

UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES

Plan de Investigación de fin de carrera titulado:

“Tratamiento Químico de slop contenido en los tanques Y-T8011/12 de la unidad de almacenamiento y transferencia de la Refinería de Esmeraldas de la EP PETROECUADOR del año 2015.”

Realizado por:

LUIS RUBÉN CHICO CAJAMARCA

Director del Proyecto:

ING. WALBERTO GALLEGOS

Como requisito para la obtención del título de:

INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

Quito - Ecuador

2015



DECLARATORIA JURAMENTADA

Yo, Luis Rubén Chico Cajamarca, con cédula de identidad 080354366-9, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado bajo ningún grado de calificación profesional, y que he consultado referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaro, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Chico Cajamarca Luis Rubén

C.I.: 080354366



UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK

DECLARATORIA

El presente trabajo de investigación titulado:

“Tratamiento Químico de slop contenido en los tanques Y-T8011/12 de la unidad de almacenamiento y transferencia de la refinería de esmeraldas de la EP PETROECUADOR del año 2014.”

Realizado por:

LUIS RUBEN CHICO CAJAMARCA

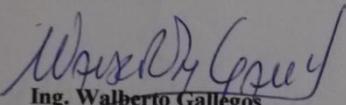
Como requisito para la obtención del título de:

INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

Ha sido dirigido por el Profesor:

WALBERTO GALLEGOS EGAS

quién considera que constituye un trabajo original de su autor



Ing. Walberto Gallegos
DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN



ECUADOR UNIVERSIDAD
INTERNACIONAL
SEK

DECLARATORIA PROFESORES TRIBUNALES

LOS PROFESORES INFORMANTES

Los profesores informantes:

Ing. Diego Tapia

Ing. Jefferson Rubio

Después de revisar el trabajo presentado, por el alumno LUIS RUBÉN CHICO

CAJAMARCA

Lo han calificado como apto para su defensa oral ante

El tribunal examinador

Ing. Jefferson Rubio

Ing. Diego Tapia

DEDICATORIA

A mi familia, que me han motivado día tras día a lo largo de mi vida y me ayudaron a alcanzar grandes y maravillosos logros; a mi primo Germán Paúl Morales Chico de quien aprendí sus enseñanzas y por ser como un hermano mayor para mí.

AGRADECIMIENTOS

A mi Madre Laura Cecilia Cajamarca Carrasco por motivarme a terminar la tesis y enseñarme las cosas buenas de la vida.

A los docentes de la UISEK que estuvieron dispuestos a responder cualquier duda en cualquier momento, en especial al Ing. Walberto Gallegos por confiar sus conocimientos, tiempo y dedicación demostrada.

RESUMEN EJECUTIVO

El objetivo del presente trabajo fue determinar la dosis óptima de demulsificante para el tratamiento del slop en los tanques Y-T8011 y Y-T8012 de la Refinería de Esmeraldas con la finalidad de separar el agua del hidrocarburo en un 20% del contenido de slop original. Para esto se determinó la concentración de agua y sedimento mediante el método ASTM 4007-02 del slop contenido en la piscina de slop de la refinería de Esmeraldas, se dosificó la concentración más óptima del demulsificante en las pruebas de botellas para determinar la mejor concentración a muestras de la piscina de slop y se determinó el mejor producto químico demulsificante para la aditivación del químico a los tanques de slop.

De las muestras de slop analizadas, el valor obtenido de BSW en % por centrifugación bajo la acción de 14 gotas de rompedor de emulsión de acción rápida sin adicionar demulsificante fue de 6 % y 4 % de contenido de sedimentos. En la misma muestra, con la utilización de demulsificante con adición de 14 gotas de rompedor de emulsión los valores de BSW y sedimentos fueron de 14,5 % y 4,5 % respectivamente.

Con la realización de las prueba mix test se evidenció la recuperación hasta en 40% de slop en un volumen de 100 ml de muestra, lo que indica que las acciones realizadas mediante la adición de químico demulsificante para la separación de mayor volumen de agua, es aplicable y beneficioso a los intereses de la empresa.

Durante la presente investigación y con los resultados obtenidos de las diferentes pruebas de laboratorio, se determinó que el costo del tratamiento químico para el volumen de 585,7 m³ de slop corresponde a \$ USD 3.824,30 (Tres mil ocho cientos veinte y cuatro, 30/100 dólares americanos) correspondiente para 1 mes.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

| | |
|--|------|
| DECLARATORIA JURAMENTADA..... | ii |
| DEDICATORIA..... | v |
| AGRADECIMIENTOS..... | vi |
| RESUMEN EJECUTIVO | vii |
| ÍNDICE DEL CONTENIDO | viii |
| INDICE DE FIGURAS | xiii |
| INDICE DE TABLAS..... | xv |
| CAPÍTULO I..... | 1 |
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 DESCRIPCIÓN DEL TEMA..... | 1 |
| 1.1.1 Origen del Petróleo | 1 |
| 1.1.2 Historia del Petróleo en el Ecuador | 2 |
| 1.1.3 Refinación del Petróleo en el Ecuador..... | 2 |
| 1.2 ANTECEDENTES | 3 |
| 1.2.1 Tanques de Slop | 5 |
| 1.3 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO..... | 10 |
| 1.4 OBJETIVOS | 11 |

| | | |
|---------|---|----|
| 1.4.1 | Objetivo General..... | 11 |
| 1.4.2 | Objetivos Específicos..... | 11 |
| 1.5 | CARACTERÍSTICAS DEL SITIO DE TRABAJO | 11 |
| 1.5.1 | Unidades Operativas de Refinería Esmeraldas..... | 12 |
| 1.5.1.1 | Unidad No Catalítica 1 | 12 |
| 1.5.1.2 | Unidad No Catalítica 2 | 14 |
| 1.5.1.3 | Unidad Catalítica 1 | 14 |
| 1.5.1.4 | UNIDADES MEROX..... | 14 |
| 1.5.1.5 | Unidad de Reformado Catalítico | 16 |
| 1.5.2 | Slop..... | 19 |
| 1.5.2.1 | ¿Qué es el Slop?..... | 19 |
| 1.5.2.2 | Deshidratación De Slop | 20 |
| 1.5.3 | Emulsión..... | 20 |
| 1.5.3.1 | Clasificación de las Emulsiones | 21 |
| 1.5.4 | Emulsión Del Slop..... | 23 |
| 1.5.4.1 | Origen de las Emulsiones | 23 |
| 1.5.4.2 | Factores Que Influyen En La Estabilidad De Las Emulsiones | 24 |
| 1.5.4.3 | Solución o Rompimiento de la Emulsión | 25 |
| 1.5.5 | Características de los Químicos Demulsificantes Empleados en la Deshidratación del Slop..... | 26 |

| | | |
|---------|--|----|
| 1.5.6 | Clasificación de los Productos Químicos Demulsificantes..... | 26 |
| 1.5.6.1 | Resinas Acidas Catalizadas | 26 |
| 1.5.6.2 | Resinas Básicas Catalizadas | 27 |
| 1.5.6.3 | Bloque de Polímeros..... | 27 |
| 1.5.6.4 | Poliaminas..... | 27 |
| 1.5.6.5 | Agentes Humectantes | 27 |
| 1.5.7 | El Proceso de Demulsificación o Deshidratación | 28 |
| 1.5.7.1 | Mecanismo de demulsificacion | 28 |
| 1.5.7.2 | Funciones del agente demulsificante..... | 28 |
| 1.5.8 | Demulsificante RE-SOLV®EC2425A..... | 30 |
| 1.5.9 | Demulsificante E60R®..... | 31 |
| | CAPITULO II..... | 31 |
| 2 | MARCO TEÓRICO..... | 31 |
| 2.1.1 | RAOHE 1215..... | 32 |
| 2.1.2 | NORMATIVA INTERNA DE EP PETROECUADOR – REFINERÍA ESMERALDAS. RESOLUCIÓN No. 2012-143..... | 34 |
| 2.2 | MARCO CONCEPTUAL | 34 |
| 2.2.1 | Agua emulsionada..... | 34 |
| 2.2.2 | Composite..... | 34 |
| 2.2.3 | Densidad..... | 35 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| 2.2.4 | Interfase..... | 35 |
| CAPÍTULO III | | 37 |
| 3 | METODOLOGÍA | 37 |
| 3.1 | JUSTIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE LA MUESTRA..... | 37 |
| 3.2 | PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ENSAYO. NTE INEN 688..... | 37 |
| 3.2.1 | Cuarteo..... | 37 |
| 3.2.2 | Muestreo sistemático..... | 38 |
| 3.2.3 | Muestras compuestas..... | 40 |
| 3.2.4 | Muestreador | 40 |
| 3.3 | MUESTREO..... | 41 |
| 3.4 | DETERMINACION DE AGUA Y SEDIMENTOS..... | 44 |
| 3.5 | PREPARACION DEL COMPOSITE..... | 45 |
| 3.6 | TIEMPO DE RESIDENCIA | 46 |
| 3.7 | PRUEBA DE BOTELLAS..... | 47 |
| 3.8 | EVALUACIÓN DE LA CAÍDA DE AGUA..... | 49 |
| 3.9 | PRUEBA TOP TEST | 50 |
| 3.10 | PRUEBA MIX TEST | 52 |
| CAPITULO IV | | 52 |
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 52 |

| | | |
|------------------|---|----|
| 4.1 | BS&W CENTRIFUGACIÓN NORMA ASTM D4007-08 | 52 |
| 4.2 | ANÁLISIS DE COSTOS | 56 |
| CAPÍTULO V | | 58 |
| 5 | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. | 58 |
| 5.1 | CONCLUSIONES..... | 58 |
| 5.2 | RECOMENDACIONES | 60 |
| CAPÍTULO VI..... | | 54 |
| 6 | REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA..... | 54 |
| ANEXOS..... | | 55 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Situación de los yacimientos de petróleo | 1 |
| Figura 2 Localización Refinería Esmeraldas..... | 3 |
| Figura 3 Descarga de línea a Manhole aceitoso | 4 |
| Figura 4 Copa de drenado | 4 |
| Figura 5 Mezclador en el tanque de Slop | 5 |
| Figura 6 Caracterización del slop de Refinería de Esmeraldas | 8 |
| Figura 7 Slop recibido en Y-T8011 durante el año 2014 | 8 |
| Figura 8 Slop enviado al tanque Y-T8001 Año 2014..... | 9 |
| Figura 9 Diagrama de slop en Refinería Esmeraldas | 10 |
| Figura 10 Piscina de Slop | 12 |
| Figura 11 Unidad de Destilación Atmosférica | 13 |
| Figura 12 Filtros de unidad merox jet fuel | 16 |
| Figura 13 Unidad de Reformado Catalítico | 16 |
| Figura 14 Diagrama general de procesos de refinación | 17 |
| Figura 15 Producción Nacional de Derivados..... | 18 |
| Figura 16 Producción de derivados por productos | 19 |
| Figura 17 Microfotografía de una emulsión slop en agua..... | 21 |
| Figura 18 Microfotografía de una emulsión de agua en petróleo..... | 22 |
| Figura 20 Diagrama de Análisis de Riesgo | 32 |
| Figura 21 Representación de división en cuadrantes de piscina | 38 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 22 Representación de muestreo de cada cuadrante de piscina | 39 |
| Figura 23 Representación de muestreo de cada cuadrante de piscina | 39 |
| Figura 24 Equipo Ladrón o Muestreador | 41 |
| Figura 25 Piscina de Slop | 42 |
| Figura 26 Preparación del muestreo | 42 |
| Figura 27 Muestreo en la piscina de Slop | 43 |
| Figura 28 Retirando la muestra de la Piscina de Slop | 44 |
| Figura 29 Tubo de centrifuga después ser analizada..... | 44 |
| Figura 30 Botella con mayor separación de agua después del baño María..... | 50 |
| Figura 31 Colocación de sonda en la botella con mayor separación de agua | 51 |
| Figura 32 Extracción de la muestra..... | 51 |
| Figura 33 Cuadro de barras con químico SOLV®EC2425A..... | 53 |
| Figura 34 Cuadro de barras con químico E60R® | 54 |
| Figura 35 Diagrama comparativo actual de la producción de slop sin tratamiento químico y utilizando un tratamiento químico. | 55 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Especificaciones del tanque de slop de Refinería de Esmeraldas | 5 |
| Tabla 2 Especificaciones técnicas del mezclador del tanque de slop..... | 6 |
| Tabla 3 Valores Referenciales de BS&W | 6 |
| Tabla 4 Caracterización del slop de Refinería de Esmeraldas | 7 |
| Tabla 5 Cantidades de slop agua y sedimentos | 9 |
| Tabla 7 Datos Demulsificante RE-SOLV®EC2425A | 30 |
| Tabla 8 Datos y especificaciones técnicas de Demulsificante E60R® | 31 |
| Tabla 9 Datos de los desechos generados..... | 34 |
| Tabla 10 Formación del Composite | 48 |
| Tabla 11 Datos obtenidos posterior a la centrifugación | 52 |
| Tabla 12 Datos obtenidos en la prueba de botella con químico (RE-SOLV®EC2425A) | 53 |
| Tabla 13 Datos obtenidos en la prueba de botella con químico E60R®..... | 53 |
| Tabla 14 Resumen Calculo Anova..... | 54 |
| Tabla 15 Datos obtenidos en la Top Test | 55 |
| Tabla 16 Datos obtenidos en la prueba Mix Test..... | 55 |
| Tabla 17 Análisis de costos del tratamiento químico..... | 56 |

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

1.1 DESCRIPCIÓN DEL TEMA

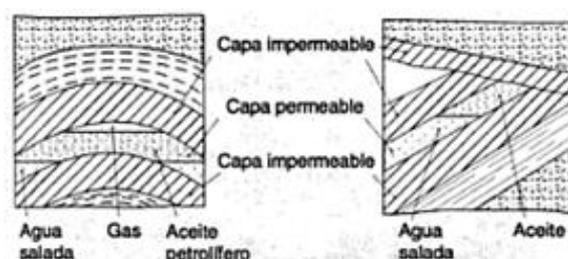
1.1.1 Origen del Petróleo

De entre todas las teorías que han intentado explicar el origen del petróleo la mejor confirmada es la que se atribuye un inicio orgánico.

Desde hace millones de años la flora marina (fitoplancton) convierte el dióxido de carbono en materia vegetal de la que se alimentan numerosos microanimales marinos (zooplancton), en un proceso similar al que ocurre hoy en día. Al morir, los restos de las sucesivas generaciones de este plancton se depositan en el fondo de los mares y se mezclaron con sedimentos arenosos. (Ortuño, 2006, p.269)

Esta materia orgánica inició, bajo presión y por la acción de bacterias anaerobias, con lento proceso de descomposición que dio origen al petróleo. Movimientos geológicos posteriores permitieron escapar del lecho originario al petróleo formado y emigrar a lo largo de capas permeables, encajadas entre otras impermeables; finalmente el petróleo quedó retenido en fallas, anticlinales u otros accidentes de la roca porosa. (Ortuño, 2006, p.269)

Figura 1 Situación de los yacimientos de petróleo



1.1.2 Historia del Petróleo en el Ecuador

La producción petrolera en el Ecuador, tiene dos fases definidas. La primera que abarca la época de 1930 hacia 1960, donde se realizó la explotación petrolera en la Península de Santa Elena, se extrajo un crudo liviano de 32 ° API.

