la unidad.

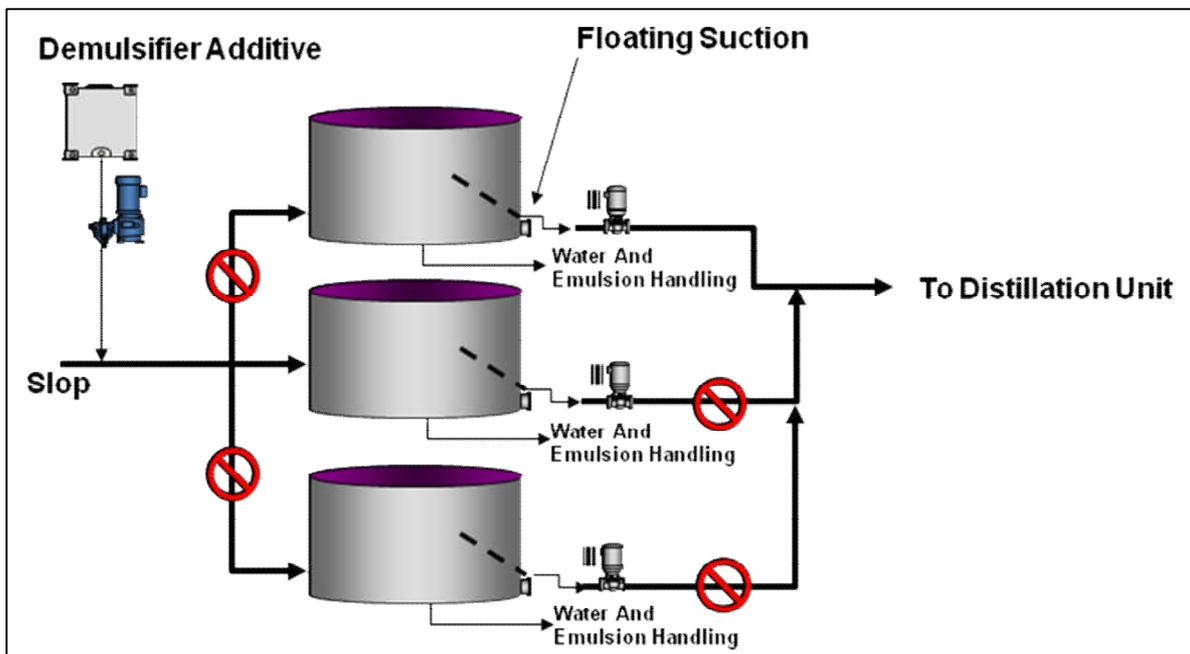
Se enfatiza en ello ya que si el hidrocarburo recuperado es de una calidad pobre al ser enviado a la desaladora éste generará un agua efluente aceitosa. Esta emulsión será subsecuentemente drenada a la planta de tratamiento de efluentes y retornada al sistema de Slop cuando la cantidad de Aceites y Grasas sea mayor a 50 ppm.

3.2.1 Best Practices en Tratamiento de tanques de slop

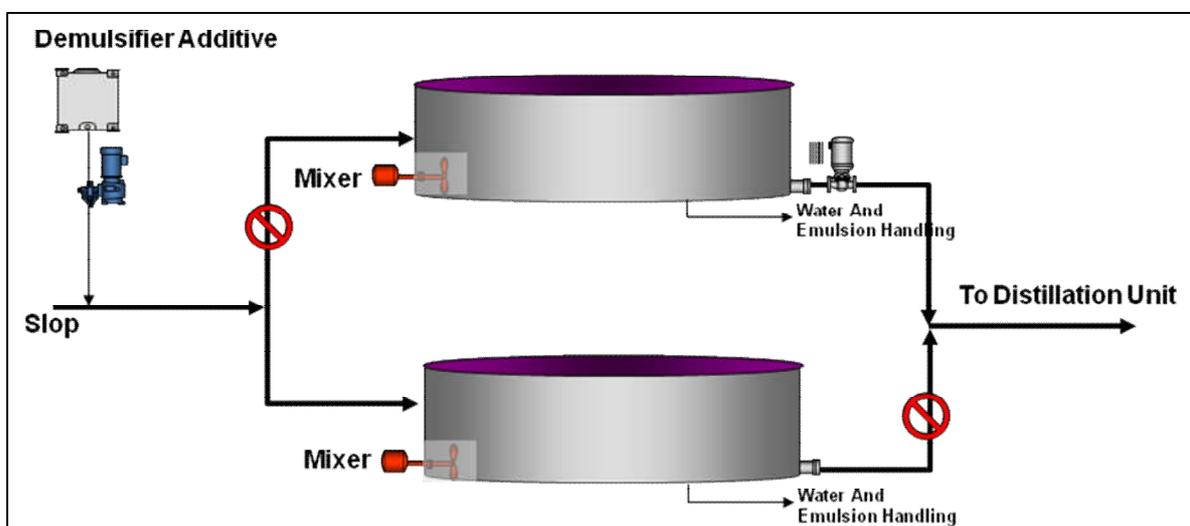
- Permitir que el tanque se asiente, drenar el agua y la emulsión a Planta de Tratamiento de Efluentes Aceitosos (deslastres), verificar el bajo contenido de agua, tomar la succión de fondo del tanque al tanque de blending, continuamente mezclar y cargar a la unidad.



- Permitir que uno de los tanques asiente, tomar la succión del tope del tanque a la unidad de destilación, drenar el agua y la emulsión a planta de tratamiento de Efluentes.



- Arrancar los agitadores para lograr un buen efecto de mezcla del aditivo con el Slop, posteriormente permitir que uno de los tanques asiente, drenar el agua de fondo de tanque y luego cargar a la unidad de destilación.



3.3. Caracterización del Slop

En la refinería, el tanque de slop en estudio T-1C recibe las corrientes provenientes de:

- Los desplazamientos con agua de mar usados en las pruebas hidrostáticas.
- Los desplazamientos de productos.
- Eventualmente en casos necesarios puede recibir crudo nacional o importado transportado por vía marítima en buques – tanque, esto haciendo uso del Terminal Portuario Multiboyas N°1 (Amarradero N°1).
- Aguas de deslastre de buques.
- Transferencia por gravedad de fondos de tanques de almacenamiento de crudo ya que dichos tanques a menudo contienen agua libre decantado en el fondo después de un tiempo prudencial de reposo que es necesario eliminar, pues al ingresar a las unidades de crudo entra en contacto con las corrientes calientes y se vaporiza violentamente pudiendo producirse sobre presión súbita con consecuencias graves, hasta relevar las válvulas de seguridad e incluso causar daños internos a los equipos.
- Transferencia del tanque de slop T-101 este tanque contiene el aceite recuperado el cual es recogido en la arqueta de recuperación de los separadores API, separadores CPI y separadores CPS así como también a su vez recibe transferencias del tanque de slop T-18 (el cual también recibe aceite recuperado de los separadores).
- Envío del efluente aceitoso final tanto de la línea de Aguas Aceitosas como de la línea de Deslastre cuando la concentración de hidrocarburos (A&G) es mayor de 50 ppm recirculándose así al tanque T-1C.
- Retornos de UDPI / UDPII, el T-1C recibe retornos de las unidades primarias por la línea de retorno.

El tanque de slop T-1C es de tipo techo flotante cuya capacidad aproximada es de 113MBD y tiene una altura de 12.8m equivalente a 42 pies asimismo tiene tomas a los siguientes niveles 3', 14' y 19'. Con la finalidad de caracterizar el slop se han tomado muestras de control representativas a diferentes niveles del tanque. La data recopilada se muestra en el siguiente cuadro.

Cuadro I. Caracterización del tanque de slop T-1C

Fecha	Tanque	A/L	E	Nivel	API	BSW (%V)	A/L (%V)
02/12/2008	T1C			tapa	34.9	1.2	0
				centro	34.8	1.4	0
				fondo	-	70	50
12/12/2008	T1C	14' 0" 0	0' 1" 0	15 pies	-	70	46
15/12/2008	T1C	9' 0" 0	5' 0" 0	compositivo	35.2	0.8	0
				25 pies	35.7	40	10
				20 pies	17.7	60	30
				16 pies	-	70	40
				15 pies	-	80	60
				14 pies	-	90	80
22/12/2008	T1C	14' 0" 0	0' 1" 0	28 pies	35.6	0.8	0
				24 pies	35.2	10	5
				20 pies	26.7	20	8
				17 pies	-	30	20
				15 pies	-	50	20
29/12/2008	T1C	16' 3" 0	0' 9" 0	tapa	23.3	-	0.3
				23 pies	23	-	2
				20 pies	7.9	-	30
04/01/2009	T1C	14' 0" 0	4' 0" 0	tapa	36.1	0.7	0
				28 pies	36.1	0.7	0
				26 pies	36.1	0.7	0
				24 pies	36	0.7	0
				22 pies	35.6	0.8	0
				20 pies	35.6	1.2	0
05/01/2009	T1C	14' 0" 0	4' 0" 0	22 pies	35.7	0.6	0
				20 pies	35.6	1.2	0
06/01/2009	T1C	14' 0" 0	4' 0" 0	20 pies	36.1	1.3	0.2
				19 pies	36.1	3	1
				18 pies	35.3	6	2
				14 pies	-	40	20

De los resultados de la caracterización del slop del TIC enfocados en los parámetros de BSW (%V), A/L (%V) y API se tiene que presenta: Alto contenido de BSW (%vol) y alto contenido de A/L (%vol) en las tomas de 14' y 19' siendo esta última la toma de alimentación a planta.

Toma 14': BSW 90 (% vol)

A/L 80 (% vol)

Toma 19': BSW 60 (% vol)

A/L 30 (% vol)

Debido al alto contenido de BSW y A/L en la toma de alimentación a planta se hace necesario un tratamiento de desemulsificación en el tanque para evitar problemas de vaporización violenta así como también evitar daños en las camisas de las bombas (corrosión - erosión) ocasionados por los sedimentos.

CAPITULO 4. DESEMULSIFICACIÓN

4.1 Conceptos Básicos

En esta sección se definen y analizan algunos conceptos relacionados a la emulsión y así poder entender mejor el proceso de desemulsificación.

4.1.1 Emulsión

Las emulsiones son un producto de la mezcla de dos líquidos inmiscibles, donde uno de los líquidos, la fase dispersa está distribuida como gotas en otro líquido el cual es llamado la fase continua. Esto sigue de la definición que dos líquidos deben ser mutuamente inmiscibles bajo condiciones predominantes para formar una emulsión. La mayoría de las emulsiones comunes contienen 3 fases esenciales: dos líquidos mutuamente inmiscibles y un agente emulsificante. El agente emulsificante es una sustancia la cual se adjunta a los glóbulos de la fase dispersa por absorción, virtud por la cual la emulsión es formada y sobretodo estabilizada. Hay dos tipos generales de emulsión; aceite en emulsión de agua (gotas de aceite dispersa en agua), y agua en emulsión de aceite (gotas de agua dispersa en aceite). Teóricamente con la ayuda del agente emulsificante adecuado, cualquier concentración de agua dispersa en el aceite ó el de aceite dispersa en agua es posible.

Dos clases de emulsión han sido reconocidas, emulsión- simple aceite en agua (no hay presencia aparente de agente emulsificante) y emulsiones-concentradas de aceite en agua y de agua en aceite.

Este sistema es termodinámicamente inestable pero puede ser persistente si se estabiliza mediante componentes con actividad de superficie.

El proceso de emulsificación involucra incrementos en la energía libre del sistema. Por lo general la energía externa en forma de agitación debe suministrarse para formar emulsiones. En el caso del Slop la agitación necesaria, se logra durante el flujo turbulento de los fluidos producidos con otros contaminantes sólidos provenientes de las plantas y el medio ambiente hasta llegar a los tanques de almacenamiento.

Este tipo de emulsiones se denomina “emulsiones múltiples” w/o/s, en estas emulsiones las gotas relativamente grandes de fase discontinua contienen pequeñas gotas aceitosas fase continua y sedimentos.

Por todo lo anterior, cabe señalar que para la formación de la emulsión, además del agua y del aceite se necesita la agitación y presencia de agentes emulsificantes para estabilizar la mezcla, conocidos como surfactantes y su función es reducir la tensión superficial entre las fases provocando la emulsificación.

4.1.2 Tamaño de gotas

Las emulsiones son sistemas heterogéneos que constan de por lo menos un líquido inmisible dispersado en otro en forma de pequeñas gotas de un diámetro que generalmente es superior a 0.1 micras.

4.1.3 Químicos activos de superficie

Uno de los factores que previene o retarda la coalescencia es la presencia de químicos activos de superficie en el fluido, comúnmente llamados surfactantes. Estos químicos incluyen detergentes, inhibidores de corrosión, metanol, emulsificantes los cuales están diseñados para el propósito de rompimiento de gotas y químicos emulsificantes de aceite en fase acuosa y así facilitar resultados deseados como limpieza y disolución.

Tales químicos son usados en la limpieza tanto de calderos, tuberías, etc. por tanto son probables de ser encontrados en la corriente de Slop como efluentes de las unidades.

Estos químicos tienen un grupo hidrofóbico y un grupo hidrofílico, lo que los hace solubles tanto en solventes orgánicos como en el agua. A esto le agregamos la presencia de los surfactantes naturales del crudo asfaltenos, resinas, arcillas, productos de corrosión y sólidos.

La emulsión de agua en aceite es creada a través del surfactante reduciendo la tensión interfacial entre el aceite y el agua por adsorción en la interfase líquido-líquido reduciendo así la coalescencia. Esto es soportado por la ecuación de Hinze, la cual demuestra que la reducción de la tensión interfacial (σ) lleva a un efecto de reducción en el tamaño de las gotas.

Hinze's equation

$$d_{\max} = C \frac{\sigma^{0.6}}{\varepsilon^{0.4} \rho^{0.2}}$$

where: C = correction factor (0.725)
 σ = interfacial tension (10^{-2} dynes/m)
 ε = energy dissipation (1/sec)
 ρ = density of continuous phase (kg/m^3)

4.1.4 Partículas

El problema de la partícula fina suspendida en la fase acuosa originado de las arcillas, es que éstas pueden adherirse a la superficie de la gota de aceite creando así una estabilidad estérica por la formación de una barrera física alrededor de las gotas y así disminuir el rate de desemulsificación. Esto previene la coalescencia natural estabilizando así la emulsión. El problema aumenta con el tiempo ya que toma un cierto tiempo para las partículas a transferirse de la fase continua a la superficie de la gota. De

allí que las gotas recién formadas exhiban una coalescencia de mayor facilidad que las gotas viejas.

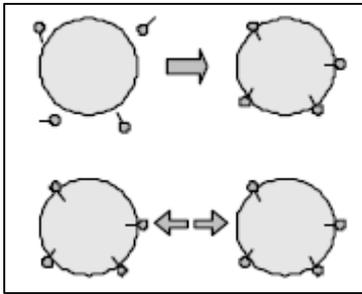


Figure 1: Cuánto más partículas estén añadidas a la superficie de las gotas, la interface se hace rígida y contrarresta la coalescencia, un fenómeno conocido como estabilidad estérica.

4.1.5 Partículas como estabilizante de la emulsión

La presencia de partículas finas puede aumentar significativamente la estabilidad de la emulsión, especialmente si estas son lo suficientemente pequeñas, ejm. unos pocos micrones o menos. Esto les permite llegar a ser interfacialmente activa, adsorbiendo a la interfase aceite/agua añadiéndole estabilidad a la película interfacial.

La estabilidad de la emulsión ha sido probada para aumentar con la disminución en el tamaño de la partícula tanto como con la concentración de la partícula. Incluso después que suficientes partículas han sido añadidas para formar una monocapa alrededor de todas las gotas, los rates de coalescencia caen como si la concentración de la partícula fuese aumentar aún más. Se encontró que el alto nivel de partícula disminuye el tamaño de la gota de emulsión y así aumenta el área interfacial total disponible para la adsorción de la partícula. Sin embargo este fenómeno alcanzará un máximo, después del cual partículas adicionales desestabilizarán la emulsión como partículas comenzarán a aglomerarse y caerse. Esta sedimentación es un resultado más por la velocidad de asentamiento de la aglomeración de partículas que por las partículas individuales y por lo tanto la necesidad de fuerzas mayores para mantenerlos suspendidos. Si el agua del slop está contaminada por el petróleo crudo o otros aceites que contienen resinas y asfaltenos, la emulsión es probable a ser más estable cuando las resinas y asfaltenos

agregados a la interface aceite/agua forman una película estable el cual previene la coalescencia y actúan como un emulsificante natural.

Si el sólido se mantiene enteramente en la fase aceite o agua, no será un estabilizador de la emulsión, éste debe estar presente en la interfase y debe ser humedecido por ambas fases aceite y agua para que actúe como un estabilizante. Las emulsiones estabilizadas por sólidos y especialmente en combinación con asfaltenos y resinas tienen una película interfacial muy fuerte alrededor de las gotas donde ambos sólidos y asfaltenos prestan rigidez a la interfase. En tales emulsiones, la fuerza de la película es la principal fuerza estabilizante y no por fuerzas electrostáticas. Aunque los asfaltenos solos pueden estabilizar las emulsiones algunas de las emulsiones más estables resultan cuando ambos asfaltenos y sólidos son usados como estabilizantes.

