

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

Departamento de Física



Aplicación de ultrasonidos de potencia a la separación de slop petroleros

María Fernanda Poblete Ortiz

Profesor guía:

Luis Francisco Javier Gaete Garretón

**Trabajo de graduación presentado a la
Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial
de los requisitos exigidos para optar al título
de Ingeniero Físico.**

Santiago – Chile

2015

Aplicación de ultrasonidos de potencia a la separación de slop petroleros

María Fernanda Poblete Ortiz

Este trabajo de graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Luis Gaete Garretón, profesor titular de la Universidad de Santiago de Chile y ha sido aprobado por la comisión calificadora

Dra. Yolanda Vargas Hernández

Ing. Fernando Segeur Peirano

Dr. William Montes Quiroz

.....

Dra. Yolanda Vargas Hernández

Directora del Departamento de Física

Resumen

Durante la refinación del petróleo, se genera continuamente una sustancia denominada slop, una emulsión de aceites, agua y sedimentos, que no ha sido posible separar en el proceso, y que no cumple especificaciones de venta. El tratamiento de slop para el reproceso de aceites es un tema vital en la industria petrolera. En Chile, ENAP Refinerías Aconcagua explora nuevas metodologías para la rápida disposición de estos aceites, principalmente por su potencial valor económico. Esta Tesis es parte del proyecto conjunto entre ENAP y el Laboratorio de Ultrasonidos de la Universidad de Santiago de Chile (Bases técnicas ensayos de separación en mezclas de agua slop por ultrasonido ENAP Refinerías Aconcagua, AC31062464). El principal objetivo del proyecto es determinar si existe influencia de los ultrasonidos en un proceso de separación de agua y aceite de un slop, cuya concentración real de agua y sedimento (Base Sediment and Water o BSW) es desconocida.

Para esta investigación, se ha desarrollado una metodología de evaluación en línea, basada en la velocidad de propagación del sonido en un medio líquido, que demostró ser un buen indicador del estado de separación de un slop en una columna de clarificación, en términos de la concentración porcentual de BSW a lo largo de la columna, cuyos resultados se contrastaron con los de un proceso de centrifugación estandarizado. Mediante este método, se estableció que algunos de los slop evaluados eran emulsiones extremadamente estables.

Los experimentos realizados sobre los slop proporcionados por la compañía, demuestran que los ultrasonidos pueden influir positivamente en un proceso de separación de slop, si se logra establecer una onda acústica estacionaria dentro del líquido. Es muy importante destacar que las corrientes de excitación no deben superar el umbral de cavitación, para prevenir la emulsificación del slop. Finalmente, se determinó que existen emulsiones muy estables en las que los efectos de los ultrasonidos, en las condiciones experimentales evaluadas, son menores.

Agradecimientos

Agradezco a mi familia, por el amor incondicional, por su apoyo constante, por su paciencia, confianza y tolerancia, porque gracias a ustedes soy quien soy, y por estar siempre cerca cuando estuvimos lejos. Los amo.

A Luis, por su incondicionalidad e infinita paciencia, porque recorriste conmigo este largo camino que ahora termina.

A mis compañeros, que con su humor y anécdotas alegraron nuestras tardes de trabajo en la universidad y en el laboratorio, y en especial a Josué Meneses y Renato Galleguillos, porque su participación en el proyecto fue fundamental para esta investigación.

A los profesores, Dra. Yolanda Vargas y Dr. Luis Gaete, por confiar en mí para este proyecto, y que aportaron con valiosos comentarios y consejos al desarrollo de esta tesis.

A ENAP Refinerías Aconcagua y a sus ingenieros, señores Fernando Segeur y William Montes, por compartir conmigo su experiencia en la industria y por estar siempre disponibles para responder cualquier duda acerca de la refinería y sus procesos.

Agradezco a ENAP Refinerías Aconcagua el soporte financiero para realizar esta investigación, a través del Proyecto Bases técnicas Ensayos de separación en mezclas de agua slop por ultrasonido, AC31062464.

Tabla de contenidos

RESUMEN	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
INTRODUCCIÓN	1
PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA	1
OBJETIVO GENERAL	2
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES GENERALES SOBRE EL SLOP	3
1.1. ENAP REFINERÍA ACONCAGUA (ERA).....	3
1.2. EL SLOP: FORMACIÓN Y CLASIFICACIÓN	4
1.3. TRATAMIENTO DEL SLOP EN ERA.....	5
1.4. IMPORTANCIA DEL TRATAMIENTO DEL SLOP Y LA RECUPERACIÓN DE ACEITES	7
CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE	8
2.1. EMULSIONES	8
2.2. ULTRASONIDOS.....	10
2.2.1. <i>Definición</i>	10
2.2.2. <i>Propagación de una onda ultrasónica</i>	10
2.3. SEPARACIÓN ULTRASÓNICA	11
2.3.1. <i>Fenómenos acústicos y físicos involucrados</i>	11
2.3.2. <i>Avances en la materia</i>	15
CAPÍTULO 3. DISEÑO DE EQUIPOS Y SISTEMAS	18
3.1. CENTRÍFUGA CON ESTÁNDAR ASTM PARA DETERMINACIÓN DE AGUA BSW EN ACEITE	18
3.2. SISTEMA PARA ANÁLISIS DE VOLÚMENES PEQUEÑOS POR VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL SONIDO	22
<i>Calibración del método</i>	23
3.3. SISTEMA DE MEDICIÓN EN LÍNEA POR VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL SONIDO	25
<i>Calibración del método</i>	26
CAPÍTULO 4. ENSAYOS PRELIMINARES	28
4.1. CARACTERÍSTICAS DE LAS MUESTRAS DE SLOP PROPORCIONADAS POR ERA	28
4.2. PARÁMETROS EVALUADOS.....	29
4.2.1. <i>Tipo de slop</i>	29
4.2.2. <i>Frecuencia de excitación</i>	29
4.2.3. <i>Corriente de excitación</i>	30
4.2.4. <i>Modo de radiación</i>	31

4.2.5.	<i>Orientación del transductor (dirección de radiación)</i>	31
4.2.6.	<i>Tiempo de tratamiento</i>	32
4.2.7.	<i>Uso de agente demulsificante</i>	32
4.3.	PROTOCOLO DE ENSAYO	32
CAPÍTULO 5. EXPERIMENTOS DE SEPARACIÓN ULTRASÓNICA		35
5.1.	ENSAYOS EN COLUMNA CLARIFICADORA - EVALUACIÓN DE SLOP EN LÍNEA	35
5.1.1.	<i>Preparación de muestras estanque E</i>	35
5.1.2.	<i>Metodología para medición de un slop en línea</i>	35
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS		38
6.1.	DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE BSW POR CENTRIFUGACIÓN	38
6.1.1.	<i>Muestras de ensayos preliminares centrifugadas</i>	38
6.1.2.	<i>Muestras ensayadas en columna de clarificación con sistema en línea</i>	41
6.2.	ANÁLISIS POR VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DEL SONIDO.....	42
6.2.1.	<i>Muestras ensayos exploratorios</i>	42
6.2.2.	<i>Muestras ensayadas con sistema en línea</i>	43
6.3.	EVALUACIÓN EN LÍNEA DE ENSAYOS EN COLUMNA DE CLARIFICACIÓN.....	44
6.3.1.	<i>Muestras del estanque D</i>	44
6.3.2.	<i>Muestras del estanque E</i>	46
6.3.3.	<i>Concentración porcentual de BSW en el slop</i>	51
CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS		54
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES		55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		56

Índice de tablas

<i>Tabla 2.1. Factor de contraste acústico en algunas emulsiones.</i>	13
<i>Tabla 3.1. Dimensiones de tubos de centrifugado, su masa promedio es de $66,8 \pm 0,1$ gr.</i>	21
<i>Tabla 3.2 Tolerancias calibradas para un tubo de centrifugado estandarizado (ASTM International, 2002).</i>	21
<i>Tabla 4.1. Origen de las muestras de slop disponibles para ensayos.</i>	28
<i>Tabla 4.2. Volumen de slop necesario para la formación de una onda estacionaria de frecuencia f en la cámara de ensayos.</i>	34
<i>Tabla 4.3. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares.</i>	34
<i>Tabla 5.1 Resumen de las condiciones experimentales para la medición en línea de slop.</i>	36
<i>Tabla 6.1 Resumen de los resultados obtenidos del análisis de muestras mediante centrífuga en Laboratorio de Ultrasonidos.</i>	39
<i>Tabla 6.2. Muestras centrifugadas según estándar ASTM para determinación de BSW.</i>	39
<i>Tabla 6.3 Determinación de contenido de BSW en slop por método de centrífuga.</i>	41
<i>Tabla 6.4 Velocidad del sonido calculada en muestras de aceite recuperado.</i>	42
<i>Tabla 6.5 Cálculo de velocidad del sonido en las fases separadas por centrifugación de los slop ensayados en columna de clarificación.</i>	43

Índice de figuras

<i>Figura 1.1. Importación y procesamiento de petróleo crudo en Chile (ENAP)</i>	3
<i>Figura 1.2 Estimación de la producción de derivados del petróleo en las refinerías de ENAP por cada barril procesado (ENAP).</i>	4
<i>Figura 2.1 Separación de emulsiones: creaming, agregación y coalescencia. (Schramm, 2005)</i> 9	
<i>Figura 2.2 Onda estacionaria generada en un sistema resonante</i>	11
<i>Figura 3.1. Esquema propuesto para la centrífuga.</i>	19
<i>Figura 3.2. (a) Contenedor para tubos de centrifugado estandarizados. (b) y (c) Detalle del sistema de protección de la botella normalizada.</i>	19
<i>Figura 3.3. Centrífuga según norma ASTM 1796-97</i>	20
<i>Figura 3.4. Tubo de centrifugado estandarizado.</i>	22
<i>Figura 3.5. Sistema para el análisis de muestras de 7 [ml] mediante la determinación de la velocidad de propagación del sonido</i>	23
<i>Figura 3.6 Medición del tiempo de vuelo en una muestra de agua para la determinación de la velocidad del sonido</i>	24
<i>Figura 3.7 Diagrama de la columna clarificadora instrumentada para la evaluación de un slop en línea</i>	25
<i>Figura 3.8. Fotografía del montaje para la caracterización en línea de una emulsión sometida a irradiación ultrasónica.</i>	26
<i>Figura 4.1 Esquema simplificado del montaje para los ensayos exploratorios.</i>	28
<i>Figura 4.2 Concentración de aceite en los antinodos de presión de la onda estacionaria establecida en la columna de slop.</i>	30
<i>Figura 4.3 Ensayo 8 irradiando desde el inferior a 20 kHz. (a) 23 minutos de irradiación continua (b) 23 minutos de irradiación intermitente</i>	31
<i>Figura 4.4 Diagrama del montaje experimental según la dirección de radiación.</i>	33
<i>Figura 6.1. Determinación de BSW en muestras de slop sin tratamiento, por método de centrífuga.</i>	40
<i>Figura 6.2 Determinación de BSW en aceites recuperados post tratamiento de slop tipo B.</i>	40
<i>Figura 6.3 Muestras de slop E centrifugadas.</i>	42
<i>Figura 6.4 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 30 [mA].</i>	44
<i>Figura 6.5 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 45 [mA].</i>	45
<i>Figura 6.6 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica continua, a 20 [kHz] y 45 [mA].</i>	45
<i>Figura 6.7 Comportamiento de un slop D durante la separación natural, restablecimiento de condiciones iniciales, y excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 45 [mA].</i>	46

<i>Figura 6.8 Evolución temporal de la separación natural de un slop del estanque E dentro de la columna de clarificación.</i>	47
<i>Figura 6.9 Evolución temporal de la separación natural de una muestra del slop del estanque E dentro de la columna de clarificación, con 10 [ppm] de demulsificante.</i>	47
<i>Figura 6.10 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasónicamente a 38 [kHz] y 35 [mA] en la columna de clarificación.</i>	48
<i>Figura 6.11 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasónicamente a 38 [kHz] y 50 [mA] en la columna de clarificación.</i>	48
<i>Figura 6.12 Decantación natural de una muestra del slop del estanque E, evaluado por 19 horas en columna de clarificación.</i>	49
<i>Figura 6.13 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasónicamente a 38 [kHz] y 50 [mA]. Se aplicó excitación intermitente, con 1 [ppm] de demulsificante, en la columna de clarificación.</i>	49
<i>Figura 6.14 Comparación de los estados de dos muestras del slop del estanque E que han reposado por 18 horas, con y sin tratamiento ultrasónico previo.</i>	51
<i>Figura 6.15 Contenido porcentual de BSW en una muestra del slop del estanque D tratada ultrasónicamente durante el ensayo 24.</i>	52
<i>Figura 6.16 Contenido porcentual de BSW en una muestra del slop del estanque D tratada ultrasónicamente durante el ensayo 27.</i>	52
<i>Figura 7.1 Sistema propuesto para la evaluación en línea y en tiempo real del contenido de BSW de un slop en un estanque acumulador.</i>	54

Introducción

Presentación del problema

El petróleo es un producto de alto interés económico y es de vital importancia la optimización de los procesos de refinación y el correcto tratamiento de aquellos residuos que no pueden seguir siendo refinados, pero que aún contienen elementos aprovechables. En ese sentido, ENAP Refinería Aconcagua busca nuevos métodos para la recuperación de aceites a partir de la demulsificación de los slop, término empleado en la industria para referirse a las mezclas de derivados del petróleo que no cumplen especificaciones de venta. Estos slop se encuentran mezclados con agua en mayor o menor medida, por lo que, para disponer de ellos, es necesario retirarles el agua. Los slop se encuentran almacenados en diversos estanques, en donde se espera a que, por acción de la gravedad, el agua y algunos sedimentos decanten hacia el fondo, mientras que los aceites de interés floten hacia los estratos superiores.

En este trabajo de tesis se estudia el efecto de la aplicación de ultrasonidos en conjunto con los métodos tradicionales de separación de emulsiones slop. Los experimentos se desarrollaron a nivel de laboratorio, dando tratamiento a los slop en una columna que simula el proceso realizado en planta; en determinados casos se ha añadido un agente demulsificante a la muestra, en las concentraciones utilizadas habitualmente en la refinería. Finalizado el tratamiento, se recolectó una muestra de aceite de la superficie de la columna tratada, y el contenido de agua fue determinado por centrifugación, mediante un sistema estandarizado construido para tal propósito.

En los primeros capítulos se presentan generalidades sobre el slop, su formación, clasificación, y su importancia en la industria petrolera, para luego introducir los conceptos fundamentales asociados a la separación ultrasónica de emulsiones.

A partir del capítulo 3 se detallan los desarrollos de equipos y sistemas para análisis de muestras de slop tratadas, y en el capítulo 4 se presentan los primeros acercamientos al proceso de irradiación ultrasónica de diferentes tipos de slop.

En el capítulo 5 se explica el desarrollo de los experimentos de separación ultrasónica, en una columna clarificadora con evaluación en línea del comportamiento del slop. Los resultados y el análisis de los mismos se reportan en el capítulo 6, mientras que en el capítulo 7 se expone, en forma breve, una propuesta de implementación en planta del sistema de evaluación de slop.

Finalmente, las conclusiones se entregan en el capítulo 8.

Objetivo general

Establecer las potencialidades de los ultrasonidos en la separación de agua de los slop petroleros de ENAP Refinería Aconcagua.

Objetivos específicos

- a) Establecer una metodología que permita evaluar, en tiempo real, el estado de una emulsión tipo slop en una columna de clarificación.
- b) Validar el método desarrollado por comparación con ensayos estandarizados.
- c) Estudiar el efecto de la adición de un agente demulsificante sobre una muestra de slop sometida a un proceso de separación, en una columna de clarificación ultrasónica.

Capítulo 1. Antecedentes generales sobre el slop

1.1. ENAP Refinería Aconcagua (ERA)

La Empresa Nacional del Petróleo, ENAP, es una empresa estatal dedicada al abastecimiento nacional de combustibles y sus derivados. La compañía se organiza en torno a tres líneas de negocio (Empresa Nacional del Petróleo) :

- Exploración y Producción, que realiza actividades exploratorias para el desarrollo y explotación de hidrocarburos y de la geotermia, tanto en Chile como en el extranjero.
- Refinación y comercialización, dedicada a la producción y comercialización de combustibles y derivados del petróleo, además de la logística relacionada con el transporte y almacenamiento de sus productos, y el desarrollo de nuevos mercados.
- Gas y Energía, que promueve la inclusión del Gas Natural Licuado a la matriz energética del país.

Para abastecer la demanda nacional de combustibles, el petróleo crudo es importado desde otros países, como Brasil y Colombia, y luego almacenado para su posterior refinación (ver Figura 1.1).

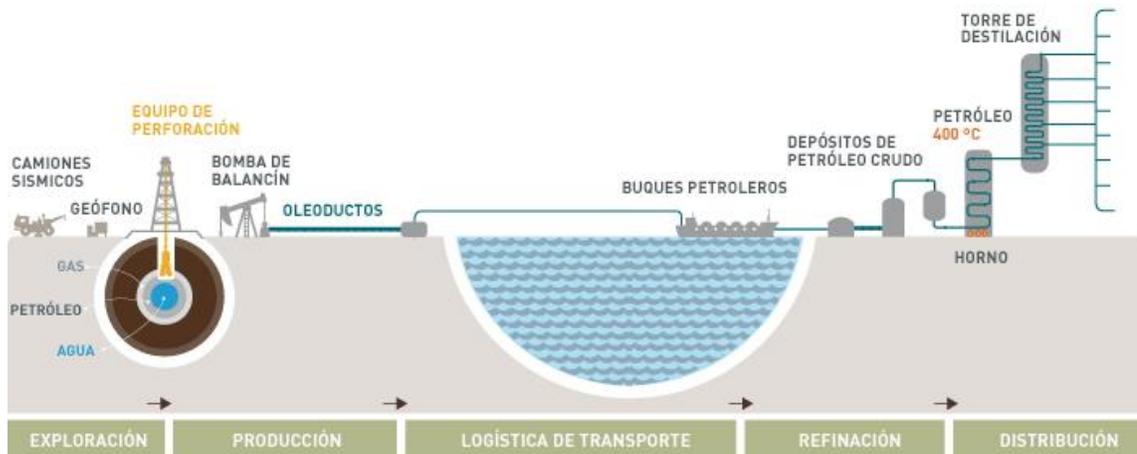


Figura 1.1. Importación y procesamiento de petróleo crudo en Chile (ENAP).

Para la realización de esta tarea, en 2004 nace ENAP Refinerías, filial de ENAP dedicada al transporte, almacenamiento y distribución de los combustibles que son obtenidos a través de la refinación de petróleo crudo. En sí, la refinación contempla procesos físicos (por ejemplo: destilación al vacío) y químicos, como el cracking catalítico, en donde las moléculas de los hidrocarburos se rompen mediante la adición de un catalizador.

Las tres plantas de refinación de ENAP, Aconcagua, Bío Bío y Gregorio (Magallanes), suman en total una capacidad de procesamiento de 36.000 [m³] diarios de petróleo crudo (ver Figura 1.2).

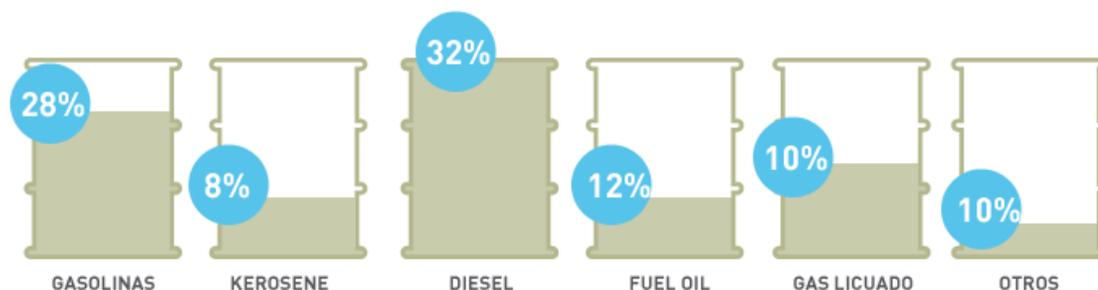


Figura 1.2 Estimación de la producción de derivados del petróleo en las refinerías de ENAP por cada barril procesado (ENAP).

En tanto, sólo la refinería Aconcagua, localizada en Concón, región de Valparaíso, tiene una capacidad de procesamiento de 104.000 barriles de petróleo crudo al día, lo que equivale aproximadamente a 16.536 [m³]. Su producción abarca productos combustibles, como el gas licuado, gasolinas de variado octanaje, kerosenes, diésel, y productos especiales como es el caso de algunos solventes.