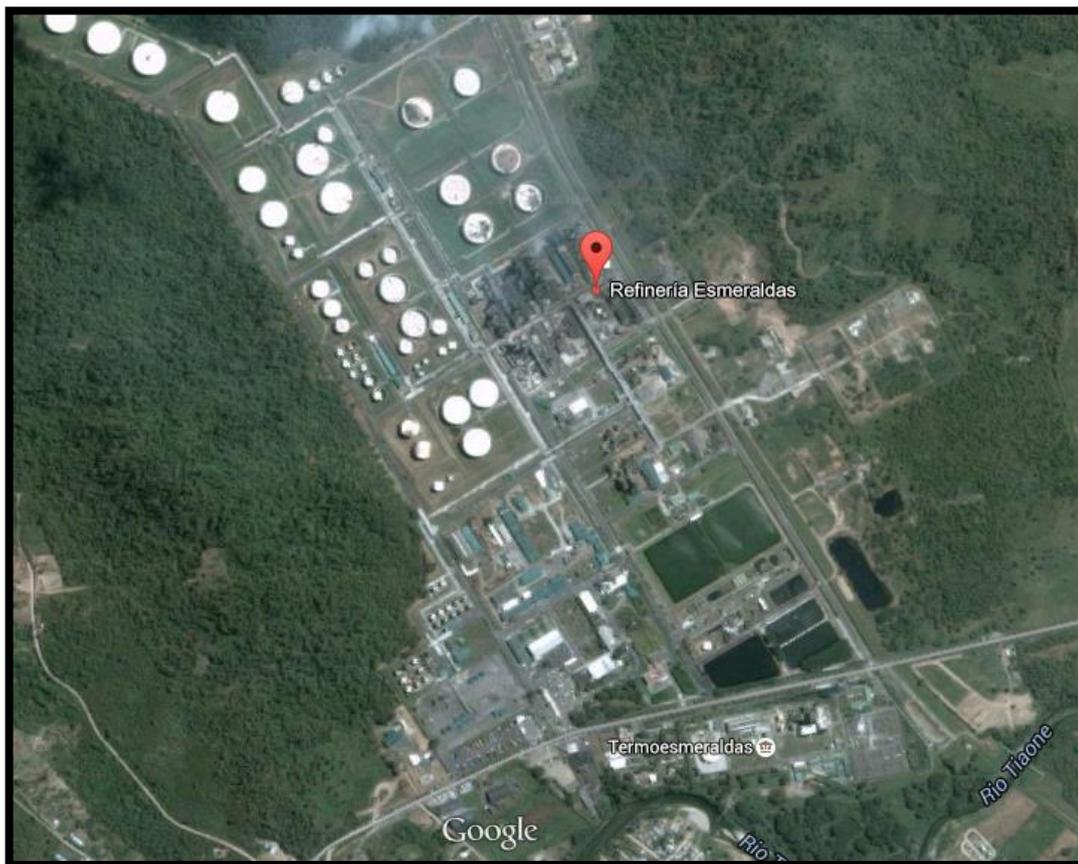
La segunda etapa arranca desde 1970 con el descubrimiento en el Oriente Ecuatoriano del campo Lago Agrio y se extiende hasta nuestros días. (Guerra, 2003, p. 12).

La refinación de petróleo corresponde a un proceso industrial tipo cerrado, es decir no existe la posibilidad de que uno de sus procesos se realice al ambiente ya que consiste básicamente en una obtención de derivados que se separan en función de su punto de ebullición, este proceso cerrado implica entonces una protección a la salud del trabajador siempre y cuando no existan fugas de producto. (González, 2003, p. 1).

1.1.3 Refinación del Petróleo en el Ecuador

La Refinería de Esmeraldas está ubicada en la provincia y ciudad del mismo nombre, las instalaciones industriales están a 300 metros del río Teaone, a tres kilómetros del río Esmeraldas y a ocho kilómetros en línea recta del Océano Pacífico. Fue diseñada por la empresa norteamericana UOP Universal Oil Products y construida por el consorcio japonés Sumitomo – Chiyoda. Inició su operación el 4 de mayo de 1977, procesando 55 600 barriles diarios de petróleo. En la actualidad se encuentra en la etapa de repotenciación con el objetivo de reponer varios equipos industriales que cumplieron con su tiempo de vida útil.

Figura 2 Localización Refinería Esmeraldas



1.2 ANTECEDENTES

La refinería de Esmeraldas dispone de un sistema de drenajes aceitosos para recibir productos derivados de hidrocarburos provenientes de sistemas operativos, en algunas ocasiones son copas o campanas de drenaje y en otras las mismas líneas de drenaje descargan en los manholes aceitosos, esto depende del equipo operativo del sector ya sea una bomba de carga, un acumulador o una línea de transferencia.

Figura 3 Descarga de línea a Manhole aceitoso



En la figura 3 se puede apreciar una manguera de caucho acoplada entre la línea operativa y el manhole aceitoso con su respectiva tapa metálica, por lo tanto por condiciones de mantenimiento se debe drenar el hidrocarburo de la línea de operaciones hacia la red aceitosa, de no ser así, el hidrocarburo contenido en la línea de operación debería dejarse caer al piso lo cual ocasionaría contaminación del área.

En otros casos, las plantas operativas disponen de copas de recolección hasta donde llegan varias líneas con posibilidad de drenaje de hidrocarburo, líneas de muestreo, drenado de hidrocarburo del sistema de lubricación de las bombas.

Figura 4 Copa de drenado



En la figura 4 se aprecia la copa aceitosa, la cual cumple la función de recolectar los drenes aceitosos de líneas y recipientes del proceso operativo.

1.2.1 Tanques de Slop

Los tanques de slop de refinería Esmeraldas Y-T8011 y Y-T8012 se utilizan para almacenar hidrocarburos procesados que no cumplen especificaciones de calidad y además reciben slop recuperado de la planta de tratamiento. Son de techo fijo y disponen de mecanismos de agitación, las cuales se describen sus especificaciones en la tabla 1, disponen mecanismos de agitación. El agua decantada de los tanques de slop tiene la posibilidad de drenar hacia la red aceitosa. Disponen de un mezclador en su interior con el fin de homogenizar el producto dentro del tanque y un motor eléctrico acciona las hélices al momento de poner en operación el agitador del tanque.

Tabla 1 Especificaciones del tanque de slop de Refinería de Esmeraldas

| ESPECIFICACIONES DEL TANQUE DE SLOP | |
|--|-----------------|
| DIÁMETRO NOMINAL | 15 240 mm |
| ALTURA NOMINAL | 9 753 mm |
| CAPACIDAD NOMINAL | 11 100 barriles |
| TEMPERATURA DE OPERACIÓN | 44 ° C |

Figura 5 Mezclador en el tanque de Slop



En la figura 5 se hace notar el motor que acciona las hélices dentro del tanque de slop, cerca de este mecanismo se encuentra la línea de salida del producto del tanque de slop. Las especificaciones técnicas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2 Especificaciones técnicas del mezclador del tanque de slop

| ESPECIFICACIONES DEL MEZCLADOR DEL TANQUE DE SLOP | |
|--|----------------------|
| POTENCIA | 20 HP |
| REVOLUCIONES POR MINUTO | 1 750 RPM |
| VOLTAJE | 240 / 460 voltios |
| AMPERAJE | 49,9 / 24,7 amperios |

La cantidad total de emulsión no resuelta (BS) y agua (W) presente en el slop de la Refinería de Esmeraldas alcanza valores elevados:

Tabla 3 Valores Referenciales de BS&W

| FECHA DE MUESTREO | BS&W (ASTM D4007-08) | FECHA DE MUESTREO | BS&W (ASTM D4007-08) |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 13/04/2015 | 0,10 | 30/04/2015 | 0,10 |
| 14/04/2015 | 0,60 | 01/05/2015 | 0,10 |
| 15/04/2015 | 1,10 | 02/05/2015 | 0,20 |
| 16/04/2015 | 0,70 | 03/05/2015 | 0,30 |
| 17/04/2015 | 4,00 | 04/05/2015 | 1,40 |
| 18/04/2015 | 0,20 | 05/05/2015 | 6,00 |
| 19/04/2015 | 0,10 | 06/05/2015 | 2,00 |
| 22/04/2015 | 0,20 | 07/05/2015 | 1,40 |
| 23/04/2015 | 0,50 | 08/05/2015 | 0,20 |
| 24/04/2015 | 0,50 | 09/05/2015 | 0,10 |
| 25/04/2015 | 2,00 | 10/05/2015 | 0,10 |
| 26/04/2015 | 0,40 | 12/05/2015 | 0,10 |
| 27/04/2015 | 0,80 | 29/04/2015 | 0,30 |
| 28/04/2015 | 0,10 | | |

Con este contenido de agua y sedimento el hidrocarburo de los tanques de slop no puede entregarse a los tanques de crudo y entregar a las unidades operativas de Refinería de Esmeraldas por las siguientes razones y esto se convierte en el problema:

- a) El alto contenido de agua y sedimento en la corriente del slop afectaría al proceso de destilación en las unidades de craqueo. Desde daños en los equipos, corrosión, presiones anormales dentro de los recipientes, esto último debido a que el agua tiene diferente punto de ebullición que el petróleo.
- b) Los sedimentos ocasionarían taponamientos en las camisas de las bombas (corrosión - erosión), cuando se transporta este material contaminado hacia las unidades de destilación.

Tabla 4 Caracterización del slop de Refinería de Esmeraldas

| FECHA DE MUESTREO | BS&W (ASTM D4007-08) | FECHA DE MUESTREO | BS&W (ASTM D4007-08) |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 13/04/2015 | 0,10 | 30/04/2015 | 0,10 |
| 14/04/2015 | 0,60 | 01/05/2015 | 0,10 |
| 15/04/2015 | 1,10 | 02/05/2015 | 0,20 |
| 16/04/2015 | 0,70 | 03/05/2015 | 0,30 |
| 17/04/2015 | 4,00 | 04/05/2015 | 1,40 |
| 18/04/2015 | 0,20 | 05/05/2015 | 6,00 |
| 19/04/2015 | 0,10 | 06/05/2015 | 2,00 |
| 22/04/2015 | 0,20 | 07/05/2015 | 1,40 |
| 23/04/2015 | 0,50 | 08/05/2015 | 0,20 |
| 24/04/2015 | 0,50 | 09/05/2015 | 0,10 |
| 25/04/2015 | 2,00 | 10/05/2015 | 0,10 |
| 26/04/2015 | 0,40 | 12/05/2015 | 0,10 |
| 27/04/2015 | 0,80 | 29/04/2015 | 0,30 |
| 28/04/2015 | 0,10 | | |

Fuente: Control de Calidad Refinería de Esmeraldas. 2015

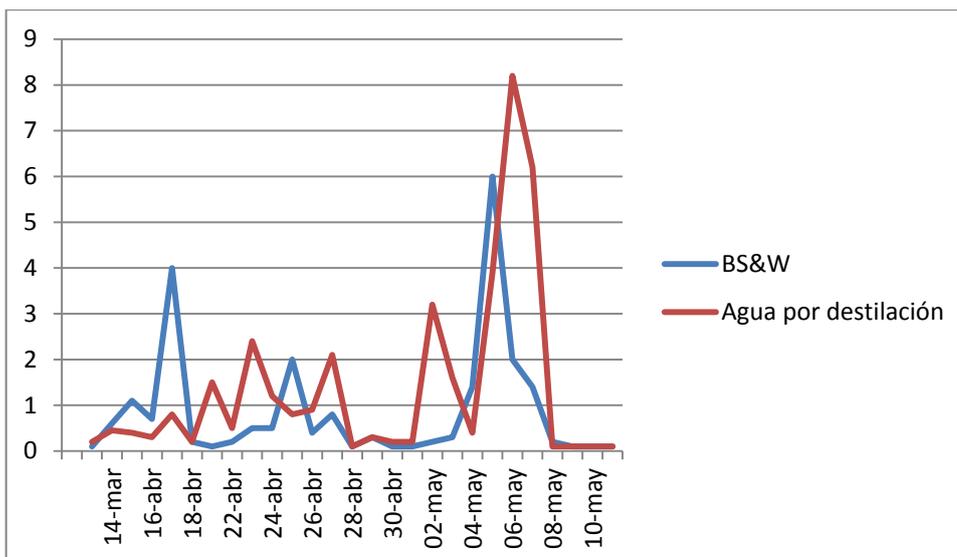


Figura 6 Caracterización del slop de Refinería de Esmeraldas

En la figura 7, se presentan los volúmenes de slop recibidos mes a mes en tanque Y-T8011 para el año 2014, siendo los meses de enero, mayo y septiembre en los cuales se recibió la mayor cantidad de slop en tanto que los meses de junio y julio fueron los meses que menos volumen recibió el tanque.

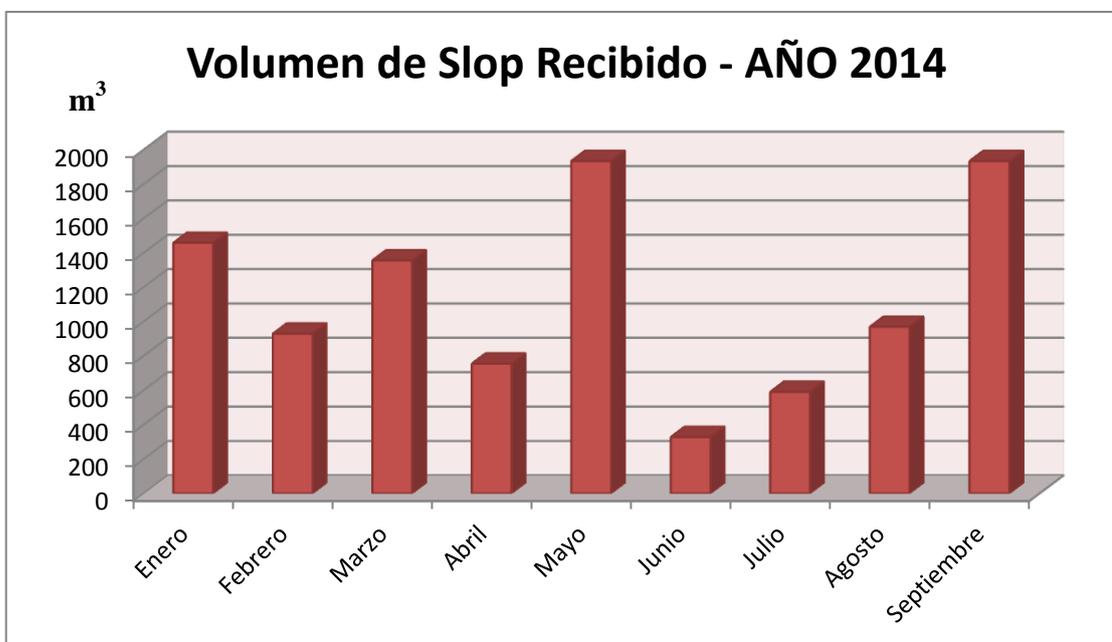


Figura 7 Slop recibido en Y-T8011 durante el año 2014

De la misma manera que el caso anterior, se muestra en la figura 8 el volumen de slop enviado desde el tanque Y-T8011 hacia el tanque de crudo, se puede determinar que durante los meses de mayo y septiembre se envió la mayor cantidad de slop al tanque de crudo.