Según investigadores encontraron que las emulsiones más estables ocurren cuando 60-80 % de la interfase aceite/agua está cubierta por asfaltenos y 20-40% por sólidos finos, por ejm. Una relación de fracción de área de aproximadamente 2:1 asfaltenos a sólidos. Esta lleva a la teoría de la sinergia entre los dos donde asfaltenos mantienen una interface rígida mientras los sólidos forman una barrera entre las gotas. Cambiando la relación se dejaría uno de los dos mecanismos con insuficientes recursos para contribuir a la estabilidad de la emulsión y así disminuir la barrera a la coalescencia. El mismo estudio también investigó las diferencias entre asfaltenos, sólidos finos (50 a 500nm) y sólidos gruesos (1 a 10 μ m) en relación a la estabilización de la emulsión. Diferentes emulsiones estabilizadas por cualquiera de estos materiales fueron estudiadas tanto como los efectos del tolueno y heptano como agentes desemulsificantes. Los resultados muestran que los asfaltenos y los sólidos finos tienen mecanismos estabilización similar implicando la adsorción en la interfase y por ello compiten entre ellos por el espacio disponible en la superficie de la gota y estabilizan la emulsión alcanzando una

estabilidad máxima en la relación descrita anteriormente. La adición de tolueno incrementa la coalescencia en emulsiones estabilizadas por ambos asfaltenos y sólidos finos ya que el tolueno debilita la interfase.

La adición de heptano sin embargo no incrementa la coalescencia del todo pero en realidad aumenta la estabilización dirigiéndolo a una interface reforzada. Sin embargo debe notarse que incluso en el caso con asfaltenos y sólidos finos cuando el tolueno desestabilizó la emulsión, los volúmenes de solvente necesitan exceder los volúmenes de la fase continua por encima de 7 veces dependiendo del resultado deseado alcanzando un nivel resuelto de agua por encima de 95%.

Sin embargo en emulsiones con sólidos gruesos, la adición de tolueno no desestabilizó la emulsión del todo, incluso a altas relaciones de dilución y largo tiempo de tratamiento. En este caso, el heptano desestabiliza significativamente la emulsión, alcanzando una separación óptima al adicionar una unidad de volumen de heptano para una unidad de volumen de la fase continua. Esta diferencia es creíble de ocurrir debido al hecho que los sólidos gruesos parezcan estabilizar la emulsión por prevención del contacto entre gotas y ellos también dominan la superficie de la gota no permitiendo a los asfaltenos jugar un rol significativo en la estabilización de la emulsión.

El heptano es asumido para llevar a la floculación de los sólidos gruesos y así reducir su potencial para formar una barrera entre las gotas antes que sólo remplazar el material en la interfase como fue el caso con los sólidos finos y el tolueno. En conclusión, se puede explicar que debido a los diferentes métodos de separación necesarios para las diferentes emulsiones, una emulsión conteniendo ambos tipos de sólidos puede requerir más de un tipo de tratamiento para la recuperación efectiva del agua.

Para que una emulsión tenga estabilidad a largo plazo debe contener agentes emulsificantes; es decir, aditivos con actividad de superficie. Estos aditivos pueden ser sodas, ácidos, sales, parafinas, sólidos insolubles muy finos y asfaltenos. Los agentes emulsificantes tienen gran influencia en la naturaleza de la emulsión. Ver **figura 2**.

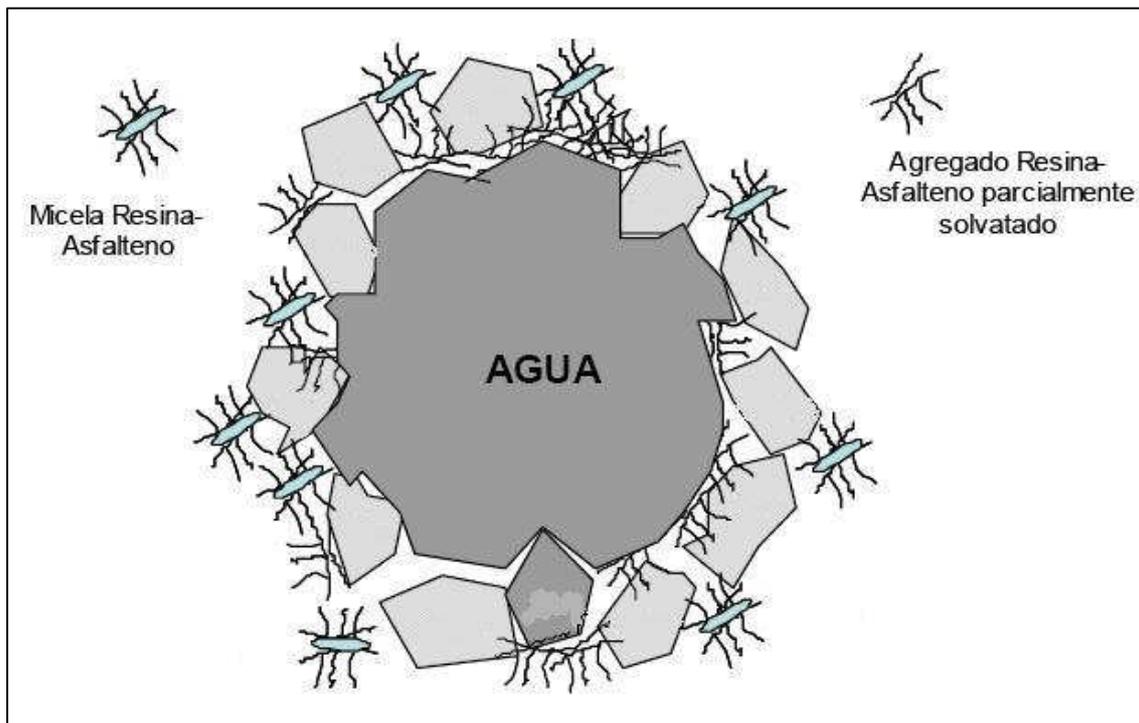


Figura 2. Representación gráfica de la estabilización de una gota de agua por agentes emulsionantes presentes en el Slop.

La estabilidad de una emulsión es gobernada por una variedad de factores como la presencia de los agentes activos, partículas finas y la distribución del tamaño de las gotas. Esto gobierna la viscosidad interfacial la cual define la estabilidad. Las emulsiones estables existen con ambos altas y bajas viscosidades interfacial pero la emulsión es más estable a altos valores.

La estabilidad se ve representada por la Ley de Stoke:

Equation 1. Stoke's law: Principio físico que gobierna la separación.

$$v_s = \frac{d^2 (\rho_w - \rho_o)}{18 \eta} g$$

where: v_s = the Stokes settling velocity (m/sec)
 d = the water droplet diameter (m)
 ρ_w = the water density (kg/m³)
 ρ_o = the oil density (kg/m³)
 η = the oil viscosity (kg/(m²sec))
 g = the g-force applied (m/sec²)

Las emulsiones también pueden estabilizarse mediante partículas sólidas parcialmente humedecidas como se mencionó anteriormente. Estas partículas se estabilizan por decantación en la interfase de la gota evitando que se produzca la coalescencia. La capacidad estabilizadora depende de la humectabilidad del sólido.

Los mecanismos de estabilización de emulsiones dependen de la naturaleza de las emulsiones y de los agentes emulsificantes. Las sodas se saponifican con las grasas, se absorben bastante en la interfase de la gota y reducen la tensión interfacial del aceite agua hasta un nivel bajo (<10 dinas/cm), además estabilizan las gotas proporcionándoles electrostática y/o barreras de repulsión estéricas.

Los agentes emulsificantes macromoleculares tales como gomas estabilizan las emulsiones formando una película rígida alrededor de las gotas dispersas. Estas películas proporcionan una barrera de repulsión estérica a la aglomeración o coalescencia de las gotas, aunque estos emulsificantes pueden reducir la tensión superficial en cierta medida, su capacidad emulsificante no puede correlacionarse con la reducción de la tensión superficial entre las fases sino más bien con la elasticidad de la superficie de la gota.

Los asfaltenos contienen grupos aromáticos polinucleares (PNA) con cadenas laterales parafínicas. Debido a la presencia de heteroátomos (S, O, N) los asfaltenos también son la fracción más polar del Slop. De acuerdo con la teoría, los asfaltenos presentes en el Slop se absorben en la interfase de la gota con sus funcionalidades polares en contacto con el agua. Los grandes grupos de PNA en forma de disco se alinean para formar pilas ordenadas. Asimismo, la cadena lateral parafínica también se asocia entre sí. El resultado neto de esta organización es una red rígida (“piel”) alrededor de las gotas de agua proporcionando una barrera estérica estable a la coalescencia.

Se ha establecido que los asfaltenos y las resinas son componentes del crudo, que debido a su actividad interfacial y estructura, se acumulan en la interfase agua-aceite e influyen los procesos de estabilización y ruptura de las emulsiones. Las resinas constituyen la fracción del crudo que comprende moléculas polares que contienen a su vez heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno. Operacionalmente, las resinas se definen como la fracción del petróleo soluble en alcanos ligeros como n-pentano y n-heptano pero solubles en propano.

Las resinas poseen una relación de C/H que oscila entre 1,2 – 1,7, su estructura es similar a la de los asfaltenos pero su peso molecular es menor (< 1000 g/mol).

En adición se tiene que los asfaltenos tienden a formar agregados que adsorben en su superficie una capa de resinas que los estabilizan y los mantienen solubilizados en el crudo. Tales interacciones resinas asfaltenos se ilustran en la **figura 3**.

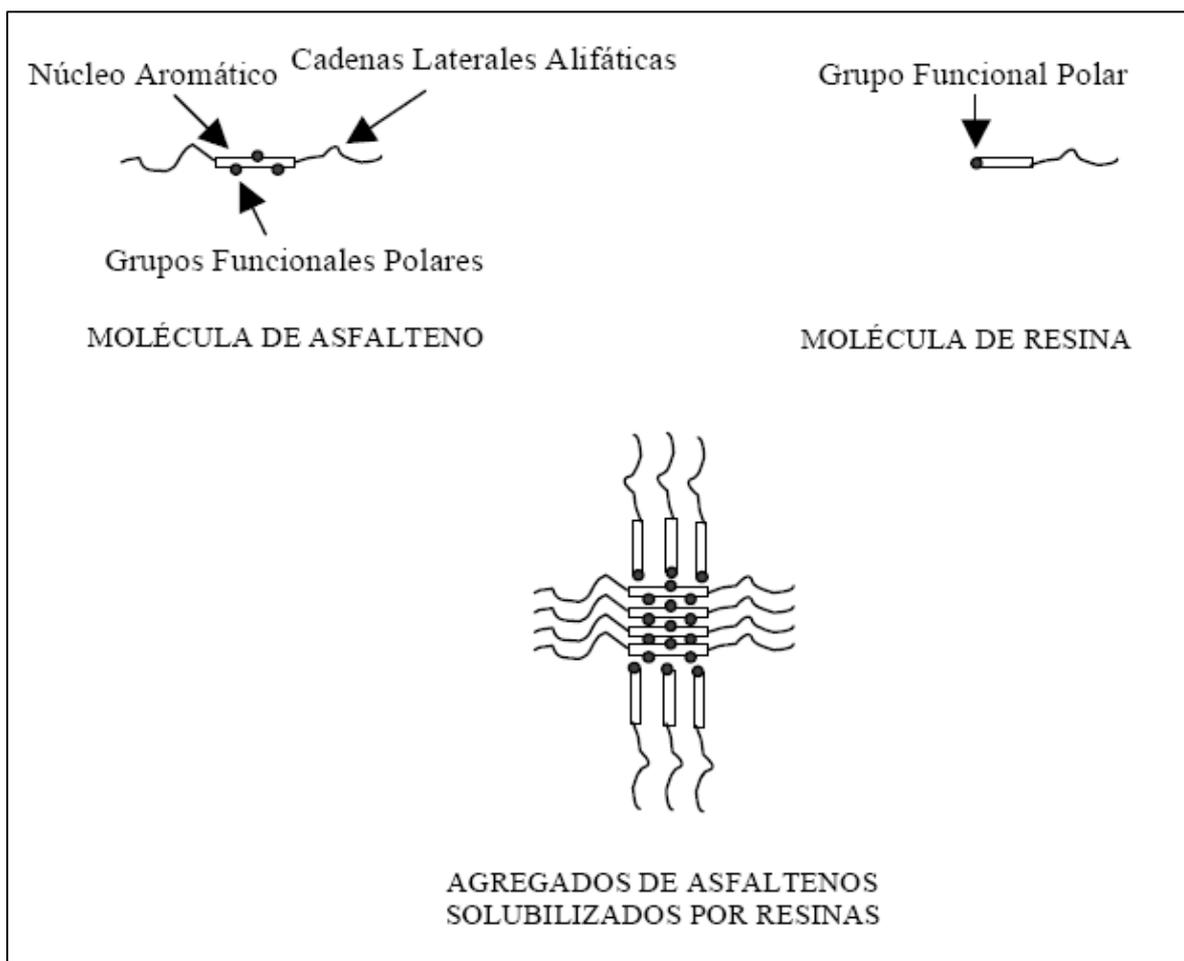


Figura 3. Esquema del mecanismo de interacción entre asfaltenos y resinas.

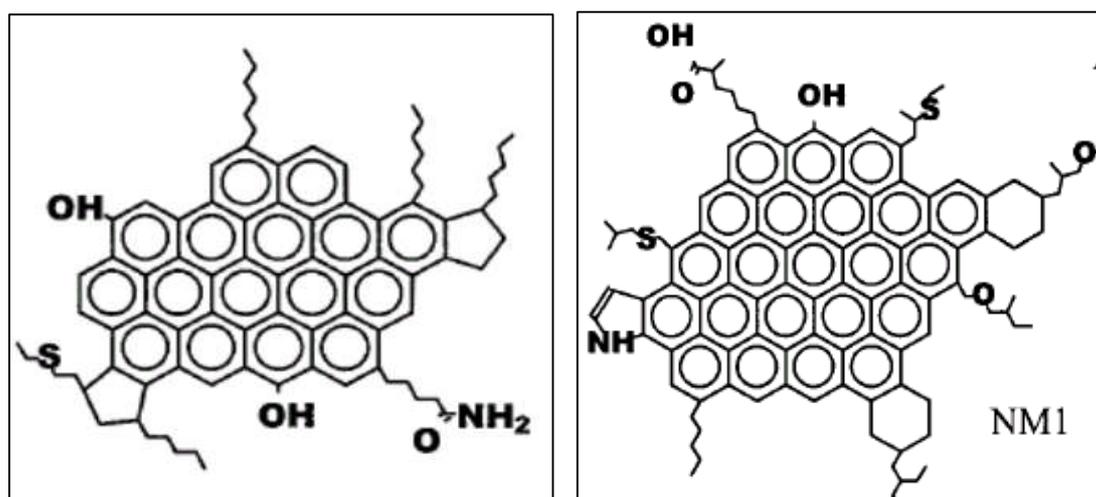


Figura 4. Estructura de algunos asfaltenos.

Varios estudios han demostrado que la estabilidad de las emulsiones de crudo que contienen moléculas de asfaltenos disueltas en fase oleica, se debe a que los agregados de asfaltenos generan una película rígida alrededor de las gotas de agua, lo cual dificulta el colapso de la emulsión, como se muestra en la **figura 5**.

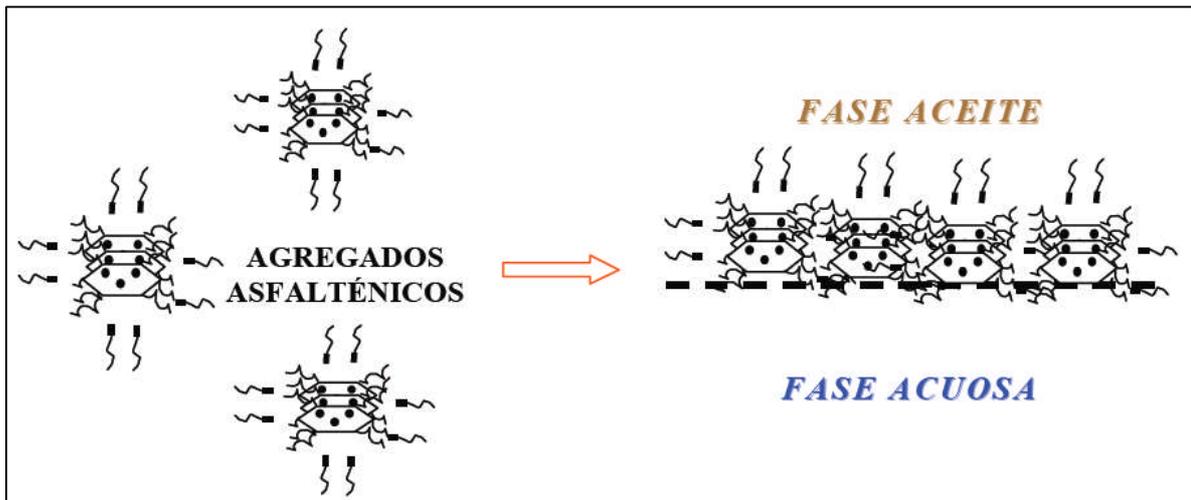


Figura 5. Formación de película en la interfase agua-aceite.

El mecanismo para describir la estabilización de emulsiones de agua en crudo por asfaltenos y resinas, se basa en la interacción de ambas moléculas entre sí y con el medio aceitoso.

Como se mencionó en párrafos anteriores, las resinas ayudan a la solubilización de los asfaltenos, solvatando los agregados asfálticos, lo cual tiende a disminuir la naturaleza tensoactiva de los asfaltenos; sin embargo, tales coloides de asfaltenos deben disminuir su energía libre por desplazamiento de las resinas que los rodean, de uno de sus lados para formar agregados parcialmente solvatados que son interfacialmente activos y capaces de adsorberse en la interfase aceite/agua, tal como se muestra en la **figura 6**.