En este punto es importante recalcar que las instalaciones de Aconcagua datan del año 1955, momento en que el petróleo procesado era del tipo ligero, mientras hoy en día se trabaja más bien con petróleos medianos. Esta clasificación es realizada de acuerdo a la graduación API que posee el fluido en cuestión, es decir, se relaciona con la densidad relativa del petróleo, por lo que se puede interpretar como un indicador de su viscosidad. Los petróleos ligeros son de mejor calidad y poseen bajos niveles de gases tóxicos, lo que explica que tanto las cañerías de transporte de petróleo como algunos estanques de almacenamiento en la refinería sean abiertos. Los petróleos crudos, en cambio, fluyen con dificultad, son de menor calidad y contienen altos niveles de gases tóxicos, como por ejemplo, ácido sulfhídrico¹. Por estas características, los petróleos pesados son más difíciles de refinar que los petróleos ligeros.

1.2. El slop: formación y clasificación

En la terminología de ENAP, se denomina slop a la mezcla de diferentes derivados del petróleo que no cumplen especificaciones de venta y que, en general, poseen un porcentaje importante de agua. Debido a esto, no pueden ser reprocesados hasta retirar el agua que contienen, por lo que deben ser almacenados en los estaques que la refinería dispone para tal efecto.

¹ Gas nocivo presente en mezclas de petróleo, se vuelve inodoro en grandes concentraciones, y sus riesgos van desde una rinitis y pérdida del olfato, hasta parálisis respiratoria y asfixia.

A lo largo del proceso de refinación del petróleo, existen diversos focos de formación de slop. Por ejemplo, desde los pozos de extracción, el crudo arrastra una cantidad de agua, generalmente de rápida remoción, que luego decanta en los estanques de almacenamiento de crudo. Inevitablemente existe una porción de petróleo que es arrastrado junto con el agua, al momento de drenarla desde los estanques hacia los separadores API, sistemas dedicados al tratamiento de aguas residuales o aceitosas. Por otro lado, la preparación de equipos u otros sistemas para mantención o reparación implica la remoción de cualquier tipo de fluidos remanentes, los que también son enviados hacia los separadores API. Los aceites recuperados en estos separadores son, a su vez, enviados hacia tanques de almacenamiento de slop, en donde se separan básicamente por acción de la gravedad (asentamiento) y, cuando se enfrentan a emulsiones de gran estabilidad, en combinación con agentes demulsificantes.

Además del agua, también es común la presencia de sedimentos, tanto en el petróleo crudo como en el slop. Si sólo contiene sales, se habla de agua y sedimento. Cuando también existe presencia de arcillas u otros sedimentos, se habla de agua y sedimento base, o BSW, por sus siglas en inglés. Si bien el slop es generado durante las diferentes etapas del proceso de refinación, el diseño de las líneas de drenaje instaladas para este fin, convergen a una línea central, que luego distribuye el slop a un estanque específico. Esta característica dificulta el seguimiento certero del origen y composición del slop almacenado en cada estanque.

Dada la diversidad de origen del slop, ya sea por su contenido de agua, o por el grado de estabilidad que pueden alcanzar estas emulsiones, el slop se puede encontrar en diferentes estados:

- Slop aceite, con bajo o nulo contenido de agua
- Emulsión, mezclas estables de agua y aceite de difícil separación.
- Slop agua, mezclas de agua con bajo contenido de aceite y fáciles de separar.

La refinería realiza evaluaciones trimestrales a los estanques para conocer la evolución de los slop. El contenido de agua BSW de los aceites enviados a reproceso no debe superar el 0,5% del volumen recuperado.

La generación de slop es un indicador de la eficiencia del proceso de refinación. Se considera que la refinación ha sido eficiente, si durante el año la cantidad de slop generado no supera el 3% del volumen de crudo procesado. Los procesos de ERA cumplen este requerimiento, lo que la convierte en una refinería eficiente a nivel mundial.

1.3. Tratamiento del slop en ERA

Los principales métodos de separación aplicados al slop, son el asentamiento gravimétrico, el tratamiento térmico y el tratamiento químico.

Como ya se ha mencionado, aquellos slop que conforman emulsiones débiles pueden ser fácilmente separados por efecto de la gravedad, mientras se encuentran almacenados. Sin embargo, cuando se enfrentan a emulsiones de mayor estabilidad, la separación por asentamiento gravimétrico pasa de tomar algunos días, a demorar meses sin que exista una separación significativa de agua y aceite del slop.

La refinería dispone de 8 estanques acumuladores de slop, con una capacidad máxima total de 20.000 [m³]. Dos de estos estanques están acondicionados para dar tratamiento térmico a los slop almacenados. Aumentando la temperatura del medio, se incrementa la cinética de las partículas y la viscosidad del fluido disminuye, facilitando la separación de la emulsión. Con este proceso se espera poder recuperar aceites con un contenido de agua BSW de hasta 1% al finalizar el tratamiento. Si luego de esto el aceite recuperado supera este nivel de agua, se recurre a un tratamiento químico.

El tratamiento químico consiste en la adición de soda cáustica al slop almacenado. La dilución de la soda en agua libera el calor necesario para romper la emulsión, por lo que este proceso se lleva a cabo en los estanques acondicionados para tratamiento térmico.

El tratamiento del slop y la pronta disposición de los aceites recuperados, se encuentran estrechamente relacionados con la productividad de la planta. Esto, debido a que la generación del slop, como se mencionó anteriormente, se produce durante las diferentes etapas del proceso de refinación del crudo. Es decir, mientras la planta se encuentre operativa, siempre habrá un volumen de slop generado a partir de sus procesos. Por lo tanto, si los estanques acumuladores alcanzan su máxima capacidad, o se encuentran prontos a ello, el proceso de refinación se detiene hasta que estén disponibles para almacenar más slop. Esto muestra la importancia de los métodos de separación de agua y aceites de estos efluentes. Cuando se presentan casos extremos, se recurre a la adición de químicos demulsificantes en conjunto con tratamientos térmicos, para acelerar la separación de estas emulsiones, enviar los aceites recuperados a reproceso y, así, disponer de los estanques rápidamente para la reanudación del proceso de refinación, disminuyendo o evitando las pérdidas económicas que implica la paralización de la planta.

El aceite recuperado en los separadores API es evaluado. Si el contenido de agua es menor al 0,5% es enviado directamente a reproceso, de lo contrario se canaliza nuevamente a los contenedores de slop.

1.4. Importancia del tratamiento del slop y la recuperación de aceites

La recuperación de los aceites es de alto interés económico. Mientras el barril de petróleo tiene un valor de US\$49,55 al 25 de Mayo de 2016 (Fusion Media Ltd.), un barril de slop se comercializa a la mitad de ese valor.

Los aceites recuperados de los estanques de almacenamiento de slop, difícilmente serán del tipo gasolina, pero es posible que, a partir de ellos, se puedan producir otros productos, como algunos solventes o incluso kerosene.

En la actualidad, la dificultad de extraer petróleos ligeros desde los yacimientos petroleros se aborda mediante una nueva técnica conocida como fractura hidráulica o fracking, que consiste básicamente en la ruptura hídrica de los poros mediante la inyección de agua a presión en el yacimiento, fracturando la roca de forma que el crudo sea más fácil de extraer. Esta técnica estimula la extracción de gas natural y petróleo ligero, y se utiliza ampliamente en EEUU, quienes en los últimos años han aumentado la producción de gas natural y petróleo, al punto de desistir de la importación de gas. Grupos ambientalistas y también las petroleras árabes son los grandes detractores de esta técnica, que ha vuelto a poner en funcionamiento pozos inactivos, aumentando de pronto la oferta de petróleo en el mercado. Argumentan que el fracking estaría erosionando la tierra a tal punto que se producen hundimientos y la contaminación de napas subterráneas cercanas al yacimiento, además de inducir la generación de eventos sísmicos.

La irrupción de esta técnica en la industria petrolera mundial tiene importantes consecuencias económicas para el mercado nacional, ya que por el aumento de la oferta de petróleo, disminuye el precio del mismo y, por tanto, de sus derivados.

Desarrollar nuevos tratamientos de slop, más eficientes que los actuales, libres de químicos, permitirán disponer de aquellos aceites recuperados de forma más rápida. Además, los compuestos del crudo con interés económico para la refinería podrán ser aprovechados al máximo.

Capítulo 2. Estado del arte

En este apartado se revisan conceptos fundamentales para el desarrollo de este trabajo de tesis. En primer lugar se tratan algunas generalidades sobre la estabilidad de las emulsiones y su relación con la industria del petróleo. En segundo lugar, se abordan aspectos básicos de los ultrasonidos y su propagación en medios líquidos.

Lo anterior sirve como base para entender los principios de la separación ultrasónica de emulsiones, tema que se presenta en la última parte de este capítulo, en conjunto con una revisión de algunos avances publicados al respecto.

2.1. Emulsiones

L. L. Schramm señala que cuando dos líquidos inmiscibles se mezclan en un contenedor y se agitan, quedando uno de ellos disperso en el otro en forma de gotitas, se habla de emulsión (Petroleum emulsions, 1992). En emulsiones de petróleo, una de las fases es acuosa y la otra es un hidrocarburo tipo aceite. Cuando la emulsión está compuesta por gotas de agua dispersas en aceite, se la denomina emulsión o/w, por sus siglas en inglés (oil-in-water). Por el contrario, las emulsiones w/o (water-in-oil) son aquellas en que la fase dispersa es aceite y la fase continua es agua. Por supuesto, también existen emulsiones más complejas, como las de tipo o/w/o (oil-in-water-in-oil) o w/o/w (water-in-oil-in-water), llamadas emulsiones dobles.

En general, para dar mayor estabilidad a una emulsión se debe agregar un agente emulsionante, que logra bajar las tensiones interfaciales y, por tanto, aumentar la superficie de contacto entre las fases. Sin embargo, la estabilidad de una emulsión dependerá de la ocurrencia de ciertos fenómenos, como el creaming, la agregación y la coalescencia. El creaming es un proceso en el que, por diferencias de densidad entre ambas fases, las gotitas dispersas tienden a subir hasta la superficie de la emulsión. En la agregación, algunas gotas tienden a acercarse y, al entrar en contacto, forman un conglomerado que se desplaza como un todo, sin que las gotitas que lo componen pierdan su individualidad. Por el contrario, la coalescencia se refiere a la unificación de algunas gotitas dispersas, formando una nueva unidad, de mayor tamaño y, por consiguiente, disminuyendo la superficie de contacto entre las fases constituyentes de la emulsión.

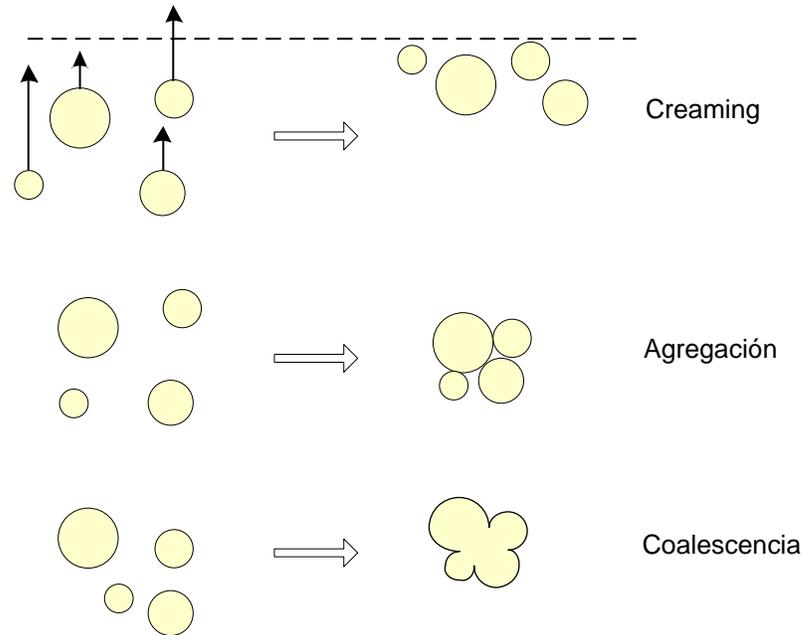


Figura 2.1 Separación de emulsiones: creaming, agregación y coalescencia. (Schramm, 2005)

Los procesos antes mencionados deben tomarse en cuenta durante cualquier tipo de medición realizada sobre una emulsión, ya que podrían condicionar la reproducibilidad de los resultados, al cambiar constantemente la distribución de gotas en el área en que se realiza la medición. En el caso de las emulsiones de petróleo, lo anterior es extensible a la sedimentación que pueden experimentar las partículas que puedan contener.

Para la ruptura de emulsiones, se pueden utilizar métodos químicos o físicos. En el caso de ENAP, por ejemplo, es común la adición de un agente demulsificante al slop, en concentraciones cercanas a los 10 [ppm]. Sin embargo, la principal desventaja de este método es la dificultad de remover el químico del fluido tratado, además de su costo comercial. Por otro lado, el uso de asentadores gravimétricos es común en la industria petrolera, estanques de almacenamiento de emulsiones en donde, por efecto de la gravedad y largos tiempos de residencia, se logra la separación. También se ha reportado la aplicación de campos eléctricos y centrífugos para acelerar la coalescencia de las gotas dispersas, además del uso de membranas porosas para romper emulsiones, aunque se estima que la aplicación real de estos métodos se ve amenazada por la dificultad de escalamiento de estos procesos o la posibilidad de mantener las altas eficiencias por largos periodos (Pangu & Feke, 2004).

2.2. Ultrasonidos

2.2.1. Definición

El sonido es una onda longitudinal que se transmite en el medio debido a una perturbación mecánica, cuya velocidad de propagación dependerá de las propiedades físicas del material. El oído humano es sensible a los sonidos cuya frecuencia se encuentra entre los 20 [Hz] y 20 [kHz]. Por debajo de este rango se habla de infrasonidos, mientras que aquellos con frecuencias superiores a 20 [kHz] son llamados ultrasonidos (Leighton, 1994).

Algunos autores (Leong, Johansson, Juliano, McArthur, & Manasseh, 2013) distinguen tres regiones de frecuencia ultrasónica, de acuerdo a la intensidad con que se manifiestan ciertos fenómenos acústicos, como la cavitación o el streaming.

Desde los 20 [kHz] y hasta los 100 [kHz] se habla de ultrasonidos de potencia. Esta denominación se debe a que se caracterizan por entregar al medio grandes cantidades de energía, mediante la cavitación acústica, fenómeno que consiste en la formación de burbujas de gas que se expanden y contraen, en resonancia con la frecuencia ultrasónica aplicada, hasta que colapsan. Hay un incremento local de la temperatura, del orden de los miles de [K], en medios acuosos, pudiendo dividir moléculas y formar radicales libres, promoviendo la generación de reacciones químicas en el medio (efectos sonoquímicos). Tanto la cavitación como las ondas de choque producidas, fomentan el inicio de procesos de cizallamiento, mezcla, calentamiento del medio y liberación de radicales, por lo que trabajar con este tipo de frecuencias se hace especialmente útil en la preparación de emulsiones, extracciones o tratamientos térmicos (Leong et al., 2013).

La segunda es una región intermedia, que abarca las frecuencias entre 100 [kHz] y 1 [MHz]. Aquí, los efectos de la cavitación se ven disminuidos, ya que el tamaño que alcanzan las burbujas antes de colapsar se reduce ante el incremento de la frecuencia.

La tercera región comprende altas frecuencias, superiores a 1 [MHz], y es ampliamente utilizada para métodos no invasivos de análisis. Ensayos no destructivos en rocas y diagnóstico médico son algunas aplicaciones frecuentes.

2.2.2. Propagación de una onda ultrasónica

Para generar una onda ultrasónica se utilizan cerámicas piezoeléctricas, ya que por sus características permiten transformar energía eléctrica en energía mecánica, y viceversa.

La superposición de dos ondas que viajan en sentido opuesto, interfiriendo constructivamente, genera una onda estacionaria, cuya amplitud es la suma de las amplitudes superpuestas. En la Figura 2.2 se muestra una onda estacionaria formada por un sistema resonante ideal. Una onda es generada mediante un transmisor T y luego es reflejada por un reflector R. La superposición de estas dos ondas, transmitida y reflejada, es lo que genera la onda estacionaria.

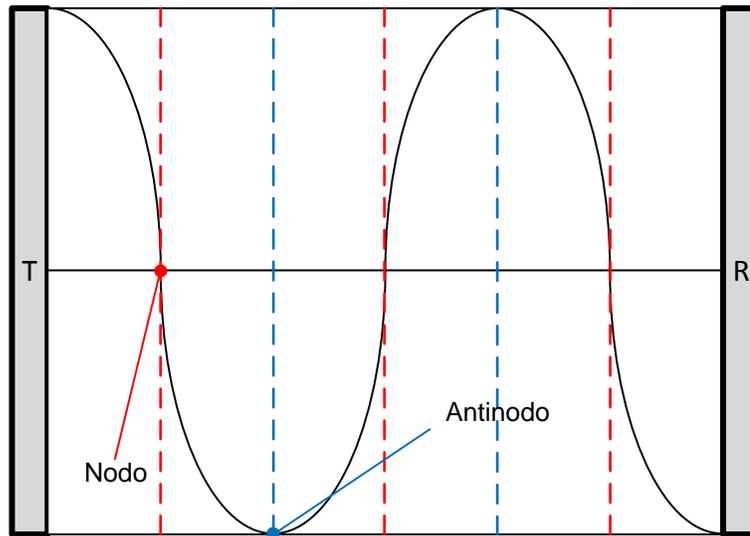


Figura 2.2 Onda estacionaria generada en un sistema resonante.

La onda es emitida por un transductor (T) y, al propagarse en el medio, es reflejada por una pared o reflector (R). En rojo se indican los planos nodales de presión, mientras que los planos antinodales se muestran en azul.

Las zonas donde la presión acústica alcanza su máxima (o mínima) amplitud son llamadas antinodos de presión, mientras que en los nodos, la presión es nula.

2.3. Separación ultrasónica

2.3.1. Fenómenos acústicos y físicos involucrados

a) Fuerza de radiación primaria

Las partículas o gotas dispersas de una emulsión que es sometida a la acción de una onda ultrasónica estacionaria, se verán afectadas por una fuerza que depende tanto de las características de la emulsión, como de la frecuencia de la onda aplicada. Se la denomina fuerza de radiación acústica primaria (Leong et al., 2013), y resulta de la interacción entre la onda acústica incidente en el medio, y la onda que es escatereada por las partículas que están dispersas en el medio (Bruss, 2012). La fuerza de radiación acústica F_{ac1} promediada en el tiempo se determina mediante la siguiente expresión:

$$F_{ac1} = -\frac{4}{3}\pi R^3 k E_{ac} \phi \sin(2kx)$$

Ecuación 1

Donde R es el radio de la partícula o gota dispersa en el medio, k es el número de onda, ϕ es el factor de contraste acústico, x es la distancia de la partícula a un punto nodal, y $E_{ac} = P^2/4\rho_m c^2$ es la densidad de energía específica, siendo P la amplitud de la presión acústica, ρ_m la densidad del medio y c la velocidad del sonido en la fase continua.

Esta fuerza se intensifica conforme aumenta la frecuencia y, también, ante partículas de mayor tamaño. Actúa de forma que las partículas o gotas dispersas son desplazadas hacia los nodos o antinodos de presión de la onda estacionaria, según el signo del factor de contraste acústico. Este parámetro depende de la fase dispersa y continua según la Ecuación 2 (Leong et al., 2013):

$$\phi = \frac{5\rho_p - 2\rho_m}{2\rho_p + \rho_m} \frac{\beta_p}{\beta_m}$$

Ecuación 2

Donde ρ_p es la densidad de la partícula o gota, β_p es la compresibilidad de la partícula y β_m es la compresibilidad del medio. La compresibilidad es el inverso del módulo de compresibilidad K , el que determina la estabilidad de un sistema. Si $K>0$, el sistema es estable, ya que a mayor presión aumenta el volumen. Por otro lado, si $K<0$, el sistema es inestable, y se producen cambios de fase o reacciones químicas. El módulo de compresibilidad indica qué tan difícil es comprimir un material: así, un material fácil de comprimir tendrá un valor de K pequeño. En la Ecuación 3 se define el módulo de compresibilidad adiabático de un fluido en términos de su densidad y velocidad del sonido en el medio (Leong et al., 2013):

$$K = \frac{1}{\beta} = \rho c^2$$

Ecuación 3

Cuando $\phi>0$, las partículas o gotas se desplazan hacia los nodos de presión, y si $\phi<0$ se acumulan en los antinodos. Las partículas dispersas en medios acuosos tienen factor de contraste positivo, al igual que las gotas de agua dispersas en emulsiones tipo w/o. Por lo general, el factor de contraste de las gotitas de aceite dispersas en medios acuosos (o/w) es negativo.