Tabla 5 Cantidades de slop agua y sedimentos

| Cantidad (m ³) | BS&W | Agua (%) | Sedimentos (%) |
|----------------------------|-------|----------|----------------|
| 1044,444 | 0,874 | 0,349 | 0,699 |

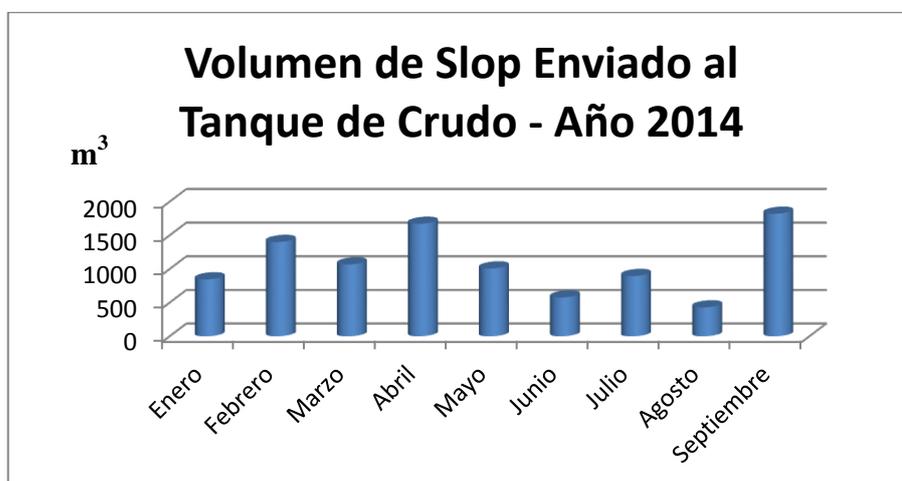
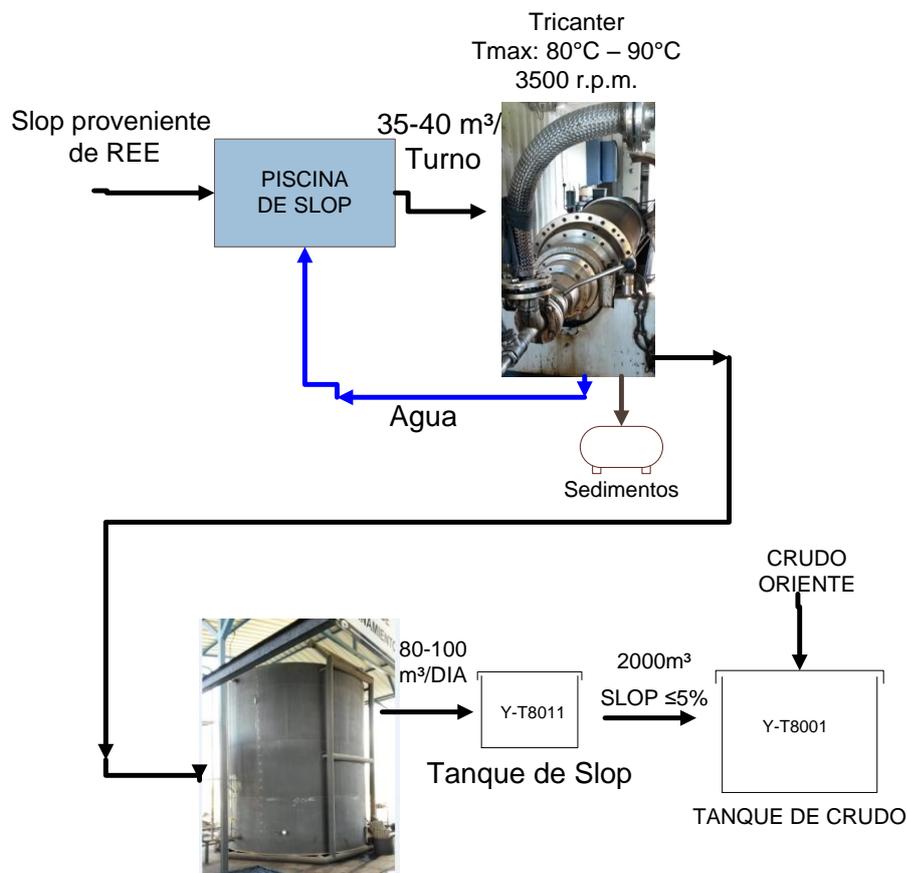


Figura 8 Slop enviado al tanque Y-T8001 Año 2014

El esquema del proceso de recorrido del slop en la Refinería de Esmeraldas se presenta en la figura 9, se inicia en las unidades operativas de la Refinería de Esmeraldas, planta de Efluentes, planta de tratamiento de slop (tricanter), tanques de slop Y-T8011/12 y tanques de crudo.

Figura 9 Diagrama de slop en Refinería Esmeraldas



1.3 IMPORTANCIA DEL ESTUDIO

Ante los problemas en el slop que se indicaron anteriormente, se diseñó un tratamiento químico con demulsificante utilizando la prueba de botellas para purificar el slop y reutilizarlo en mayor cantidad en los tanques de crudo Y-T8001 y Y-T8002.

Por tal motivo el Señor Luis Rubén Chico, con la ayuda de los Ingenieros Walberto Gallegos, Jefferson Rubio y Diego Tapia, con el apoyo conceptual de la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, vieron viable el tema de **“Tratamiento Químico de slop contenido en los tanques Y-T8011/12 de la unidad de almacenamiento y transferencia de la Refinería de Esmeraldas de la EP PETROECUADOR”**, para trabajar de manera coordinada y encontrar la solución sustancial, prometedor y eficaz al problema planteado.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Determinar la dosis óptima de demulsificante para el tratamiento del slop en los tanques Y-T8011 y Y-T8012 con la finalidad de separar el agua del hidrocarburo en un 20% del 40% del contenido de slop original.

1.4.2 Objetivos Específicos

1. Determinar la concentración de agua y sedimento mediante el método ASTM 4007-02 del slop contenido en la piscina de slop de la refinería de Esmeraldas.
2. Dosificar la concentración más óptima del demulsificante en las pruebas de botellas para determinar la mejor concentración a muestras de la piscina de slop.
3. Determinar el mejor producto químico demulsificante para la aditivación del químico a los tanques de slop.

1.5 CARACTERÍSTICAS DEL SITIO DE TRABAJO

Antes de ingresar a la planta de slop, se debe recibir por una charla de seguridad industrial la misma que es dictada por el personal de Salud y Seguridad Industrial de Refinería Esmeraldas, en la cual nos indican los posibles peligros al ingresar a una planta de refinación industrial.

Posterior a esto la seguridad empieza desde cada persona con la utilización de su EPP casco, botas de seguridad, guantes, mascarilla, gafas de seguridad y camisa manga larga y pantalón de preferencia en tela ignífuga.

El área de trabajo en la planta de slop presenta algunos peligros al momento de tomar la muestra para realizar los análisis.

Desde el ingreso de personal al sitio de trabajo se puede contemplar los gases tóxicos que se encuentran en el ambiente de la planta, al momento de tomar la muestra de slop se

recomienda usar guantes de caucho, gafas de seguridad porque una vez abierto la válvula de salida se puede ensuciar y manchar drásticamente la persona, como el slop generado por la refinería llega a una piscina no se recomienda estar ubicados al filo de los bordes de la piscina ya que ocurriría un resbalón y se presenta una posible caída a dicha piscina.

Figura 10 Piscina de Slop



1.5.1 Unidades Operativas de Refinería Esmeraldas

1.5.1.1 Unidad No Catalítica 1

El crudo recibido en la Refinería procedente del Oriente Ecuatoriano, antes de iniciar su proceso de destilación, es tratado por medio de las desaladoras con el objetivo de eliminar el agua y el sedimento que contiene. Desde la sección de Trampas Rascadores, se envía el crudo hasta los tanques de almacenamiento en donde reposa entre 24 y 48 horas para permitir la separación del agua y los sedimentos que el crudo lleva desde los campos petroleros. Luego de este proceso de separación, el crudo es enviado a la Unidad de destilación atmosférica.

✓ Destilación atmosférica

Es un proceso de separación físico “*del crudo a presión atmosférica permite la separación de gasolina, kerosene, diesel, gas oil*”. La destilación es una operación de refino

en la cual los vapores que ascienden a través de los platos de fraccionamiento de una columna se ponen en contacto íntimo con el líquido descendiente, con lo cual los componentes más pesados condensan y se concentran en el fondo, mientras que los compuestos ligeros se vaporizan y se extraen en cabeza. En este proceso se originan los siguientes subproductos: gas combustible, gas licuado de petróleo o LPG, kerosene o diesel, jet fuel, diesel y naftas desestabilizadas (Castro, 2010, p.4).

Figura 11 Unidad de Destilación Atmosférica



✓ **Destilación al vacío**

El objetivo de esta unidad es recuperar destilados de residuo de la destilación atmosférica para ser alimentados a otros procesos, tales como descomposición catalítica, desulfurización, plantas lubricantes, etc. Los productos de la unidad de vacío tiene varios usos: preparación de fuel oil o bunker, preparación de asfaltos y materia prima para la unidad FCC (Wauquier, 1994, p. 363).

✓ **Viscorreductora**

La Unidad viscorreductora basa su operación en la desintegración térmica y por tanto la ruptura de moléculas largas de hidrocarburos en moléculas más pequeñas, las cuales tienen

propiedades diferentes del material original. La viscorreducción es una descomposición térmica de un solo paso, teniendo como objetivo reducir la viscosidad o el punto de escurrimiento del residuo de vacío.

1.5.1.2 Unidad No Catalítica 2

Los procesos que conforman la unidad No Catalíticas 2, son los mismos que en la unidad No Catalítica 1, con la única diferencia que la capacidad de la unidad 2, es menor. Los principios físicos, la operación y los productos obtenidos son similares, sin embargo operan en forma independiente para el procesamiento del crudo.

1.5.1.3 Unidad Catalítica 1

Comprende las unidades de craqueo catalítico fluido y concentración de gases gascon.

✓ Craqueo Catalítico Fluido (FCC)

La Unidad de Craqueo Catalítico Fluido o FCC por sus siglas en inglés, es una de las más importantes de la Refinería de Esmeraldas, pues en ésta, el gasóleo obtenido en las unidades de destilación al vacío, se convierten en LPG y gasolinas de alto octanaje por efecto de alta temperatura y en presencia de un catalizador. La unidad de FCC utiliza un proceso de desintegración molecular a alta temperatura, para convertir los hidrocarburos pesados en productos más livianos de mayor poder energético.

✓ Unidad de concentración de gases (GASCON)

La unidad Concentradora de Gases, GASCON, se alimenta con los gasóleos obtenidos en los procesos anteriores a partir de los cuales se obtienen los siguientes productos: lodo clarificado, gas oil pesado, gas oil liviano, gasolina no estabilizada y gas húmedo.

1.5.1.4 UNIDADES MEROX

En las unidades mercox, la corriente de LPG constituida por propano y butano (C_3/C_4) proveniente del domo de la debutanizadora de la unidad de FCC (craqueo catalítico fluido)

puede contener grandes cantidades de compuestos de azufre en especial sulfuro de hidrógeno (H_2S). Estos compuestos de azufre presentes en el rango de ebullición de los hidrocarburos C_3/C_4 son solubles en una solución fresca de hidróxido de sodio (NaOH) y separados de la corriente de hidrocarburos mediante extractores de alta eficiencia en contra corriente.

✓ **Tanques de Unidades Merox**

Las unidades Merox gasolina, en esta Unidad se trata la gasolina de alto octanaje obtenida en la Unidad de FCC y de las Unidades Reductoras de Viscosidad, a fin de tratar el efecto corrosivo se retiran de la corriente de gasolina los mercaptanos de mayor peso molecular. Este proceso es un lavado cáustico de la gasolina para su posterior ingreso a un reactor, en el cual se producen las reacciones de transformación de mercaptanos recuperados a disulfuros, los mismos que no son corrosivos.

✓ **Unidad Merox Jet-Fuel**

En esta Unidad en donde se trata el jet fuel obtenido en las unidades de destilación atmosférica. Este combustible es utilizado en los motores de los aviones y por lo tanto debe cumplir especificaciones muy rigurosas. Esta unidad está compuesta por recipientes en donde en su interior está empacada por material arcilloso y también carbón activado; el primero para separar las posibles formaciones de gomas del producto en tanto que el filtro de carbón es utilizado para purificar el producto final obtenido (Reglamento Técnico Centroamericano, 2013).

Figura 12 Filtros de unidad merox jet fuel



1.5.1.5 Unidad de Reformado Catalítico

Es un proceso que consta de tres reactores en los cuales se produce el craqueo térmico. El craqueo térmico acciona el inicio de la cadena de las moléculas de hidrocarburos, bajo la única influencia de la temperatura, seguida de otras rupturas o recombinaciones parciales de los grupos formados inicialmente. (Parra, 2003, p. 327).

Figura 13 Unidad de Reformado Catalítico



Figura 14 Diagrama general de procesos de refinación

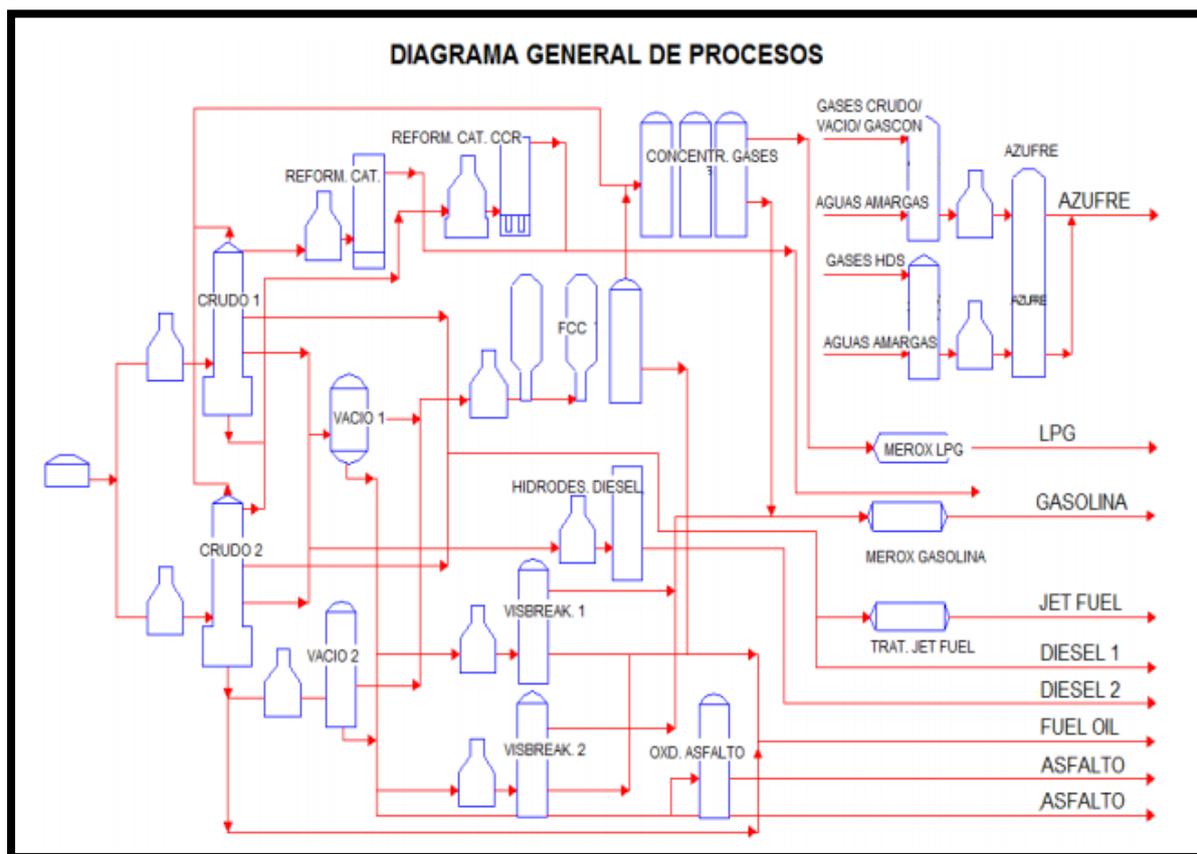


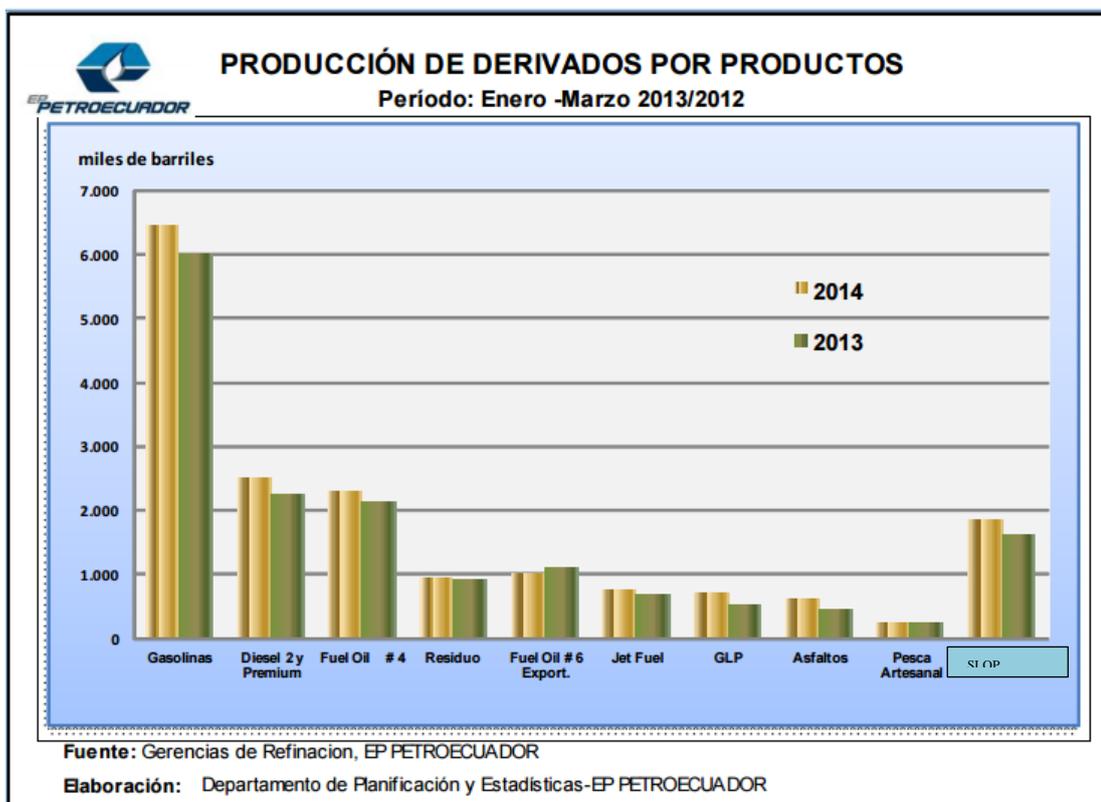
Figura 15 Producción Nacional de Derivados