La extensión en que los asfaltenos son solvatados por resinas es un factor controlante de la naturaleza tensoactiva de sus agregados coloidales, de hecho, los asfaltenos

molecularmente disueltos son inefectivos como agentes estabilizantes de emulsiones, respecto a los asfaltenos coloidalmente dispersos.

La tendencia de resinas a solvatar asfaltenos se ve influenciada principalmente por dos factores:

a) A medida que aumenta la aromaticidad del crudo, lo hace también la de los asfaltenos y la de las resinas, lo que ocasiona mayor tendencia de los asfaltenos a permanecer en estado molecular.

b) Las interacciones tipo puente de hidrógeno entre resinas y asfaltenos, induce el fenómeno de solvatación. Igualmente, la alta concentración de grupos funcionales polares (como por ejemplo grupos carbonilo $C=O$), y las fuerte interacciones entre ellos, refuerzan el recubrimiento de los agregados de asfaltenos por parte de las resinas, y disminuye sustancialmente su actividad interfacial.

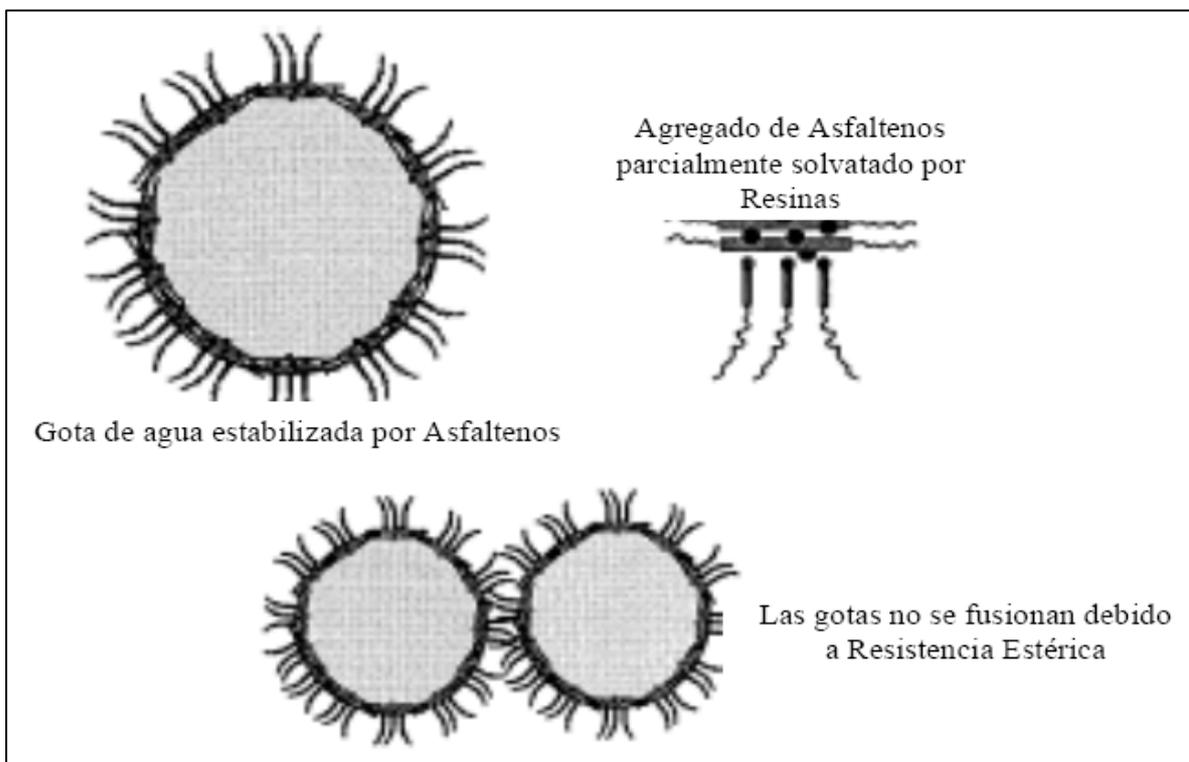


Figura 6. Mecanismo de estabilización de emulsiones. Adsorción de agregados asfálticos.

Aparentemente, la solubilidad de los asfaltenos en el crudo, su tendencia a agregarse, y su tendencia a adsorberse en la interfase aceite/agua, estaría controlada por:

- 1) La relación resinas/asfaltenos.
- 2) La aromaticidad del crudo, resinas y asfaltenos.
- 3) La concentración de grupos funcionales polares (carbonilos, carboxilos, pirroles, amidas y fenoles) en los asfaltenos y las resinas.

La influencia de tales factores en la solvatación de los agregados de asfaltenos se esquematiza en la **figura 7**.

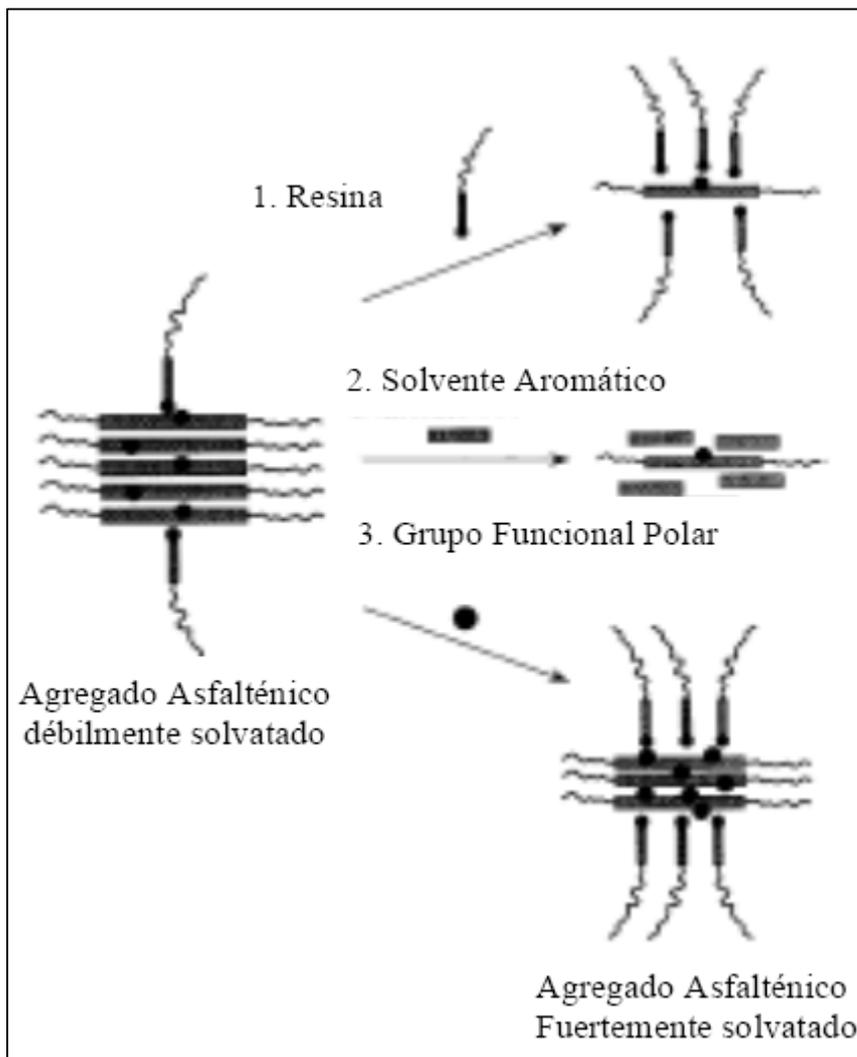


Figura 7. Esquema de las principales contribuciones a la solubilidad de los asfaltenos.

Otro parámetro de gran influencia en la estabilidad de las emulsiones es el pH de la fase acuosa; si los asfaltenos y las resinas contienen alta concentración de grupos funcionales polares, éstos se ionizarán con valores extremos de pH, tal y como puede observarse en una curva tensión interfacial agua-aceite vs pH de la fase acuosa (**ver figura 8**). La ionización de tales grupos crea una alta densidad de carga superficial que cambia drásticamente las propiedades de la película interfacial, pues genera fuerzas repulsivas internas que destruyen las propiedades mecánicas que evitan la coalescencia de las gotas.

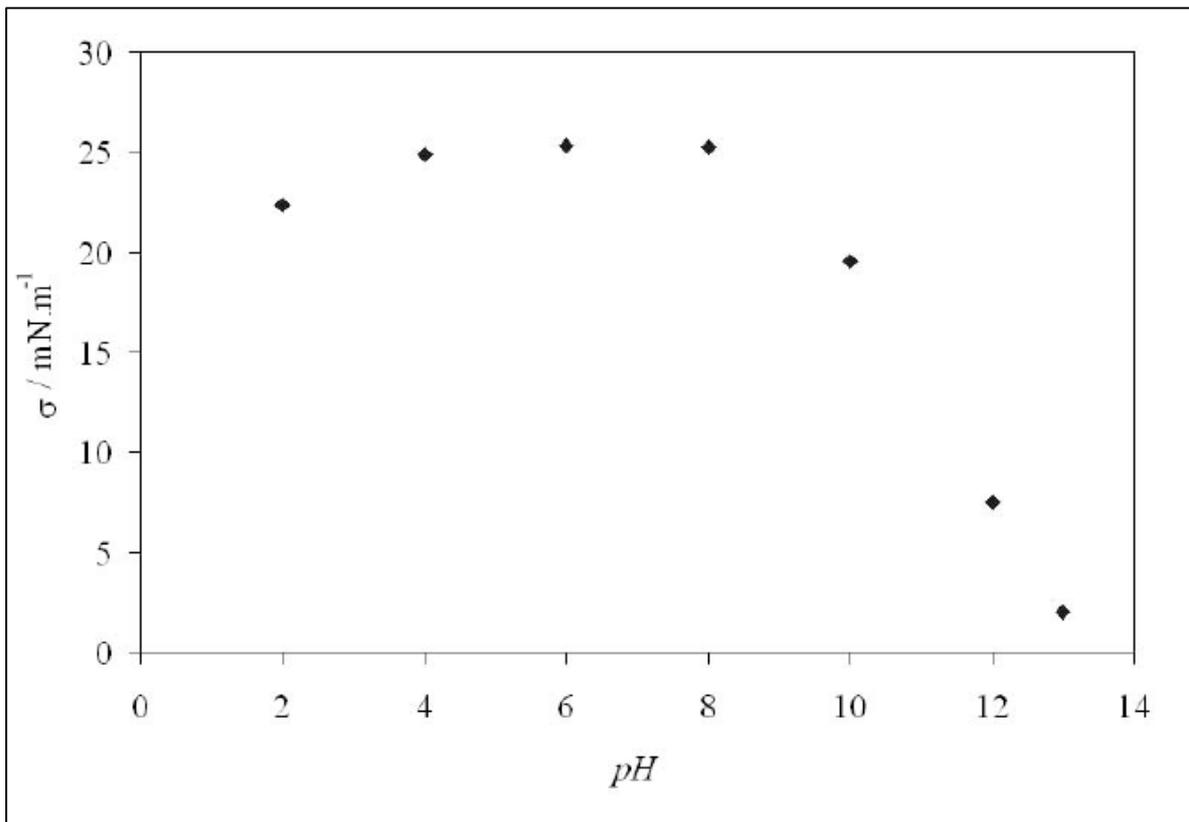


Figura 8. Efecto del pH de la fase acuosa en la tensión interfacial agua-tolueno, en presencia de asfaltenos.

Asimismo la estabilidad de las emulsiones depende otros factores tales como viscosidad y densidad de la fase primordialmente de aceite y el tamaño de las gotas dispersadas y la edad de la emulsión.

4.2. Tecnologías de Separación

4.2.1 Rompimiento de la Emulsión

La desemulsificación o separación del aceite - agua ocurre principalmente en dos etapas: La Floculación y la Coalescencia.

La coalescencia ocurre cuando 2 o más gotas se hacen una dentro de una esfera homogénea. Esto pasa por el hecho que la gota producida tendrá un volumen igual a, pero un área superficial más pequeña que la suma de las gotas originales. Tal que esta gota tendrá una energía de superficie más baja, este estado es más deseable. Esto normalmente continúa para formar esferas más grandes hasta que la fase total de aceite es separada del agua.

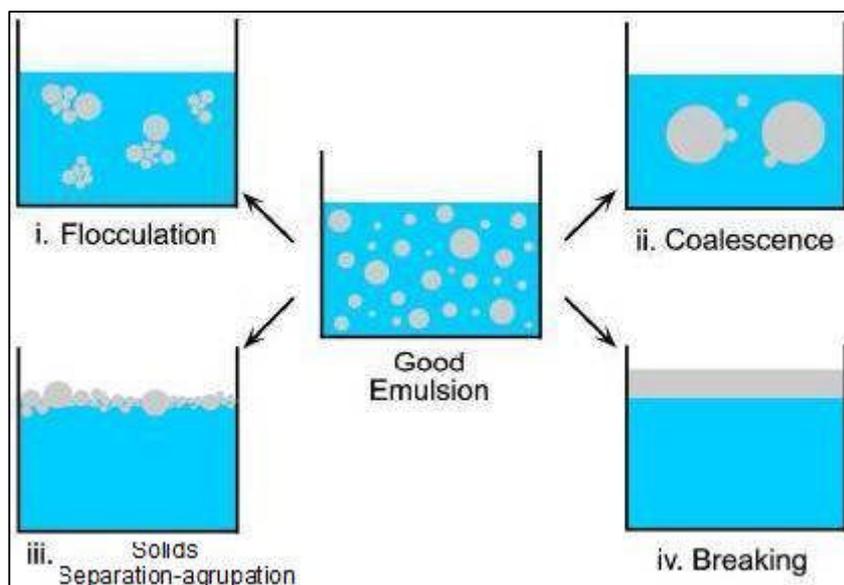


Figura 9. Proceso de desestabilización de una emulsión.

En la **figura 9**. Se muestra una emulsión de aceite en agua (gotas de aceite dispersa en agua) a modo ilustrativo para tener un mejor entendimiento del proceso de desestabilización de una emulsión. Sin embargo el tipo de emulsión que tenemos en el tanque de slop es de agua en aceite (gotas de agua dispersa en aceite) y su proceso de desestabilización es similar tal como se muestra en la **figura 10**, y es esta emulsión la que será sometida a tratamiento de desemulsificación en frío.

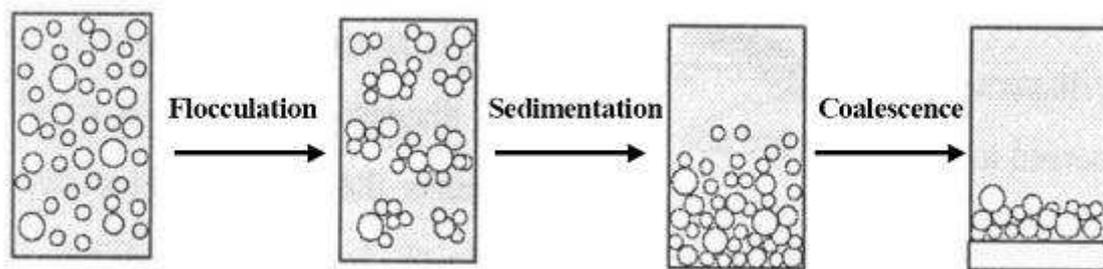


Figure 10. Separación de la emulsión por floculación, sedimentación y coalescencia.

La desestabilización de este tipo de emulsión (agua en emulsión de aceite) involucra básicamente tres pasos llamados floculación seguido por la sedimentación de las gotas de agua debido a la diferencia de densidades y finalmente la coalescencia de las gotas individuales de agua. Grandes tamaño de gotas, alta diferencia de densidades entre la fase acuosa y de aceite y una baja viscosidad de la fase continua causan altos rates de sedimentación. Pero si enfocamos la desestabilización desde un punto de vista más detallado tenemos:

Floculación de las gotas para formar un racimo.

Coalescencia subsiguiente de las gotas en contacto.

Separación de sólidos libres de hidrocarburos presentes en cada gota.

Agrupación de sólidos dispersados producidos en la separación mediante un tiempo de reposo.

4.2.1.1 Floculación

La floculación depende de la velocidad de decantación de las gotas. Según la ley de Stokes, esta velocidad es directamente proporcional al cuadrado del radio de la gota y a la diferencia de densidades entre la gota de agua y el crudo y es inversamente a la viscosidad del volumen de líquido total. Por este hecho la tasa de decantación de las gotas es extremadamente corta en un Slop viscoso pesado, ocasionando una emulsión muy estable. La importancia de la floculación también explica la facilidad relativa de desemulsificación de una emulsión que contiene gran porcentaje de agua. En un sistema de esta naturaleza, la intercolisión y subsiguiente coalescencia de gotas es más probable que en un sistema donde se contengan una pocas gotas aisladas en un gran volumen de aceite.

La floculación también puede ocasionarse por polímeros antiflocos absorbibles en la interfase de las gotas. Un polímero con múltiples segmentos absorbibles puede ocasionar floculación al crear puente entre las gotas. Una molécula polimérica con segmentos absorbidos sencillos puede también ocasionar floculación al interactuar con otros polímeros absorbidos en las distintas gotas. Ver **figura 11**.