En la Tabla 2.1 se ha calculado el factor de contraste acústico para algunos fluidos, utilizando las ecuaciones 2 y 3 y valores nominales de densidad y velocidad del sonido (Leong et al., 2013).

Fase dispersa	Fase continua	Factor de contraste acústico
Petróleo crudo	Agua	-0,79
Aceite de motor	Agua	-0,04
Agua	Petróleo crudo	0,56

Tabla 2.1. Factor de contraste acústico en algunas emulsiones.

b) Fuerzas secundarias

Las fuerzas secundarias de radiación acústica F_{ac2} , también llamadas fuerzas de Bjerknes, son interacciones entre las partículas dispersas que actúan a distancias cortas. Las partículas que se encuentran dentro de un mismo plano, ortogonal a la propagación del sonido, se atraen. Al agruparse en los nodos o antinodos, pueden agregarse o coalescer a gotas de mayor tamaño (Trujillo, Juliano, Barbosa-Cánovas, & Knoerzer, 2014). La Ecuación 4 define la interacción entre dos partículas cercanas dispersas en el medio (Leong et al., 2013):

$$F_{ac2} = 4\pi R_1^3 R_2^3 \left[\frac{(3 \cos \theta_r - 1)(\rho_p - \rho_m)}{6\rho_m d^4} v^2 - \frac{\rho_m \omega^2 (\beta_p - \beta_m)^2}{9d^2} p^2 \right]$$

Ecuación 4

R_1 y R_2 son los radios de las partículas que interactúan, d es la distancia entre los centros de las partículas 1 y 2, ω es la frecuencia angular de la onda estacionaria, v es la velocidad de las partículas en el plano, p es la presión acústica y θ_r es el ángulo formado entre la línea imaginaria que conecta las partículas y la dirección de propagación del sonido.

Ya que el término de la derecha es siempre positivo, la fuerza será siempre atractiva mientras las partículas se encuentren en el mismo plano ($\theta_r = 0$), o hasta $\theta_r \approx 55^\circ$. Además, su magnitud depende fuertemente del tamaño de partícula y aumenta junto con la frecuencia, pero se debilita a medida que las partículas son más distantes.

Por otro lado, cuando el factor de contraste acústico es negativo, como en emulsiones o/w, se produce un caso especial. Las gotas que han sido desplazadas hacia los antinodos de presión, se encuentran también en una zona de desplazamiento nulo (nodo de velocidad), por lo que la interacción entre dos gotas del mismo tamaño situadas en esta zona se simplifica:

$$F_{ac2} = -4\pi R^6 \frac{\rho_m \omega^2 (\beta_p - \beta_m)^2}{9d^2} p^2$$

Ecuación 5

c) Fuerzas de flotación

El volumen desplazado por el movimiento de las partículas sometidas a fuerzas acústicas, genera las fuerzas de flotación, que dependen de las densidades de las fases de la emulsión e influyen en la velocidad de procesos como el creaming. La fuerza de flotación que experimenta una partícula de densidad ρ_p y radio R , dispersa en un medio de densidad ρ_m es:

$$F_B = \frac{4}{3}\pi R^3 g(\rho_m - \rho_p)$$

Ecuación 6

La diferencia de densidades va a determinar si la partícula (o gota) dispersa sube (creaming) o sedimenta, y mientras mayor sea su valor, más rápido ocurrirá ese proceso (Trujillo et al., 2014).

d) Fuerza de arrastre

Esta fuerza actúa sobre las partículas que se mueven en un medio viscoso y se define según la Ecuación 7:

$$F_D = 6\eta\pi R(v_m - v_p)$$

Ecuación 7

En donde η es la viscosidad del fluido, v_m es la velocidad del medio líquido, v_p la velocidad de la partícula, y R es el radio de partícula. Esta expresión es válida para $Re \ll 1$, y se supone que las partículas se mueven en un estado de equilibrio local (Trujillo et al., 2014).

e) Streaming acústico

Es un flujo independiente del tiempo generado por la atenuación de una onda acústica, que ejerce arrastre y cizalle sobre las partículas dispersas en un medio sometido a un campo acústico. Aumentan con la frecuencia, y pueden anular las fuerzas de radiación acústica, perturbando o eliminando la acumulación en bandas (Trujillo et al., 2014)

f) Cavitación

Ya se han mencionado algunos aspectos de la cavitación, concernientes a su dependencia con la frecuencia. Sin embargo, una burbuja puede ser sonoquímicamente activada a mayores frecuencias, si se aplica suficiente potencia. Esto viene definido por el umbral de Blake:

$$P_{Blake} = P_{\infty} + \frac{8\sigma}{9} \sqrt{\frac{3\sigma}{2R_{Blake}^3 \left[P_{\infty} + \left(\frac{2\sigma}{R_{Blake}} \right) \right]}}$$

Ecuación 8

En donde P_{Blake} es la amplitud de la presión ultrasónica, σ es la tensión superficial, R_{Blake} es el radio de la burbuja y P_{∞} es la presión ambiente del líquido. Esto significa que existe una presión característica para cada partícula, a la que es posible inducir cavitación en un medio. Por lo tanto, ya que la cavitación es un fenómeno aprovechado en procesos de emulsificación, para trabajos de separación ultrasónica se debe procurar que las potencias de excitación se encuentren por debajo de este umbral (Leong et al., 2013).

2.3.2. Avances en la materia

Se ha reportado la aplicación de ultrasonidos a procesos de separación de partículas sólidas y de aceite, en las industrias de alimentos, del petróleo y también en áreas de interés biológico. Incluso se ha documentado el desarrollo de dispositivos separadores continuos, que emplean cámaras resonantes de $\lambda/2$ o sistemas multimodales ($2 \lambda/2$, $3 \lambda/2$). Su funcionamiento se basa en un flujo continuo que atraviesa una onda estacionaria, separando las partículas dispersas en nodos o antinodos según su factor de contraste acústico, que son luego conducidas por diferentes canales, como el caso del separador de 3 vías de Petersson et al., en donde los eritrocitos del plasma sanguíneo se acumulan en el centro del canal, mientras que las partículas grasas se desplazan hacia las paredes del mismo, con una eficiencia de 95% (Trujillo et al., 2014).

Issaka, Nour, & Yunus (Sono-chemical demulsification of water-in-crude oil emulsions, 2013) investigaron la separación de agua de aceite de petróleo mediante el empleo de un baño ultrasónico, a 20 [kHz], con el que sonicaron una emulsión w/o preparada en concentraciones iguales de agua y crudo. Trabajaron con cuatro concentraciones de demulsificante, a cuatro niveles de potencia diferentes. Los resultados muestran que a mayor concentración y más alta potencia, mejores son los niveles de separación, alcanzando un 97% a una concentración de demulsificante del 0,7% y al máximo nivel de potencia de que ellos disponían. No hay datos precisos acerca del significado de estos valores. Se cree que los ultrasonidos serían responsables de una distribución uniforme del demulsificante, potenciando la acción de este químico como agente desestabilizador de la emulsión, reduciendo la viscosidad e induciendo la agregación de las gotas de agua dispersas. Lo anterior, sumado a la fuerza de radiación acústica primaria, serían los mecanismos que gobiernan el proceso de demulsificación ultrasónica.

En la extracción de sales de petróleo crudo mediante deshidratación (Check & Mowla, 2013), se ha documentado el diseño de un reactor batch, en el que una mezcla de petróleo, agua a 40 [°C] y un demulsificante disuelto en agua en concentración de 2 [ppm], en diferentes proporciones y previamente agitada, es sometida a un campo ultrasónico estacionario, generado por un transductor de 28 [kHz], situado en la parte superior del reactor. Propiedades del crudo, como su densidad específica, viscosidad cinemática, contenido original de agua y sal, son conocidas. Durante el proceso, las gotas de agua dispersas atrapan las sales disueltas en el crudo. Luego, por acción de las fuerzas de radiación acústica, las gotas se desplazan hacia los nodos de presión, que según esta configuración están en el centro del reactor, de forma que cuando el agua decanta, es drenada mediante una válvula instalada en el fondo del reactor. Los parámetros testeados son potencia ultrasónica, porcentaje de agua inyectado, tiempo de radiación y temperatura. Los investigadores determinaron que los valores óptimos del proceso se alcanzan cerca del umbral de cavitación, en este caso, irradiando la muestra por 6,2 minutos a 57,7 [W], a una temperatura de 100 [°C], y luego de un periodo de decantación de 60 minutos, alcanzando una eficiencia de 84% en la remoción de sales y 99,8% en la remoción de agua. Además, observaron que, más allá de estos parámetros se produjo la emulsión de la muestra.

García-López y Sinha (Enhanced acoustic separation of oil-water emulsion in resonant cavities, 2008), realizaron diferentes ensayos de separación acústica en cámaras resonantes, en emulsiones de aceite mineral en agua, y aceite de motor en agua, preparadas artificialmente en laboratorio, utilizando frecuencias de entre 1 y 2,25 [MHz]. En sus experimentos probaron diferentes configuraciones de transductores según su forma, utilizando diferentes cámaras contenedores. En una cubeta de cuarzo de dimensiones 10 [mm] × 10 [mm] × 45 [mm], se depositó una muestra que fue irradiada transversalmente por dos transductores de 1,3 [MHz], logrando establecer una onda estacionaria y visualizaron la acumulación de aceite en franjas. Al apagar el campo establecido, el aceite rápidamente asciende a la superficie de la emulsión. Mediante la aplicación de un campo de 49 [kHz] desde el fondo de la cubeta, se logró desacelerar el ritmo de ascenso del aceite hasta la mitad, facilitando su observación. En una segunda configuración, esta vez utilizando un transductor cilíndrico, hueco, con una capacidad similar a la cubeta, lograron establecer una onda estacionaria, acumulando el aceite en anillos concéntricos, a una frecuencia de 2,152 [MHz]. En todos los experimentos realizados, se observó que la acumulación de aceite en la superficie, fue mayor en la muestra estimulada acústicamente que en la muestra de control. Los patrones de onda estacionaria se formaron con mayor claridad al utilizar reflectores de aluminio, en lugar de que la interfaz aire-líquido actuara como reflector, y la separación fue más eficiente en aquellos experimentos donde hubo un contacto directo entre el transductor y la emulsión. Además, la coalescencia de las gotas de aceite se vio significativamente acelerada al modular la frecuencia. Sus resultados han demostrado que la separación ultrasónica de emulsiones tipo o/w es posible en cavidades

resonantes, sin la necesidad de utilizar medios porosos u otros artefactos, e incluso en emulsiones con bajo factor de contraste acústico, como en el caso del aceite de motor.

Otro método de separación de emulsiones tipo o/w ha sido desarrollado mediante la aplicación de un campo ultrasónico resonante de baja intensidad (Pangu & Feke, 2004). En este caso, el campo es aplicado de forma transversal a un flujo que ingresa a una cámara, mediante un transductor de 680 [kHz] enfrentado a un reflector, configurándose un sistema semi-continuo con un camino acústico de 12,2 [mm]. La emulsión testada ha sido preparada en laboratorio, mezclando aceite vegetal en agua y luego sonicando a 20 [kHz], asegurando una distribución de tamaño de gotas de 1 a 10 [μm]. Antes de activar el campo acústico se estableció un flujo constante de emulsión, y luego de 20 minutos de irradiación se toma una pequeña muestra del fluido a la salida de la cámara, para determinar la concentración de aceite y la distribución del tamaño de gotas. Los resultados indican que la diferencia en la fracción volumétrica de aceite, antes y después de ingresar a la cámara, es cercana al 30%, lo que atribuyen principalmente a la separación ultrasónica, habiendo cuantificado previamente la coalescencia natural de la emulsión.

Singh y Pandey (Ultrasonication for breaking water-in-oil emulsions, 1992) compararon procesos térmicos y ultrasónicos de separación de agua de emulsiones de petróleo crudo, cuyo contenido de agua es conocido. Mientras que los procesos térmicos permiten recuperar un 47,2% de agua a 80 [°C] y en largos tiempos de tratamiento (2 horas), mediante la aplicación de ultrasonidos lograron separar un 75,3% de agua a 28 [°C] y en 80 minutos de tratamiento. Este valor se eleva a 90-100% si el tratamiento se realiza en combinación con demulsificantes. Sin embargo, los autores hacen notar que para grandes concentraciones de demulsificante, el proceso de separación se reduce debido a una re-emulsificación.

Capítulo 3. Diseño de equipos y sistemas

Para el desarrollo de este trabajo, se han diseñado y construido sistemas que permiten realizar medidas sobre las muestras, intervenir los slop para separar sus componentes y cuantificar resultados.

El procedimiento utilizado en planta para la determinación del contenido de agua, es mediante la centrifugación del slop. El método utilizado se basa en los estándares publicados bajo la norma ASTM D1796 (ASTM International, 2002), en donde se indican las especificaciones que deben cumplir los instrumentos para la determinación de agua y sedimentos en petróleos combustibles.

Por las características de algunos slop, desde el principio se hizo evidente que, en ciertos casos, no se podría recuperar suficiente aceite para centrifugarlo. A raíz de esto, fue necesario desarrollar una nueva metodología para el análisis BSW en slop con bajo contenido de aceite, basado en la medición de la velocidad del sonido en el fluido. La técnica desarrollada puede ser adaptada para evaluar, en línea y en tiempo real, el contenido de BSW de un fluido tipo slop en una columna de clarificación.

3.1. Centrífuga con estándar ASTM para determinación de agua BSW en aceite

El diseño básico consiste en una hélice acoplada a un motor, que en sus extremos soporta un par de contenedores para los tubos de centrifugado mediante ejes (ver Figura 3.1). Para que el sistema cumpla las especificaciones de la norma ASTM D1796 (ASTM International, 2002), las dimensiones son calculadas de modo que, entre las puntas de los tubos, puestos en posición horizontal, exista una aceleración centrífuga relativa de aproximadamente 800g. La máquina desarrollada trabaja a 1380 rpm nominales.

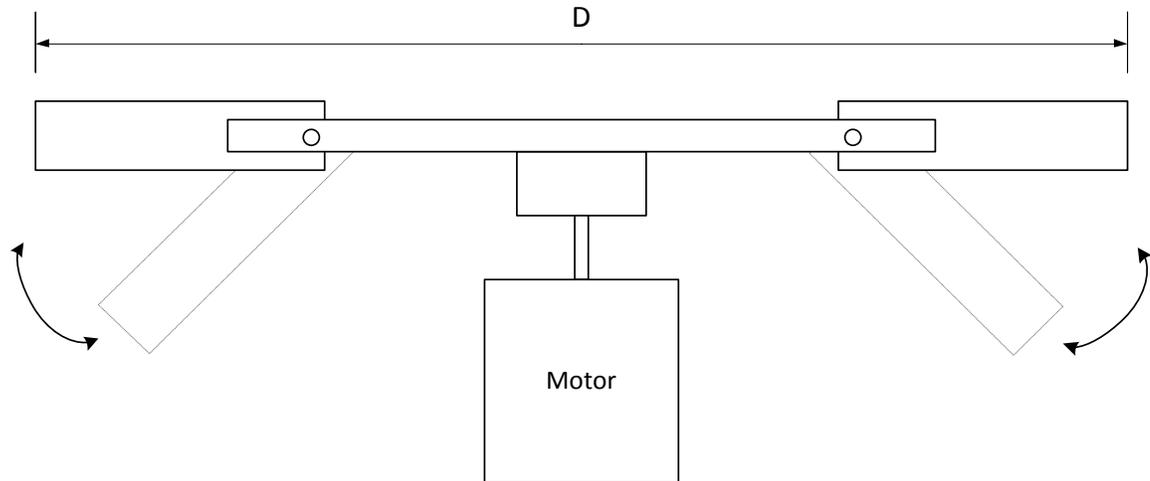


Figura 3.1. Esquema propuesto para la centrífuga.

La aceleración a la que se someterán las muestras dependerá de la distancia D elegida.

En las primeras versiones se realizaron pruebas con contenedores que no resistieron las condiciones de trabajo (ver Figura 3.2a). Mientras se trabajaba en la versión final del sistema, se adquirieron probetas de plástico de 50 [ml] para centrifugar muestras que ya habían recibido tratamiento ultrasónico. Esto debido a que los ajustados tiempos de trabajo, determinados por el contrato con ENAP, obligaron a realizar varias tareas en forma paralela.

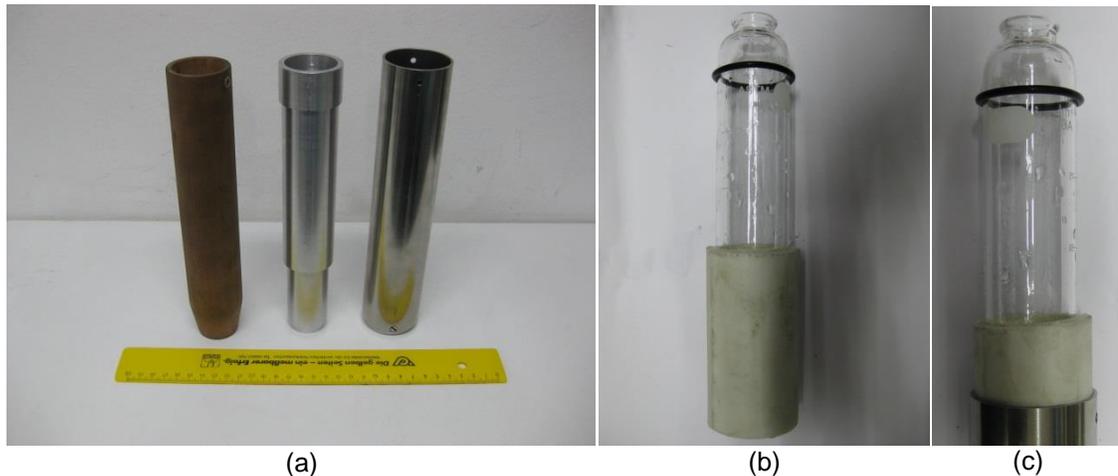


Figura 3.2. (a) Contenedor para tubos de centrifugado estandarizados. (b) y (c) Detalle del sistema de protección de la botella normalizada.

Luego de diversas pruebas de diseño y material, el modelo final de la centrífuga utiliza contenedores de acero inoxidable con una funda interior hecha de caucho de silicona, que se ajusta a la forma de los tubos de centrifugado (ver Figura 3.2 b y c). Este revestimiento evita el contacto directo entre el contenedor y el tubo, protegiéndolo de la ruptura durante la centrifugación. La hélice es de duraluminio, y se ha fabricado de forma que, durante el proceso de centrifugado, la distancia entre las puntas de los tubos, en posición horizontal, sea de 198 [mm]. Además, se añadió un sistema de suspensión elástica en la plataforma que sostiene la centrífuga (ver Figura 3.3), y se realizó un cierre al sistema con un carenado de acero de 1 [m] de diámetro, para absorber las vibraciones generadas durante su funcionamiento disminuir las turbulencias, otorgándole mayor estabilidad y garantizando la seguridad del usuario.