|  PRODUCCIÓN NACIONAL DE DERIVADOS (a) Cifras en barriles | | | | | | | |
|---|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|--|
| PRODUCTOS | Año 2014 | | | Enero - Marzo | | Var. % 14/13 | |
| | ENERO | FEBRERO | MARZO | 2014 | 2013 | | |
| TOTAL GASOLINAS (Super+Extra+Extra con Etanol) | 2.129.747 | 2.004.044 | 2.290.447 | 6.424.238 | 5.999.848 | 7,1% | |
| Súper (b) | 351.871 | 397.331 | 506.712 | 1.255.914 | 1.255.339 | 0,0% | |
| Extra | 1.679.957 | 1.513.117 | 1.685.823 | 4.878.897 | 4.484.078 | 8,8% | |
| Extra con Etanol (ECOPAÍS) | 97.920 | 93.596 | 97.912 | 289.427 | 260.431 | 11,1% | |
| Diesel 1 | 14.684 | 13.062 | 12.609 | 40.355 | 35.535 | 13,6% | |
| Diesel 2 | 714.428 | 647.840 | 448.497 | 1.810.765 | 1.676.716 | 8,0% | |
| Diesel Premium | 239.916 | 146.609 | 288.009 | 674.534 | 565.876 | 19,2% | |
| Fuel Oil #4 | 761.942 | 699.946 | 817.572 | 2.279.460 | 2.133.203 | 6,9% | |
| Fuel Oil #6 Termoemeraldas REE | 630.687 | 502.142 | 216.192 | 1.349.021 | 1.173.396 | 15,0% | |
| Fuel Oil #6 exportación (e) | 304.755 | 234.126 | 451.029 | 989.910 | 1.112.526 | -11,0% | |
| Residuo (Crudo Reducido) CIS (f) | 326.001 | 297.701 | 319.813 | 943.515 | 917.019 | 2,9% | |
| Jet Fuel | 278.007 | 258.272 | 199.082 | 735.361 | 654.867 | 12,3% | |
| GLP | 230.105 | 224.035 | 228.060 | 682.200 | 512.090 | 33,2% | |
| Spray Oil | 19.812 | 17.894 | 29.371 | 67.078 | 70.264 | -4,5% | |
| Solventes (Rub. S 1M.T.) | 10.741 | 15.690 | 8.883 | 35.315 | 45.342 | -22,1% | |
| Asfaltos AP3-RC250 | 230.642 | 205.926 | 177.230 | 613.798 | 442.768 | 38,6% | |
| Absorver Oil | 463 | - | - | 463 | - | 0,0% | |
| Nafta Excedente (d) | - | 182.677 | 171.699 | 354.375 | 219.288 | 61,6% | |
| Nafta Pesca Artesanal (g) | 74.767 | 66.263 | 73.227 | 214.256 | 217.124 | -1,3% | |
| Nafta Sector Eléctrico (h) | - | - | - | - | 64.485 | | |
| TOTAL PRODUCTOS (c) | 5.966.696 | 5.516.227 | 5.731.719 | 17.214.643 | 15.840.347 | 8,7% | |
| AZUFRE KILOS | 348.500 | 207.000 | 304.300 | 859.800 | 558.470 | | |

Notas:
 Información provisional sujeta a revisión
 No se consideran los consumos internos
 a) No incluye la producción de la Refinería Lago Agrio, operada por Gerencia de Exploración y Producción, que se destina para el consumo interno.
 b) A partir del año 2012 se registra la oferta nacional de G. Súper, sumando la zona norte, mezcla y despacho directo terminal Pascuales, y RLL.
 c) Incluye las mezclas de: gasolina extra, gasolina súper, gasolina con etanol y pesca artesanal que se realiza en terminales.
 d) Consta el remanente de la producción de nafta del cual una parte se destina a la exportación y otra parte al sector eléctrico; la nafta sector eléctrico en años anteriores estaba incluida en la nafta excedente.
 e) Incluye un volumen de 210.726 bls Cutter Stock importado y diesel semilaborado empleado como diluyente y 779.184 bls de Residuo para la mezcla de Fuel Oil # 6
 f) Producción de Residuo, que mediante envío a llenaderas se abastece al sector eléctrico e industrial y la diferencia se reinyecta al SOTE como Crudo Reducido, para exportación.
 g) Derivado que se obtiene de la mezcla de nafta base y lubricante, la obtención de este combustible se lo realiza en la Cabecera de La Libertad y en Esmeraldas.
 h) Desde el año 2011, se incluye nafta base de REE y RLL, destinada al sector eléctrico, la misma que en años anteriores constaba como Nafta de 90.

Fuente: Reportes Gerencia de Refinación, Gerencia de Transporte y Almacenamiento, EP PETROECUADOR
 Elaboración: Subgerencia de Planificación-EP PETROECUADOR

Figura 16 Producción de derivados por productos



1.5.2 Slop

Uno de estos subproductos constituye el slop oil o comúnmente denominado producto de cola slop. Este subproducto se genera en los siguientes procesos:

- ✓ Durante la preparación de los tanques de crudo para entregar a planta, se realiza el drenado de agua. El agua con restos de hidrocarburo va a la red aceitosa.
- ✓ Drenado de hidrocarburos de las corrientes operativas por diferentes causas por ejemplo naftas contaminadas, retiro de servicio por mantenimiento de equipos estáticos o rotativos. Estas corrientes son conducidas a la red aceitosa.

1.5.2.1 ¿Qué es el Slop?

Literalmente la palabra Slop traduce derrame o vertimiento, aunque en términos de hidrocarburos las refinerías a nivel mundial llaman Slop a una mezcla de productos

hidrocarburos de mala calidad o contaminados, generados de los procesos en las diferentes plantas de refinación y petroquímica. Su composición es muy heterogénea ya que depende de la relación y clase de productos que están constituidos: por eso no se le puede estimar su gravedad API. Por otro lado en la actividad hidrocarburífera de exploración y explotación el slop oil es considerado como una emulsión, la cual se genera por la mezcla de agua con hidrocarburo.

1.5.2.2 Deshidratación De Slop

En el proceso de deshidratación del slop el principal objetivo es la separación del agua, tanto libre como emulsionada, ya que ésta contiene sales inorgánicas.

Como resultado de un óptimo proceso de deshidratación de slop se debe conseguir:

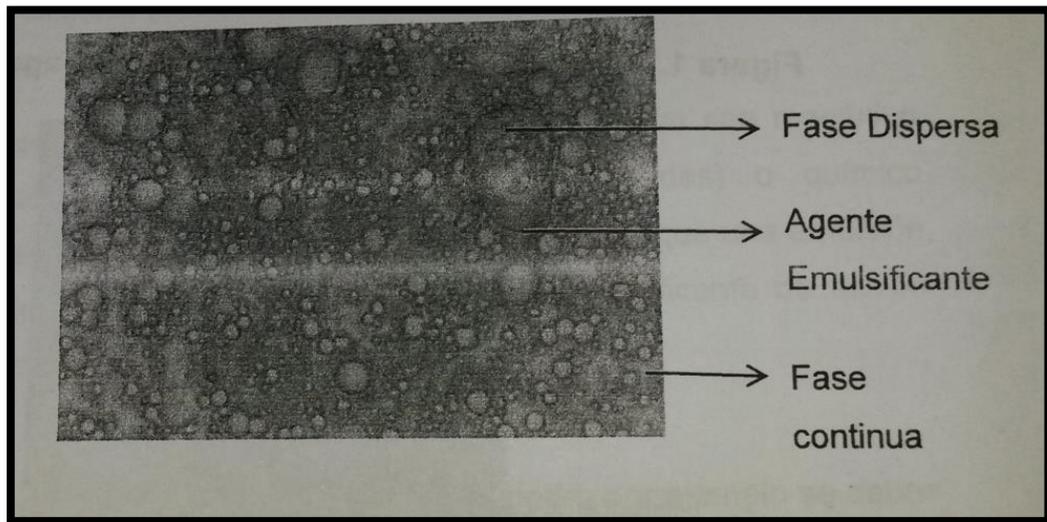
- a) Primero la separación del agua
- b) Separación de sedimentos
- c) Buena definición de la interfase agua – slop.
- d) Máxima velocidad y separación
- e) Mínima cantidad de aceite en el agua separada
- f) Un mínimo costo del proceso, incluyendo minimizar contaminaciones ambientales y maximizando la producción.

1.5.3 Emulsión

Se denomina emulsión a la cantidad de agua almacenada o encontrada localizada dentro de una composición hidrocarburífera. Una emulsión es un sistema que se forma al agitar dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales se dispersa en la otra y cuya estructura se estabiliza por un agente emulsionante, presente en una de las fases.

El líquido que forma las micro gotas en la emulsión es la fase dispersa, mientras que el que rodea a la fase dispersa se denomina fase continua o medio dispersante, para este caso de estudio los líquidos inmiscibles son agua y petróleo.

Figura 17 Microfotografía de una emulsión slop en agua



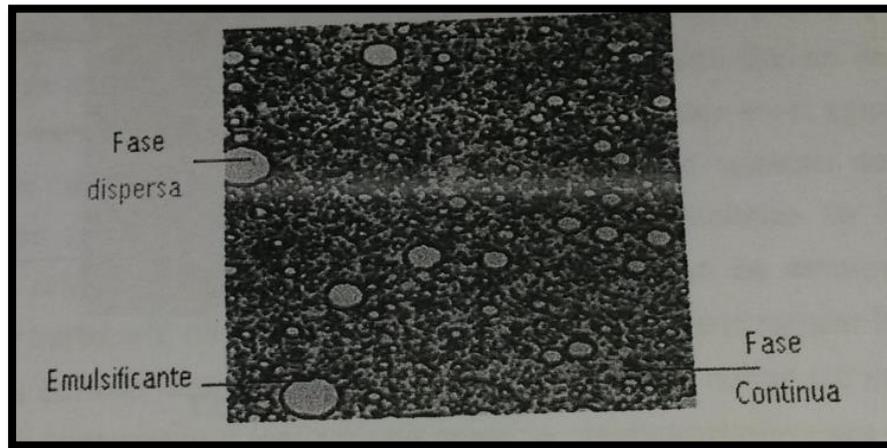
1.5.3.1 Clasificación de las Emulsiones

Las emulsiones se clasifican de acuerdo al aspecto que se tenga en cuenta para hacerlo, tales como:

- ✓ **Según su naturaleza**
 - *Directa Agua/Petróleo(A/P)*

Es en la cual la fase externa o continua es el petróleo y la fase dispersa es el agua.

Figura 18 Microfotografía de una emulsión de agua en petróleo.



– ***Inversa Petróleo/Agua (P/A)***

Es en la cual la fase continua es el agua y la fase dispersa el petróleo.

– ***Emulsiones multi-fásicas o mixtas.***

Se hallan en casos donde ambos tipos de emulsiones agua/petróleo y petróleo/agua aparecen al mismo tiempo. Suceden en los tanques de almacenamiento, donde varias emulsiones se han mezclado y dejado reposar por un tiempo.

✓ **Según su estabilidad**

– ***Estable***

Es cuando luego de formarla, la única manera de conseguir que las fases se separen es aplicando tratamientos químicos, mecánicos y/o térmicos.

– ***Inestable***

Se da cuando luego de formada, si se deja en reposo durante un tiempo, las fases se separan por gravedad.

✓ **Según la facilidad para romperlas**

– ***Floja o suave***

Es cuando esta se puede romper con un tratamiento sencillo, ya sea mecánico (separación simple en tanque por diferencia de densidades) o químico (agregando demulsificantes), como es el caso de este proyecto. Por experiencia se conoce que una emulsión es suave cuando al agregar entre 1 y 4 gotas (0,04ml) de un demulsificantes de acción rápida (D.A.R) y se somete a centrifugación, esta se rompe.

- ***Dura***

Es cuando esta requiere varios procesos para romperla, por ejemplo se deben utilizar separadores mecánicos y tratadores electroestáticos, además de un tratamiento químico. Por experiencia se conoce que una emulsión es dura cuando al agregar entre más de 10 gotas(0,1ml) de un demulsificantes de acción rápida (D.A.R) y se somete a centrifugación, ésta se rompe.

1.5.4 Emulsión Del Slop

La emulsión del slop se origina por el contacto del agua con el hidrocarburo, lo que quiere decir que el agua se encuentra localizada en el interior del hidrocarburo, lo cual no permitiría su uso, ya que su separación por medios físicos no resulta muy eficaz, por lo que se ve la necesidad de utilizar, agitación, temperatura, agentes químicos demulsificantes, los cuales ayudan a la separación de agua del hidrocarburo.

1.5.4.1 Origen de las Emulsiones

Para que se forme una emulsión se requiere tres condiciones:

- a) Los líquidos deben ser inmiscibles
- b) La agitación debe ser suficiente para dispersar un líquido en el otro
- c) Se requiere la presencia de un agente emulsificante

1.5.4.2 Factores Que Influyen En La Estabilidad De Las Emulsiones

La estabilidad de las emulsiones se puede medir en función de: el tiempo que tarde en separarse las fases o el volumen en ml de demulsificante de acción rápida que se necesita en el laboratorio para separar la emulsión por el método del BS&W por centrifugación (ASTM D4007-08), esta depende de los siguientes factores:

✓ **Viscosidad de la fase continua**

El slop de alta viscosidad requiere más tiempo para la coalescencia y deposición de las gotas de agua que un slop de menor viscosidad, esto se debe a que las gotas de agua en el slop con alta viscosidad no se pueden mover tan rápidamente, como en uno de baja viscosidad, debido al rozamiento existente entre la fase continua y las moléculas de la fase dispersa.

✓ **Temperatura**

Usualmente, el aumento de la temperatura tiene tres efectos muy fuertes en la estabilidad de la emulsión: la viscosidad disminuye y facilita la coalescencia de las gotas de agua, la película de emulsificantes alrededor de las gotas se debilita o se rompe debido a la expansión de las gotas de agua y a menudo hay una disminución de la eficiencia del emulsificante, como por ejemplo, el derretimiento de agentes parafínicos, además de aumentar la diferencia de densidad entre los fluidos, provocando la rápida caída del agua.

✓ **Edad de la emulsión**

Las edades de las emulsiones se toman en cuenta desde el momento que se forma la emulsión, para posteriormente tratarla o convertirla en la separación esencial. Como resultado estas emulsiones ganan estabilidad con el tiempo dependiendo del agente emulsionante y las características del agua, lo que aumenta su resistencia a la deshidratación.

Con el tiempo, los agentes emulsionantes pueden migrar hacia las gotas de agua dispersas y las puede cubrir por completo. Las emulsiones estabilizadas con el tiempo pueden

requerir un tratamiento químico mayor caudal o un tratamiento diferente al de una emulsión que se encuentre fresca.

✓ pH

La formación de películas de asfáltenos y resinas que estabilizan las emulsiones agua-aceite cambia con la adición de ácidos y/o bases inorgánicos. Ajustando el pH entre 6 y 8 del agua de la emulsión tenderá a romperse es por esto que según el caso será necesario añadir ácidos u bases con el fin de equilibrarlo.