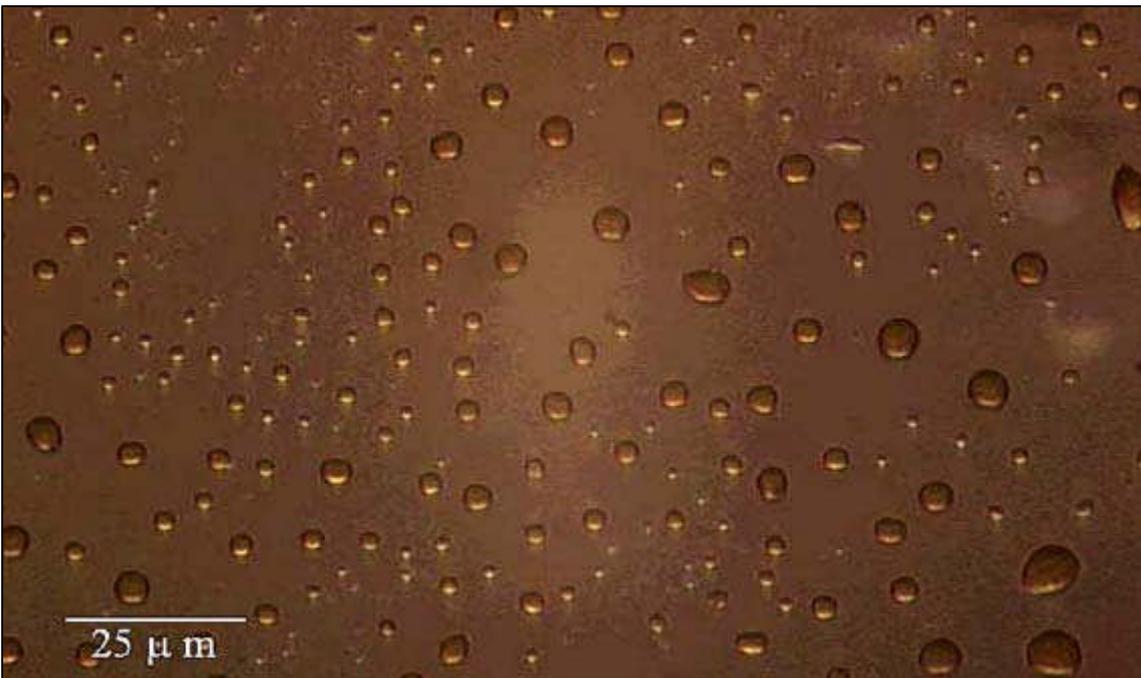
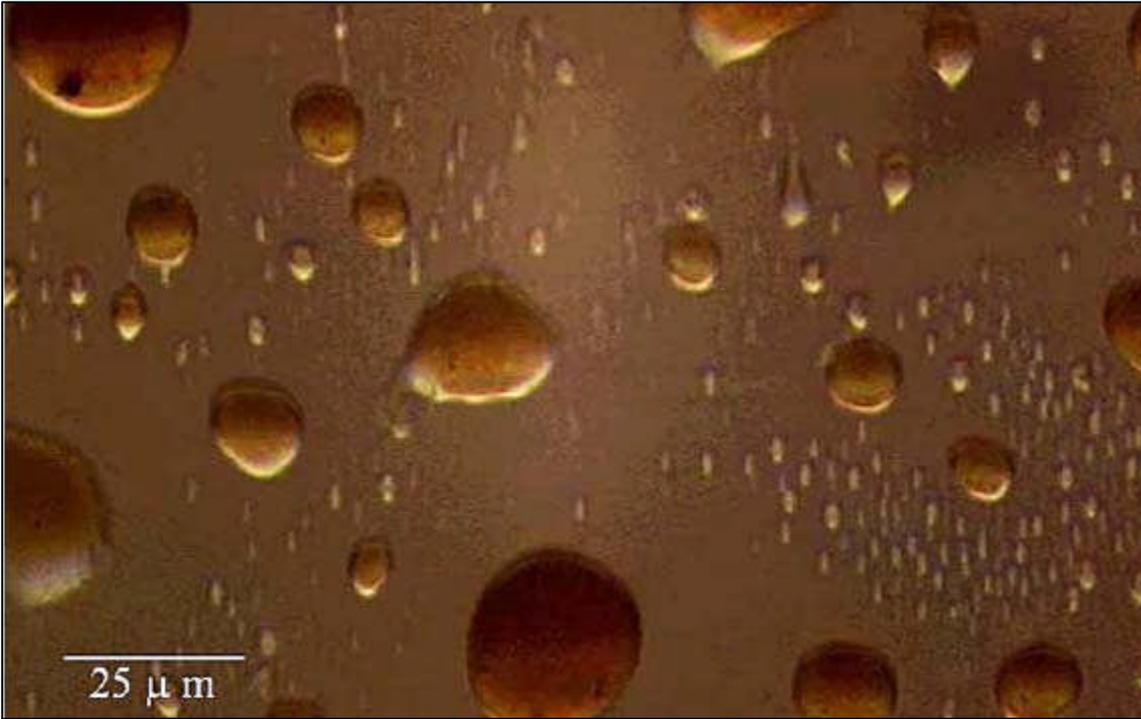


Figure 11. Comparación de la mezcla aceite-agua antes y después de la floculación.

4.2.1.2 Coalescencia

Para “romper” estas emulsiones las gotas floculadas tienen que aglomerarse lo mismo los sólidos (coalescer). Las características microscópicas de un proceso de cuales ciencias son bastantes complejas, pues involucran la eliminación de la película gruesa de líquido (superior a 1000 Å) de la fase continua que separa las gotas de agua y partículas sólidas en un agregado. La película que se encuentra entre las gotas se adelgaza mediante forma uniforme y continua, mediante el drenaje laminar (flujo Reynolds) de la fase externa. Este flujo está regido por la viscosidad y densidad de la fase continua. Se trata de un proceso relativamente lento para emulsiones de Slop muy pesados y viscosos.

A diferencia de este descenso lento, suave y uniforme del espesor de la película, ésta también puede adelgazarse en forma localizada y discontinúa de manera catastrófica. Este adelgazamiento localizado se debe a las ondulaciones de la superficie de la gota y depende de las propiedades de la superficie específicamente de la viscosidad.

El resultado final de este proceso de adelgazamiento es la creación de un orificio en la película estabilizante o la formación de una película estable (<100Å). En el primer caso, las gotas coalescen pero en el segundo una película delgada estable como una red de asfalteno o Parafina absorbido proporciona una barrera esférica muy resistente a la coalescencia.

La extremada estabilidad de estas películas delgadas a pesar de su espesor diminuto sugiere que hay varios factores responsables por la estabilidad de estos sistemas. Esas películas delgadas están organizadas u ordenadas y por lo tanto no pueden presentarse un adelgazamiento localizado. Los posibles mecanismos de ruptura se basan en la aparición de un crecimiento lateral posterior de una cavidad “orificio” en la película. Este orificio puede crearse ya sea por esfuerzos térmicos, mecánicos o eléctricos o por

moléculas desemulsificantes, si la dimensión de este orificio excede un radio crítico tiende a aumentar hasta dimensiones microscópicas conduciendo a coalescencia de las gotas contaminadas con distintos sólidos. La coalescencia también puede ocurrir inclusive sin que se presente la ruptura de la interfase de las gotas. Por lo tanto, si se crea un paso entre dos gotas de tamaño distinto por la conjunción de dos cavidades, el agua de la gota más pequeña se drenará hacia la gota más grande debido a la mayor presión interna.

4.2.2 Factores que Influyen en el Rompimiento de la emulsión

4.2.2.1 Temperatura

Con la adición de calor a la emulsión aumenta el movimiento molecular, las gotas de agua se expanden y la película que rodea a éstas se rompe o reduce su resistencia; asimismo la viscosidad del aceite se abate, permitiendo el asentamiento más rápido de las partículas acuosas.

Un aumento de la temperatura puede transformar la interfase de la gota de rígida a flexible, incrementando así rápidamente la velocidad de drenaje, esto ya que el intercambio de calor contribuye a la reducción de la viscosidad de la fase continua.

Regresando a la Ley de Stoke, podemos ver que el incremento del tamaño de la gota y la fuerza de gravedad no es el único modo de maximizar la velocidad de asentamiento y así la eficiencia de la separación. Las variables en la ecuación son las densidades de las fases diferentes y la viscosidad del agua. Estos pueden ser manipulados por el cambio de temperatura. Para maximizar la velocidad de asentamiento debemos incrementar la temperatura de la emulsión.

Como podemos ver en la **figura 12**, aumentando la temperatura habrá un efecto opuesto en la viscosidad del agua lo cual nos lleva de acuerdo a la ley de stoke a un incremento

en la velocidad de asentamiento. Un incremento en la temperatura también incrementaría la diferencia de densidades entre las fases de agua y aceite la cual también es deseable para incrementar aún más la velocidad de asentamiento.

Comparando la **figura 12** con la **figura 13**, podemos ver que la densidad del agua no cambia significativamente con el incremento de la temperatura mientras que el cambio de la densidad de petróleo es mucho más grande llevando a un valor más alto para ($\rho_w - \rho_o$) y así la velocidad de asentamiento se hace mayor.

Temperature (°C)	Viscosity (cP)	Density (g/cm ³)
20	1.002	0.9982
40	0.653	0.9922
60	0.467	0.9832
80	0.355	0.9718
100	0.282	0.0006 (gas)

Figura 12. Viscosidad y densidad del agua como una función de la temperatura.

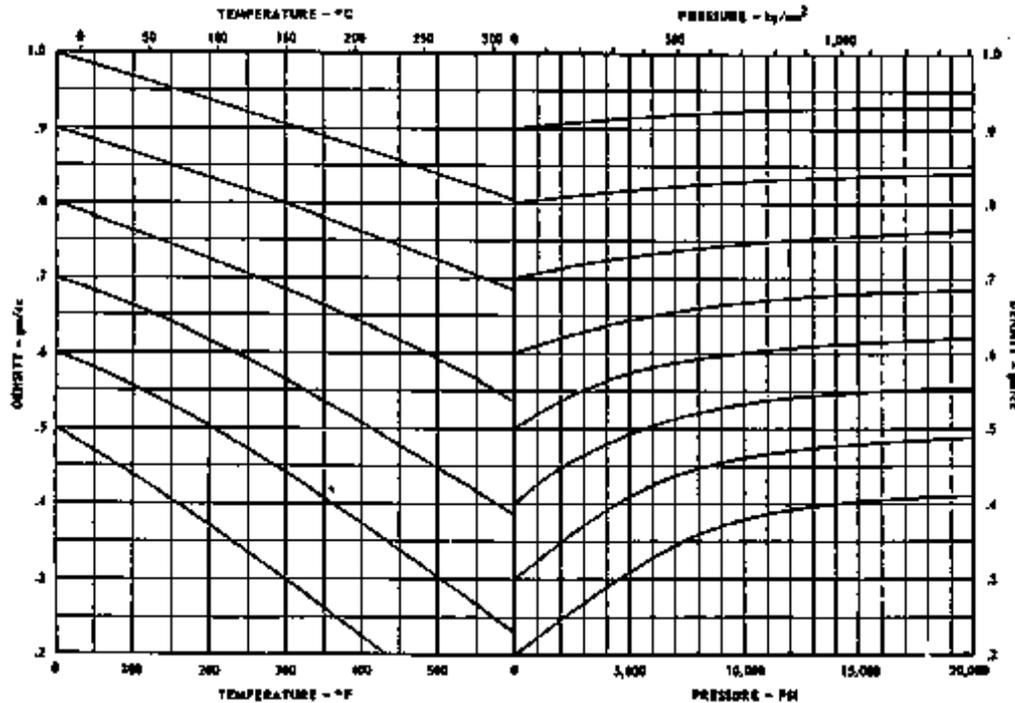


Figura 13. Densidad del petróleo crudo versus temperatura y presión.

4.2.2.2 Tiempo de Residencia

Un factor importante para promover la destrucción de este tipo de emulsiones es el tiempo de residencia esto significa suministrar un período de asentamiento no perturbado de las gotas de agua y los sólidos que comienzan a conglomerarse.

Por ello el tiempo de residencia basado en la separación por gravedad es considerado como factor influyente en la mayoría de los métodos ampliamente adoptados de separación de agua en aceite.

4.2.2.3 Efectividad de desemulsificante

La adición de productos químicos desemulsificantes, que comprueben tener un buen performance para la desemulsificación del Slop durante las pruebas de evaluación en laboratorio. Y dado que cada emulsión se puede llevar a cabo de diferente manera; se requiere tratar la emulsión con un producto en específico; reposo temporal (asentamiento por gravedad) provocando que las gotas de la fase dispersa se unan.

4.2.2.4 Agua de Lavado

El agua de lavado va a permitir retirar más rápidamente los sólidos asociados al Slop.

CAPITULO 5. EVALUACIÓN DESEMULSIFICANTES

5.1 Evaluación técnica - aditivos desemulsificantes

Debido a que los agentes desemulsionantes son tan numerosos y complejos para permitir su completa identificación, seleccionar el desemulsionante más adecuado es un arte. La selección está basada en pruebas empíricas de laboratorio conocidas como **Pruebas de botella**, las cuales se han estandarizado como técnica de selección de estos productos en los laboratorios de la industria petrolera.

Las pruebas en laboratorio ayudan a determinar cual química puede ser más efectiva para romper la emulsión de campo. Los resultados de esta prueba indican la menor cantidad de química necesaria para separar la mayor cantidad de agua de la emulsión W/O. Para el éxito de esta prueba se requiere seleccionar una muestra representativa del Slop que se tiene en el tanque, la cual debe reunir las siguientes características:

1. Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
2. Contener cantidades representativas de los químicos activos de superficie, partículas finas suspendidas presentes en el sistema.
3. Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.
4. Simular las mismas condiciones del tanque tanto como sea posible.

En la **figura 14** se esquematiza el procedimiento para la aplicación de la prueba de botella, el cual consiste básicamente en preparar una serie de botellas graduadas y añadir una cantidad determinada de 100 ml o 200 ml de la muestra de Slop fresca; se dosifican diferentes concentraciones del producto desemulsificante a cada botella dejando una botella sin desemulsificante (botella patrón), se homogeniza la mezcla y se colocan las botellas en un baño termostático a la temperatura deseada (**en este caso no se usará baño dado que las pruebas se harán en frío**). Cada cierto tiempo se lee el

volumen de agua coalescida y se observa la calidad de la interfase, del agua separada y de las paredes del tubo. Con esta data se construye la gráfica de Porcentaje de agua separada en función del tiempo. Tal gráfica permite determinar que desemulsificante tiene un buen performance en la desemulsificación del Slop.

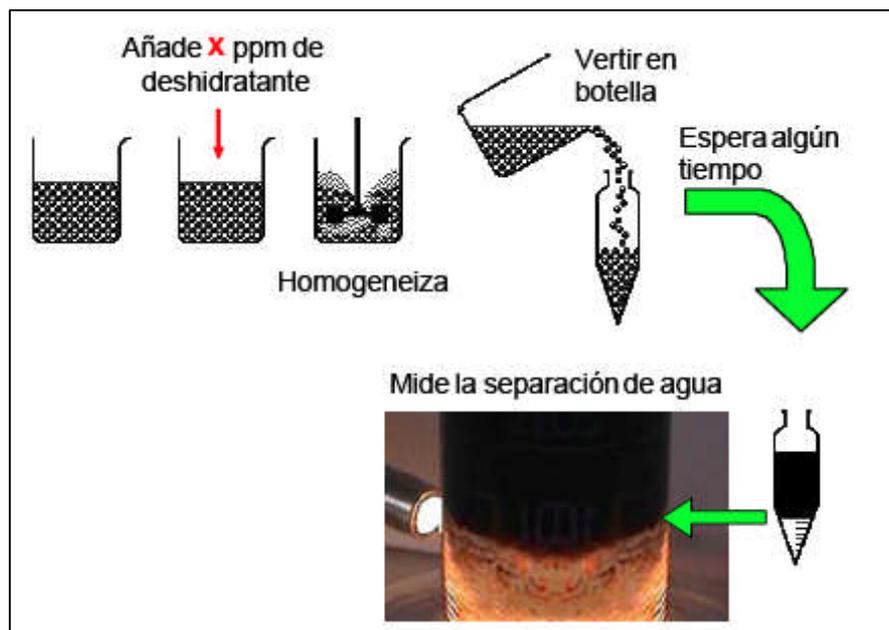


Figura 14. Procedimiento para la realización de la prueba de botella.

La evaluación técnica se basa en el uso de desemulsificantes para tratar en frío el Slop del tanque 1C, pues los aditivos a evaluar muestran muy buena performance incluso en tratamiento en los cuales se tiene limitaciones de temperatura en tanques. Para ello se realizó los ensayos de desemulsificación de slop las que constan de las siguientes etapas:

5.1.1 Primera Etapa:

Se envió una muestra de Slop del tanque 1C a Brasil para ser analizado por especialistas. En éste primer análisis se realizaron ensayos con 40 (cuarenta) diferentes productos químicos desemulsificantes de Slop en Frío. De ésta evaluación preliminar se recomendaron 17 (Diecisiete) desemulsificantes, para ser probados en Perú con una nueva muestra de Slop.

5.1.2 Segunda Etapa: (Ver imágenes en Anexo 2)

De acuerdo a los productos químicos recomendados en la primera etapa, se procede a hacer una evaluación con una nueva muestra de Slop del tanque 1C.

Totalizado del Blanco: El totalizado de la muestra se realiza con un aditivo rompedor total de emulsión el usado en este trabajo es el **Embreak CDM 2870** lo que nos permitió caracterizar a la muestra.

Característica de muestra de Slop evaluado: BSW = 45% V, BS = 3.5% V.