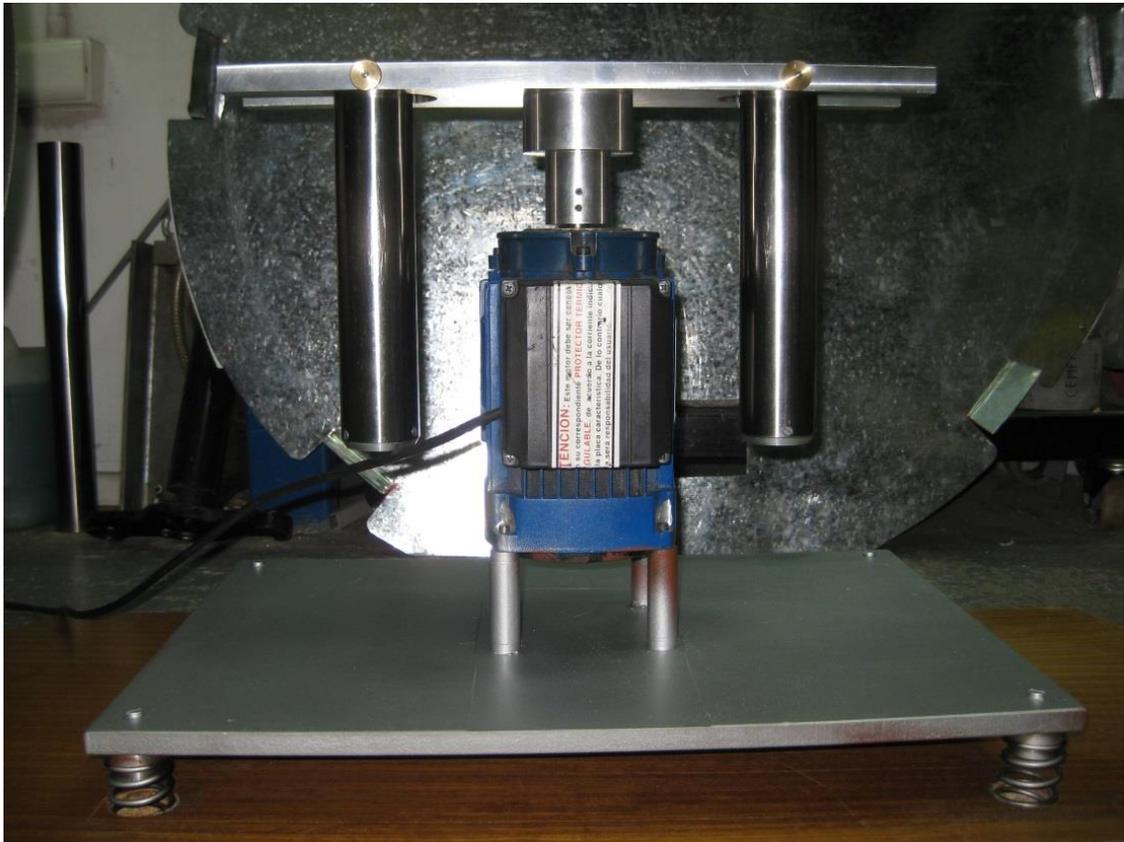


Figura 3.3. Centrífuga según norma ASTM 1796-97.

Es muy importante que el sistema se encuentre correctamente balanceado, por este motivo, se hizo un registro de las masas de los tubos de centrifugado estandarizados (ver Tabla 3.1).

Número pieza	Altura $\pm 0,05$ [mm]	Diámetro 1 $\pm 0,01$ [mm]	Diámetro 2 $\pm 0,01$ [mm]	Cuello $\pm 0,01$ [mm]
1	198,55	36,95	36,92	21,38
2	198,00	37,07	37,17	21,69
3	199,45	36,84	36,96	21,42
4	197,90	37,04	37,03	21,39
5	197,85	36,98	37,06	21,66
6	198,10	37,01	37,01	21,58

Tabla 3.1. Dimensiones de tubos de centrifugado, su masa promedio es de $66,8 \pm 0,1$ gr.

Los tubos de centrifugados estandarizados están diseñados de forma que en la punta tiene gran resolución, para la determinación de volúmenes pequeños de BSW, mientras que en la parte superior las subdivisiones son cada 25 [ml] (ver Tabla 3.2 y Figura 3.4).

Rango [ml]	Subdivisión [ml]	Tolerancia [ml]
0 a 0,1	0,05	$\pm 0,02$
sobre 0,1 a 0,3	0,05	$\pm 0,03$
sobre 0,3 a 0,5	0,05	$\pm 0,05$
sobre 0,5 a 1,0	0,10	$\pm 0,05$
sobre 1,0 a 2,0	0,10	$\pm 0,10$
sobre 2,0 a 3,0	0,20	$\pm 0,10$
sobre 3,0 a 5,0	0,50	$\pm 0,20$
sobre 5,0 a 10	1,00	$\pm 0,50$
sobre 10 a 25	5,00	$\pm 1,00$
sobre 25 a 100	25,00	$\pm 1,00$

Tabla 3.2 Tolerancias calibradas para un tubo de centrifugado estandarizado (ASTM International, 2002).



Figura 3.4. Tubo de centrifugado estandarizado.

3.2. Sistema para análisis de volúmenes pequeños por velocidad de propagación del sonido

Se monta este sistema para poder analizar aquellas muestras de aceite, recuperadas de slop tratados ultrasónicamente pero con bajo contenido de aceite. Se trata de volúmenes que no alcanzan los 100 [ml] requeridos por norma para centrifugar bajo estándares ASTM, algunas de ellas bajo los 20 [ml], inclusive.

Este formato de análisis permite determinar la velocidad de propagación del sonido en la muestra recuperada, aplicando un pulso acústico al fluido, que es transmitido y recibido por un transductor de señal de 4 [MHz] actuando en modo pulso-eco, y es controlado por un transceptor. En la Figura 3.5 se presenta un esquema del sistema junto a una fotografía real del montaje de los equipos. La muestra es depositada en una cámara de aluminio con una capacidad de 7 [ml]. Esta cámara posee dos paredes de vidrio pyrex, de forma que mientras en una de ellas se apoya el transductor, la otra actúa como reflector del pulso acústico transmitido al medio líquido, configurando un camino acústico igual a $2d = 59,04 \pm 0,02$ [mm].

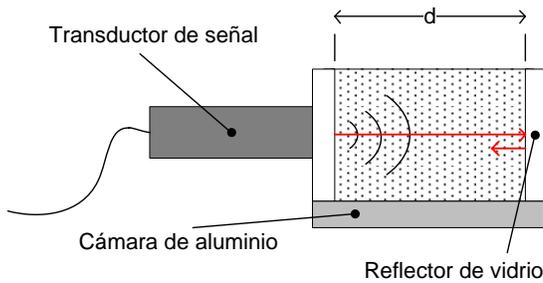


Figura 3.5. Sistema para el análisis de muestras de 7 [m] mediante la determinación de la velocidad de propagación del sonido.

Calibración del método

Se debe destacar que el tiempo de vuelo medido con este método considera el recorrido del pulso acústico aplicado al fluido, desde que es emitido por el transductor, pasando por la pared de vidrio hacia el fluido y de vuelta, donde es recibido por el mismo transductor, sin olvidar la transcepción de la señal acústica, es decir, la conversión de un pulso eléctrico en un pulso acústico y viceversa. Por lo tanto, el tiempo de vuelo medido queda conformado de la siguiente forma:

$$t_{medido} = t_{muerto} + t_{fluido}$$

Ecuación 9

En donde $t_{muerto} = t_{transcepción} + 2t_{transductor} + 2t_{vidrio}$ es el denominado tiempo muerto.

En este caso, al trabajar con un transductor solamente, es difícil cuantificar la contribución electrónica del tiempo muerto, por lo que se supondrá que $t_{muerto} \approx t_{vidrio}$. Las paredes tienen un espesor medido de $1,01 \pm 0,01$ [mm], por lo que el tiempo que demora el sonido en traspasar las dos paredes de vidrio es:

$$t_{vidrio} = \frac{2(1,01 \pm 0,01)[mm]}{c_{vidrio}} = 0,358 \pm 0,004[\mu s]$$

Ecuación 10

Con $c_{vidrio} = 5640$ [m/s], velocidad del sonido nominal en un vidrio tipo pyrex (Nave, 2010).

Ahora bien, la velocidad del sonido en el fluido evaluado quedará determinada por el tiempo t_{fluido} que demora el pulso en recorrer un camino acústico. Siguiendo el modelo de la cámara

representada en la Figura 3.5, como el transductor trabaja en modo pulso-eco, el pulso acústico debe recorrer dos veces la distancia d , por lo que el camino acústico, en este caso, corresponde a $2d = 59,04 \pm 0,02[mm]$. Finalmente, la velocidad buscada será:

$$c_{fluido} = \frac{2d}{t_{fluido}} = \frac{2d}{t_{medido} - 2t_{vidrio}} = \frac{59,04 \pm 0,02[mm]}{t_{medido} - (0,358 \pm 0,004)[\mu s]}$$

Ecuación 11

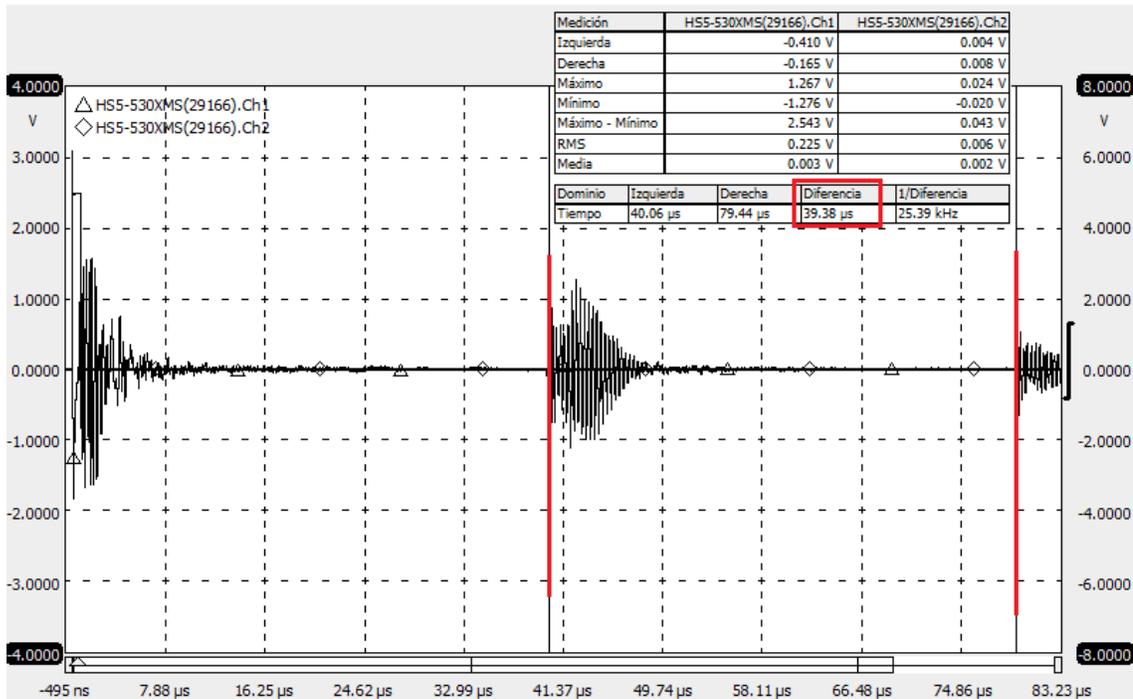


Figura 3.6 Medición del tiempo de vuelo en una muestra de agua para la determinación de la velocidad del sonido.

En el ejemplo de la Figura 3.6, la diferencia entre los marcadores rojos es de 39,38 $[\mu s]$, que corresponde al tiempo que demora el sonido en recorrer el camino acústico. Aplicando la Ecuación 11, se tiene que para este caso particular la velocidad del sonido en esta muestra es de $1513,1 \pm 0,6 [m/s]$.

Una vez caracterizado el sistema, se realiza una medición en agua potable. Se determina que la velocidad del sonido en el agua, a $18 [^{\circ}C]$ es:

$$c_{agua} = 1491,9 \pm 0,5 [m/s]$$

Ecuación 12

Este valor será utilizado como referencia para la calibración del sistema de evaluación en línea, detallado en la sección 3.3.

3.3. Sistema de medición en línea por velocidad de propagación del sonido

Se propone un método para determinar las concentraciones de agua BSW en slop de forma continua, es decir, mientras la muestra se encuentra recibiendo el tratamiento ultrasónico.

Al medir la velocidad de propagación del sonido en una emulsión, y conociendo las velocidades de propagación en las fases constitutivas principales, es posible conocer la fracción volumétrica de una de las fases, (Galleguillos Silva, 2009) en la mezcla. En la Figura 3.7 se muestra un esquema del sistema de medición diseñado y construido para tal efecto.

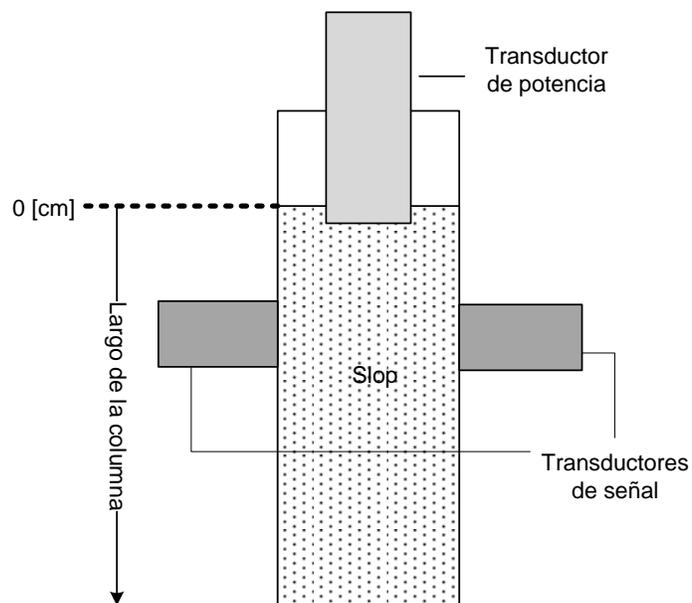


Figura 3.7 Diagrama de la columna clarificadora instrumentada para la evaluación de un slop en línea.

El sistema consiste en dos transductores ultrasónicos de señal de alta frecuencia, alineados transversalmente en una cámara de ensayos, de forma que están siempre enfrentados. Se mide la velocidad de propagación del sonido en la emulsión, a diferentes alturas de la columna de clarificación, comenzando desde el nivel superior como la profundidad inicial de 0[cm] (Figura 3.7).



Figura 3.8. Fotografía del montaje para la caracterización en línea de una emulsión sometida a irradiación ultrasónica.

En la Figura 3.8 se muestra una fotografía del sistema desarrollado para la caracterización en línea del contenido de agua dispersa en aceite de petróleo.

La gran ventaja de este método, es la posibilidad de deslizar los transductores, mediante una cremallera, a lo alto de la columna de clarificación, de forma precisa y suave. Con esto se puede cuantificar, en tiempo real, los efectos del tratamiento ultrasónico en la muestra de slop. El propósito de este montaje es medir la variación temporal de la velocidad del sonido en la emulsión a lo largo de la columna. Lo anterior permite obtener no sólo el porcentaje de agua en la muestra, sino que también es posible conocer la distribución de aceite en una columna de clarificación, en función del tiempo y altura, o bien caracterizar la decantación natural de un slop.

Calibración del método

De forma similar a la cámara para análisis de volúmenes pequeños (ver sección 3.2), se debe cuantificar el tiempo muerto del sistema de medición en línea. En este caso, se tiene que:

$$t_{muerto} = t_{transcepción} + t_{transductores} + t_{paredes}$$

Ecuación 13

Dado que ahora se trabaja con dos transductores en modo transmisión, los tiempos de transcepción y de recorrido por ambos transductores son fácilmente calculados, tan solo midiendo el tiempo de vuelo con los transductores enfrentados. Sin embargo, por la geometría cilíndrica de la cámara de ensayos, la cuantificación de la contribución de las paredes al tiempo muerto se dificulta. Es por esto que se recurre a un método alternativo, utilizando la velocidad

del sonido en el agua como referencia para la corrección. Para esto, se llena la columna de clarificación con agua potable, y se mide el tiempo de vuelo a través de ella.

El camino acústico en este sistema es $d = 50,50 \pm 0,01[mm]$, y como se conoce la velocidad en el agua potable (Ecuación 12), es posible calcular el tiempo de vuelo en el medio líquido. De esta forma, se tiene que:

$$t_{muerto} = t_{medido} - t_{agua} = t_{medido} - \frac{d}{c_{agua}}$$

Ecuación 14

Donde t_{medido} es, el tiempo de vuelo medido en el osciloscopio y $c_{agua} = 1491,9 \pm 0,5 [m/s]$, la velocidad del sonido en agua potable, determinada mediante el método de la sección 3.2.

Como las paredes de la columna de ensayos pueden no ser completamente homogéneas en espesor, se realizan varias mediciones a diferentes alturas, que son luego promediadas. Finalmente, se ha determinado que, para la columna de clarificación del sistema de evaluación en línea, el tiempo muerto característico es $1,33 \pm 0,01 [\mu s]$.

Capítulo 4. Ensayos preliminares

En primera instancia, se realizaron algunas pruebas exploratorias utilizando un montaje como el de la Figura 4.1, para determinar los parámetros con mayor injerencia en el proceso de separación. La definición de las condiciones experimentales se realizó en conjunto con los ingenieros de ENAP, y considerando aspectos tales como la disponibilidad de muestras de slop de cada clase, los transductores de potencia disponibles en el Laboratorio de Ultrasonidos y el protocolo de ensayos consignado en el contrato suscrito.

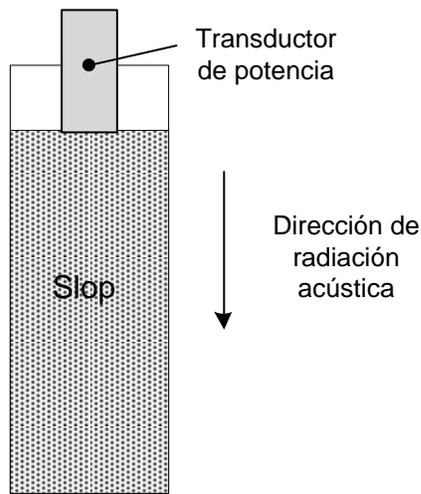


Figura 4.1 Esquema simplificado del montaje para los ensayos exploratorios.

4.1. Características de las muestras de slop proporcionadas por ERA

Se proporcionó un set de 96 muestras de slop distribuidas en botellas de 1 [L], provenientes de diferentes estanques y alturas, como se muestra en la Tabla 4.1:

Estanque	Nivel					Total
	5 [m]	6 [m]	7 [m]	8 [m]	9 [m]	
A	4	4	4	-	-	12
B	-	4	4	4	-	12
C	-	-	4	4	4	12
D	-	4	4	4	-	12
E	-	-	4	4	4	12
F	-	-	4	4	4	12
G	-	4	4	4	-	12
H	4	4	4	-	-	12

Tabla 4.1. Origen de las muestras de slop disponibles para ensayos.

Los estanques A – H son los diferentes acumuladores de slop utilizados en la planta Aconcagua y, por tanto, se espera que cada uno de ellos tenga diferentes características, no sólo respecto a su contenido de agua y sedimentos (BSW), sino que también sobre los tipos y proporciones de elementos derivados del petróleo que lo constituyen. Además, los slop fueron extraídos a diferentes alturas, pues se esperaba una segregación del fluido debido a las diferentes condiciones hidrostáticas, afectando su composición. Los ensayos realizados confirmaron una completa heterogeneidad del set de muestras, que complica el diseño de los experimentos, al entregar un margen de sólo 4 [L] de slop que pueden considerarse homogéneos.

4.2. Parámetros evaluados

En los ensayos realizados, se exploró la influencia de algunos parámetros sobre el proceso de separación del slop, principalmente mediante la observación de la emulsión durante el tratamiento ultrasónico. Se evaluaron los parámetros de excitación del transductor, como su frecuencia, corriente, modo de irradiación (onda continua o intermitente) y dirección de radiación (superior o inferior), además del tipo de slop tratado, los tiempos de radiación, la adición de demulsificante y la temperatura de la muestra.

4.2.1. Tipo de slop

Los ensayos exploratorios se realizaron con muestras de los estanques A, B y C, que corresponden a mezclas de slop con diferente grado de estabilidad y/o proporción agua-aceite.

Las muestras del estanque A son emulsiones tipo w/o, con muy poco contenido de aceite, y por estas características muy fácil seguir el movimiento de las gotas de aceite durante el tratamiento ultrasónico. Las emulsiones del estanque B son mezclas de slop y agua con un grado de estabilidad intermedio; durante el tratamiento se observan con dificultad las gotas de aceite dispersas en movimiento. Por último, las emulsiones del estanque C corresponden a mezclas de slop con muy poco contenido de agua. En este último caso probablemente se trabaje con emulsiones tipo w/o, lo que hace casi imposible la visibilidad debido al color y viscosidad del aceite.

Se debe destacar que la fuerte presencia de ácido sulfhídrico en las muestras B y C, que disparó las alarmas de los sensores proporcionados por ERA, de manera que se debió instalar un sistema de extracción sobre los montajes experimentales.