1.5.4.3 Solución o Rompimiento de la Emulsión

En una emulsión de agua en slop existen dos fuerzas que se oponen constantemente:

- a) La tensión superficial del agua, que permite que las gotas pequeñas formen gotas mayores, las cuales cuando están suficientemente grandes se asientan por gravedad.
- b) La película de agente emulsificador que rodea el agua tiende a evitar la unión de las gotitas y aun en el choque de dos gotitas tiende a quedar ente ellas de manera que no pueda formarse una gota más grande.

La única alternativa que queda es la de romper la película de agente emulsificante que está poniendo aquellas fuerzas en antagonismo.

En este fin, tres métodos generales de tratamientos se están usando modernamente, unos en mayor o menor grado que otros de acuerdo al carácter de las emulsiones.

Dichos métodos son:

- a) Método mecánico
- b) Método químico
- c) Método eléctrico

El tratamiento químico es más eficiente, ya que se ha comprobado que dependiendo del grado API del hidrocarburo la separación de agua en petróleo es en mayor cantidad y en menor tiempo con un método químico.

1.5.5 Características de los Químicos Demulsificantes Empleados en la Deshidratación del Slop

Los productos químicos demulsificantes son compuestos de alto peso molecular que producen mayor o menor tensión superficial sobre las gotas dispersas en la interfase, con el fin de minimizar la formación de la emulsión y romperla lo más rápido posible.

Su acción se asemeja a la de los jabones, normalmente basados en sistemas de solventes orgánicos derivados del petróleo.

Un demulsificante óptimo debería cumplir con los siguientes requisitos:

- a) **Fuerte atracción hacia la interfase aceite-agua;** en ellos deben desplazar y/o neutralizar a los emulsificantes presentes en la película de la interfase.
- b) **Floculación:** neutralizan las cargas eléctricas repulsivas entre las gotas dispersas, permitiendo el contacto de las mismas.
- c) **Coalescencia:** permiten que pequeñas gotas se unan a gotas más grandes que tengan suficiente peso para asentarse. Para esto se requiere que la película que rodea y estabiliza las gotas sea rota.

1.5.6 Clasificación de los Productos Químicos Demulsificantes

En general los productos químicos demulsificantes pueden clasificarse como sigue:

1.5.6.1 Resinas Ácidas Catalizadas

Son en general rápidos para hacer caer las gotas de agua, y buenos aglutinadores dando como resultado una interfase fuerte. Sin embargo, pueden producir agua aceitosa en sistemas con corto tiempo de residencia, pero por lo general entregan agua limpia en sistemas

con tiempo de residencia largos y tienen a menudo buena sinergia con los diepóxidos, así como con los polímeros.

1.5.6.2 Resinas Básicas Catalizadas

Por lo general, son pobres deshidratadores si actúan individualmente, pero son muy sinérgicos cuando se combinan con: diepóxidos, ésteres, polímeros en bloque, y las resinas ácidas catalizadas, se caracterizan por ser buenos desaladores, y dan un muy bajo BS&W cuando se mezclan con otros químicos. Sin embargo, pueden dar pobres interfaces de lodos, que a menudo son corregidos con resinas catalizadas o bloque de polímeros.

1.5.6.3 Bloque de Polímeros

Estos son menos utilizados que las otras clases de demulsificantes, pero pueden mezclarse muy bien con resinas, cuando estas con el mayor componente. Los bloques de polímeros a menudo incrementan la tasa de separación del agua en las mezclas y conducen a mejorar la calidad de la interfase.

1.5.6.4 Poliaminas

Esta categoría es la recientemente desarrollada en las bases de los demulsificantes. Son similares a los diepóxidos en algunas aspectos, como en la promoción de un bajo BS&W y buena desalación. Cuando se mezclan con resinas como los diepóxidos, dan una rápida separación del agua en algunos crudos específicos. La desventaja con las poliamidas es que requieren sistemas con mayor turbulencia en el punto de inyección y alto tiempo de contacto para reaccionar.

1.5.6.5 Agentes Humectantes

Estos son componentes de los demulsificantes, muy importantes en ciertos crudos, como los parafínicos livianos y algunos aceites asfálticos pesados. Por lo general son mezclados con resinas ácidas catalizadas.

Se conoce que un solo compuesto químico no puede proveer todas las acciones requeridas para la deshidratación de slop, por lo que los demulsificantes comerciales son una mezcla de varios productos químicos o bases químicas básicas, que se formulan a concentraciones entre (30-60 %) más la adición de solventes adecuados, tales como tolueno, benceno, alcohol isopropílico para obtener un producto químico final, el cual trabaja eficientemente que fluya a la menor temperatura esperada.

1.5.7 El Proceso de Demulsificación o Deshidratación

1.5.7.1 Mecanismo de demulsificación

La película debe ser destruida para que el agua salga, para que el crudo quede listo para su uso y transporte.

Bajo condiciones propias las emulsiones son resueltas rápidamente y efectivamente por medio de los productos químicos sintéticos que tienen propiedades demulsificantes. Para romper una emulsión químicamente, el químico debe ser transportado hacia la interfase. En esta acción se cree que la energía del químico afecta a la tensión interfacial del slop y del agua, permitiendo que las partículas dispersas coalescan en grandes gotas que se separan del crudo.

1.5.7.2 Funciones del agente demulsificante

Las funciones del agente demulsificante se describen a continuación haciendo referencia que su acción está encaminada a procurar la separación de la fase agua – aceite.

Un demulsificante tiene una acción efectiva si realiza cuatro funciones:

a) Fuerte atracción en la interfase agua-aceite:

En términos generales se puede decir que los emulsificantes y demulsificantes son similares en naturaleza. Ambos son agentes de activos de superficie, pero un demulsificante tiene ciertas características particulares que anulan los efectos de un emulsificante. Su acción

se realiza en toda la interfase agua-aceite y de la rapidez con que llegue a ella dependerá del trabajo que se realice.

b) Buena floculación:

Como el emulsificante ya está presente, es frecuente que se encuentre en la interfase y sea un obstáculo adicional para el demulsificante. Por lo tanto un buen demulsificante deberá tener la suficiente movilidad a través de la fase oleosa y así concentrarse en la interfase para ejercer su acción. La principal acción que ejerce un lipofílico es la floculación, donde el demulsificante se concentra en la superficie de cada gota, permitiendo una fuerte atracción entre ellas, de tal manera que posteriormente se unan y se asienten.

c) Buena coalescencia:

La característica del demulsificante para producir la agrupación de las gotas no consiste en romper la continuidad de la película del emulsificante, la realidad es que se una a ella. Si el emulsificante presenta cierta debilidad la fuerza de floculación será suficiente para causar una completa resolución. Sin embargo en la mayoría de los casos es necesaria una acción adicional para unir las gotas y así lograr un mayor asentamiento de ellas.

d) Buena humectación de sólidos:

En el slop, se encuentran diferentes sólidos como hierro, sulfuros, arcilla, parafinas, etc., que complican el proceso de deshidratación. Estos sólidos tienden agruparse en la interfase contribuyendo significativamente a la estabilidad. Con frecuencia los sólidos son los primeros materiales estabilizantes y su remoción es necesaria para que el tratamiento resulte satisfactorio. Los sólidos pueden estar dispersos en el aceite o mojados por el agua. Si se encuentran dispersos en la fase oleosa, la emulsión puede estar tratada, pero los sólidos todavía permanecerán como un contaminante del crudo.

El grado API del slop es muy pesado, por lo que necesita una gran cantidad de dosis químico demulsificado, para lograr separar el agua del slop junto con la ayuda de temperatura y la agitación de la emulsión.

Para la siguiente investigación se tomó en consideración 2 químicos demulsificantes del mercado nacional los cuales son:

1.5.8 Demulsificante RE-SOLV®EC2425A

Este producto fue uno de los demulsificantes que se utilizaron en las pruebas de esta investigación, en la Tabla 7 se resume la naturaleza de su constitución, los ingredientes que forman parte del demulsificante, las fracciones químicas y su porcentaje en peso de cada una de ellas, así como varias de sus propiedades físicas y químicas.

Tabla 6 Datos Demulsificante RE-SOLV®EC2425A

| NOMBRE DE LA SUSTANCIA | PREPARADO |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Naturaleza del producto | Oxialquilato, Polímeros, Solvente |
| Ingredientes Peligrosos | Hidrocarbonado, Alcohol. |
| NAFTA AROMATICA | % Peso |
| Quesoseno | 30.0-60.0 |
| 2-Etilhexanol | 5.0-10.0 |
| Naftaleno | 1.0-5.0 |
| 1,2,4-Trimetilbenceno | 1.0-5.0 |
| Forma | Líquido |
| Apariencia | Transparente |
| Olor | Hidrocarburo |
| Punto de inflamación | 138°F / 59°F (PMCC) |
| Densidad Relativa | 0.977 @ 60.8 °F/ 15.5°C |
| Densidad: | 8.15 lb/Gal |
| Solubilidad (en agua) | Insoluble |
| Viscosidad | 52.3 cst @ 104 °F / 40°C |
| Punto de Fluidez | ASTM-D97 -64.9 °F / -53.9 °C |
| Punto Inicial de Ebullición | 354 °F / 178.9 °C |

1.5.9 Demulsificante E60R®

Este es otro producto químico demulsificante utilizado en la investigación. La Tabla 8 resume varias de las propiedades físico químicas del demulsificante así como también presenta información para una utilización adecuada cumpliendo parámetros de seguridad y salud a los trabajadores durante su manipulación y almacenamiento.

Es importante recalcar que este demulsificante tiene fracciones en su constitución correspondientes a productos cítricos y aceites esenciales, dándole características de biodegradabilidad por estos compuestos.

Tabla 7 Datos y especificaciones técnicas de Demulsificante E60R®

| | |
|--------------------------------|--|
| Nombre: | Demulsificante E60R® |
| Dot: | No regulado |
| ONU: | NE |
| Ingredientes | N° CAS |
| Agua | 7732-18-5 |
| Aceites Esenciales | 7542-19-9 |
| Cítricos | |
| Ácido Cítrico | 72-92-9 |
| Características Físicas | |
| Punto de Ebullición | 150°C |
| Gravedad Específica | Aprox 1. |
| pH | (puro) 6.5 |
| Presión (vapor) | Equivalente al agua |
| Apariencia y Olor | Líquido, viscoso claro, característico |
| Densidad | 1.15 ml/g |
| Solubilidad | Completa |

CAPITULO II

2 MARCO TEÓRICO

La tesis desarrollada en este proyecto realizó el tratamiento químico con demulsificante al slop generado en la Refinería Esmeraldas, con el fin de mejorar la calidad del slop que ingresa a mezclarse en los tanques de crudo carga Y-T8001, Y-T8002, que posteriormente pasa al proceso de refinación, con lo que se consigue mayor utilidad de los equipos operativos, reduce la corrosión y desgaste, alarga los tiempos de mantenimiento de los equipos, mejora la calidad de los productos obtenidos.

MARCO LEGAL

En toda actividad industrial las labores están ligadas a probabilidad de que se presenten diferentes interacciones entre el entorno y el individuo, es decir todo trabajo implica un riesgo.

En la siguiente tabla se describe el análisis de riesgos para las actividades descritas y desarrolladas durante la investigación:

Artículo 23 de los factores de riesgos identificados en la empresa, en los procesos propios de la EP Petroecuador, donde se identifiquen los factores de riesgos: mecánico, físico, químico, biológico, ergonómico y psicosocial, la prevención de los citados riesgos a la seguridad y salud, se realizan generando acciones preventivas en la fuente, en el medio y solo cuando resulte técnicamente posibles las acciones anteriores se utilizaran los medios de protección personal.

Figura 19 Diagrama de Análisis de Riesgo

| PROCESO | ACTIVIDAD | DESCRIPCION DEL FACTOR | EFECTO O CONSECUENCIA | TIPO DE RIESGO | ESTIMACION DEL RIESGO | | | | | | | RIESGO | | |
|--|--|--|-------------------------------------|----------------|-----------------------|---|---|--------------|---|----|---|--------|--------------|----------------------|
| | | | | | Probabilidad | | | Consecuencia | | | | | | |
| | | | | | B | M | A | LD | D | ED | | | | |
| TRATAMIENTO QUIMICO DEL SLOP CONTENIDO EN LOS TANQUES Y-T8011/12 DE LA REFINERÍA DE ESMERALDAS DE LA EP PETROECUADOR | 1. TOMA DE MUESTRAS DE PISCINA DE SLOP | CAÍDAS DE PERSONAS A DISTINTO NIVEL | GOLPES, TRAUMATISMO | MECÁNICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | CAÍDAS DE PERSONAS EN EL MISMO NIVEL | TORCEDURAS, FISURAS | MECÁNICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | PICADURA DE INSECTOS: ABEJAS, ETC. | ALERGIAS | BIOLÓGICO | | X | | | | | X | | R.MODERADO | RIESGO NO CONTROLADO |
| | | EXPOSICIÓN A VAPORES (GASOLINA, DIESEL, BIOCLEANER, QUIMICOS) | IRRITACION DE MUCOSAS | QUÍMICO | | | X | | | X | | | R.IMPORTANTE | RIESGO NO CONTROLADO |
| | 2. ANALISIS DE LABORATORIO | CAÍDAS DE PERSONAS EN EL MISMO NIVEL | TRAUMATISMO | MECÁNICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | RADIACIONES NO IONIZANTES: UV | IRRITACION DE LA CONJUNTIVA DEL OJO | FÍSICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | EXPOSICIÓN A VAPORES (GASOLINA, DIESEL, BIOCLEANER, QUIMICOS) | IRRITACION DE MUCOSAS | QUÍMICO | | X | | | | | X | | R.MODERADO | RIESGO NO CONTROLADO |
| | | PICADURA DE INSECTOS: ABEJAS, ETC. | ALERGIAS | BIOLÓGICO | | | X | | | X | | | R.IMPORTANTE | RIESGO NO CONTROLADO |
| | 3. TABULACION DE RESULTADOS | RADIACIONES NO IONIZANTES: UV | IRRITACION DE LA CONJUNTIVA DEL OJO | FÍSICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | PICADURA DE INSECTOS: ABEJAS, ETC. | ALERGIAS | BIOLÓGICO | X | | | | | | X | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | POSICIONES ESTÁTICAS: SENTADO, PARADO | BURSITIS | ERGONÓMICO | X | | | | | X | | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | | CANSANCIO Y FATIGA | FATIGA | SICOSOCIAL | X | | | | | | X | | R.TOLERABLE | RIESGO CONTROLADO |
| | 4. REDACCION Y PRESENTACION DE TESIS | PICADURA DE INSECTOS: ABEJAS, ETC. | ALERGIAS | BIOLÓGICO | X | | | | | X | | | R.TRIVIAL | RIESGO CONTROLADO |
| | | POSICIONES ESTÁTICAS: SENTADO, PARADO | LUMBALGIAS | ERGONÓMICO | | X | | | | | X | | R.MODERADO | RIESGO NO CONTROLADO |
| | | STRESS | PROBLEMAS MUSCULO ESQUELETICOS | SICOSOCIAL | | X | | | | | X | | R.MODERADO | RIESGO NO CONTROLADO |

Fuente: Chico, 2015.

El marco legal referencial utilizado para realizar este tema de investigación fueron los siguientes:

2.1.1 RAOHE 1215

Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador.

Monitoreo (ambiental): Seguimiento permanente mediante registros continuos, observaciones y mediciones, muestreos y análisis de laboratorio, así como por evaluación de estos datos para determinar la incidencia de los parámetros observados sobre la salud y el medio ambiente (= monitoreo ambiental).

Art. 39.- Calificación de laboratorios.- Los análisis físico-químicos y biológicos para los Estudios Ambientales, el monitoreo y el control de parámetros considerados en el presente Reglamento deberán ser realizados por laboratorios previamente calificados por la Subsecretaría de Protección Ambiental del Ministerio de Energía y Minas, de conformidad con las regulaciones que para el efecto se establezcan.