Se prueban los 17 (Diecisiete) desemulsificantes en altas dosis (**3000 ppm volumétrico, a temperatura ambiente**), donde sólo se obtuvo un resultado de separación aceptable con 3 aditivos. Después de un tiempo de reposo de 45 horas se obtuvieron los siguientes resultados:

- **Producto EXP. 3107:** Logró separar 23% de BSW. El agua separada tenía un aspecto limpio, libre de aceite.
- **Producto EXP. 3197:** Logró separar 2% de BSW. El agua separada tenía un aspecto turbio.
- **Producto EXP. 3020:** Logró separar 3% de BSW. El agua separada tenía un aspecto turbio.

5.1.3 Tercera Etapa: (Ver imágenes en Anexo 3).

En ésta etapa se procedió a realizarse ensayos con los productos químicos que tuvieron buenos resultados en la segunda etapa (EXP.3107, EXP.3197, EXP.3020). Pero ésta vez se realizaron pruebas a diferentes dosificaciones, con la finalidad de encontrar la dosis óptima de aditivo.

Muestra de Slop evaluado:

			Nivel T1C	27.5'
			A/L	14 -5 - 0
			E	1-0-0
MUESTREO	CANT	MUESTRA	NIVEL	DIA / HORA MUESTREO
Tanque 1C	5 glns	fondo	3'	Jueves 18 DIC 10:30 pm
	2 glns	centro	14'	
	2 glns	tapa	19'	

Se emplearon muestra de 200 mL de Slop del tanque 1C, y en las dosificaciones ensayadas se consideró el efecto del agua de lavado en un 10% en volumen. Las dosis fueron las siguientes:

- **Desemulsificante EXP. 3107:** 500 – 1000 – 2000 – 3000 ppm vol. (SIN AGUA DE LAVADO)
- **Desemulsificante EXP. 3107:** 500 – 1000 – 2000 – 3000 ppm vol. (CON 10% DE AGUA DE LAVADO)
- **Desemulsificante EXP. 3197:** 500 – 1000 – 2000 – 3000 ppm vol. (SIN AGUA DE LAVADO)

- **Desemulsificante EXP. 3197:** 500 – 1000 – 2000 – 3000 ppm vol. (CON 10% DE AGUA DE LAVADO)
- **Desemulsificante EXP. 3020:** 2000 – 3000 ppm vol. (SIN AGUA DE LAVADO)
- **Desemulsificante EXP. 3020:** 2000 – 3000 ppm vol. (CON 10% DE AGUA DE LAVADO)

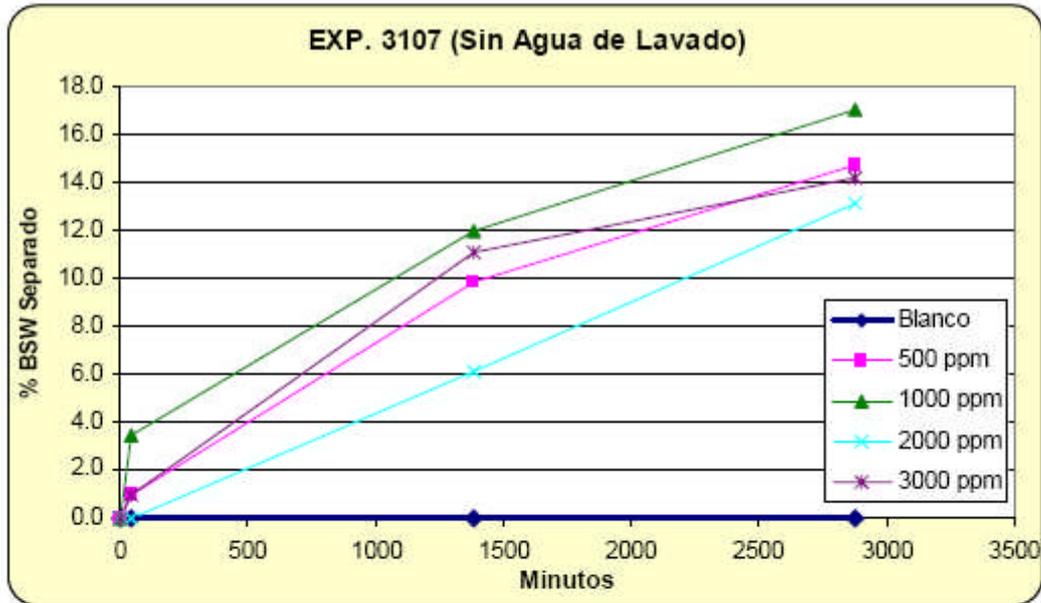
Resultado: Las pruebas realizadas en la Tercera Etapa muestran un buen desempeño del EXP.3107 en amplio rango de dosificación. El EXP. 3020 también tuvo resultados relativamente aceptables, mientras que el EXP.3197 no tuvo un buen desempeño, por lo que quedará descartado en el tratamiento. **En la Tabla 1** se muestra el resumen de los resultados obtenidos en la Tercera Etapa (ppm de dosificación, %Agua de lavado, etc).

DETALLE DE TERCERA ETAPA			% Volumen de BSW separados (tiempos en minutos)				Calidad de Agua
Muestra	ppm Vol	% Agua de Lavado	0	45	1380	2880	
Blanco	0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3107	500	0	0.0	1.0	9.8	14.7	Regular
EXP.3107	500	10	0.0	0.0	9.5	16.3	Buena
EXP.3107	1000	0	0.0	3.5	12.0	17.0	Buena
EXP.3107	1000	10	0.0	1.0	4.6	13.4	Buena
EXP.3107	2000	0	0.0	0.0	6.1	13.1	Buena
EXP.3107	2000	10	0.0	0.0	0.0	10.2	Buena
EXP.3107	3000	0	0.0	1.0	11.1	14.2	Buena
EXP.3107	3000	10	0.0	0.0	2.1	11.2	Buena
EXP.3197	500	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	500	10	0.0	0.0	9.5	9.5	Regular
EXP.3197	1000	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	1000	10	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	2000	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	2000	10	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	3000	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3197	3000	10	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3020	2000	0	0.0	0.0	14.8	14.8	Regular
EXP.3020	2000	10	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3020	3000	0	0.0	0.0	0.0	0.0	----
EXP.3020	3000	10	0.0	0.0	9.4	15.9	Buena

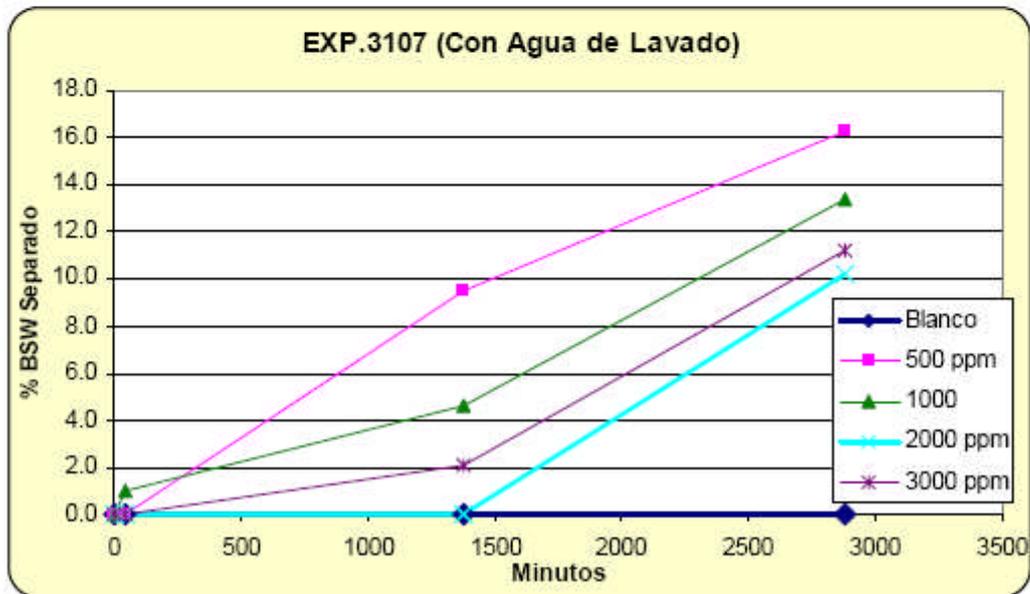
Tabla 1: Resumen de Resultados de la Evaluación Técnica - Tercera Etapa. Para las lecturas del %BSW separado en las muestras con agua de lavado, éste porcentaje de agua ha sido descontado del volumen total.

Las siguientes gráficas muestran las tendencias de los resultados de la Tercera Etapa para los aditivos EXP.3107, EXP 3197 y EXP.3020.

EXP.3107: Se aprecia buen desempeño en amplio rango, incluso a dosis relativamente bajas (500 ppm). Para éste caso se han tenido buenos resultados con agua de lavado y sin agua. (Ver Gráficas 1 y 2).

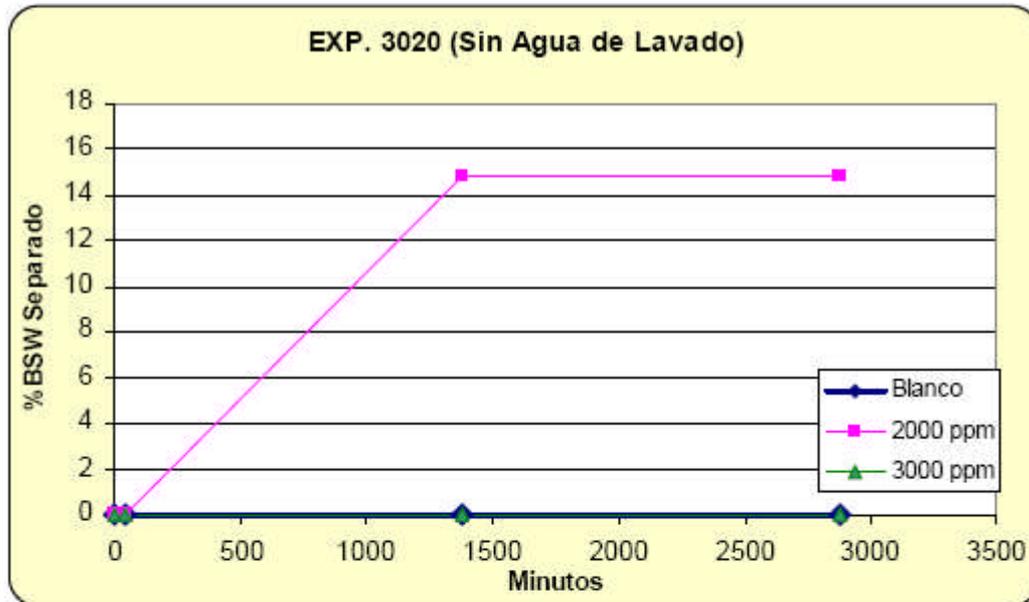


Gráfica 1: Desempeño del EXP. 3107, sin utilizar agua de lavado

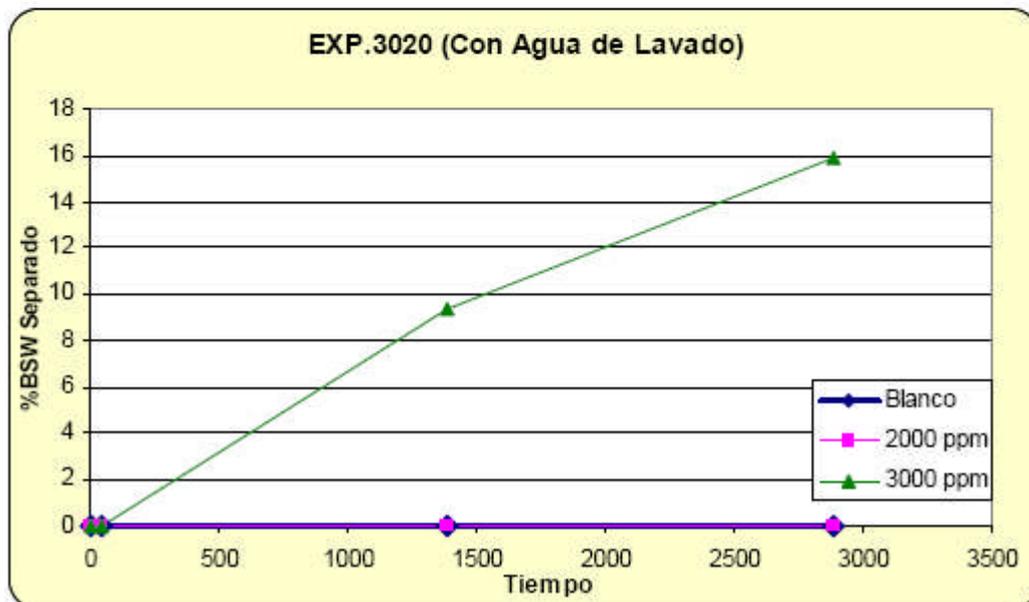


Gráfica 2: Desempeño del EXP. 3107, utilizando 10% de Agua de lavado

EXP.3020: En algunos casos se han tenido buenos resultados empleando agua de lavado y en otros sin utilizar agua. En algunos ensayos no se ha tenido separación de BSW. Sin embargo no se debe descartar éste aditivo, pues el %BSW separado luego de 48 horas de reposo es relativamente alto (16% BSW). (Ver Gráficas 3 y 4).

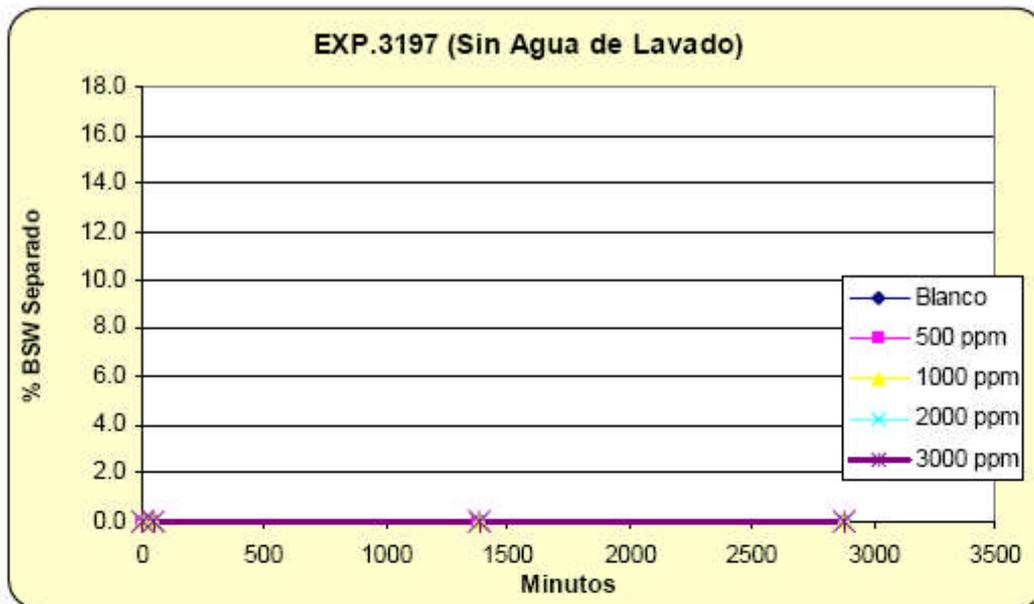


Gráfica 3: Desempeño del EXP. 3020, sin utilizar agua de lavado.

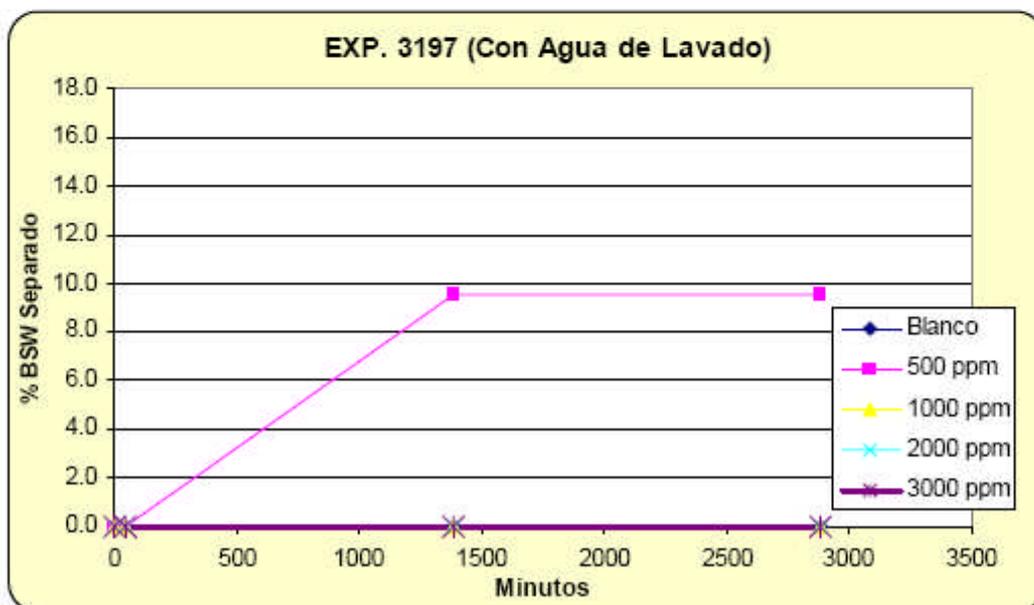


Gráfica 4: Desempeño del EXP. 3020, utilizando 10% de Agua de lavado.

EXP.3197: En casi la totalidad de los ensayos de la Tercera Etapa no se obtuvo buenos resultados, por lo que éste aditivo quedaría descartado. Ver Gráficas 5 y 6.



Gráfica 5: Desempeño del EXP. 3197, sin utilizar agua de lavado.