4.2.2. Frecuencia de excitación

Es uno de los parámetros de mayor interés, ya que de él dependen las intensidades de las fuerzas acústicas que determinarán la separación de la emulsión. Según la disponibilidad de equipos, se decide utilizar transductores de 11 [kHz] y 38 [kHz]. De forma particular, se utiliza

un transductor de 20 [kHz] en la configuración de irradiación inferior (ver sección 4.2.5 más adelante).

Las pruebas realizadas a 38 [kHz] en los slop tipo A, aceleran la acumulación de gotas de aceite en torno a franjas, tal como se muestra en la Figura 4.2

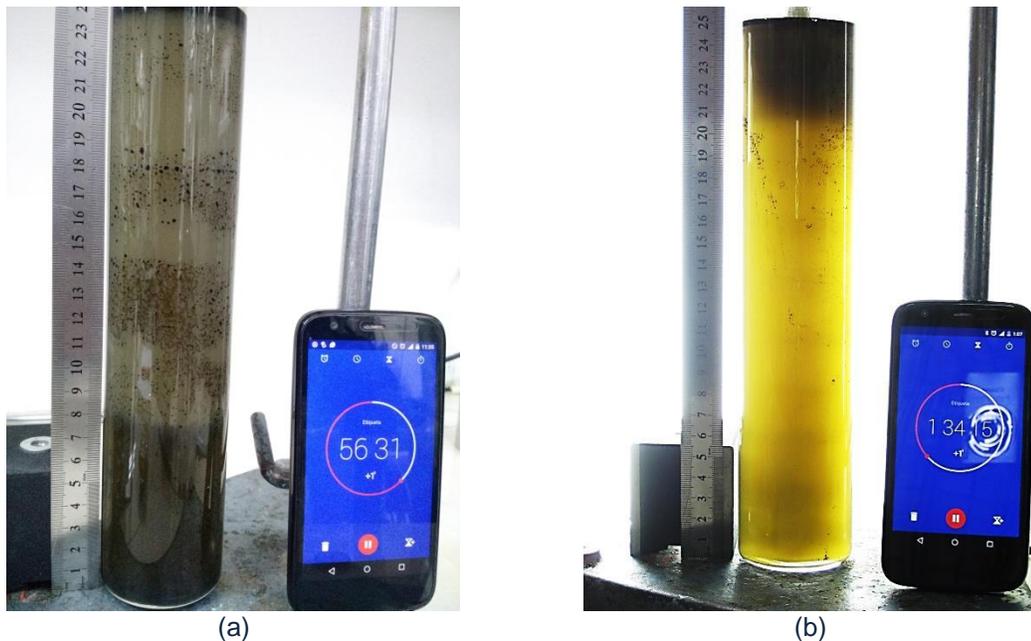


Figura 4.2 Concentración de aceite en los antinodos de presión de la onda estacionaria establecida en la columna de slop.

Figura 4.2 (a) Corresponde al ensayo 3, con 11 [kHz] a 83 minutos de radiación. Figura 4.2. (b) Corresponde al ensayo 2, con 38 [kHz] y a 56 minutos de radiación ultrasónica. En ambos casos el reloj está en modo temporizador.

4.2.3. Corriente de excitación

Indica el nivel de excitación de la muestra contenida, al ser un parámetro directamente proporcional a los desplazamientos de la cara radiante del transductor. Para cada frecuencia, su valor depende de la impedancia eléctrica del sistema slop-transductor, de forma que al tratarse de un fluido enfrentado a constantes cambios, ya sea por la acción de procesos como el creaming o por el mismo campo ultrasónico aplicado, la impedancia y, por tanto, la corriente de excitación, fluctúan de acuerdo a estas variaciones.

Las pruebas realizadas a corrientes altas producen cavitación dentro del slop, para determinar si este fenómeno acústico ayuda a la separación de emulsiones, como se ha mencionado en documentos de la literatura (Singh & Pandey, 1992). Se determina que la cavitación provoca un efecto indeseado en las muestras del estanque A, al emulsionar las fases de aceite y agua, por

lo que se decide que, en adelante, las corrientes de excitación deben estar por debajo del umbral de cavitación.

4.2.4. Modo de radiación

En un principio sólo se consideró irradiar la muestra con el transductor excitando en modo continuo, de forma que el slop se encuentre constantemente en presencia de un campo ultrasónico estacionario. Luego se planteó la posibilidad de aplicar un campo ultrasónico intermitente, pensando en que el proceso ON/OFF podría, eventualmente, ayudar a la separación, estimulando el desplazamiento de las gotas de aceite hacia la superficie.

El modo intermitente está formado por un tren de ondas, cuyo número quedará determinado por la frecuencia de cada transductor, radiando por 6 segundos y 4 segundos de pausa. Esta acción se configura fácilmente en el generador de señales, mediante el modo burst.

En la Figura 4.3 se observa que la excitación intermitente del slop (Figura 4.3b) induce la concentración de aceite en los antinodos en un tiempo menor que al utilizar el modo continuo (Figura 4.3a).

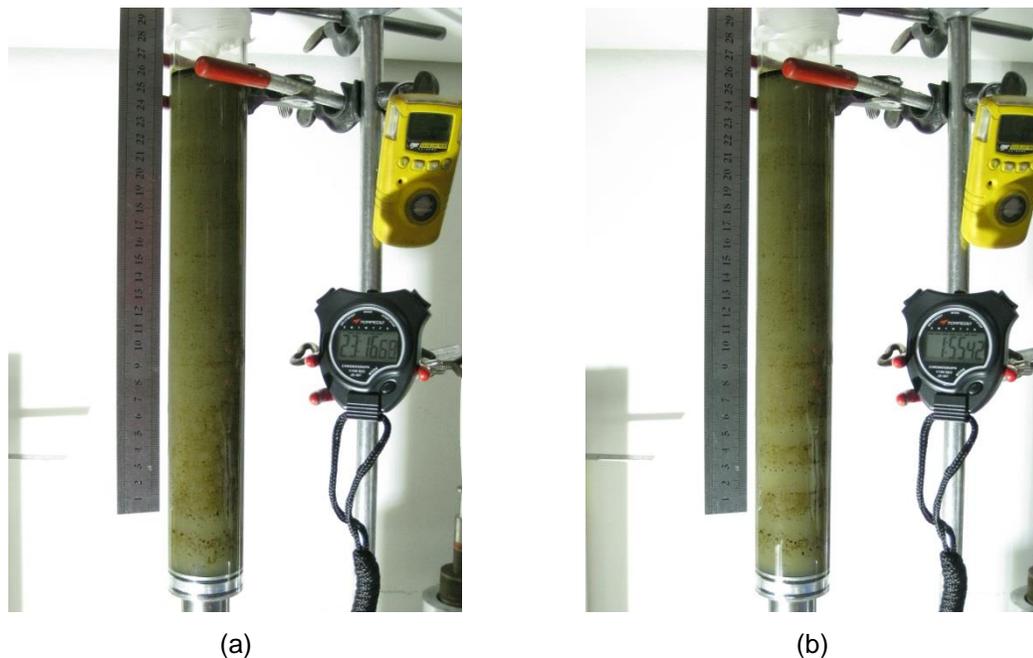


Figura 4.3 Ensayo 8 irradiando desde el inferior a 20 kHz. (a) 23 minutos de irradiación continua (b) 23 minutos de irradiación intermitente.

4.2.5. Orientación del transductor (dirección de radiación)

Pensando en que el propósito de los experimentos es la recuperación de aceite libre de agua, se propone evaluar la influencia de la dirección de radiación acústica en el proceso de

separación. Ya que por diferencias de densidad el aceite separado se acumula en la parte superior de la columna, se estima que si la muestra es irradiada desde el fondo, el campo acústico aplicado podría, de hecho, estimular el desplazamiento de las gotas de aceite hacia la superficie.

Al depositar la muestra en tubo puesto en forma vertical, como se muestra en la Figura 4.1, existen sólo dos posibilidades: desde la parte superior o inferior, situando el transductor en la parte superior de la columna de ensayos, o en el fondo de éste. En la irradiación superior se habla de un campo acústico confinado, en donde el fondo del tubo actúa como reflector de la onda. Por otro lado, durante la irradiación inferior, se habla de un campo cuasi-libre, al quedar la superficie de la muestra expuesta al aire.

4.2.6. Tiempo de tratamiento

Durante los primeros ensayos se trabaja con tiempos de radiación de 150 [min]. Con el avance de la investigación, se detectó que luego de 40 [min] de irradiación, los efectos de los ultrasonidos se estabilizan y son menos notorios, por lo que se disminuyó el tiempo de tratamiento. En los ensayos 13 y 17 del estanque B, se observó un comienzo de emulsificación hacia el final de los experimentos, cerca de la superficie de la columna de slop. Es probable que los cambios de impedancia acústica del medio perturbado, indujeran una disminución del umbral de cavitación, favoreciendo la emulsificación.

4.2.7. Uso de agente demulsificante

Se realizan ensayos de radiación ultrasónica con y sin demulsificante. En los tratamientos con demulsificante, se adiciona el químico en dos concentraciones sugeridas por ingenieros de ENAP por su experiencia en planta: 0,1% v/v, 0,05% v/v.

Sin embargo, los experimentos de separación ultrasónica, realizados adicionando un químico demulsificante al slop, no dieron resultados concluyentes como para determinar el alcance de su influencia. Esto se debe a que se contaba con muestras individuales de un litro de slop, que alcanzaban para montar sólo dos experimentos, por lo que no hubo posibilidad de establecer un estudio comparativo del comportamiento del mismo slop.

4.3. Protocolo de ensayo

La muestra de slop seleccionada para tratamiento se deposita en una cámara de ensayos, luego de agitarla enérgicamente. El transductor se sitúa en la parte superior o inferior, haciendo contacto con la superficie del slop (ver Figura 4.4).

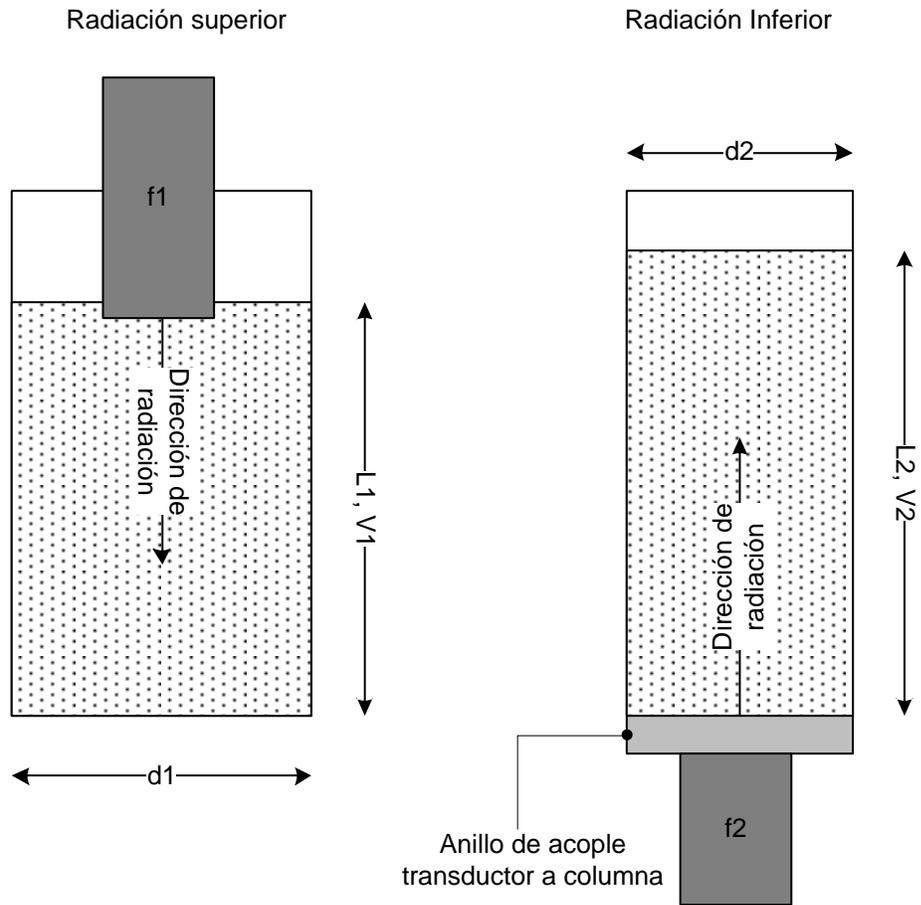


Figura 4.4 Diagrama del montaje experimental según la dirección de radiación.

Las columnas de ensayo de la Figura 4.4 son de vidrio pyrex. Para los experimentos de radiación superior se utilizó un tubo con diámetro interno $d_1 = 50,50 \pm 0,01$ [mm], abierto en un extremo, mientras que en los experimentos de radiación inferior se trabajó con un tubo abierto en ambos extremos y con un diámetro interno $d_2 = 45,00 \pm 0,01$ [mm].

El volumen de slop sonicado no es arbitrario, debe calcularse para cada caso de manera que en la columna de ensayos se forme una onda estacionaria a lo largo del fluido. Si la radiación es superior, el fondo del tubo actúa como reflector, mientras que durante la radiación inferior, el aire es quien refleja la onda acústica. De acuerdo a esto, y según la Figura 4.4, las distancias L_1 y L_2 que determinan el volumen contenido, deben ser proporcionales a $\lambda/2$. Por supuesto, para cada experimento la longitud de onda depende tanto de la frecuencia de radiación, como del tipo de slop utilizado, ya que la velocidad del sonido en el medio $c = \lambda f$ es mayor en el agua que en el aceite. En la Tabla 4.2 se indican las cantidades de slop utilizadas en algunos de estos ensayos.

Frecuencia [kHz]	Volumen [ml]	Tipo de montaje
37,890	400	Radiación superior
10,550	350	Radiación superior
20,340	350	Radiación inferior

Tabla 4.2. Volumen de slop necesario para la formación de una onda estacionaria de frecuencia f en la cámara de ensayos.

Elegidos los parámetros de estudio se comienza con la excitación del slop midiendo el tiempo transcurrido desde que comienza el experimento, tomando fotografías del proceso a intervalos regulares. En algunos casos se realizaron grabaciones del ensayo o de los fenómenos observados. Las condiciones experimentales evaluadas se resumen en la Tabla 4.3:

Estanque	Nivel [m]	Ensayo	Frecuencia [kHz]	Corriente [mA]	t [min]	Modo / Posición	Demulsificante
A	6	1	38	100	150	Continuo / Superior	no
		2	38	150	150	Continuo / Superior	no
		3	11	30	150	Continuo / Superior	no
		4	11	10	150	Continuo / Superior	no
		5	11	10	90	Continuo / Superior	no
		6	11	10	75	Continuo / Superior	no
		7	20	20	90	Continuo / Inferior	no
		8	20	30	90	Intermitente / Inferior	no
	7	9	20	30	150	Intermitente / Inferior	no
B	8	10	20	20	50	Intermitente / Inferior	no
		11	20	30	40	Intermitente / Inferior	no
	7	12	20	20	40	Continuo / Superior	no
		13	20	30	40	Continuo / Superior	no
		14	20	20	40	Continuo / Inferior	0,1% v/v
	6	15	11	10	40	Continuo / Superior	no
		16	11	10	40	Intermitente / Superior	0,1% v/v
		17	11	10	40	Intermitente / Superior	no
C	7	18	20	20	40	Intermitente / Inferior	no
		19	20	30	40	Intermitente / Inferior	no
		20	20	20	40	Intermitente / Inferior	0,05% v/v
	8	21	20	20	40	Continuo / Inferior	0,05% v/v
		22	20	20	40	Continuo / Superior	no
		23	20	30	40	Continuo / Superior	no

Tabla 4.3. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares.

Capítulo 5. Experimentos de separación ultrasónica

Debido a que, en algunas oportunidades, se detectó que en lugar de una separación nítida entre aceites y agua de un slop, se presentaba una distribución de concentraciones en las mezclas, se decidió realizar los siguientes experimentos de separación ultrasónica, utilizando un sistema de medición en línea adaptado a una columna clarificadora. Este nuevo montaje permite evaluar la presencia de agua en el slop a lo largo de la columna de clarificación. Las condiciones experimentales para estos ensayos se detallan en la Tabla 5.1. El aceite recuperado desde la superficie de cada slop tratado fue sometido a fuerzas centrífugas para la determinación de su contenido de agua y sedimentos base (BSW). Una consecuencia de la aplicación del proceso de centrifugación, es la separación de la fase dispersa y continua de la emulsión en cuestión. Estas fases fueron luego analizadas en la cámara para volúmenes pequeños, determinando la velocidad de propagación del sonido en cada fase. Estos resultados serán posteriormente utilizados como parámetros indicadores del contenido de agua del slop contenido en la cámara de ensayos.

5.1. Ensayos en columna clarificadora - evaluación de slop en línea

5.1.1. Preparación de muestras estanque E

En un intento por asegurar la homogenización de las muestras tratadas ultrasónicamente, se decide mezclar todas las muestras de slop del estanque E (12 litros) en un contenedor de vidrio, manipulable de forma que se pueda agitar la emulsión antes de cada ensayo, y que las muestras tratadas sean, en principio, semejantes. De esta manera, se espera poder evitar que la heterogeneidad de la composición de los slop afecte el análisis de los resultados.

5.1.2. Metodología para medición de un slop en línea

La muestra de slop ha sido agitada antes de ser depositada dentro de la columna clarificadora, para su homogenización. Al igual que en los ensayos exploratorios, se ha estimado un volumen de slop que permita la formación de una onda estacionaria en la columna. Para una frecuencia dada, el largo de la columna debe ser media longitud de onda, o factores enteros de $\lambda/2$.

Una vez depositado el slop en la columna, se realizan “barridos de velocidad” a la muestra, desplazando los transductores de señal a lo largo de la columna. Mediante el barrido, se obtienen los datos de velocidad del sonido a una profundidad y tiempo dados, que determinan el comportamiento del slop. El barrido de velocidad se realiza antes de iniciar el tratamiento ultrasónico, a modo de caracterización inicial del slop, y se continúan durante el tratamiento para establecer el estado de la emulsión en diferentes instantes de tiempo.

Finalizado el experimento, se recolecta una muestra de aceite desde la superficie del slop tratado, para su análisis de contenido de BSW. Lo ideal es recuperar al menos 100 [ml] de aceite.

Para este montaje (ver Figura 3.7), el transductor siempre se sitúa en la parte superior de la columna, haciendo contacto con la superficie del slop. La excitación ultrasónica puede ser continua o intermitente. En este último caso, el sistema de excitación se configura para que en ciclos de 10 [s], el transductor irradie la muestra durante 6 [s], y descansa los siguientes 4 [s].

En la Tabla 5.1 se detallan las condiciones experimentales de los ensayos realizados a los slop de los estanques D y E. La columna t [min] consigna la duración del tratamiento ultrasónico, y no la duración del ensayo completo.

Estanque	Nivel [m]	Ensayo	Frecuencia [kHz]	Corriente [mA]	Modo / Posición	Demulsificante	t [min]
D	6	24	20	30	Intermitente / Superior	No	115
		25	20	45	Intermitente / Superior	No	150-180
		26	20	45	Intermitente / Superior	No	160
		27	20	45	Intermitente / Superior	No	220
E	-	28	-	-	-	-	400
		29	-	-	-	10 ppm	360
		30	38	30	Continuo / Superior	No	150
		31	38	50	Continuo / Superior	No	210
		32	-	-	-	-	150
		33	38	45	Intermitente / Superior	1 ppm	330
		34	38	45	Intermitente / Superior	1 ppm	330

Tabla 5.1 Resumen de las condiciones experimentales para la medición en línea de slop.

La medición en línea de las muestras tratadas difiere un poco entre los slop del estanque D y E. Para los slop-D, se caracterizó la estabilización de la emulsión antes de iniciar el tratamiento ultrasónico. En otras palabras, una vez depositada la muestra en la columna clarificadora, se realizaron barridos de velocidad para estudiar el decaimiento natural del slop hasta su estabilización, descartando así el efecto de agitación producido al verter el fluido en la columna. Una vez estabilizada la muestra, se da inicio al tratamiento ultrasónico, continuando con los barridos de velocidad a lo largo de la columna. De forma particular, durante el ensayo 26, la muestra se ha vuelto a agitar después de la estabilización y antes de iniciar la irradiación, para comparar los efectos de la separación natural y ultrasónica.

Para el tratamiento de los slop-E, en cambio, no se ha esperado a la estabilización de la muestra, ya que esto afectaría la homogenización de las muestras. El tratamiento ultrasónico se ha iniciado inmediatamente después del barrido de caracterización de la columna.