Art. 66.- Manejo y tratamiento de descargas, emisiones y desechos.- Toda instalación de industrialización deberá disponer de sistemas cerrados de tratamiento de efluentes, control de emisiones atmosféricas y desechos sólidos resultantes de los diferentes procesos, los mismos que deberán cumplir con lo establecido en los artículos 28, 29, 30, 31 y 32 de este Reglamento. Se priorizará el uso de tecnologías limpias. Además, se observarán las siguientes disposiciones:

Manejo de desechos sólidos.- Los residuos sólidos especiales, domésticos e industriales constantes en la Tabla No. 8 del Anexo 2 de este Reglamento serán tratados y manejados de acuerdo a las siguientes disposiciones:

a.) Para los desechos industriales se contará con una planta de tratamiento que contemple especificaciones técnicas ambientalmente aceptables a fin de disminuir el volumen y la concentración de los contaminantes contenidos en los desechos.

b.) Los residuos sólidos especiales (peligrosos) serán clasificados, tratados y dispuestos, según sea el caso.

c) Se deberá instruir al personal sobre el manejo, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición de los desechos que se generan en la industria.

Art. 63.- Estudios Ambientales.- Se presentarán los Estudios Ambientales del área de influencia, incluyendo el Diagnóstico Ambiental – Línea Base o una actualización y/o profundización del mismo, para el diseño, la construcción y la operación de la infraestructura de industrialización de hidrocarburos (plantas de gas, refinerías, plantas petroquímicas,

plantas de producción de aceites y grasas lubricantes, plantas de tratamiento y/o reciclaje de aceites usados, etc.).

2.1.2 NORMATIVA INTERNA DE EP PETROECUADOR – REFINERÍA ESMERALDAS. RESOLUCIÓN No. 2012-143

Acuerdo Ministerial No. 026, Procedimientos para Registro de Generadores de desechos peligrosos, Gestión de desechos peligrosos previo al licenciamiento ambiental, y para el transporte de materiales peligrosos, los cuales se generan en todo el proceso desde que se toma la muestra hasta el lavado de las botellas.

Tabla 8 Datos de los desechos generados

| IDENTIFICACION DEL DESECHO | | | CANTIDAD EN TONELADAS | | | TRATAMIENTO RECOMENDADO |
|--|------------------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| NOMBRE DEL DESECHO DE ACUERDO A LISTADO NACIONAL DE DESECHOS | CODIGO DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE | NUMERO DEL CODIGO | INVENTARIO AL 2013 | PROYECCIÓN N 2014 2015 | GENERADO + PROYECTADO | |
| Aceites lubricantes usados | DP- 18.7 | 1 | 0,50 | 0,35 | 0,85 | Incineración |
| Basura contaminada | | 3 | 179,54 | 124,77 | 304,31 | Disposición en celda de seguridad |
| Lodos aceitosos | DP-FE-11.1.6 | 15 | 887,56 | 616,78 | 1504,34 | Incineración |
| Muestras aceitosas | DP-FE-11.1.2 | 20 | 456,26 | 317,06 | 773,32 | Incineración |
| Sedmento residual planta slop | | 28 | 170,95 | 118,79 | 289,74 | Incineración |

2.2 MARCO CONCEPTUAL

2.2.1 Agua emulsionada

Es el agua que permanece mezclada con el crudo formando una emulsión.

2.2.2 Composite

Es una muestra de varias mezclas de fluidos en cantidades proporcionales a su producción, que se utiliza para realizar pruebas de laboratorio.

2.2.3 Densidad

Es la masa por unidad de volumen de una sustancia a una temperatura determinada. Se determina en el laboratorio por el método del picnómetro.

2.2.4 Interfase

Es la superficie que separa a dos fases físicas o químicas diferentes.

CAPÍTULO III

3 METODOLOGÍA

3.1 JUSTIFICACIÓN DEL TAMAÑO DE LA MUESTRA

El presente proyecto de investigación se justificó el tamaño de la muestra de la siguiente manera:

La utilización de un método iterativo plantea numerosos problemas teóricos y prácticos, es necesario abordar como se construyeron tales métodos, estudiar la convergencia de la sucesión obtenida; examinar su velocidad de convergencia y, si es necesario, acelerarla, determinar cuántas iteraciones son necesarias para obtener la precisión deseada (Moreno, 1998, pág. 2).

3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ENSAYO. NTE INEN 688

3.2.1 Cuarteo.

Proceso para reducir una muestra original hasta obtener una submuestra de la cantidad adecuada. Consiste en formar una pila circular de espesor uniforme y dividirla en cuatro partes aproximadamente iguales a lo largo de dos diámetros perpendiculares; luego de separar dos partes diagonalmente opuestas, se mezcla completamente las dos restantes y se forma una nueva pila. Se repite este proceso hasta obtener la submuestra de la cantidad requerida.

Para el buen desarrollo de la investigación, así como para la obtención de resultados, fue necesario en primer lugar, llevar a cabo la caracterización de un sitio, esto implicó actividades de muestreo y análisis que tuvieron como finalidad determinar la naturaleza del slop de la piscina (US EPA 1991, Álvarez-Manilla et al. 2002)

El muestreo fue el primer paso que se efectuó para realizar el análisis del slop y fue la actividad por medio de la cual se tomaron partes representativas de la piscina de slop.

3.2.2 Muestreo sistemático

El muestreo sistemático es una herramienta que se utilizó para reducir la variabilidad de la muestras. Este método consistió en ubicar las muestras en un patrón regular en toda la zona de estudio (figura 21); se estableció a partir de un punto determinado a partir del cual se establecieron distancias equitativas entre sí para ubicar los demás puntos. Este tipo de muestreo se realizó por rejilla rectangular. Se aplicó este método porque es factible de llevarse a cabo en superficies de cualquier tamaño como en el caso de la piscina cuyas medidas: 6 m de ancho, 12 m de largo y 3 m de profundidad.

Para la presente investigación, se dividió la piscina en cuatro cuadrantes con aproximaciones en sus medidas de cada uno de ellos.



Figura 20 Representación de división en cuadrantes de piscina

De cada cuadrante se tomó una muestra con el equipo muestreador correspondiente a 1 litro de muestra de contenido de la piscina de slop. El muestreo se realizó con la utilización de un bote y cada muestra se tomó a mediana profundidad para tener siempre las mismas condiciones en cada cuadrante. Cada litro de muestra se iba depositando en el interior de un contenedor de plástico y se trasladó hacia el laboratorio de Control de Calidad de Refinería Esmeraldas para su posterior análisis.

| | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Cuadrante 1 Muestra 1 (1 L) | Cuadrante 2 Muestra 2 (1 L) |
| Cuadrante 3 Muestra 3 (1L) | Cuadrante 4 Muestra 4 (1L) |

Figura 21 Representación de muestreo de cada cuadrante de piscina

El material utilizado para realizar el muestreo correspondió al denominado “ladrón toma muestra” que es un matraz tipo botella de latón de muestreo y que cumple la norma ASTM D 4057-88.

| LADRON | Puntos de Muestreo de Slop en la piscina |
|---|--|
|  |  |

Figura 22 Representación de muestreo de cada cuadrante de piscina

3.2.3 Muestras compuestas

Las muestras compuestas se pueden obtener de forma manual o automática, sin importar el tipo de muestreo. (Dependiente del flujo, tiempo, volumen o localización). Se toman continuamente muestras que se reúnen para obtener muestras compuestas.

Las muestras compuestas suministran el dato de composición promedio. Por lo tanto, antes de mezclar las muestras se debe verificar que ese es el dato requerido o que los parámetros de interés no varían significativamente durante el período de muestreo.

Las muestras compuestas son recomendables cuando la conformidad con un límite está basada en la calidad promedio del slop.

3.2.4 Muestreador

Es el equipo usado para obtener una muestra de agua, para el análisis de varias características predefinidas.

El recipiente tiene que proteger la composición de la muestra de pérdidas debidas a adsorción y volatilización, o de la contaminación por sustancias extrañas.

El recipiente usado para recoger y guardar la muestra se debe elegir luego de considerar, por ejemplo: su resistencia a temperaturas extremas, resistencia a la rotura, facilidad para cerrar y reabrir, tamaño, forma, peso, disponibilidad, costo, facilidad para el lavado y la reutilización.

Los muestreadores deben:

- a. reducir el tiempo de contacto entre la muestra y el Muestreador.
- b. usar materiales que no permitan la contaminación en la muestra.
- c. ser de diseño simple para facilitar la limpieza, ser de superficies lisas y que eviten la modificación del flujo como los recodos y con tan pocas tapas y válvulas como sea posible (todos los muestreadores deben ser chequeados para asegurar que no introduzcan errores)

- d. ser diseñados luego de considerar que el sistema es apropiado con relación al análisis de la muestra de agua (por ejemplo: físico, químico, biológico o microbiológico).

Figura 23 Equipo Ladrón o Muestreador



3.3 MUESTREO

El muestreo se realizó directamente en la piscina de slop, las dimensiones estimadas de la piscina son las siguientes: 6 m de ancho, 12 m de largo y 3 m de profundidad, siguiendo los lineamientos de la NORMA INEN 688 - Preparación de muestras para ensayo.

La muestra se tomó directamente en la piscina de la planta de slop y de manera inmediata se llevó al laboratorio de Control de Calidad de la Refinería de Esmeraldas. El residual o lo que sobró de la muestra se lo colocó en el depósito de vertientes del laboratorio para su posterior disposición final de los desechos.

El procedimiento fue el siguiente:

- a) Se utilizó el equipo de protección personal necesario como son: pantalón jean y camisa manga larga, gafas protectoras, casco con barbiquejo, guantes de nitrilo, mascarilla con filtros vapores orgánicos y zapatos de seguridad con punta de acero – (Proceso V06.01.07 – Equipo de protección individual y ropa de trabajo).

Figura 24 Piscina de Slop



- b) Para tratar de obtener una muestra más representativa, se utilizó la plataforma metálica ubicada en el talud oeste de la piscina, con este dispositivo se logró llegar a dos metros del talud de la piscina y se procedió a realizar el muestreo.
- c) El muestreador correspondió a una botella metálica, la cual dispone de un tapón y convenientemente sujeta por una cuerda para poder regular la profundidad requerida. En el presente caso el muestreador se dejó llegar hasta el fondo de la piscina.

Figura 25 Preparación del muestreo



- d) Al asegurarse que el muestreador llegó al fondo de la piscina se procedió a halar de manera fuerte para conseguir que la tapa del muestreador se desprenda y el hidrocarburo se recolecte en su interior.

Figura 26 Muestreo en la piscina de Slop



- e) La muestra recolectada con el procedimiento anterior se trasvasó a un recipiente adecuado y se trasladó hasta los laboratorios de Control de Calidad de la Refinería de Esmeraldas.

Figura 27 Retirando la muestra de la Piscina de Slop



3.4 DETERMINACION DE AGUA Y SEDIMENTOS

Para la determinación de estos parámetros se siguió el procedimiento establecido en la NORMA ASTM D4007-08. Por lo tanto:

1. Se colocó 50ml de tolueno en 2 tubos para centrifugación
2. Se adicionó 50ml muestra de slop en cada tubo exactamente hasta la marca de 100 ml.
3. Se agitó cada tubo vigorosamente.
4. Previamente se realizó una prueba sin producto químico demulsificante.
5. Se conectó la centrifuga.
6. Se colocaron los tubos en posición opuesta dentro de la centrifuga para establecer el equilibrio y balance en tres los soportes de los tubos. Se colocó la tapa de la centrifuga.
7. Se ajustó la velocidad de la centrifuga y se centrifugó durante 5 minutos.
8. Transcurrido el tiempo descrito se retiraron los tubos de la centrifuga y se procedió a leer la cantidad de agua libre observada en la escala que posee el tubo. Se registraron los datos obtenidos.

Figura 28 Tubo de centrifuga después ser analizada



PRUEBA CON DEMULSIFICANTE DE ACCION RAPIDA

9. Se seleccionaron los productos químicos demulsificantes a ser utilizados en la prueba.
10. De cada tubo de la prueba anterior se removió la emulsión existente sobre el agua libre con la ayuda de un alambre delgado, se agitó vigorosamente y se adicionó de 2 a 3 gotas del demulsificante escogido.
11. Se procedió a centrifugar los tubos nuevamente con las mismas condiciones iniciales y se procedió a registrar los valores del volumen de agua total obtenida en cada tubo.
12. Se registró el volumen de la emulsión obtenida por la diferencia entre el valor de agua total leída menos el valor del agua libre reportada en la primera centrifugación (sin adición de demulsificante), ver tabla 11.
13. Se registró el valor de sedimentos en la muestra.

3.5 PREPARACION DEL COMPOSITE

Para obtener la muestra de fluido que represente la emulsión y realizar la prueba de botellas se requiere tomar pequeñas alícuotas de la piscina de la planta de slop con la ayuda del muestreador por medio del procedimiento (WK26774 Método ASTM para obtener

muestras representativas), la cual debe reunir las siguientes características y están relacionadas con la NORMA INEN 922:

- a) Ser representativa de la emulsión a ser tratada.
- b) Debe ser fresca para evitar la estabilización por envejecimiento de la emulsión.
- c) No debe contener agua libre ni gas en solución.

3.6 TIEMPO DE RESIDENCIA

El tiempo de residencia es un factor crítico en el proceso de resolver el problema de rompimiento de emulsión con acción del demulsificante, ya que es el tiempo total que el slop permanece en el tanque del proceso para deshidratar el slop, este cálculo sirve para determinar el máximo tiempo de aplicación del demulsificante tanto en la prueba de botellas realizada en el laboratorio como en el proceso de campo.

El cálculo del tiempo de residencia se determinó con la siguiente formula:

Tiempo de residencia

$$t = \frac{(H_T - H_{H_2O}) * Vol/H}{Vol \text{ Procesado}}$$

$$t = \frac{(0,8 \text{ m} - 0,001\text{m}) * 166,66\text{m}^3}{90 \frac{\text{m}^3}{\text{día}}}$$

$$t = 35,09 \text{ horas}$$

Donde:

H_T : altura de descarga del tanque de lavado

Vol/H : Volumen de tanque

H_{H_2O} : altura del colchón de agua

t = tiempo de residencia

$Vol \text{ Procesado}$: Volumen total procesado por la estación por día.

3.7 PRUEBA DE BOTELLAS

El objetivo de la prueba de botellas es mejorar la calidad del slop contenido en los tanques Y-T8011 y Y-T8012 con la dosificación del químico demulsificante y simular el proceso de deshidratación o purificación del slop.

Determinar cuál demulsificante será el más efectivo para romper la emulsión. Los resultados de esta prueba deben indicar el mejor rendimiento del producto químico a menor dosis de químico necesario para separar la mayor cantidad de agua y sedimentos de la emulsión agua – slop en el menor tiempo posible.

Tabla 9 Formación del Composite

| Formación del Composite | |
|-------------------------|---------------|
| tiempo (hora) | Alícuotas (L) |
| 7:00 | 1 |
| 8:00 | 1 |
| 9:00 | 1 |
| 10:00 | 1 |
| 11:00 | 1 |
| Total | 6 Litros |

Los pasos secuenciales para la realización de la prueba de botellas fue el siguiente:

- a) Se realizó adecuadamente el muestreo.
- b) Se utilizó el equipo de protección personal incluido el mandil de laboratorio.
- c) Se enumeró correctamente las botellas de prueba y sus tapas, colocando en cada tapa su respectiva contratapa para evitar el derrame durante su agitación, la numeración se realizara de acuerdo al número de químicos y dosificaciones a evaluar.
- d) Se agitó vigorosamente el recipiente que contiene la muestra durante 5 minutos para homogenizar la muestra y simular el mezclador del tanque de slop.
- e) Luego de agitar la muestra y cuando ésta se presentó de forma homogénea, se realizó la determinación del BS&W a la muestra de slop.
- f) Se preparó el baño María con una temperatura similar a la que trabaja el proceso en el cual se va a probar los dos agentes químicos demulsificantes(s) formula(s) (temperatura promedio que se tiene en el sistema).
- g) Luego de que la muestra de slop estuvo homogenizada, se adicionó 100ml de muestra en cada una de ellas. Antes de llenar cada serie se agitó la mezcla por 30 veces para que sea totalmente homogénea.