Gráfica 6: Desempeño del EXP. 3197, utilizando 10% de Agua de lavado.

5.2 Selección aditivo de mejor performance en frío

Basándonos en la Evaluación Técnica Preliminar, se procedió a realizar una última evaluación con el objetivo de seleccionar el aditivo de mejor desempeño de los dos ya probados EXP 3107 y EXP 3020, las pruebas se realizaron en el laboratorio de la Refinería con muestra de Slop del tanque 1C. A continuación se detalla el proceso de selección:

Muestra de Slop evaluado:

MUESTREO			CANT	MUESTRA	NIVEL de toma de muestras	DIA / HORA MUESTREO
DIA: LUNES 05/01/09 Muestra compositiva			Nivel T1C		28'	
			A/L		14 -0 -0	
			E		4-0-0	
Tanque 1C			5 glns	Fondo	3'	Lunes 05 ENE 21: 00 pm
			Centro	16'		
			Tapa	23'		

Las pruebas se realizaron con una muestra compositiva de Slop del tanque 1C.

La muestra compositiva fue tomada en tres niveles: 23 pies (fase aceite), 16 pies (fase emulsión) y a 3 pies (fase acuosa).

Los niveles del tanque 1C en el momento que se tomó la muestra fueron:

Nivel Total = 28 pies.

Nivel de Agua = 14 pies.

Altura de emulsión = 4 pies.

Característica de muestra de Slop tratado: BSW = 55%V, BS = 3%V.

Se emplearon muestras de 200 mL de la muestra composita del Slop del tanque 1C, y en las dosificaciones ensayadas se consideró el efecto del agua de lavado en un 10% en volumen. Las dosis fueron las siguientes:

- **Muestra “BLANCO”**: Sin Agua de lavado y sin desemulsificante.
- **Desemulsificante EXP. 3107**: Dosis de 800 – 1500 – 3000 - 5000 ppm Vol. (sin agua de lavado).
- **Desemulsificante EXP. 3107**: Dosis de 800 – 1500 – 3000 ppm Vol. (Utilizando 10 % de agua de lavado)
- **Desemulsificante EXP. 3020**: Dosis de 2200 – 3000 ppm Vol. (sin agua de lavado).
- **Desemulsificante EXP. 3020**: Dosis de 2200 – 3000 ppm Vol. (Utilizando 10% de agua de lavado).

La evaluación consiste en un test de Botellas, tratando el Slop con un desemulsificante a distintas dosificaciones. Una vez dosificado el desemulsificante, se procede a agitar uniformemente el composito y dejar reposar **EN FRÍO**. Luego se van anotando las lecturas de BSW separado como función del tiempo de reposo.

El tiempo de la evaluación fue de 45 horas, a temperatura ambiente.

Resultado: Los resultados obtenidos se describen, a continuación:

A. Muestra “BLANCO”:

Tuvo una muy baja separación de agua (sólo 3.5% vol durante los primeros 20 minutos de reposo). Luego no separó más agua, y permaneció constante en 3.5% vol durante el

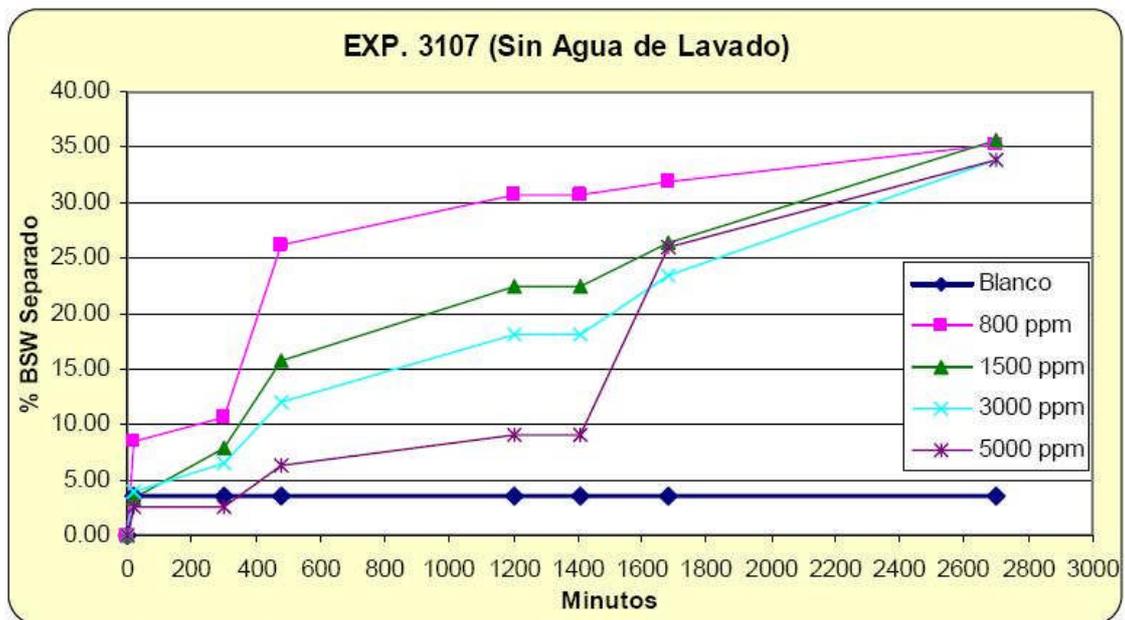
resto de la evaluación. Ver Gráficas comparativas del “BLANCO” con el EXP.3107 y con el EXP.3020.

B. DESEMULSIFICANTE EXP.3107:

Se aprecia un excelente desempeño en amplio rango de dosificación. Incluso se han tenido buenos resultados a bajas dosis (800 ppm).

La separación de agua empezó a observarse desde los 20 minutos de tiempo de reposo, y continuó durante el resto de la evaluación. La cantidad de agua separada al final de la evaluación llegó hasta valores de 36% vol de BSW.

En todo momento de la evaluación, el agua separada tuvo un aspecto limpio, completamente libre de aceite y emulsión. Para éste caso, el efecto del uso de agua de lavado no es muy notorio, pero si lo será cuando la cantidad de sedimento del Slop a tratar sea mayor. (Ver Gráficas 7 y 8)



Gráfica 7: Desempeño del EXP. 3107, sin utilizar agua de lavado

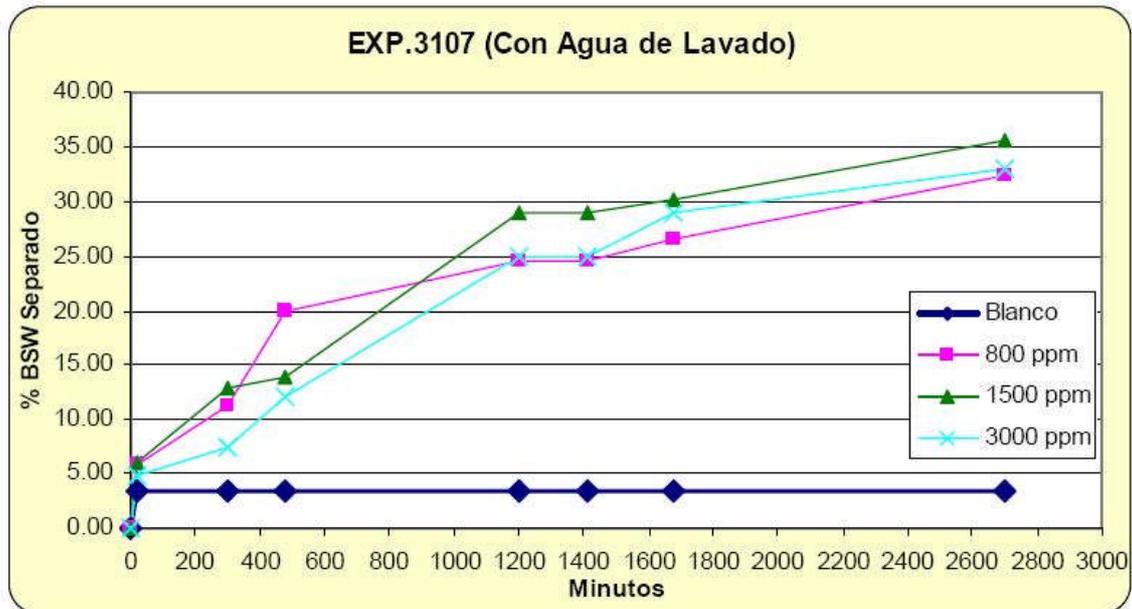


Gráfico 8: Desempeño del EXP. 3107, utilizando 10% de Agua de lavado

C. DESEMULSIFICANTE EXP.3020:

Se aprecia un excelente desempeño pero sólo a altas dosificaciones (mayores a 2000 ppm vol). En bajas dosis los resultados no son muy buenos (de acuerdo a las evaluaciones preliminares realizadas por GE Water).

Con altas dosis, se tiene una buena separación de agua en tiempos de reposo relativamente cortos. Al cabo de 20 minutos de tiempo de reposo ya se había logrado separar hasta 29% vol BSW. Pero luego a medida que el tiempo transcurre, la separación prácticamente se detiene.

Las primeras fases acuosas separadas tuvieron un aspecto turbio (arrastre de aceite) y a medida que pasa el tiempo de evaluación el aspecto del agua fue mejorando.

Al final de la evaluación, se ha logrado separar hasta un 36% vol BSW. Para éste caso, el efecto del uso de agua de lavado no es muy notorio, pero si lo será cuando la cantidad de sedimento del Slop a tratar sea mayor. (Ver Gráficas 9 y 10)

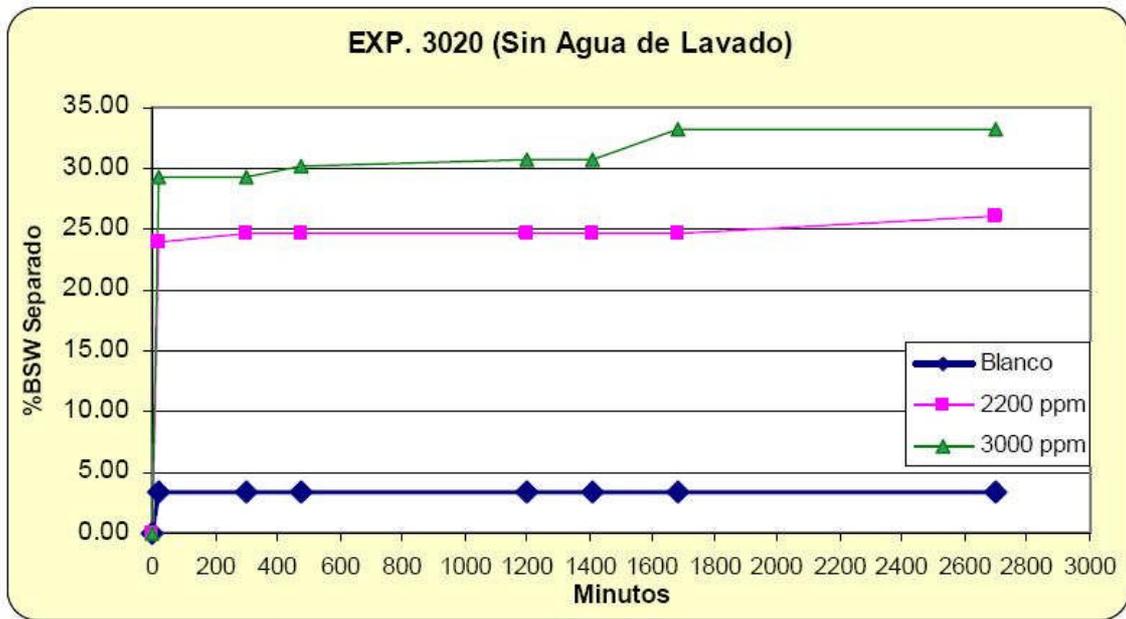


Gráfico 9: Desempeño del EXP. 3020, sin utilizar agua de lavado.

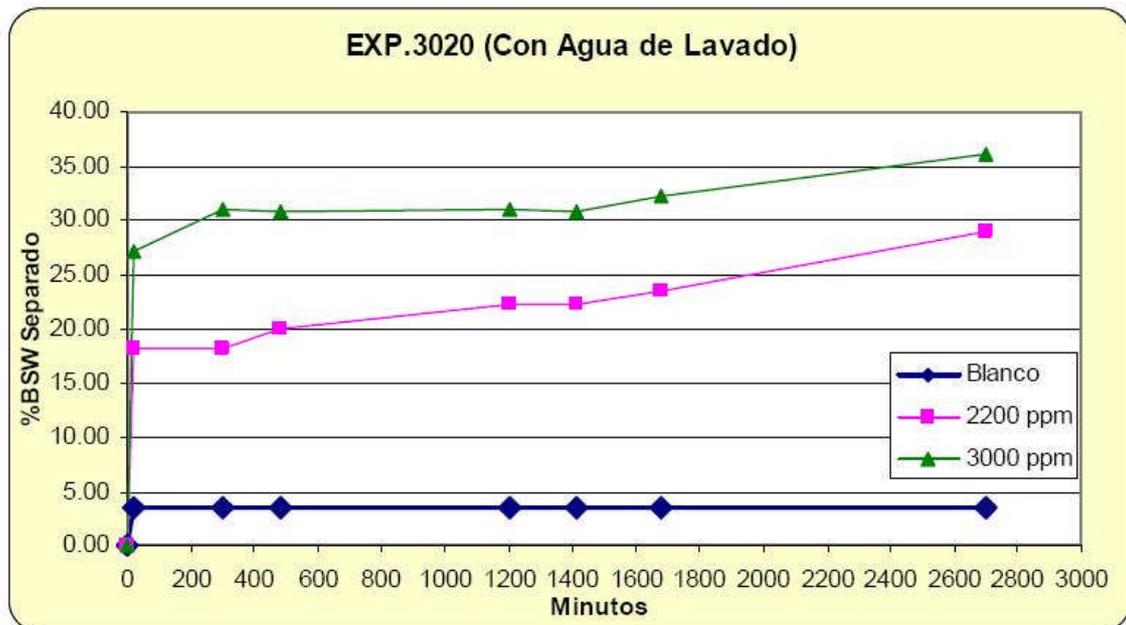


Gráfico 10: Desempeño del EXP. 3020, utilizando 10% de Agua de lavado.

Resultado: Los resultados obtenidos se resumen en la **Gráfica 11**. Se puede apreciar que el EXP.3107 tiene excelentes resultados a dosis relativamente bajas (800 – 1500 ppm) con agua y sin agua de lavado. Para el caso del EXP.3020, si bien es cierto logra buenos resultados con bajos tiempos de residencia, las dosis requeridas son

relativamente altas (mayores a 2000 ppm). Además el agua separada en las muestras del EXP.3107 presenta mejor aspecto.

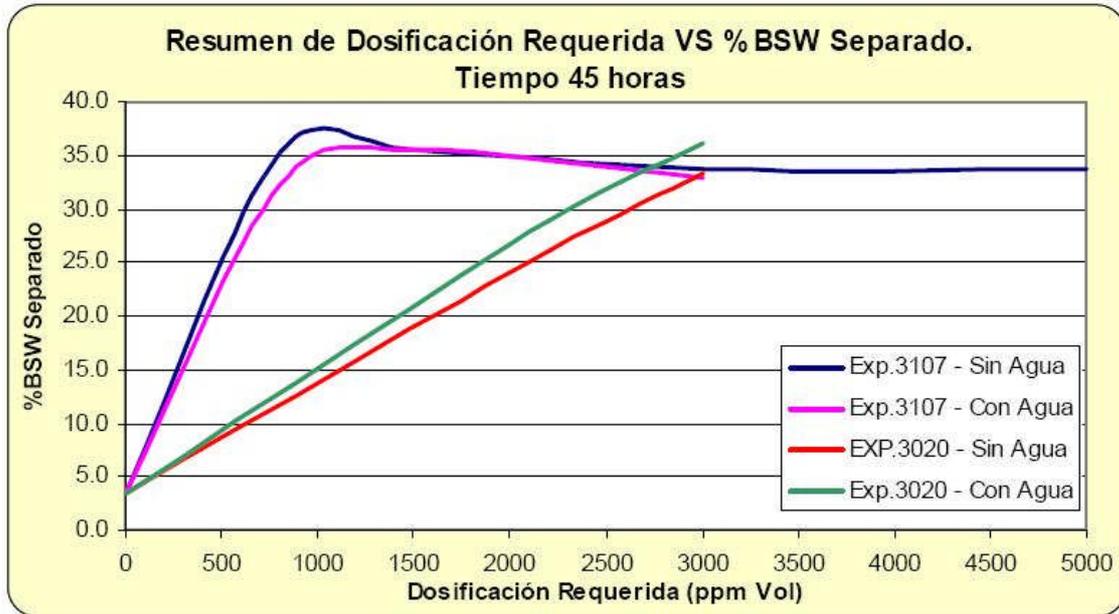


Gráfico 11: Dosificación Requerida VS % BSW Separado para EXP.3107 y EXP.3020

En la **Tabla 2** se muestra los resultados detallados, indicando las dosificaciones requeridas, el tipo de desemulsificante utilizado, el %BSW separado, el tiempo de residencia y el aspecto del agua separada.