Capítulo 6. Resultados y análisis

En primer lugar, se dan a conocer los resultados de los procesos de centrifugación de los slop tratados, y la determinación de su contenido de agua por métodos estandarizados. Estos resultados son luego comparados con las mediciones en línea realizadas en los slop durante el tratamiento recibido. Los valores de velocidad de propagación del sonido determinados para cada una de las fases separadas en la centrifugación, son usadas como referencia para los datos obtenidos en la columna clarificadora.

6.1. Determinación de contenido de BSW por centrifugación

El propósito del centrifugado es separar la emulsión para determinar el contenido de BSW en el slop. Además, permite obtener muestras de aceite y agua separados para la medición de la velocidad de propagación de cada fase, necesarios como valores referenciales para la evaluación del porcentaje de BSW en la columna de clarificación.

Para los primeros ensayos de centrifugado se utilizaron las probetas de plástico de 50 [ml] hasta que los contenedores finales estuvieron disponibles, por lo que las últimas mediciones se realizaron con los tubos estandarizados.

Las muestras son centrifugadas por 10 [min] y se registra el volumen de agua BSW con fotografías. Las muestras son centrifugadas por otros 10 [min] y se comparan resultados. Si los niveles se mantienen, se consideran como el contenido de agua BSW de esa muestra. Si por el contrario los niveles cambian, las muestras son centrifugadas nuevamente por 10 [min], hasta que los niveles de BSW entre un proceso y otro se mantengan invariables.

6.1.1. Muestras de ensayos preliminares centrifugadas

a) Utilizando probetas de 50 [ml]

Con las probetas de plástico se centrifugaron en total 6 muestras. De ellas, 4 fueron previamente tratadas ultrasónicamente (21, 22, 23, 24), mientras que las otras 2 corresponden a muestras sin tratamiento previo de los estanques C y D. Sólo en la muestra 21 se agregó demulsificante, a una concentración de 0,05% v/v. En la Tabla 6.1 se entregan las concentraciones de agua determinadas por este método para las 6 muestras.

Muestra	Volumen Inicial $\pm 0,5$ [ml]	BSW $\pm 0,5$ [ml]	% BSW en slop
21	50,0	10,0	20
22	50,0	10,0	20
23	50,0	10,0	20
Patrón C	50,0	0,0	0
24	50,0	15,0	30
Patrón D	50,0	25,0	50

Tabla 6.1 Resumen de los resultados obtenidos del análisis de muestras mediante centrifuga en Laboratorio de Ultrasonidos.

b) Utilizando tubos estandarizados

Una vez disponible la versión final de la centrifuga, fue posible utilizar los tubos estandarizados de 100 [ml]. En la Tabla 6.2 se detallan las mediciones realizadas sobre las muestras de las que fue posible recuperar suficiente aceite de la superficie de la cámara de ensayos. Las muestras patrón fueron recolectadas directamente desde la botella contenedora.

Muestra	Volumen Inicial [ml]	BSW [ml]	% BSW en slop
Patrón A	100	96 ± 2	96
10	100	6,0 $\pm 0,5$	6,0
11	100	4,0 $\pm 0,2$	4,0
Patrón B	100	89 ± 2	89
18	100	15 ± 1	15
19	100	20 ± 1	20
20	100	25 ± 1	25
Patrón C	100	3,50 $\pm 0,05$	3,50

Tabla 6.2. Muestras centrifugadas según estándar ASTM para determinación de BSW.

En la Figura 6.1 se muestra el contenido de BSW en las muestras de slop patrón (sin tratamiento ultrasónico) después de centrifugar. Se observa un alto contenido de agua en las muestras de los estanques A y B (Figura 6.1 a y b, respectivamente), en contraste con la muestra del estanque C (Figura 6.1 c).

Si bien la graduación del tubo entre los 25 y 100 [ml] tiene demarcaciones cada 25 [ml], en muestras con mucha agua, se aprovechó que en esta parte la geometría del tubo es recta y se analizó la imagen para determinar el contenido de BSW mediante regla de tres simple.

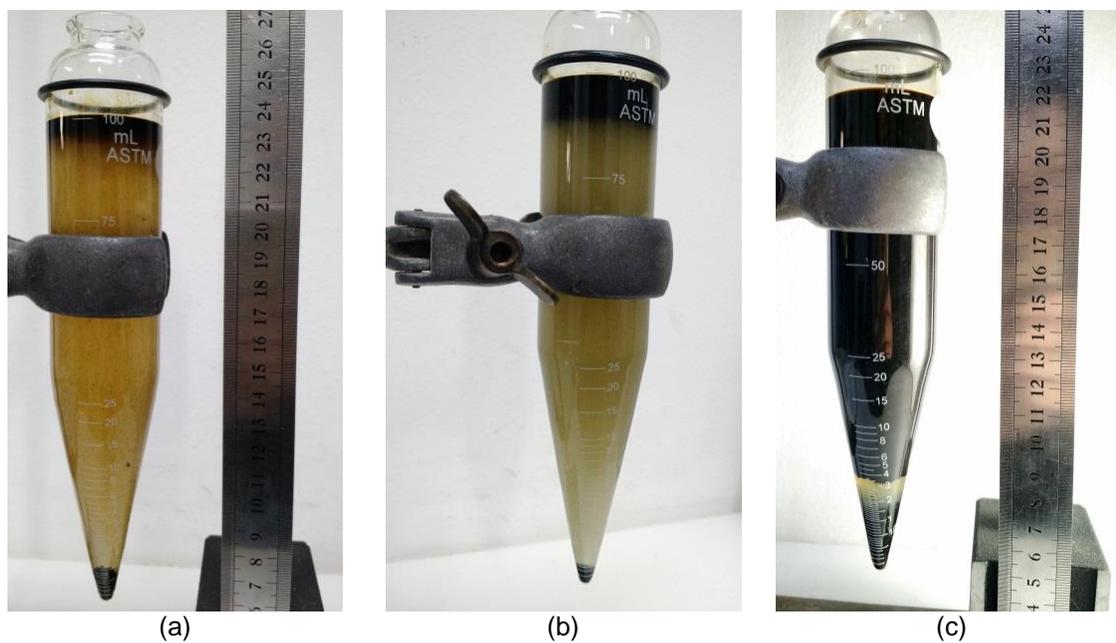


Figura 6.1. Determinación de BSW en muestras de slop sin tratamiento, por método de centrifuga.

En la Figura 6.2 se observa el resultado de centrifugar los aceites recuperados de las muestras 10 (a) y 11 (b) del estanque B, tratadas ultrasónicamente. Las imágenes evidencian el bajo contenido de agua en ambos casos.

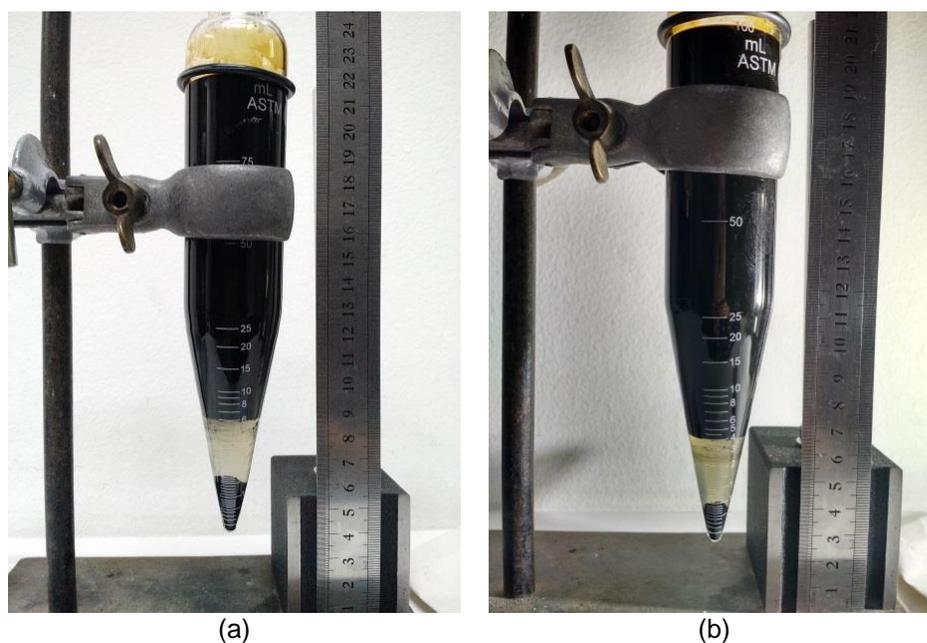


Figura 6.2 Determinación de BSW en aceites recuperados post tratamiento de slop tipo B.

6.1.2. Muestras ensayadas en columna de clarificación con sistema en línea

En estas muestras ha sido difícil determinar de forma exacta el contenido de BSW, tanto en los aceites recuperados, como en las muestras patrón, ya que los niveles a determinar se encuentran en una zona cónica del tubo, con demarcaciones cada 5 [ml] entre los 10 y 25 [ml]. Como no se puede hacer una estimación real, simplemente se indica si los niveles de BSW se encuentran por sobre o debajo de una demarcación graduada.

Estanque	Muestra	BSW [ml]	Volumen Inicial [ml]
D	27	36	75
E	28	0	100
	Patrón 28	<15	100
	29	$\cong 15$	100
	Patrón 29	< 20	100
	30	>15	100
	Patrón 30	$\lesseqgtr 20$	100
	31	< 20	100
	Patrón 31	< 20	100
	33	15	100
	Patrón 33	15	100

Tabla 6.3 Determinación de contenido de BSW en slop por método de centrifuga.

Si bien los aceites recuperados de los ensayos 28 (natural), 29 (sólo demulsificante) y 30 (sólo US) tienen una menor concentración de BSW, este efecto no se puede atribuir con seguridad a alguna condición experimental que no sea la separación natural del slop. Particularmente, la concentración de BSW en la muestra del ensayo 28 se determinó como 0 [ml] porque no se pudo distinguir visualmente la presencia de agua, que marcará una diferencia entre las fases de aceite y BSW, sin embargo, sí se observó la presencia de sedimentos, aunque con una interfase poco clara.

Nota: Los aceites recuperados de los slop tratados en los ensayos 25 y 26 fueron enviados a ENAP para análisis, por lo que no se conoce la concentración de BSW.

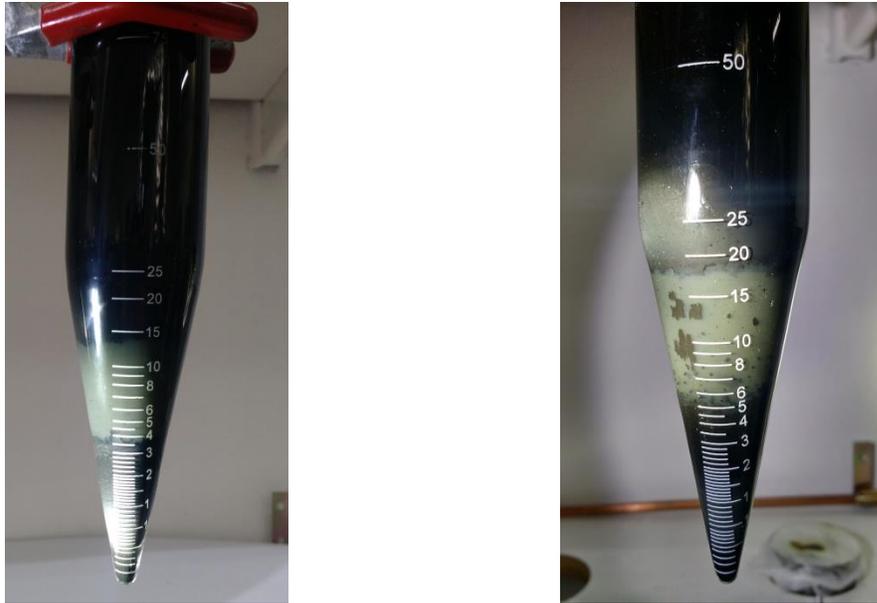


Figura 6.3 Muestras de slop E centrifugadas.

En la Figura 6.3 se muestran dos ejemplos de slop tipo E centrifugados durante al menos 20 minutos. La fase de color verdoso corresponde a la parte superior de la llamada fase BSW, y es notablemente más turbia que la fase acuosa de los estanques A, B y C. En las puntas de los tubos se ve una alta concentración de sedimentos.

6.2. Análisis por velocidad de propagación del sonido

6.2.1. Muestras ensayos exploratorios

De los aceites recuperados en los ensayos exploratorios, se toma una muestra de 7 [ml] que es analizada en la cámara para volúmenes pequeños. Con estos resultados, se ha calculado la velocidad del sonido en el medio analizado. Estos valores se muestran en la Tabla 6.4:

Estanque	Altura [m]	Ensayo	Velocidad $\pm 0,5$ [m/s]
B	6	15	1411,5
	6	16	1379,1
	6	17	1397,9
C	7	18	1293,3
	7	19	1292,4
	7	20	1293,4
	8	21	1295,8
	8	22	1292,8
	8	23	1293,1

Tabla 6.4 Velocidad del sonido calculada en muestras de aceite recuperado.

Las muestras del estanque C son las que presentan velocidades más bajas, muy similares al valor reportado para el petróleo crudo, 1290 [m/s] (Leong et al., 2013), mientras que en las muestras del estanque B, el sonido sería al menos 80 [m/s] más lento que en el agua (ver Ecuación 12), por lo que se atribuye a otros elementos presentes en petróleo.

6.2.2. Muestras ensayadas con sistema en línea

El centrifugado de muestras da como resultado una separación de la emulsión en fases, de acuerdo a la densidad de sus elementos constituyentes. En la parte superior del tubo de centrifugado se encuentran los aceites (sobrenadante), mientras que en fondo del tubo se encuentran los elementos más pesados, principalmente arena y agua. Esto último se denomina fase BSW. Se ha tomado una muestra de la fase aceite y de la fase BSW, que se han analizado en la cámara para volúmenes pequeños. En la Tabla 6.5 se indican los resultados de este análisis, en términos de la velocidad del sonido calculada para las fases de diversas muestras.

Muestra analizada	Velocidad en sobrenadante $\pm 0,5$ [m/s]	Velocidad en BSW $\pm 0,6$ [m/s]
24	1379,2	1495,7
27	1365,3	1500,4
Patrón slop D	1367,4	1508,7
30	1340,3	1523,6
Patrón 30	1355,5	1524,6
31	1346,3	1525,1
Patrón 31	1340,4	1524,2
33	1352,0	1527,6
Patrón 33	1346,7	1525,4

Tabla 6.5 Cálculo de velocidad del sonido en las fases separadas por centrifugación de los slop ensayados en columna de clarificación.

Se observa una gran diferencia entre las velocidades de la fase aceite y BSW. Como se espera, las velocidades de la fase BSW son similares al valor nominal del agua, y se considera que las velocidades mayores a 1510 [m/s] se atribuye a una mayor concentración de sedimentos o sales presentes en esas muestras, considerando que en agua de mar, el sonido se propaga a 1522 [m/s] (Nave, 2010). Por otro lado, las muestras correspondientes a aceite poseen velocidades entre 1340 y 1380 [m/s], valores más cercanos a los 1290 [m/s] reportados para el petróleo (Leong et al., 2013).

6.3. Evaluación en línea de ensayos en columna de clarificación

6.3.1. Muestras del estanque D

Desde la Figura 6.4 a la Figura 6.7 se muestra la evolución temporal de los slop del estanque D, sometidos a diferentes condiciones experimentales. Las curvas graficadas representan la caracterización inicial de la emulsión, la estabilización del slop, y el efecto del tratamiento ultrasónico aplicado a la muestra.

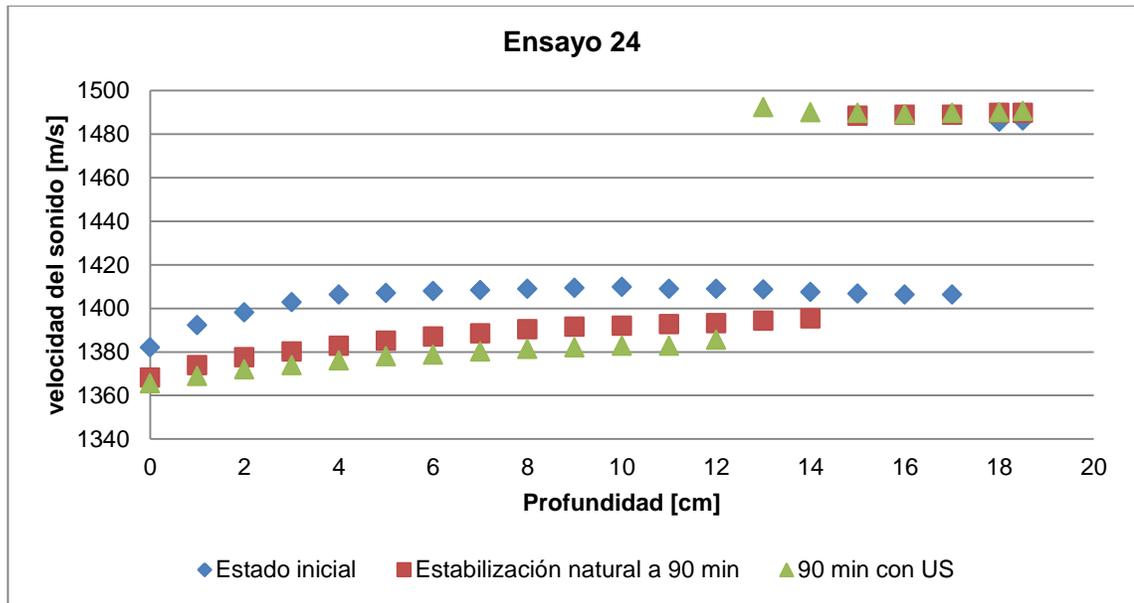


Figura 6.4 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 30 [mA].

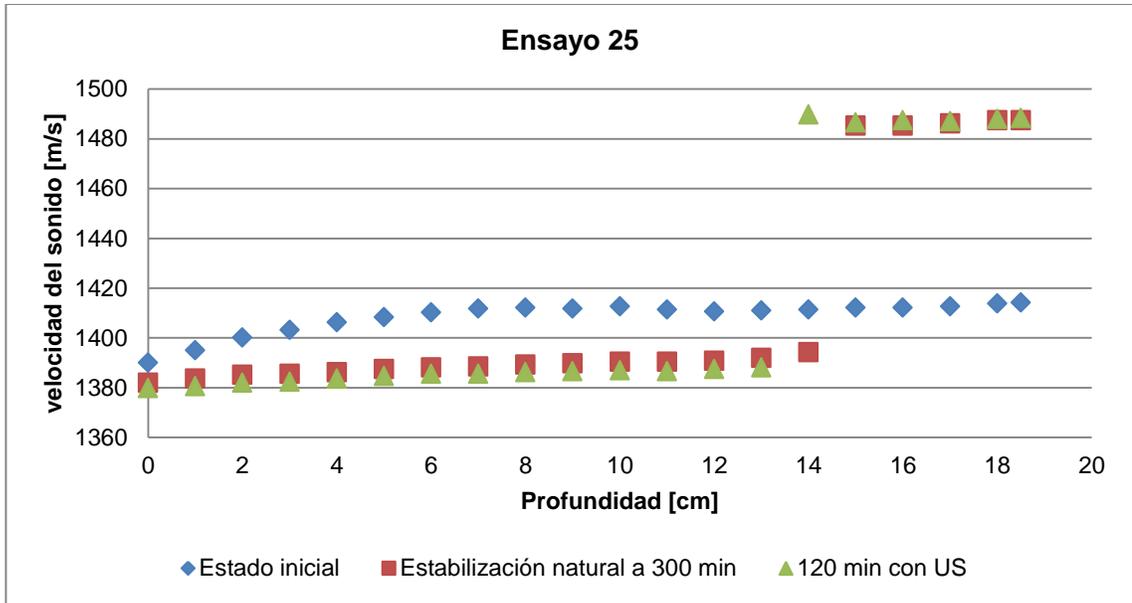


Figura 6.5 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 45 [mA].