- h) Así mismo se colocó un blanco, en el cual fue netamente 100% de slop sin químico demulsificante y sin agitación, para evidenciar los estados que se van dando con las otras diferentes botellas.
- i) Se colocaron las botellas en el baño María durante 10 minutos.
- j) Se enumeraron las botellas para mejor registro de la prueba.
- k) Se retiraron del baño, para proceder a dosificar los químicos. Una botella no se dosificó ya que sirvió de blanco.
- l) Se dosificó adecuadamente cada botella con 0, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm de demulsificante al 10% V de disolución.
- m) Se procedió a colocar las tapas a cada botella, se agitó 200 veces y se abrió ligeramente cada tapa para desfogar el gas.
- n) Una vez que las botellas han sido dosificadas y agitadas, se colocaron en el baño a la temperatura de 46 °C (114.80°F) luego de lo cual se registraron las lecturas de BS&W, cada tiempo establecido para la prueba.

3.8 EVALUACIÓN DE LA CAÍDA DE AGUA

- o) El tiempo que se demoró en realizar la prueba fue de 24 horas en el cual se evidenció el avance de la caída de agua en las pruebas de botella.
- p) Los datos se registraron en el formato REE-LAB-T-SLOP adjuntado en el anexo D.
- q) Se midió la caída de agua (separación de agua del slop) que presentaron cada botella en los intervalos de tiempo de 5 min, 10 min, 20 min, 30 minutos, 1, 2, 3...n horas. Cuando la caída de agua de una o más botellas fue similar al obtenido por centrifugación transcurrido el tiempo de prueba, se dió por terminada la prueba en su fase de caída de agua. También la prueba puede finalizar en el tiempo que el evaluador considere necesario, dependiendo del tiempo de residencia ya calculado.

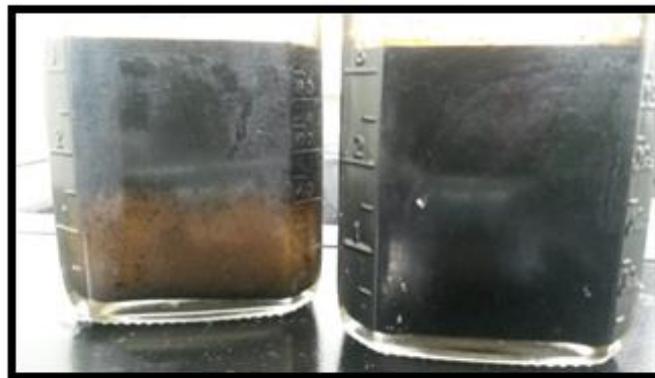
- r) En el caso de que el blanco hubiese empezado a separar el agua en el baño de una manera similar a las que contenían el producto químico, la muestra no era válida y debe volverse a preparar para mantener una muestra homogénea estable (es decir no debe resolverse solo con la temperatura), sino más bien con la ayuda del agente demulsificante.
- s) Cuando la prueba ha finalizado, calificar en cada una de las botellas, la calidad del agua, así como la definición de la interfase.

3.9 PRUEBA TOP TEST

La prueba Top Test representan las condiciones del fluido en la salida del tanque de slop hacia el tanque de almacenamiento de crudo.

- t) Se utilizó la botella que registró mayor caída de agua.

Figura 29 Botella con mayor separación de agua después del baño María



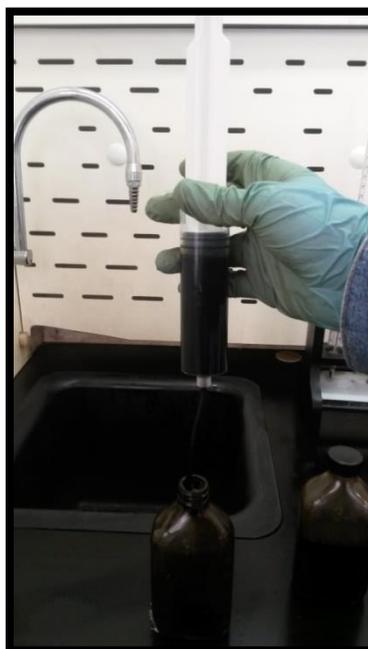
- u) Se colocó la sonda de orificio lateral en la jeringuilla y se midió la altura a la que se tomó la muestra.

Figura 30 Colocación de sonda en la botella con mayor separación de agua



- v) Con la jeringuilla de se procedió cuidadosamente a extraer 5ml de muestra de slop de la parte superior de la botella

Figura 31 Extracción de la muestra



- w) A esta muestra de agua se añadió 5ml de tolueno.

- x) Se realizó el proceso de centrifugación, para determinar agua y sedimentos (BS&W), y se registraron los valores determinados.
- y) Se seleccionó la botella con el valor de BS&W más bajo, ya que el tratamiento exige cumplir con la especificación: $BS\&W \leq 2\%$.

3.10 PRUEBA MIX TEST

El mix test representan los resultados del proceso de deshidratación del slop en el punto de bombeo de la planta de slop hacia los tanques de almacenamiento de slop.

- a) Retirar la totalidad del agua separada de la botella elegida con la ayuda de una sonda.
- b) Cuando la totalidad del agua se haya retirado, tapar la botella y mezclar vigorosamente el slop sobrante de la botella.
- c) Verter el slop de cada botella en tubos de centrifugación previamente llenadas con 5ml de solvente.
- d) Se realizó el proceso de centrifugación, para determinar agua y sedimentos (BS&W), y se registraron los valores determinados.
- e) Se seleccionó la botella con el valor de BS&W más bajo, ya que el tratamiento exige cumplir con la especificación: $BS\&W \leq 2\%$.

CAPITULO IV

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los resultados obtenidos en el laboratorio de los diferentes tipos de análisis fueron los siguientes:

4.1 BS&W CENTRIFUGACIÓN NORMA ASTM D4007-08

Tabla 10 Datos obtenidos posterior a la centrifugación

| Dosis (gotas) Rompedor de emulsión de acción rápida | Sin químico | | | Con químico | | | Emulsión |
|--|-----------------------|------|-------|-----------------------|------|-------|----------|
| | % H ₂ O | %Sed | Total | % H ₂ O | %Sed | Total | % |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,5 | 1,5 | 1,5 |
| 4 | 2 | 1 | 3 | 2 | 1 | 3 | 2 |
| 6 | 2,5 | 2,5 | 5 | 4 | 3 | 7 | 4,5 |
| 8 | 4,5 | 2,5 | 7 | 8,5 | 3,5 | 12 | 5 |
| 10 | 5 | 3 | 8 | 13 | 4 | 17 | 9 |
| 12 | 6 | 4 | 10 | 14,5 | 4,5 | 20 | 10 |
| 14 | 6 | 4 | 10 | 14,5 | 4,5 | 20 | 10 |

Se realizó el BS&W con 14 gotas y se evidencio que ya no se produce más separación de agua dentro de la pera cónica por el consumo de demulsificante de acción rápida es una emulsión dura.

Los valores de bs&w con químico y sin químico demulsificante nos indica que al realizar los análisis se evidencia una mejora en cada una de ellas, esto se debe a que el agente químico demulsificante expulsa la mayor cantidad de agua de la muestra, cosa que no sucede en el análisis sin químico demulsificante.

Los resultados de las pruebas de botellas fueron las siguientes:

Tabla 11 Datos obtenidos en la prueba de botella con químico (RE-SOLV®EC2425A)

| % DE SEPARACION DE SLOP CON QUIMICO (RE-SOLV®EC2425A) | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Dosis (ppm) | Tiempo | | | | | |
| | 10 min | 20 min | 30 min | 1 h | 2 h | 22 h |
| 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 200 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 400 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 600 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 800 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 1000 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |

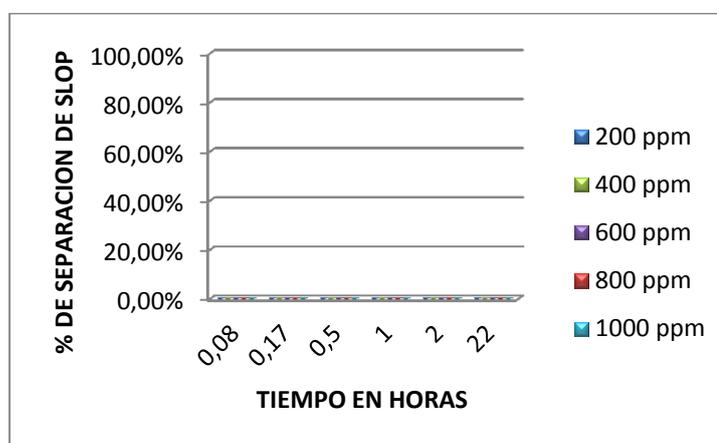


Figura 32 Cuadro de barras con químico SOLV®EC2425A

No se evidenció separación alguna, probablemente se necesita dosificar más químico.

Tabla 12 Datos obtenidos en la prueba de botella con químico E60R®

| % DE SEPARACION DE SLOP CON QUIMICO E60R® | | | | | | |
|---|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Dosis (ppm) | Tiempo | | | | | |
| | 10 min | 20 min | 30 min | 1 h | 2 h | 22 h |
| 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 200 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 400 | 0,00% | 5,00% | 5,00% | 5,00% | 5,00% | 5,00% |
| 600 | 0,00% | 10,00% | 15,00% | 20,00% | 30,00% | 30,00% |
| 800 | 0,00% | 10,00% | 20,00% | 30,00% | 40,00% | 45,00% |
| 1000 | 0,00% | 10,00% | 15,00% | 15,00% | 20,00% | 20,00% |

Se logró separar agua del hidrocarburo con mayor eficacia con la dosis de 800 ppm, ya que en la comparación con las otras dosis está fue con quien se obtuvo un mejor resultado, la cual se comprobaba estadísticamente por medio de un cálculo ANOVA, el cual se adjuntará en el anexo D.

Tabla 13 Resumen Calculo Anova

| ANÁLISIS DE VARIANZA | | | | | | |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------|---------------------|-----------------------------|
| <i>Origen de las variaciones</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>Promedio de los cuadrados</i> | <i>F</i> | <i>Probabilidad</i> | <i>Valor crítico para F</i> |
| Entre grupos | 0,2311667 | 4 | 0,0577917 | 5,7504146 | 0,0020091 | 2,7587105 |
| Dentro de los grupos | 0,25125 | 25 | 0,01005 | | | |
| | | | | | | |
| Total | 0,4824167 | 29 | | | | |

Si la probabilidad es menor o igual a alpha (0,05), entonces es significativo

Si la probabilidad es mayor que alpha (0,05), entonces NO es significativo

La Probabilidad determinada con ANOVA, nos indica que el factor NO INFLUYE SOBRE LA VARIABLE DE SALIDA, ya que la probabilidad determinada es menor a alpha.

Figura 33 Cuadro de barras con químico E60R®

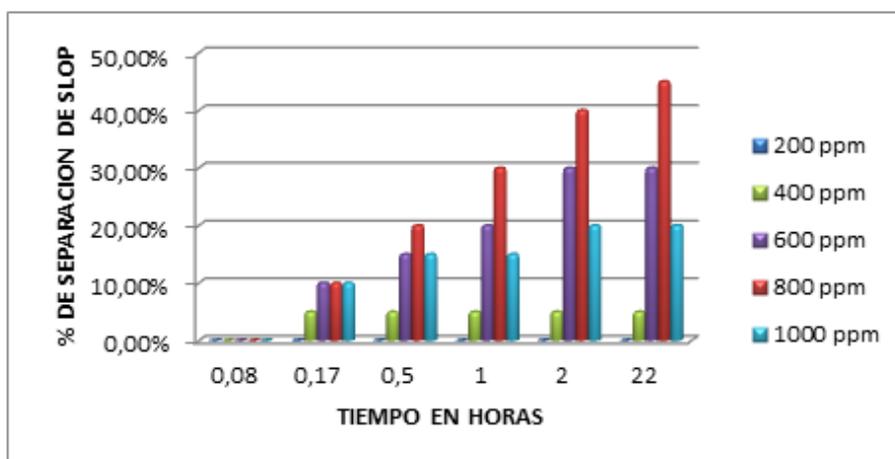


Tabla 14 Datos obtenidos en la Top Test

| Dosis (ppm) | TOP TEST [BS&W] |
|--------------------|--------------------------------|
| 400 | 0,3 |
| 600 | 0,3 |
| 800 | 0,1 |

La prueba top test nos indica el porcentaje de agua y sedimentos localizados en la muestra después de realizar la prueba de botella.

Tabla 15 Datos obtenidos en la prueba Mix Test

| Dosis ppm | MIX TEST [BS&W] |
|----------------------|--------------------------------|
| 400 | 0,6 |
| 600 | 0,3 |
| 800 | 0,3 |

Con la prueba mix test, se recuperó el 40% de slop en un volumen de 100ml de muestra. Por lo que tenemos:

$$100 \text{ ml slop} - 100\%$$

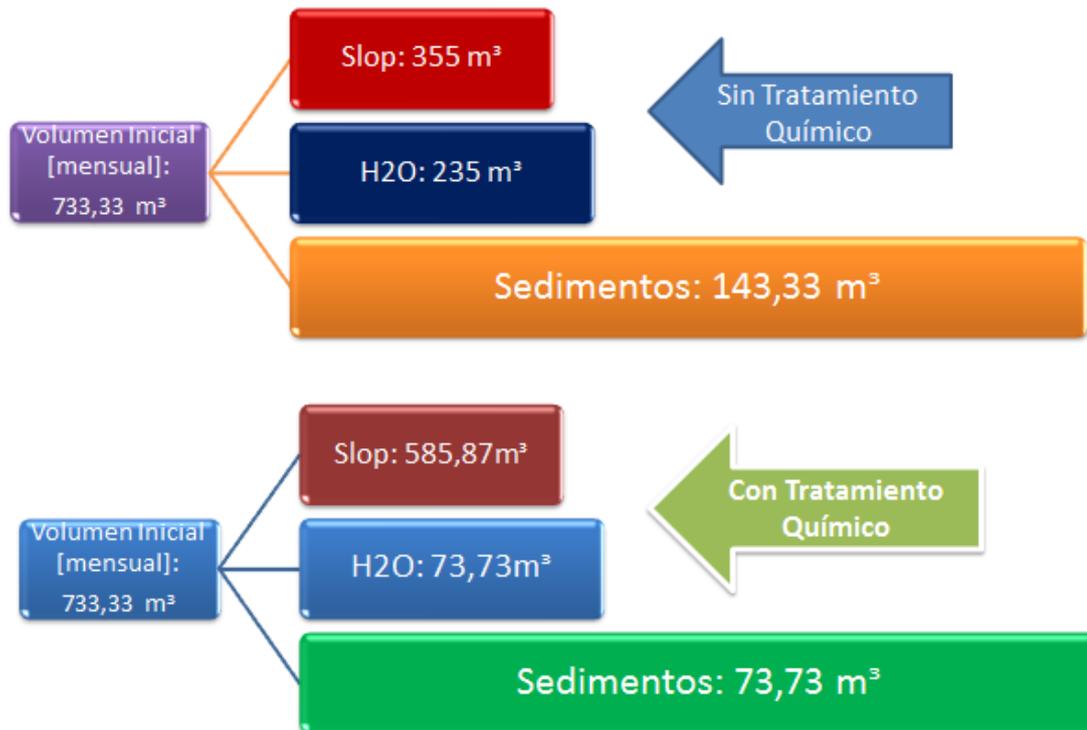
$$40 \text{ ml slop recuperado} - x$$

$$x = \frac{40 \times 100}{100\%}$$

$$x = 40\%$$

El cual se evidencia una recuperación del 40% de slop, lo que permite satisfacer con el objetivo específico de esta investigación.

Figura 34 Diagrama comparativo actual de la producción de slop sin tratamiento químico y utilizando un tratamiento químico.



4.2 ANÁLISIS DE COSTOS

El análisis de costos se realizó de la cantidad de slop que se recuperaría con el tratamiento químico que son: 585,7 m³, tomando en cuenta ese valor se procedió a realizar la siguiente tabla.