Se reporta el Registro Fotográfico de la Evaluación. **(Ver imágenes en Anexo 4)**

DETALLE DE CUARTA ETAPA			% Volumen de BSW separados (tiempos en minutos)								Apariencia del Agua Separada
Muestra	ppm Vol	% Agua de Lavado	0	20	300	480	1200	1410	1680	2700	
Blanco	0	0	0.0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	Regular
EXP.3107	800	0	0.0	8.4	10.7	26.2	30.7	30.7	32.0	35.3	Excelente
EXP.3107	800	10	0.0	5.9	11.2	20.0	24.5	24.5	26.5	32.4	Excelente
EXP.3107	1500	0	0.0	3.3	7.9	15.8	22.4	22.4	26.3	35.6	Excelente
EXP.3107	1500	10	0.0	6.1	12.8	13.9	28.9	28.9	30.2	35.6	Excelente
EXP.3107	3000	0	0.0	3.9	6.5	12.1	18.2	18.2	23.4	33.8	Excelente
EXP.3107	3000	10	0.0	4.8	7.4	12.0	24.9	24.9	28.9	32.9	Excelente
EXP.3107	5000	0	0.0	2.6	2.6	6.3	9.1	9.1	26.0	33.8	Excelente
EXP.3020	2200	0	0.0	24.0	24.7	24.7	24.7	24.7	24.7	26.1	Buena
EXP.3020	2200	10	0.0	18.2	18.2	20.1	22.2	22.2	23.5	28.9	Buena
EXP.3020	3000	0	0.0	29.3	29.3	30.1	30.7	30.7	33.3	33.3	Buena
EXP.3020	3000	10	0.0	27.1	30.9	30.9	30.9	30.9	32.2	36.1	Buena

Tabla 2 Resultados Detallados de la Evaluación del Tratamiento de Slop en Frío en Refinería La Pampilla.

CAPITULO 6. MECANISMO Y LOGÍSTICA DE TRATAMIENTO EN CAMPO

6.1 Mecanismo de tratamiento con desemulsificante seleccionado

La acción de productos para el tratamiento de Slop puede resumirse en cuatro fases:

- Debe tener alta actividad de superficie, de manera que proporcione atracción fuerte a la interfase aceite/agua.
- Debe impartir una fuerza de atracción a las partículas de agua y sólidos emulsificados de manera que produzca floculación
- Debe actuar sobre la película de emulsión para romperla y permitir que las gotas de agua se aglomeren.
- Cuando los sólidos estabilizan la emulsión, el producto debe dispersar las salidas hacia la fase del agua.

Al mezclar distintos componentes químicos como el caso del desemulsificante seleccionado, este desemulsificante optimizará estas propiedades deseadas para cumplir las necesidades de las distintas emulsiones.

Entre más rápido llegue el producto químico a la interfase, mejor trabajo realizará. Debido a que el emulsificante natural se encuentra presente en primer lugar, por lo general se concentra en la interfase y obstaculiza la acción del rompedor de emulsión. Con el fin de ayudar a su migración hacia la interfase, se ha añadido a la formulación disolventes aromáticos solubles en aceites. El producto debe mezclarse muy bien con el Slop antes de que la fase de aceite haya tenido la oportunidad de diluir el disolvente y hacer que el desemulsificante se salga de la solución.

Una vez en la interfase, el desemulsificante procede a la floculación, después de la floculación las gotas de agua se reúnen dando como resultado un crecimiento rápido del tamaño de la gota contaminada con sólidos y una separación visible de las tres fases.

Los sólidos tales como sales, productos de saponificación, sulfuro de hierro, arcilla, parafinas y asfáltenos se acumulan en la interfase y contribuyen a su estabilidad. En el Slop los sólidos son retirados por el desemulsificante a la fase de agua, pues este tiene un extremo que se ve muy atraído hacia el sólido formando una película sobre éste. El otro extremo tiene una fuerte atracción hacia el agua transportando la partícula sólida hacia esta fase.

El producto final para tratamiento del Slop debe ser dispersible, casi soluble en la fase aceite de la emulsión y tiene suficiente afinidad con la fase agua para que sea parcialmente soluble en ella, él debe rebotar de una fase a otra y no perderse en ninguna de ellas.

6.2 Logística del Tratamiento

Materiales y Equipos

Tanque de Tratamiento – T1C

Bomba de Recirculación

Bomba Dosificadora

Slop Sucio

Desemulsificante (Químico)

6.3 Procedimiento

Una vez recogido las corrientes que conforman el Slop en el tanque T-1C, se procede a:

(Ver Esquema II)

- Drenar el agua libre (no emulsionada) del tanque.

Es conveniente drenar toda el agua libre presente en el tanque, debido a que es un agua de mala calidad (alto contenido de sales y cloruros) que impiden un buen lavado del hidrocarburo.

- Tomar muestra compositiva de tapa centro y fondo del tanque.
- Con la centrifuga analizar el BSW a dicha muestra.
- Si el BSW es mayor de 5% el Slop está fuera de especificaciones para ser cargado a las plantas.
- La lectura de BSW obtenido definirá la dosis de desemulsificante a inyectar.
- Inyectar el agua de lavado.

El agua de lavado a usar debe ajustarse a un 10% del volumen a tratar en el tanque. Así mismo esta agua deberá ser de buena calidad es decir deberá ser agua de pozo, o tratada, según disponibilidad de planta o campo de petróleo, no es conveniente usar agua de reservorio por ser de alta salinidad.

- Dosificación del Desemulsificante.

Aplicar el desemulsificante en la succión de la bomba de recirculación.

BSW PROMEDIO	ppm
Menor 45 %	< 800
Prom 45 - 55 %	800-1500
Mayor 55%	> 1500

- Recircular el tanque.

Para homogenizar todo el fluido es importante hacer recircular el tanque en su totalidad de volumen, esta recirculación debe hacerse hasta completar el volumen total del tanque unas 3 veces logrando así un buen efecto de mezcla de un 80 - 85% de eficiencia. El tiempo de recirculación será de 24 hrs con una capacidad de bomba (270 m³/hr).

- Asegurar tener tiempo de reposo adecuado (48 hrs).

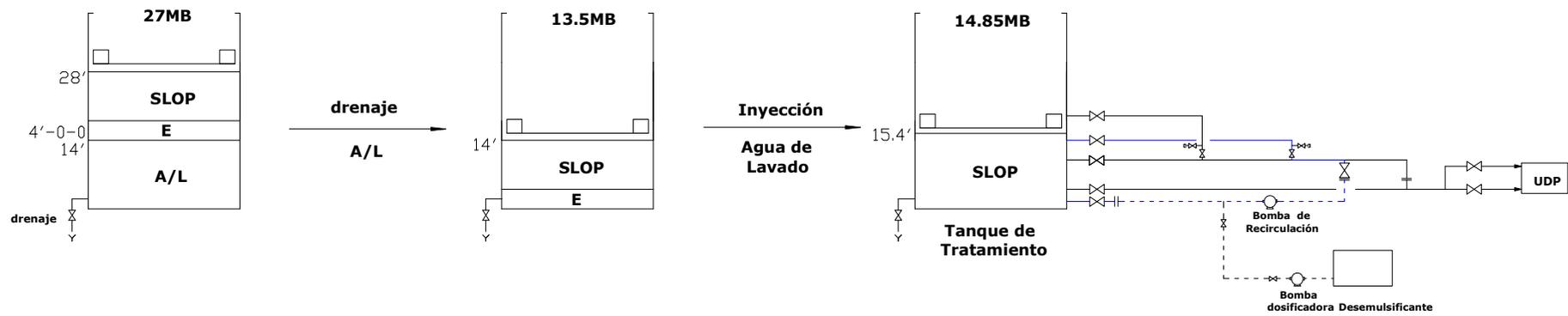
Se deja reposar el Slop con el fin que precipiten todos los sólidos y el agua emulsionados que tenga el Slop tratado.

- Los contaminantes serán drenados por el fondo del tanque.

Pasado este tiempo de reposo se drena el agua y los sólidos precipitados, ya al iniciar a salir el Slop limpio por el drenaje, se cierra el drenaje y se dejan unas 2 horas más en reposo.

- Tomar muestras de tapa centro y fondo del tanque.
- Con la centrifuga se analizan estas muestras para determinar el contenido de agua y sólidos (BSW) que aún tenga.
- Dando un BSW inferior al 2% se envía este Slop a planta.
- Se debe drenar diariamente el tanque que tiene el Slop limpio con el fin de evacuar las impurezas que aún pueda precipitar.

ESQUEMA II. ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO DE DESEMULSIFICACIÓN DE TANQUE DE SLOP



A/L : Agua libre
— : Línea de Recirculación

6.4 Tratamiento opcional con Uso de Gun Barrel

Para este estudio sólo se menciona la incidencia que se tendría en el tratamiento con el uso opcional del Gun Barrel como tratamiento de lavado del slop previo a la desemulsificación en el tanque de tratamiento TIC. A continuación se describe con mayor detalle lo que constituye un Gun Barrel y se destaca su uso en campos petroleros que es donde tiene un uso más común.

El Gun Barrel o tanque de Lavado es un sistema económico usado en la deshidratación de petróleo pesado (hasta 22 API), este sistema provee suficiente tiempo de retención

En los tanques de lavado (gun barrel), la mezcla o corriente de entrada, entra por el tubo central, por debajo del nivel de agua; de tal forma, que el agua presente en el tanque actúa como una columna o colchón de lavado del petróleo que asciende.

La salida de agua es controlada por un sistema de sifón variable, o controlador de nivel.

Este tipo de sifón asegura que el agua dentro del tanque mantenga el nivel necesario para el lavado del petróleo.

El nivel de agua es determinado considerando el tiempo de reposo para que el petróleo pueda ascender y las gotas de agua atrapadas por el petróleo, desciendan.

La velocidad de las partículas, el tiempo de retención. La viscosidad y la densidad de los líquidos son factores que intervienen en la selección de los tanques de lavado. El tiempo de retención es directamente proporcional a la aceleración de la gravedad (g); al diámetro de la partícula; a la diferencia de densidades del petróleo y gas e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido en el cual la gota está suspendida (expresada según la **Eq.1**).

6.4.1 Funcionamiento de los Gun Barrels

Los tanques de lavado o tanques de decantación para la separación de emulsiones de agua en petróleo se basan en el principio de gravedad diferencial. En otras palabras, siendo el agua más pesada que el petróleo, se asienta en el fondo de un tanque que contiene una mezcla de los dos.

Por experiencia, sin embargo, las pequeñas partículas de agua en las emulsiones generalmente se rodean por películas de una materia suficientemente dura y estable para resistir la ruptura y evitar que se junten o reúnan las gotas de agua en un período de tiempo razonable. Por tanto, el calor, los productos químicos, los auxiliares mecánicos o sus diversas combinaciones, son comúnmente necesarios para acelerar la separación.

A continuación se discuten las diversas partes del tanque de lavado. Cada una de ellas sirve para un propósito específico.

1. La línea de entrada es la tubería que conduce la emulsión del agua y el petróleo hasta el tubo separador de gas o tubería conductora.
2. El tubo separador de gas (llamado también tubería conductora) es la tubería grande por la que pasa la emulsión antes de entrar al tanque. Puede montarse ya sea dentro o fuera, y sirve para tres propósitos principales:
 - A. Separa el gas de la emulsión disminuyendo la turbulencia dentro del tanque. El gas se descarga de la parte superior del tubo separador de gas al tanque manteniendo de esa manera la presión atmosférica.
 - B. Sirve como tanque de compensación para evitar que las emulsiones se introduzcan al tanque por las bocas bajo presión.
 - C. Distribuye la emulsión a la sección del agua por medio de un arreglo esparcidor el cual se encarga de distribuir la emulsión lo más finamente posible a fin de

aumentar el área de contacto entre el agua de lavado y la emulsión, favoreciendo así la coalescencia de las partículas de agua.

3. El cuerpo del tanque contiene el agua de lavado o capa de agua, emulsión de petróleo y capas limpias, y permite tiempo para la separación del petróleo y el agua.
4. La válvula de descarga de agua controla la cantidad de agua en el tanque de lavado.
5. La línea de descarga conduce el petróleo limpio desde el tanque de lavado hasta los tanques de almacenaje.

(Ver figura 15)

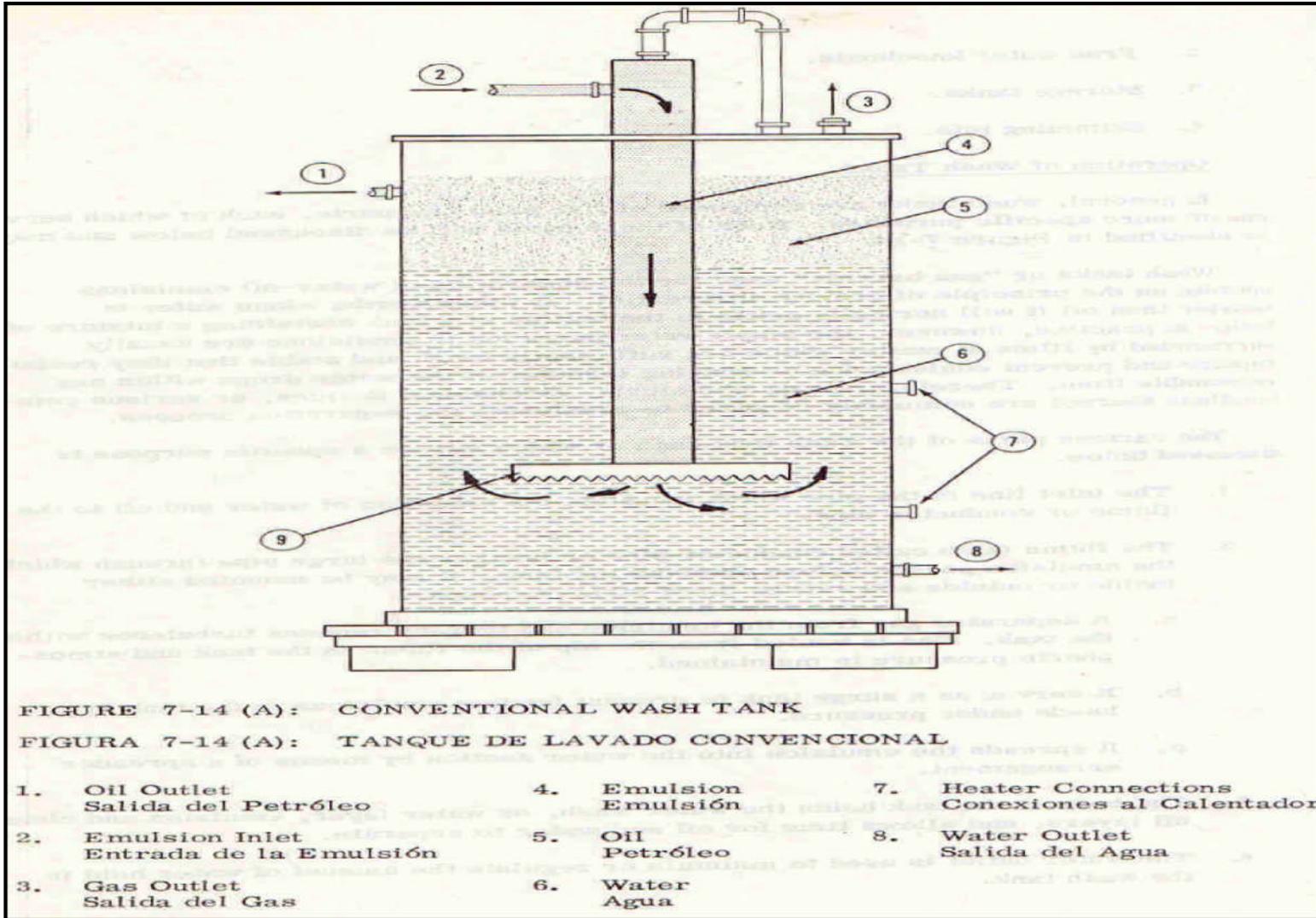


Figura 15. Tanque de Lavado Convencional.

Mientras que la emulsión entra al tubo conductor de gas la boca de entrada, se sujeta sólo a la presión atmosférica. Ya que cierta presión se necesita en el equipo de producción aguas arriba del tanque de lavado, una cantidad de gas se liberará en cuanto la presión se reduzca a la de la atmósfera, y este gas se eliminará a través del escape de gas. Se permite sólo al líquido que se encauce por el tubo conducto y que entre en el agua al fondo.

Teóricamente, hay dos capas por encima del agua libre en el tanque de lavado, una emulsión y otra capa superior de petróleo limpio. Estas capas no están claramente definidas, sino que se mezclan entre sí. La emulsión sube con relativa facilidad por el agua libre, luego penetra en la capa de emulsión donde su ascenso es más lento. En esta capa el agua restante se asienta y el petróleo, siendo más ligero que la emulsión sube a la superficie y, saliendo del tanque de lavado por la salida del petróleo, pasa al tanque de almacenaje.

Si se necesita calor adicional para romper la emulsión, debido a las corrientes termales en el tanque, el problema se hace más complicado, especialmente en el caso de petróleos altamente viscosos. El aumento de temperatura en la rompimiento de las emulsiones tiene la acción especial de aumentar la gravedad diferencial y de reducir la viscosidad y la fuerza de la película en la emulsión.

La acción de la separación del petróleo y el agua en el tanque de lavado permite una operación de lavado con agua y suficiente tiempo para que el agua se asiente por diferencia de gravedad.

Ya que todas las emulsiones no son idénticas, no puede establecerse una norma para la cantidad de agua libre que debe permanecer en el tanque lavador. El lavado no tiene efecto apreciable en ciertas emulsiones, y una pequeña cantidad de agua se debe dejar

en el tanque. Otras emulsiones, sin embargo, se fracturan completamente por el lavado, y el agua debe mantenerse a un nivel alto en el tanque de lavado. También la duración de retención depende de la emulsión, y no se puede establecer una norma para la separación. Por lo tanto, el diseño depende del tipo, de la gravedad y las características particulares de la emulsión que va a tratarse.