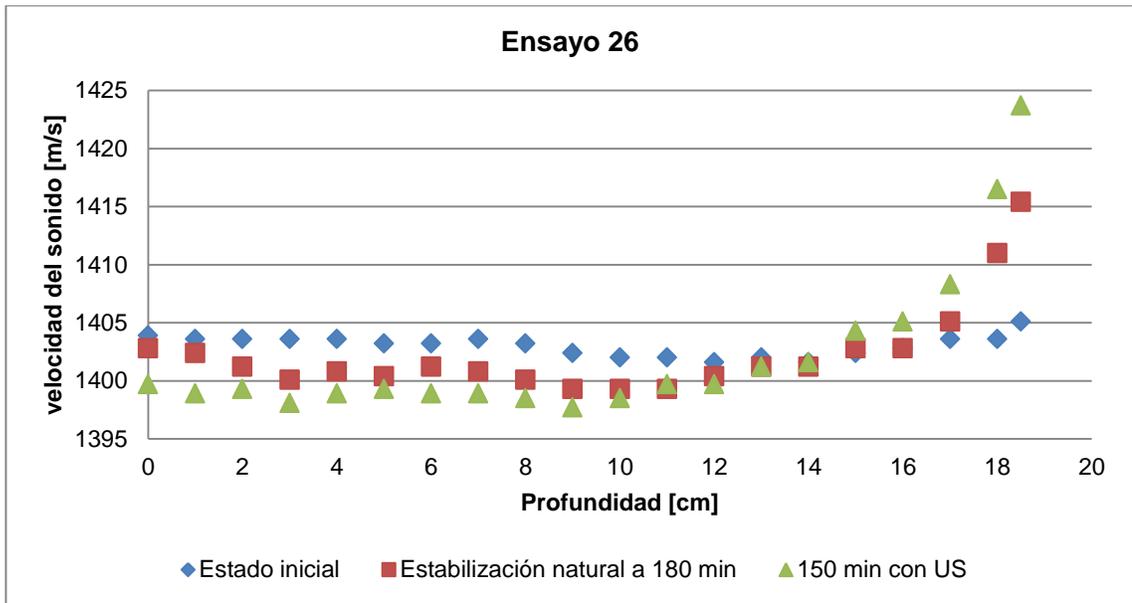


Figura 6.6 Comportamiento de un slop del estanque D, durante una excitación ultrasónica continua, a 20 [kHz] y 45 [mA].

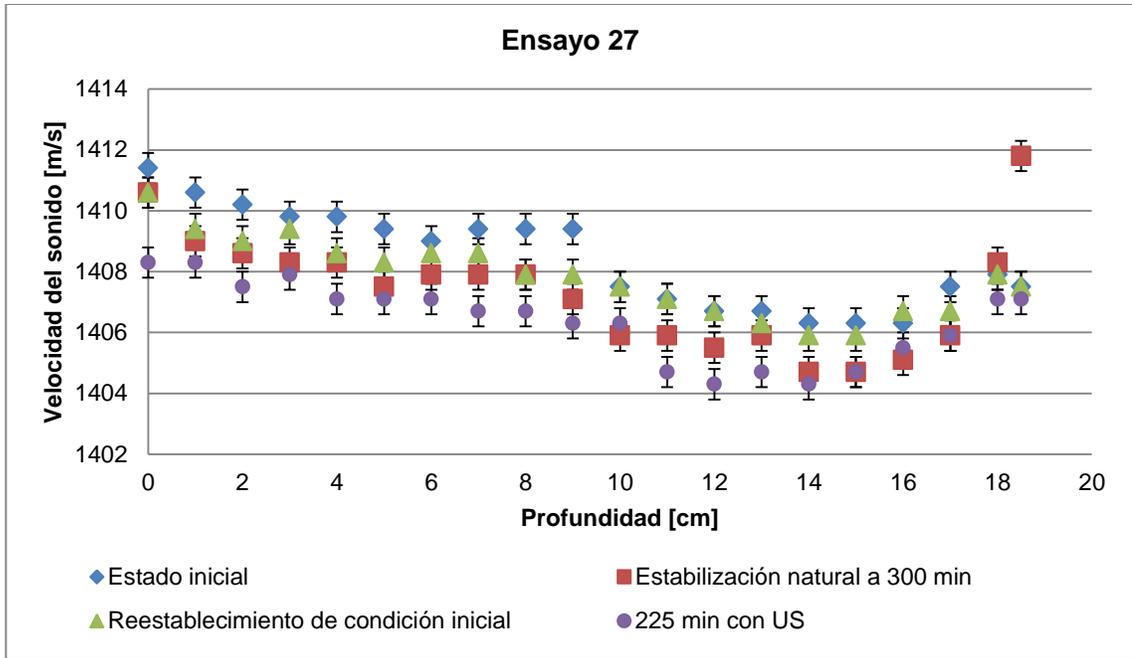


Figura 6.7 Comportamiento de un slop D durante la separación natural, restablecimiento de condiciones iniciales, y excitación ultrasónica intermitente, a 20 [kHz] y 45 [mA].

En la Figura 6.4 y Figura 6.5 se observa que existe una acumulación de BSW en el fondo de la columna, y se ve con claridad que el cambio de fase se encuentra a 4-5 [cm] del fondo. En la Figura 6.6 y Figura 6.7 se ve cómo comienza a delinearse esta interfase, a pesar de que las mayores velocidades se encuentran aún por debajo de la velocidad del sonido en agua. Sin embargo, se puede ver que las últimas figuras tienen mayores tiempos de exposición al ultrasonido, lo que indica que se trata de emulsiones más estables y difíciles de separar, a pesar de pertenecer al mismo estanque de almacenamiento en planta.

6.3.2. Muestras del estanque E

Desde la Figura 6.8 a la Figura 6.13 se muestra la evolución temporal de las muestras ensayadas del slop del estanque E, sometidos a diferentes condiciones experimentales. En este set de muestras, los slop han sido irradiados ultrasónicamente inmediatamente después de la caracterización inicial de la emulsión (minuto 0), es decir, no se ha esperado a la estabilización del mismo, como en los slop del estanque D. Por lo tanto, las curvas graficadas corresponden al barrido de la caracterización inicial, una curva intermedia en el tratamiento, y una curva al finalizar la irradiación. Además, en aquellos casos en que se evaluó sólo la separación natural o química, las curvas presentadas representan el estado inicial, intermedio y final del slop.

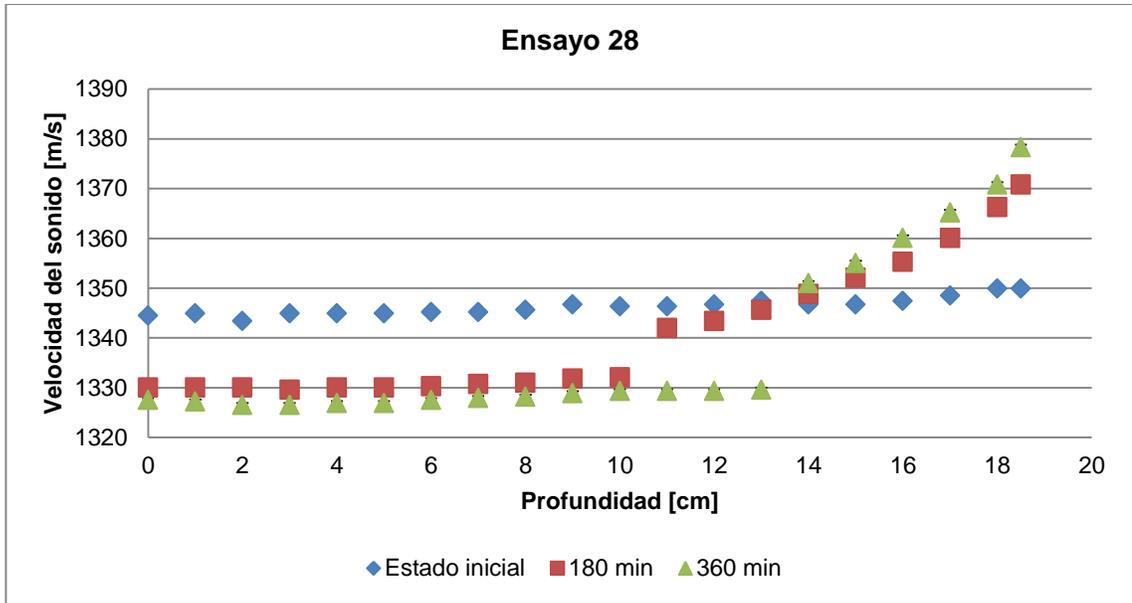


Figura 6.8 Evolución temporal de la separación natural de un slop del estanque E dentro de la columna de clarificación.

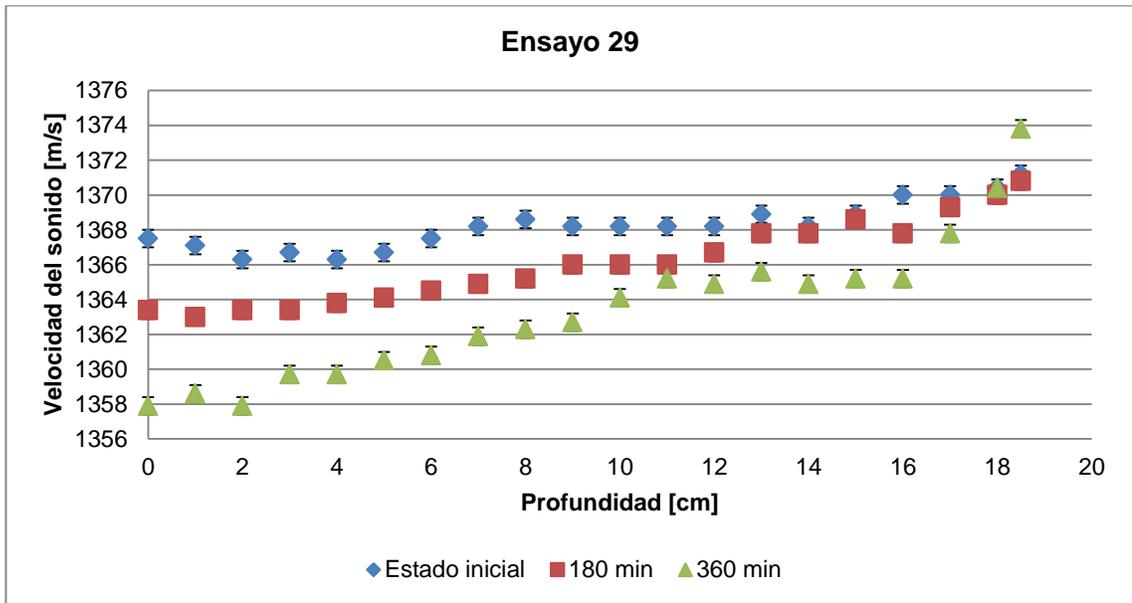


Figura 6.9 Evolución temporal de la separación natural de una muestra del slop del estanque E dentro de la columna de clarificación, con 10 [ppm] de demulsificante.

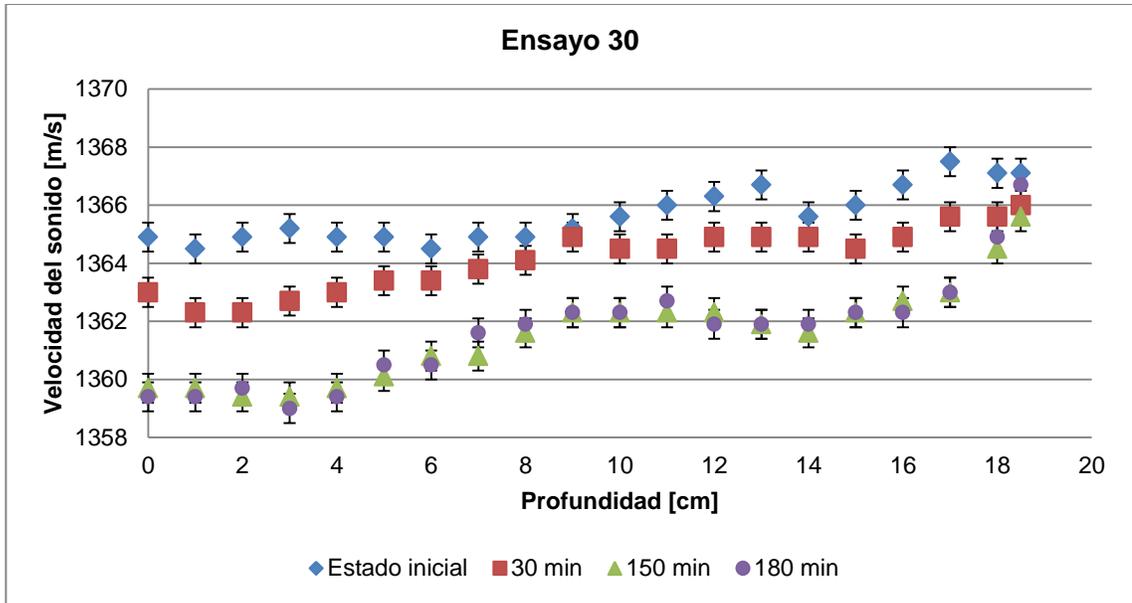


Figura 6.10 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasonícamente a 38 [kHz] y 35 [mA] en la columna de clarificación.

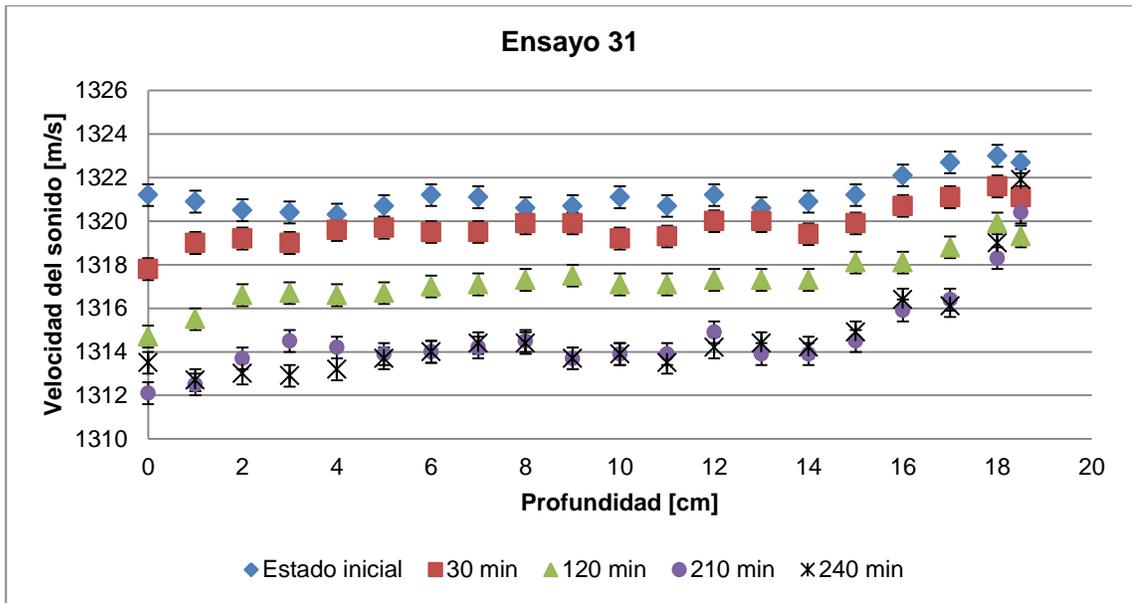


Figura 6.11 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasonícamente a 38 [kHz] y 50 [mA] en la columna de clarificación.

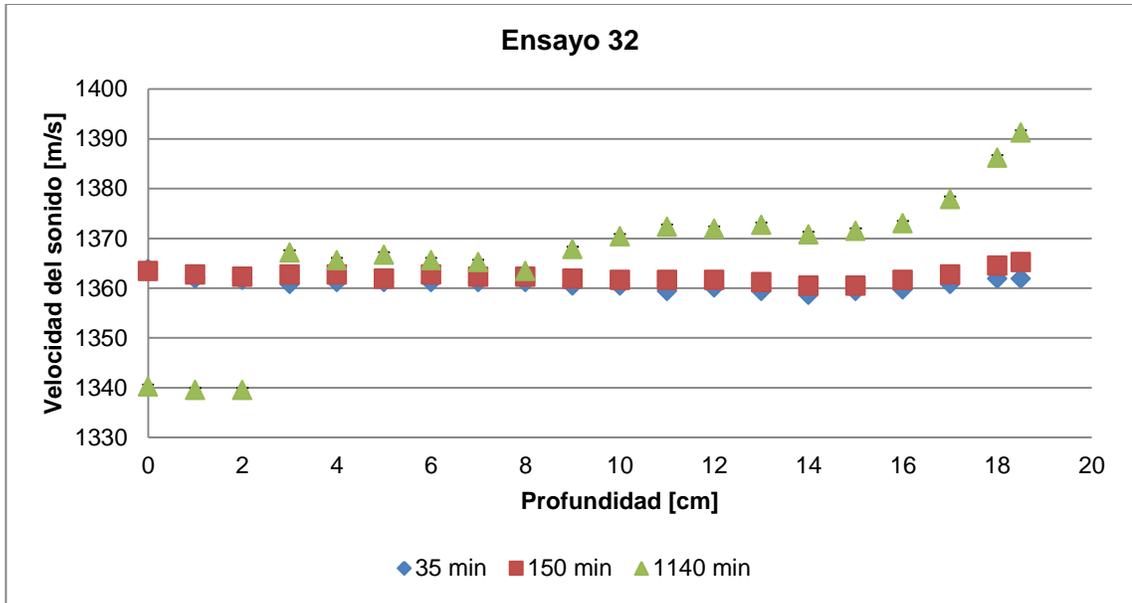


Figura 6.12 Decantación natural de una muestra del slop del estanque E, evaluado por 19 horas en columna de clarificación.

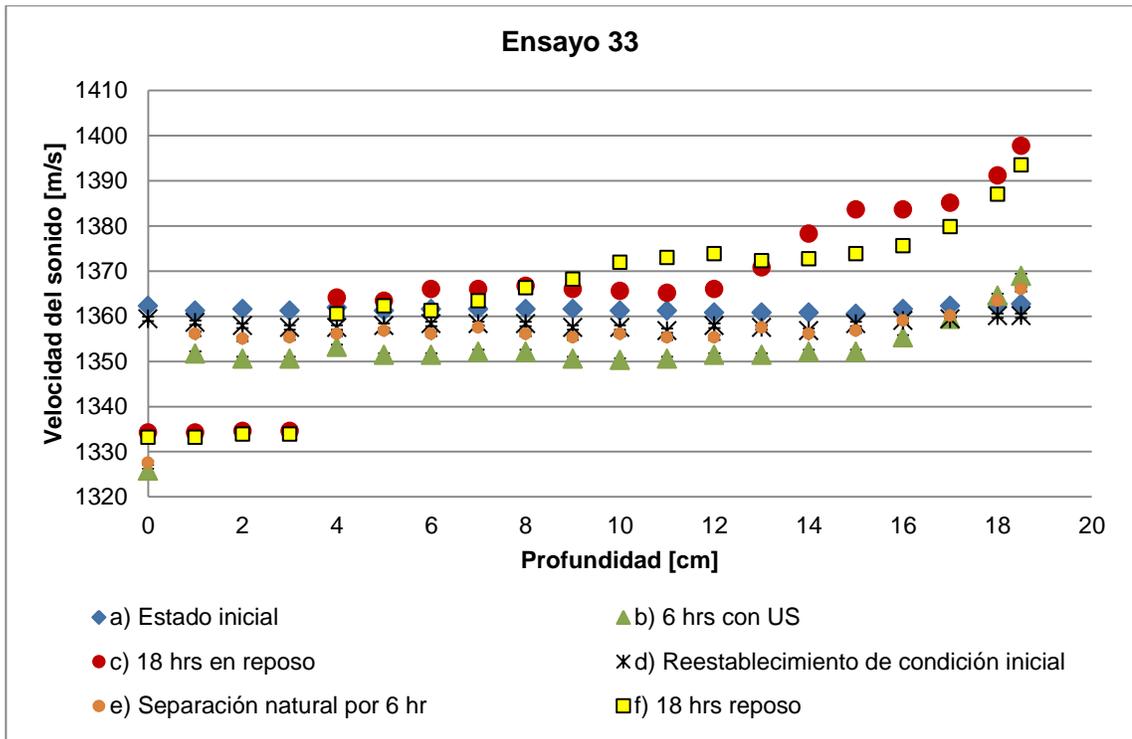


Figura 6.13 Comportamiento de una muestra del slop del estanque E tratada ultrasónicamente a 38 [kHz] y 50 [mA]. Se aplicó excitación intermitente, con 1 [ppm] de demulsificante, en la columna de clarificación.