6.5 Consideraciones Adicionales

Se mencionan algunas consideraciones para mitigar la producción de Slop Oil en refinerías:

- Nunca mezclar el Slop Oil con el crudo en los tanques de almacenamiento.
- Instalar medidores en las líneas de alimentación para asegurar que la inyección de Slop pueda ser controlada.
- La inyección de Slop deberá ser menor que 0.5% de la carga de crudo.
- La inyección ideal para el Slop es después de la válvula de mezcla de la etapa de desalado.
- La capa de emulsión del tanque de Slop no debe ser enviada a la unidad de fraccionamiento de crudo ya que esto crea un ciclo vicioso.
- Nunca intentar reprocesar los DAF skimmings. Estos skimmings deben ser tratados en un circuito separado.

CAPITULO 7. ESTUDIO ECONOMICO

7.1 Introducción

Este apartado sintetiza toda la información que el proyecto requiere para que a través del análisis de un indicador financiero, se pueda llegar a la conclusión final, si el proyecto se aprueba o no.

7.2 Evaluación financiera

Relación beneficio – costo (B/C)

La relación beneficio / costo es un indicador que mide el grado de desarrollo y bienestar que un proyecto puede generar a una comunidad.

La relación Beneficio/costo está representada por la relación

$$\frac{\text{Ingresos}}{\text{Egresos}}$$

El análisis de la relación B/C, toma valores mayores, menores o iguales a 1, lo que implica que:

- $B/C > 1$ implica que los ingresos son mayores que los egresos, entonces el proyecto es aconsejable.
- $B/C = 1$ implica que los ingresos son iguales que los egresos, entonces el proyecto es indiferente.
- $B/C < 1$ implica que los ingresos son menores que los egresos, entonces el proyecto no es aconsejable.

COSTOS

Los Costos que implica la aplicación de este tratamiento de desemulsificación del tanque de slop por tratamiento en frío, son las siguientes:

- El costo por concepto de compra del producto químico desemulsificante EXP 3107. Para el tratamiento del tanque para un volumen de 13.5 MB de slop con una dosis de **1500 ppm** de aditivo se tiene que el volumen de aditivo a usar será:

$$1500 \frac{\mu L}{L} = \frac{V_{aditivo}}{13.5 MB * 42 \frac{gal}{B} * 3.7854 \frac{L}{gal}}$$

$$V_{aditivo} = 3219 \text{ Litros}$$

$$d(\text{aditivo}) = 0.86 \frac{kg}{l} \quad \longrightarrow \quad m(\text{aditivo}) = 2768.75 kg$$

$$\text{Costo de químico (\$/kg):} \quad \frac{\$ 6}{kg}$$

$$\text{Costo por tratamiento} = \$16,612.5$$

$$\text{Costo mensual} = \$49,837.5$$

$$\text{Costo anual} = \$598,050$$

COSTO DE CANTIDAD DE ADITIVO EXP3107 PARA EL TRATAMIENTO TANQUE SLOP					
Costo EXP3107 (US\$/kg)	Cantidad aditivo (kg)	Costo / tratamiento (US\$)	N° Tratamientos al mes	Costo mensual (US\$)	Costo anual (US\$)
6	2768.75	16612.5	3	49837.5	598050

- El costo por concepto de mano de Obra:

Mano de Obra por tratamiento: 30% = 5000 US \$

COSTO POR MANO DE OBRA		
Costo / tratamiento (US\$)	Costo Mano Obra mensual (US\$)	Costo Mano Obra anual (US\$)
5000	15000	180000

- El costo por Análisis de Laboratorio:

Análisis de Laboratorio por tratamiento = 900 US \$

COSTO POR ANÁLISIS DE LABORATORIO		
Costo / tratamiento (US\$)	Costo Análisis mensual (US\$)	Costo Análisis anual (US\$)
900	2700	32400

- El costo por Compra de Tank Mixer: 25000 US\$

Teniendo un coste Anual total de: 835450 US\$ (ver cuadro 1)

CUADRO 1

	COSTOS (US\$)
Compra de aditivo	598050
Mano de Obra (30%)	180000
Análisis de Laboratorio	32400
Compra Tank Mixer	25000
Totales	835450

BENEFICIOS

Los beneficios que la desemulsificación del tanque de slop por tratamiento en frío trae a la refinería con la aplicación de la metodología de desemulsificación descrita en este trabajo son las siguientes:

Ahorro en compra de petróleo equivalente al volumen de slop tratado procesable, el porcentaje aproximado de Slop procesable a recuperar se obtuvo de las pruebas realizadas en laboratorio durante las pruebas de selección de aditivo de mejor performance en frío. (**Ver Esquema III**).

Volumen de Slop a tratar (MB)	Slop procesable a recuperar (%)	Volumen de Slop procesable (MB)
13.5	45	6.1

Por lo tanto se estaría ahorrando en la compra de petróleo crudo en un volumen equivalente al slop procesable de 6.1 MB. Por lo que ello implicará un ahorro en gastos de compra de Crudo de \$415,166 (ver cuadro 2)

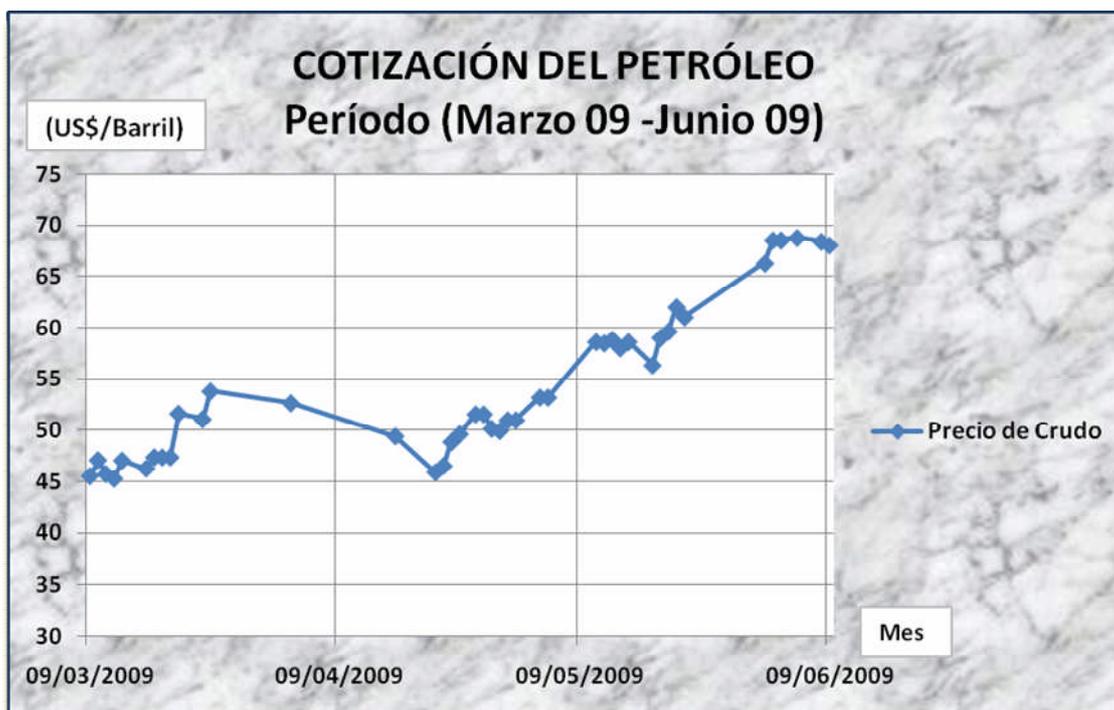
CUADRO 2

AHORRO EN GASTO DE COMPRA DE CRUDO EQUIVALENTE A VOLUMEN DE SLOP PROCESABLE					
Precio de crudo (US\$/Barril)*	Volumen de Slop procesable/tratamiento (MB)	Coste / tratamiento (US\$)	N° Tratamientos al mes	Coste mensual (US\$)	Coste anual (US\$)
68.06	6.1	415166	3	1245498	14945976

Teniendo un ahorro total de: 14945976 US \$

* Se considera el precio promedio del mes de Junio del presente año.

Ver tendencias del precio del Crudo período Marzo-Junio en **Gráfico 12**.



Gráfica 12: Tendencia creciente del Precio de crudo en el presente año.

EVALUACIÓN BENEFICIO-COSTO

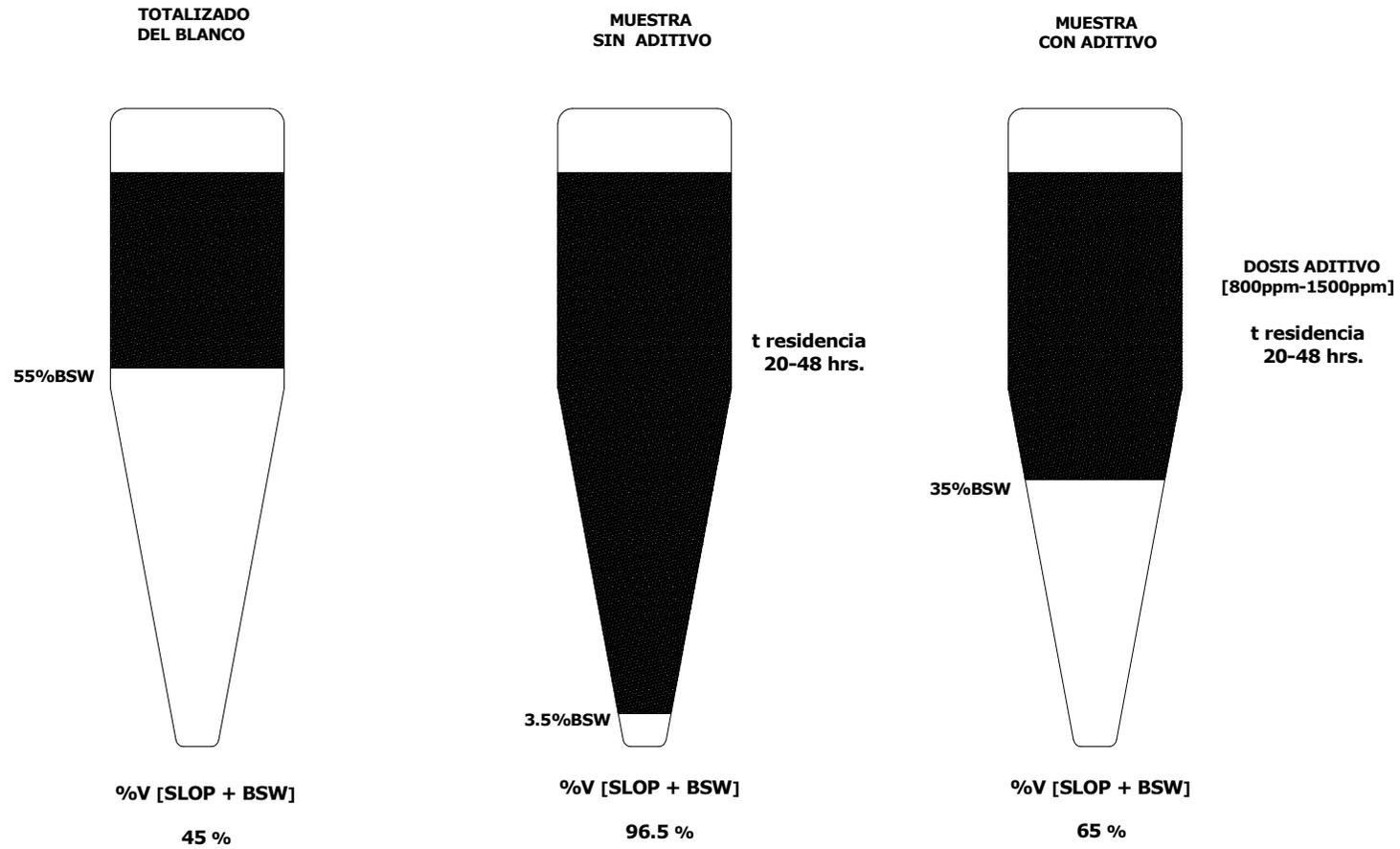
El resultado de este análisis es que los beneficios por aplicación de este proyecto es 17 veces mayor a los costos implicados para cumplimiento de éste (ver cuadro 3). Por lo tanto, se concluye que el proyecto será económicamente rentable.

CUADRO 3
Relación Beneficio/Costo

	BENEFICIOS (US\$)	COSTOS (US\$)
Compra de aditivo		598050
Mano de Obra (30%)		180000
Análisis de Laboratorio		32400
Compra Tank Mixer		25000
Ahorro en compra crudo	14945976	
Totales	14945976	835450
Beneficio/Costo	17.88	

Como puede verse, el resultado obtenido es mayor que 1 por ello el proyecto es aconsejable. (Ver Anexo 1.1: Indicadores de Proyecto de la Inversión-VAN, TIR, PRI)

**ESQUEMA III. ESQUEMA GENERAL DEL DESARROLLO DE LAS PRUEBAS EN LABORATORIO
PARA UN TIEMPO DE RESIDENCIA DE 48 hrs.**



CAPITULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES:

- El desemulsificante seleccionado EXP. 3107 probado en laboratorio permite separar altas cantidades de BSW del Slop y tener interfases de agua limpia y libre de aceite logrando así deshidratar eficazmente el Slop del TIC con tiempos de residencia en el rango de 20-48 hrs y con dosis relativamente bajas (800-1500ppm vol) teniendo así ventaja sobre el EXP 3020 que para la obtención de un resultado similar en tiempos de residencia relativamente cortos menores de 20 horas requiere de dosis altas (mayores de 2000ppm vol). Sin embargo ambos desemulsificantes emplean dosis competitivas a nivel económico – comercial.
- El agua de lavado permite mejorar la calidad del agua separada (agua libre sin trazas de aceite). Además a medida que el Slop presente mayor cantidad de sedimento, el uso de agua de lavado se hará necesario para permitir mejorar la desemulsificación del Slop, retirando el sedimento de la fase aceitosa y evacuándolo con el agua separada. En todo caso, es necesario caracterizar previamente el Slop y definir si es necesario o no el empleo de agua de lavado.
- La tendencia creciente del precio del petróleo hace que el beneficio por la desemulsificación del Slop incremente ya que éste permite recuperar un volumen de Slop procesable que equivale a un volumen de crudo que refinería ahorraría en comprar donde dicho ahorro será mayor toda vez que el precio de crudo aumente.

- Esta técnica de desemulsificación con tratamiento químico en frío, permite por lo general la recuperación de productos con valor comercial, que suelen pagar los costos de tratamiento y generan un recuperó económico.

RECOMENDACIONES:

- En el tratamiento del tanque 1C es importante usar agua de lavado para una mejor humectación de los sólidos y así mejorar la separación de los sólidos emulsionados.
- Para el proceso es muy importante hacer recircular el tanque en su totalidad de volumen y aplicar el desemulsificante en la succión de la bomba, esta recirculación debe hacerse hasta completar el volumen total del tanque unas 3 veces mínimo.
- Se recomienda utilizar desemulsificantes EXP. 3107 y EXP. 3020 **para tratar en frío el Slop del tanque 1C.**
- Para todo propósito de evaluación de la performance de un aditivo desemulsificante en frío a nivel laboratorio, se debe hacer uso de un aditivo totalizador como rompedor total de emulsión para establecer aproximadamente una referencia del %BSW objetivo a separar.
- Dado que el tratamiento de desemulsificación del tanque de Slop en refinería no cuenta con un sistema de calentamiento se realizaron las evaluaciones previas en laboratorio con diferentes aditivos desemulsificantes entre los cuales figuraban los desemulsificantes de slop en frío (EXP 3107 / EXP 3020) los mismos que fueron usados según historial en campos de petróleo de México y Brasil donde probaron tener buenos resultados como desemulsificantes de Slop en frío. Por

ello es recomendable en caso de no contar con un sistema de calentamiento en refinería considerar a los desemulsificantes usados en los campos de petróleo.

- La inyección de desemulsificante antes de una bomba, asegura un adecuado contacto con el Slop y minimiza la formación de emulsión por la acción de la bomba.
- El uso de Gun Barrel en el tratamiento de desemulsificación permitiría acelerar el proceso de separación.

BIBLIOGRAFÍA

Cleaning up the Slop

Hydrocarbon Engineering July/August 1999

Emulsions in Theory and Practice

John E. Rutzler

<http://www.springerlink.com/content/8h7751482318205k/fulltext.pdf>

Emulsions and Emulsion Stability

Johan Sjöblom

The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability

Industrial & Engineering Chemistry Research, Sullivan A & Kilpatrick P 2002
Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina

Asfaltenos composición, agregación, precipitación

José Gregorio Delgado

Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, Mérida - Venezuela P 2006

<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>

Deshidratación de Crudo Principios y Tecnología

Shirley Marfisi y Jean Louis Salager.- Módulo de Enseñanza en fenómenos Interfaciales

Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes

http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf

Journal of Oleo Science

Rodríguez C., Delgado J., Bullon J

Facultad de Química, Universidad de Santiago de Compostela (Spain) - Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes

http://www.jstage.jst.go.jp/article/jos/55/11/563/_pdf

Tutorial on Handling Slop Oil in the Refinery and Oil Production Field

GE Water & Process Technologies

Generate Profit from Slop Oil

Treatment solutions for refineries

http://www.westfalia-separator.com/downloads/pdf/Slop_Oil_1197_EN.pdf

Slop Recycle

GE Water & Process Technologies

Método de separación física para el tratamiento de desechos de refinería

Susana Maida Lafuente

Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos

Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability Analysis

Aske N - Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology

..