En el ensayo 33, luego de 6 horas de irradiación ultrasónica (Figura 6.13 b), el slop se ha dejado en reposo por 18 horas (Figura 6.13 c). Luego del reposo se restablecen las condiciones iniciales del slop, agitándolo enérgicamente, y se determina la curva de separación natural que caracteriza el slop luego del reset (Figura 6.13 d). Luego de 6 horas de decantación natural (Figura 6.13 e), el slop se deja en reposo por otras 18 horas y se caracteriza el estado de la emulsión (Figura 6.13 f).

La evaluación de estos slop demuestra que se trata de emulsiones más estables y difíciles de separar que las del estanque D, debido a que en ningún caso se pudo reconocer la presencia de agua en las muestras. Mientras en el fondo de la columna se esperaba obtener valores cercanos a 1500 [m/s] (como los valores determinados en Tabla 6.4 para la fase BSW), los máximos valores determinados no superan los 1400 [m/s]. Es más, los valores son muy similares a los del slop del estanque D de la Figura 6.7, que de acuerdo a los resultados de la centrifugación, contiene un 36% de agua (Tabla 6.3).

El estudio del uso de demulsificantes en esta parte de la investigación, no permite establecer el efecto de la adición de este químico sobre los procesos de separación del slop. Si bien en el ensayo 28 de decantación natural se aprecia una separación del slop, en el siguiente ensayo, sólo con demulsificante (Figura 6.9), la separación lograda es menor. Esto se debe a la gran estabilidad del slop del estanque E, que se hizo evidente en los ensayos posteriores, con y sin demulsificante (Figura 6.10 a la Figura 6.13).

Por los resultados obtenidos, en algunos casos se decidió mantener la columna de slop hasta el día siguiente, para verificar si un reposo prolongado luego de la irradiación ultrasónica ayudaba a esclarecer las características del slop. En efecto, en el ensayo 32, de separación natural (Figura 6.12) y en el 33 (Figura 6.13), con ultrasonidos y demulsificante, se observó una mayor separación respecto del día anterior. Para determinar el efecto de la irradiación ultrasónica sobre el slop del ensayo 33, se decidió comparar la curva del primer reposo luego de la aplicación de ultrasonidos (ver Figura 6.13 c), con una nueva curva, esta vez medida después de restablecer el slop a su condición inicial mediante la agitación de la muestra (ver Figura 6.13 f). Los resultados se muestran en la Figura 6.14, en donde se comparan con la curva de reposo natural del ensayo 32 (ver Figura 6.12, 1140 min).

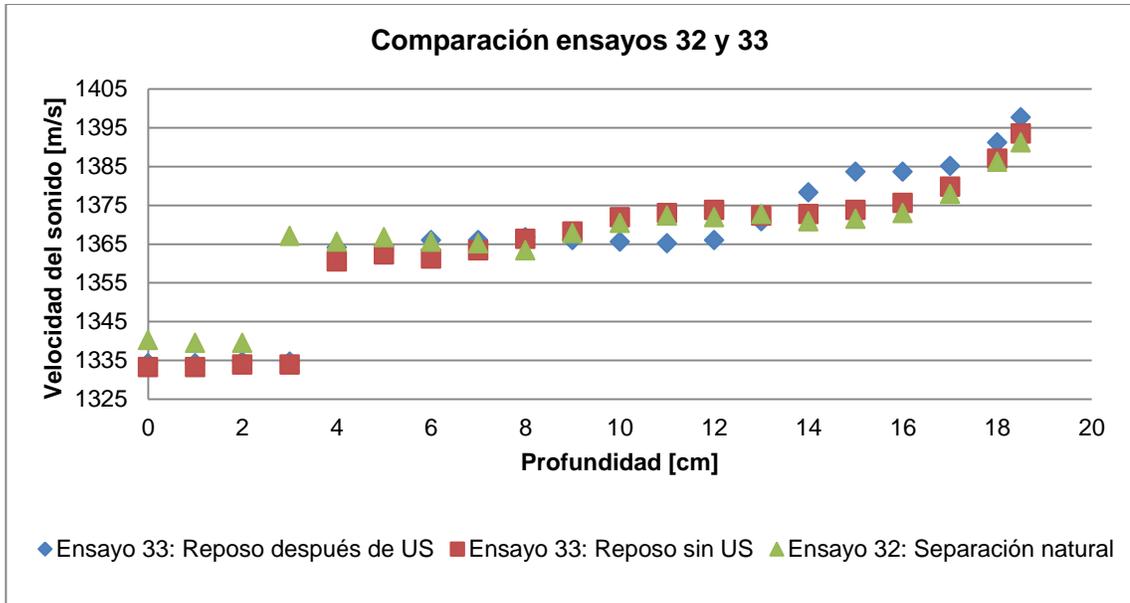


Figura 6.14 Comparación de los estados de dos muestras del slop del estanque E que han reposado por 18 horas, con y sin tratamiento ultrasónico previo.

Se observa una leve diferencia entre las curvas sin ultrasonidos, con la curva de reposo luego de haber aplicado el campo ultrasónico al slop. Dada la gran estabilidad detectada en este set de emulsiones, esta leve diferencia entre las curvas podría ser significativa, indicando que a pesar de ser un slop difícil de separar, los ultrasonidos aún pueden marcar una diferencia.

6.3.3. Concentración porcentual de BSW en el slop

Los resultados mostrados en los gráficos de la Figura 6.4 y Figura 6.7 se pueden interpretar mediante un estudio del contenido porcentual de BSW a diferentes alturas de la columna de clarificación, según la expresión de la Ecuación 15:

$$\%BSW_h = \frac{c_{slop} - c_{oil}}{c_{BSW} - c_{oil}} \times 100\%$$

Ecuación 15

En donde $\%BSW_h$ es el contenido de BSW en el slop evaluado a una profundidad h dentro de la columna de clarificación; c_{slop} es la velocidad del sonido en el slop a esta profundidad, c_{oil} y c_{BSW} son las velocidades del sonido en las fases aceite y BSW, respectivamente, determinadas en la cámara de 7 [ml] con el método de la sección 3.2, después de centrifugar el aceite recuperado del slop evaluado (ver Tabla 6.5).

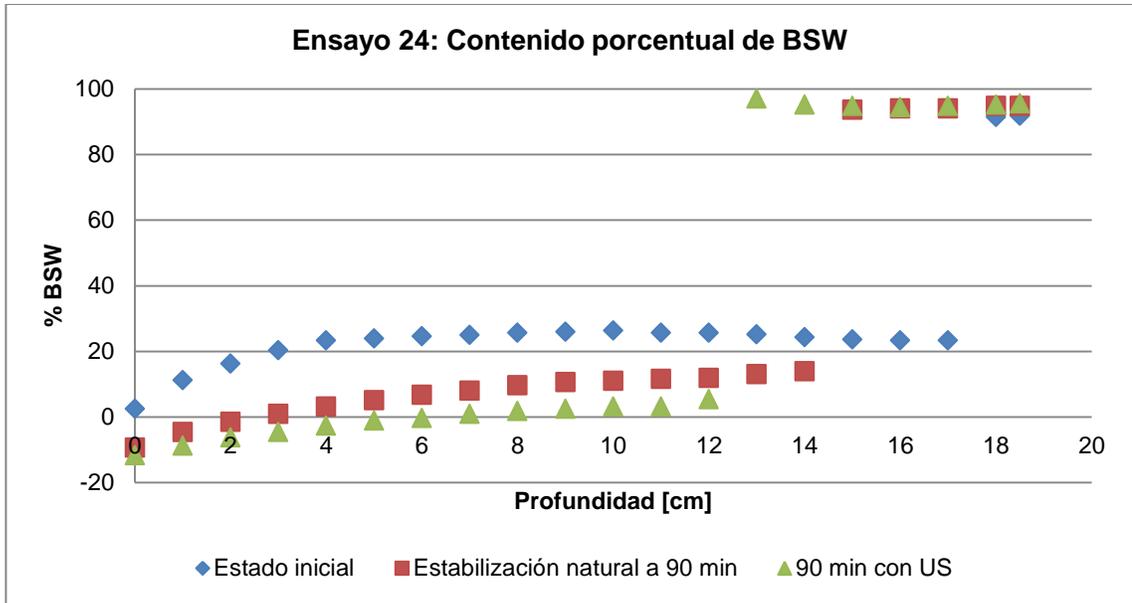


Figura 6.15 Contenido porcentual de BSW en una muestra del slop del estanque D tratada ultrasónicamente durante el ensayo 24.

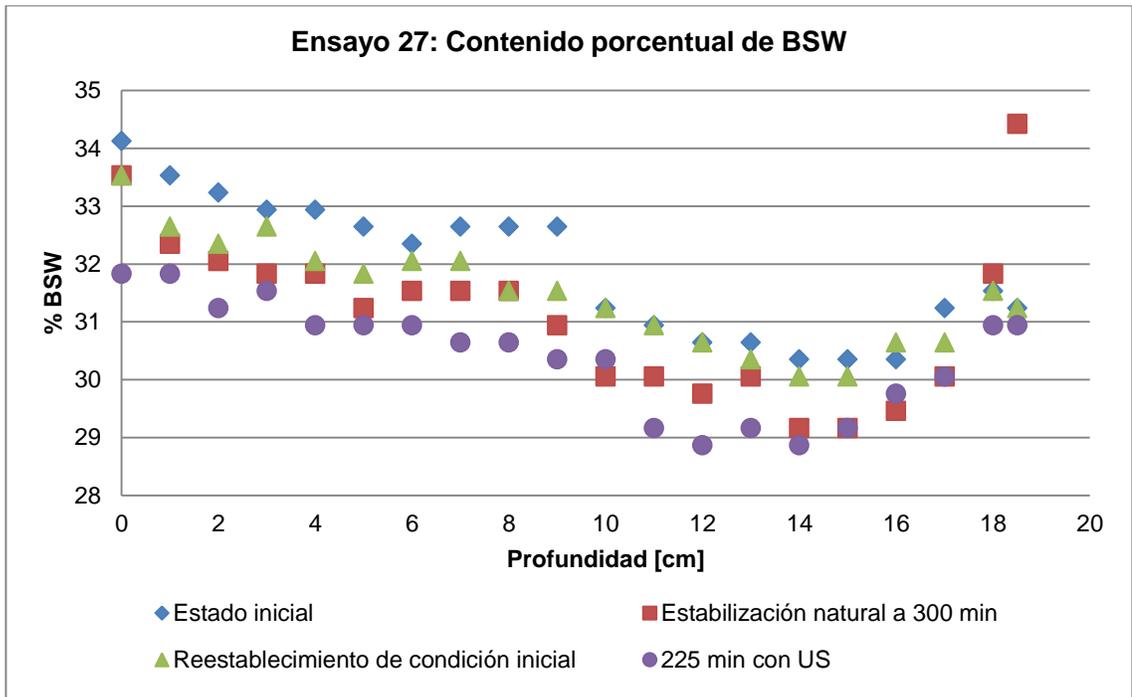


Figura 6.16 Contenido porcentual de BSW en una muestra del slop del estanque D tratada ultrasónicamente durante el ensayo 27.

Estos resultados son comparados con las concentraciones de BSW determinadas mediante el procedimiento estándar. Las concentraciones de BSW determinadas por centrifugación son ligeramente superiores a las concentraciones determinadas mediante la evaluación en línea de los slop tratados (Figura 6.15 y Figura 6.16). En el ensayo 27, la concentración de BSW en aceite cerca de la superficie de la columna es de 32%, mientras que la concentración determinada por centrifugación para el aceite recuperado de esta muestra, es de 48%.

El método desarrollado puede ser considerado como uno que proporciona una visión rápida de los resultados en un proceso de separación, indicando las tendencias de determinado proceso. Si la situación lo amerita, se debe recurrir al proceso de centrifugado, más lento y engorroso pero, a la vez, más preciso y confiable.

En resumen, los experimentos realizados permiten establecer que los slop se pueden clasificar de acuerdo a su sensibilidad al tratamiento ultrasónico. Por ejemplo, la rápida concentración de aceite en los antinodos de presión, de una onda estacionaria formada por la acción de un campo acústico intermitente de 20 [kHz], aplicado desde la parte superior de una columna de clarificación que contiene un slop extraído del estanque B (Figura 4.3b), muestra la efectividad que sobre éste tiene el tratamiento ultrasónico. Debe ser notado que este slop contiene aproximadamente un 89% de agua. Otro claro ejemplo de un tratamiento exitoso es la formación de franjas de aceite en el slop procedente del estanque A (Figura 4.2), cuyo ancho característico depende de la frecuencia aplicada: a mayor frecuencia, más estrechas son las bandas de aceite formadas.

Por otra parte, en los slop del estanque D, algunas muestras demostraron ser más estables que otras (Figura 6.4 a la Figura 6.7); sin embargo, se determinó que la aplicación de ultrasonidos desde la parte superior del slop en una columna de clarificación, en modo intermitente y a corrientes bajo el umbral de cavitación, permite continuar con el proceso de separación una vez que se ha alcanzado el punto de estabilización natural de la muestra tratada (Figura 6.14). Finalmente, los ensayos realizados sobre los slop del estanque E, mostraron una muy débil influencia en el proceso de separación por la acción de un campo acústico (Figura 6.14). Medidas realizadas con el proceso de evaluación desarrollado en esta investigación (Figura 6.8 a la Figura 6.13), han determinado que este slop es extremadamente estable, característica confirmada por los resultados de la centrifugación (Tabla 6.3).

Capítulo 7. Recomendaciones para trabajos futuros

De acuerdo con los resultados presentados en la sección 6.3.3, el desarrollo de un sistema de evaluación en línea, efectivamente entrega información relevante respecto del contenido de agua y sedimento base (BSW) de un slop. Además, la realización de mediciones continuas permite conocer, en tiempo real, el grado de estabilidad que presenta un slop en reposo. En la Figura 7.1 se muestra una propuesta para la instalación en planta de un sistema de evaluación de slop. Consiste en determinar la velocidad del sonido en un punto del slop, introduciendo en el estanque dos transductores actuando en modo transmisión, para la emisión y recepción del pulso acústico. Situando los transductores en diferentes puntos, será posible realizar un “mapeo” del slop, caracterizando el fluido para diversas alturas y sectores, como por ejemplo, en el centro del estanque. La velocidad del sonido en el slop será el parámetro de referencia para evaluar el estado de la emulsión en una sección determinada del estanque, así como su contenido de BSW. Con los datos adquiridos, se podrán obtener curvas como las que se presentan en la sección 6.3.3.

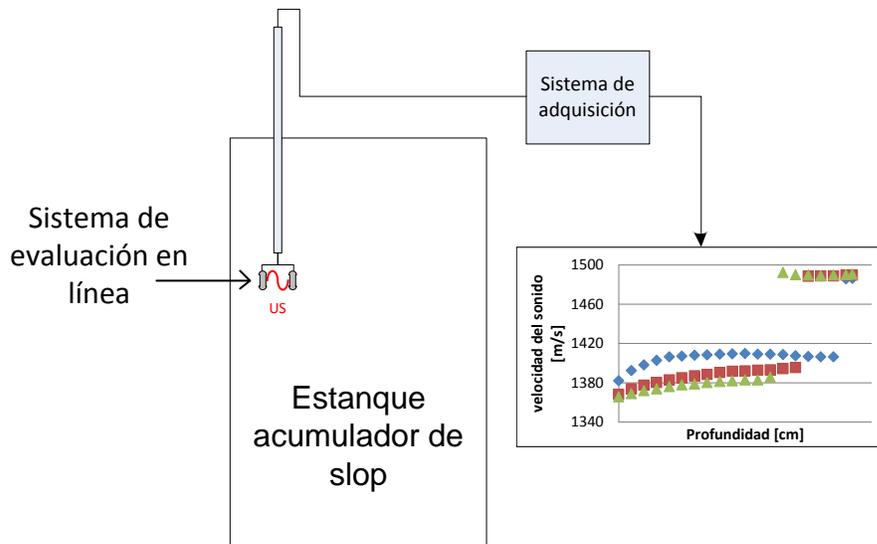


Figura 7.1 Sistema propuesto para la evaluación en línea y en tiempo real del contenido de BSW de un slop en un estanque acumulador.

Capítulo 8. Conclusiones

Se ha logrado establecer una influencia positiva de los ultrasonidos de potencia en un proceso de separación de agua desde emulsiones de slop.

Se determinó que los tiempos de tratamiento ultrasónico en slop de bajo contenido de agua no deben exceder cierto valor, por ejemplo, en los estanques A y B, no deben superar los 40 [min] de irradiación (ver sección 4.2.6)

Se ha logrado construir un sistema ultrasónico capaz de evaluar el porcentaje de BSW presente en un slop (ver sección 3.3).

El método de evaluación ultrasónica desarrollado para esta investigación puede entregar datos del contenido de agua de un slop en línea y tiempo real (ver Figura 6.15 y Figura 6.16).

Se ha determinado que no todos los slop reaccionan de la misma forma frente al tratamiento ultrasónico. Efectivamente, como se ha demostrado en esta Tesis, hay slop (estanques A y B) para los que el efecto es claro e inmediato (ver Figura 4.2 y Figura 4.3 b, respectivamente). Otros, en cambio (estanque E), son reacios al tratamiento ultrasónico (ver Figura 6.8 a la Figura 6.13).

Los experimentos de separación ultrasónica, realizados adicionando un químico demulsificante al slop, no dieron resultados concluyentes como para determinar el alcance de su influencia (ver sección 4.2.7 y análisis en sección 6.3.2)

Referencias bibliográficas

- [1] ASTM International. (2002). Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure). *ASTM D1796-97(2002)*. West Conshohocken, PA.
- [2] Bruss, H. (2012). Acoustofluidics 7: The acoustic radiation force on small particles. *Lab on a Chip*, 12(6), 1014-1021.
- [3] Check, G. R., & Mowla, D. (2013). Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 378-385.
- [4] Empresa Nacional del Petróleo. (s.f.). *Líneas de negocios*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de sitio web ENAP: <http://www.enap.cl/pag/69/772/lineas-de-negocios>
- [5] Empresa Nacional del Petróleo. (s.f.). *Proceso de negocio - ENAP Educa - Enap*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de sitio web de ENAP: http://www.enap.cl/pag/242/1149/enap_educa_introduccion
- [6] Empresa Nacional del Petróleo. (s.f.). *Producción ENAP - ENAP Educa - Enap*. Recuperado el 30 de Marzo de 2016, de sitio web de ENAP: http://www.enap.cl/pag/293/1544/produccion_enap
- [7] Fusion Media Ltd. (s.f.). *Petróleo Brent*. Recuperado el 25 de Mayo de 2016, de Investing.com: <http://es.investing.com/commodities/brent-oil>
- [8] Galleguillos Silva, R. B. (2009). *Método de fabricación y evaluación de emulsión O/W por medio de ultrasonidos* (Tesis Ingeniero Físico). Universidad de Santiago de Chile, Chile.
- [9] García-López, A., & Sinha, D. (2008). Enhanced acoustic separation of oil-water emulsion in resonant cavities. *The Open Acoustics Journal*, 1, 66-71.
- [10] Issaka, S. A., Nour, A. H., & Yunus, R. M. (2013). Sono-chemical demulsification of water-in-crude oil emulsions. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2(6), 57-65.
- [11] Leighton, T. (1994). *The acoustic bubble*. San Diego: Academic Press.
- [12] Leong, T., Johansson, L., Juliano, P., McArthur, S. L., & Manasseh, R. (2013). Ultrasonic Separation of Particulate Fluids in Small and Large Scale Systems: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(47), 16555–16576.

- [13] Nave, C. R. (2010). *Velocidad del sonido en diferentes medios*. Recuperado el 30 de Abril de 2016, de sitio web HyperPhysics: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/tables/soundv.html>
- [14] Pangu, G. D., & Feke, D. L. (2004). Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions. *Chemical Engineering Science*, 59(15), 3183-3193.
- [15] Schramm, L. L. (1992). Petroleum emulsions. En L. L. Schramm (Ed.), *Emulsions* (Vol. 231, págs. 1-49). Washington, DC: American Chemical Society.
- [16] Schramm, L. L. (2005). *Emulsions, foams, and suspensions*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [17] Singh, B. P., & Pandey, B. P. (1992). Ultrasonication for breaking water-in-oil emulsions. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 58A(3), 181-194.
- [18] Trujillo, F. J., Juliano, P., Barbosa-Cánovas, G., & Knoerzer, K. (2014). Separation of suspensions and emulsions via ultrasonic standing waves - A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 2151–2164.