Tabla 16 Análisis de costos del tratamiento químico

| PROCESO | VOLUMEN m ³ /mes | VALOR USD/m ³ | TOTAL USD/MES |
|---|-----------------------------|--------------------------|-----------------|
| | 355 | 0 | 0 |
| TRATAMIENTO D SLOP/MES | 587,87 | 6,320871757 | 3715,85088 |
| m ³ de slop TRATADO EN LA PLANTA | 230,87 | 3,16512 | 730,7312544 |
| TRATAMIENTO DEL AGUA | 161,87 | 0,67 | 108,4529 |
| TOTAL | | | 3.824,30 |

Durante la presente investigación y con los resultados obtenidos de las diferentes pruebas de laboratorio, se determinó que el costo del tratamiento químico para el volumen de 585,7 m³ de slop corresponde a \$ USD 3.824,30 (Tres mil ocho cientos veinte y cuatro, 30/100 dólares americanos) correspondiente para 1mes.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 CONCLUSIONES

- Una mezcla de hidrocarburo con agua presenta un estado de emulsión muy estable dependiendo de condiciones de composición y temperatura, la acción de reposo no consigue separar las dos fases.
- Se consumieron 14 gotas D.A.R. para lograr romper la emulsión del slop, lo cual nos indican que la muestra es una emulsión dura.
- La dosis optima de demulsificante obtenida para la mejor prueba y buena separación de la mayor cantidad de agua del hidrocarburo fue de 800 ppm.
- La utilización de productos químicos en el tratamiento de una emulsión agua – aceite, favorece al rompimiento de la emulsión.
- La acción del producto químico demulsificante se ve favorecida con la temperatura (46 °C) y con una vigorosa agitación de la muestra.
- Por medio del tratamiento químico con demulsificante, mejora la calidad de slop pues este presenta menor cantidad de agua, ver tabla 15.
- Los valores obtenidos de BS&W con químico y sin químico demulsificante indica una mejora en la calidad del slop, esto se debe a que el agente produce una mayor separación de agua de la muestra, cosa que no sucede en el análisis sin químico demulsificante.
- La óptima deshidratación se obtiene con la dosificación de 800 ppm de químico demulsificante, ver tabla 15.

- El costo del tratamiento químico para un volumen de 585,7 m³ de slop corresponde a \$ USD 741,81 (Setecientos cuarenta y uno, 81/100 dólares americanos) para un periodo correspondiente a 1 año.
- Con la ayuda del tratamiento químico aplicado en esta tesis, se alargaría el tiempo de vida de los accesorios, tuberías y válvulas de los procesos posteriores a la destilación, ya que el slop que ingresaría a procesos contiene un menor número de contaminantes que influyen en la corrosión.
- El estudio realizado en ésta investigación favoreció en manera académica ya que en la base de datos de los temas de tesis en la universidad internacional SEK, quedaría registrado el referente al ámbito petrolero y su proyección a futuros investigadores.

5.2 RECOMENDACIONES

- Diseñar e instalar un sistema de inyección de demulsificante a la línea de carga de producto a los tanques de slop.
- Elaborar un procedimiento operativo que permita fiscalizar el producto de los tanques de slop para optimizar la entrega a los tanques de crudo y mantener los niveles de calidad.
- Con la modificación del Manifold de Transferencia a los tanques de slop se reducirían los vertidos de hidrocarburos en las unidades operativas de Refinería de Esmeraldas, ver anexo B.
- Instalar un inyector para dosificar el químico demulsificante en la tubería de 8” SCH 40 la cual es la recirculación de slop en los tanques, ver anexo B.
- Realizar nuevas investigaciones para determinar los volúmenes de slop producidos en cada unidad operativa de refinería Esmeraldas tomando en cuenta presión, volumen y temperatura.
- Realizar pruebas pilotos o prácticas por un periodo de 15 días o 1 mes, de tratamiento químico del slop de refinería de Esmeraldas con productos químicos biodegradables amigables con el ambiente.
- Para preservar la integridad física de la persona al momento de tomar la muestra en los tanques de slop, se recomienda realizar el cambio del techo de los tanques de slop.
- Realizar o presentar un estudio posterior de la calidad del agua que se obtiene del tratamiento químico del slop.

CAPÍTULO VI

6 REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA

- Figuroa, V. C. (2009). *Cybertesis*. Recuperado el 18 de 08 de 2014, de http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/990/1/figuroa_jv.pdf
- Hernández, M. K. (Enero de 2013). *BM CAST*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://200.35.84.131/portal/bases/marc/texto/2101-13-05649.pdf>
- Iriarte, C. W. (2011). *cybertesis*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/371/1/valdez_ic.pdf
- Marfisi, S. (Mayo de 2004). *www.firpula.ve* . Recuperado el 16 de Noviembre de 2014, de http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S853PP_Deshidratacion.pdf
- Moreno, J. M. (1998). *Introducción a los métodos numéricos para la resolución de ecuaciones*. Cadiz: Ingrasa.
- Muro, P. (4 de Mayo de 2010). *arpcalidad*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://www.arpcalidad.com/definicion-de-proceso/>
- Network, B. (2005). *EL BLOG VERDE*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://elblogverde.com/que-es-biodegradable/>
- Olivero, O. (2010). *OYRSA GNC* . Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://www.oysragnc.com.ar/index.php/faq/11-ique-es-un-hidrocarburo>
- Palma, E. N. (Junio de 2010). *SOLNACIENTENEWS*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://solnacimiento.blogspot.com/2010/06/esmeraldas-funcionara-planta-de.html>
- Setría. (2011). *Nivelimetría*. Esmeraldas.
- UOP. (1987). *Manual de Entrenamiento Tyro*. U.S.A., Illinois.
- Walpole, R. (1999). *Probability and statistic for engineers*. Prentice-Hall Hispanoamericana.

Wandt, J. (2001). *e-conomic*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de <http://www.economic.es/programa/glosario/definicion-control-calidad>

Wilhelm, R. (Octubre de 2009). *ASTM INTERNATIONAL*. Recuperado el 2 de Septiembre de 2014, de http://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPSO09/ruls_regs_sps09.html

ANEXOS

Anexo A

MÉTODO ASTM PARA DETERMINACIÓN DE BS&W POR CENTRIFUGACIÓN



Designation: D4007 – 08



Designation: Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS), Chapter 10.3

Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)¹

This standard is issued under the fixed designation D4007; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope*

1.1 This test method describes the laboratory determination of water and sediment in crude oils by means of the centrifuge procedure. This centrifuge method for determining water and sediment in crude oils is not entirely satisfactory. The amount of water detected is almost always lower than the actual water content. When a highly accurate value is required, the revised procedures for water by distillation, Test Method D4006 (API MPMS Chapter 10.2) (Note 1), and sediment by extraction, Test Method D473 (API MPMS Chapter 10.1), shall be used.

NOTE 1—Test Method D4006 (API MPMS Chapter 10.2) has been determined to be the preferred and most accurate method for the determination of water.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific warning statements appear in 6.1, 8.3, and A1.5.4.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D95 Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation

¹This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and the API Committee on Petroleum Measurement, and is the direct responsibility of Subcommittee D02.02/COMQ, the joint ASTM-API Committee on Static Petroleum Measurement.

Current edition approved March 1, 2008. Published April 2008. Originally approved in 1981. Last previous edition approved in 2006 as D4007–02(2006).

This test method has been approved by the sponsoring committees and accepted by the Cooperating Societies in accordance with established procedures. This method was issued as a joint ASTM-API-IP standard in 1981. DOI: 10.1520/D4007-08.

²For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

D473 Test Method for Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method

D665 Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water

D1796 Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

D4006 Test Method for Water in Crude Oil by Distillation

D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products

D5854 Practice for Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products

E969 Specification for Glass Volumetric (Transfer) Pipets

2.2 API Standards:³

MPMS Chapter 8.1 Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (ASTM Practice D4057)

MPMS Chapter 8.2 Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (ASTM Practice D4177)

MPMS Chapter 8.3 Mixing and Handling of Liquid Samples of Petroleum and Petroleum Products (ASTM Practice D5854)

MPMS Chapter 10.1 Determination of Sediment in Crude Oils and Fuel Oils by the Extraction Method (ASTM Test Method D473)

MPMS Chapter 10.2 Determination of Water in Crude Oil by Distillation (ASTM Test Method D4006)

MPMS Chapter 10.4 Determination of Sediment and Water in Crude Oil by the Centrifuge Method (Field Procedure)

MPMS Chapter 10.5 Determination of Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation (ASTM Test Method D95)

MPMS Chapter 10.6 Determination of Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedures) (ASTM Test Method D1796)

2.3 IP Standard:⁴

³ Available from American Petroleum Institute (API), 1220 L. St., NW, Washington, DC 20005-4070, www.api.org.

⁴ Available from Energy Institute, 61 New Cavendish St., London, W1G 7AR, U.K., <http://www.energyinst.org.uk>.

Methods Book, Appendix B Specification for Methylbenzenes (Toluenes)

2.4 ISO Standard:⁵
ISO 5272:1979 Toluene for Industrial Use—Specifications

3. Summary of Test Method

3.1 Equal volumes of crude oil and water-saturated toluene are placed into a cone-shaped centrifuge tube. After centrifugation, the volume of the higher density water and sediment layer at the bottom of the tube is read.

4. Significance and Use

4.1 The water and sediment content of crude oil is significant because it can cause corrosion of equipment and problems in processing. A determination of water and sediment content is required to measure accurately net volumes of actual oil in sales, taxation, exchanges, and custody transfers. It is not anticipated that this test method, which is written with a dedicated laboratory facility in mind, is likely to be used in field test rooms or sample rooms due to safety concerns for proper ventilation and handling.

5. Apparatus

5.1 Centrifuge:

5.1.1 A centrifuge capable of spinning two or more filled cone-shaped, 203-mm (8-in.) centrifuge tubes at a speed that can be controlled to give a relative centrifugal force (rcf) of a minimum of 600 at the tip of the tubes shall be used (see 5.1.6).

5.1.2 The revolving head, trunnion rings, and trunnion cups,

including the cushions, shall be soundly constructed to withstand the maximum centrifugal force capable of being delivered by the power source. The trunnion cups and cushions shall firmly support the tubes when the centrifuge is in motion. The centrifuge shall be enclosed by a metal shield or case strong enough to eliminate danger if any breakage occurs.

5.1.3 The centrifuge shall be heated and controlled thermostatically to avoid unsafe conditions. It shall be capable of maintaining the sample temperature during the entire run at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$). The thermostatic control shall be capable of maintaining the temperature within these limits and operate safely if there is a flammable atmosphere.

5.1.4 Electric powered and heated centrifuges must meet all safety requirements for use in hazardous areas.

5.1.5 Calculate the necessary minimum speed of the rotating head in revolutions per minute (*r/min*) as follows:

$$r/min = 1335 \sqrt{rcf/d} \quad (1)$$

where:

rcf = relative centrifugal force and
d = diameter of swing measured between tips of opposite tubes when in rotating position, mm, or

$$r/min = 265 \sqrt{rcf/d} \quad (2)$$

where:

rcf = relative centrifugal force and

d = diameter of swing measured between tips of opposite tubes when in rotating position, in.

5.1.6 Calculate the relative centrifugal force from a measured speed (*r/min*) as follows:

$$rcf = d \left(\frac{r/min}{1335} \right)^2 \quad (3)$$

where:

d = diameter of swing measured between tips of opposite tubes when in rotating position, mm, or

$$rcf = d \left(\frac{r/min}{265} \right)^2 \quad (4)$$

where:

d = diameter of swing measured between tips of opposite tubes when in rotating position, in.

5.2 *Centrifuge Tubes*—Each centrifuge tube shall be a 203-mm (8-in.) cone-shaped tube, conforming to dimensions given in Fig. 1 and made of thoroughly annealed glass. The graduations, numbered as shown in Fig. 1, shall be clear and distinct, and the mouth shall be constricted in shape for closure with a cork. Scale error tolerances and the smallest graduations between various calibration marks are given in Table 1 and apply to calibrations made with air-free water at 20°C (68°F), when reading the bottom of the shaded meniscus. The accuracy of the graduations on the centrifuge tube shall be volumetrically verified, before use of the tube. The verification shall include calibration at each mark up to the 0.25 mL mark (as

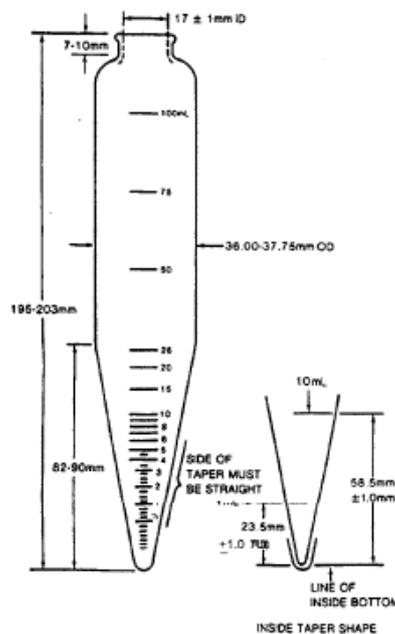


FIG. 1 Eight-Inch (203-mm) Centrifuge Tube

⁵ Available from American National Standards Institute (ANSI), 25 W. 43rd St., 4th Floor, New York, NY 10036, <http://www.ansi.org>.

TABLE 1 Centrifuge Tube Calibration Tolerances for 203-mm (8-in.) Tube

| Range, mL | Subdivision, mL | Volume Tolerance, mL |
|------------------|-----------------|----------------------|
| 0 to 0.1 | 0.05 | ±0.02 |
| Above 0.1 to 0.3 | 0.05 | ±0.03 |
| Above 0.3 to 0.5 | 0.05 | ±0.05 |
| Above 0.5 to 1.0 | 0.10 | ±0.05 |
| Above 1.0 to 2.0 | 0.10 | ±0.10 |
| Above 2.0 to 3.0 | 0.20 | ±0.10 |
| Above 3.0 to 5.0 | 0.5 | ±0.20 |
| Above 5.0 to 10 | 1.0 | ±0.50 |
| Above 10 to 25 | 5.0 | ±1.00 |
| Above 25 to 100 | 25.0 | ±1.00 |

shown in Fig. 2), and at the 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 50.0, and 100 mL marks. The tube shall not be used if the scale error at any mark exceeds the applicable tolerance from Table 1.

5.3 *Bath*—The bath shall be either a solid metal block bath or a liquid bath of sufficient depth for immersing the centrifuge tube in the vertical position to the 100-mL mark. Means shall be provided for maintaining the temperature at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$). For some crude oils, temperatures of $71 \pm 3^\circ\text{C}$ ($160 \pm 5^\circ\text{F}$) may be required to melt wax crystals in crude oils. For these crude oils, the test temperature shall be maintained high enough to ensure the absence of wax crystals.

5.4 *50 mL Pipet*, Class A, or equivalent volume dispensing device, capable of delivering a volume of 50 ± 0.05 mL (see Specification E969) for use in the test.

6. Solvent

6.1 *Toluene*—Reagent grade conforming to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society (ACS)⁶ or to Grade 2 of ISO 5272 or conforming to the EI Specification for Methylbenzenes (Toluenes). (**Warning**—Flammable. Keep away from heat, sparks, and open flame. Vapor harmful. Toluene is toxic. Particular care must be taken to avoid breathing the vapor and to protect the eyes. Keep container closed. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged or repeated contact with the skin.)

6.1.1 Typical characteristics for this reagent are:

| | |
|---|---------------------|
| Assay | 99.5+ % |
| Color (APHA) | 10 |
| Boiling range (Initial to dry point) | 2.0°C |
| (Recorded boiling point 110.6°C) | |
| Residue after evaporation | 0.001 % max – wt/wt |
| Substances darkened by H ₂ SO ₄ | passes test |
| Sulfur compounds (as S) | 0.003 % max – wt/wt |
| Water (H ₂ O) (by Karl Fischer titration) | 0.03 % max – wt/wt |

6.1.2 The solvent shall be water-saturated at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$) (see 5.3) but shall be free of suspended water. See Annex A1 for the solvent-water saturation procedure.

6.2 *Demulsifier*—A demulsifier should be used to promote the separation of water from the sample and to prevent its clinging to the walls of the centrifuge tube. The recommended stock solution is 25 % demulsifier to 75 % toluene. For some

crude oils a different ratio of demulsifier to toluene may be required. Demulsifiers used in the concentration and quantity recommended will not add to the water and sediment volume determined. The solution must be stored in a dark bottle that is tightly closed.

7. Sampling

7.1 Sampling is defined as all steps required to obtain an aliquot of the contents of any pipe, tank, or other system and to place the sample into the laboratory test container.

7.2 Only representative samples obtained as specified in Practices D4057 (API MPMS Chapter 8.1) and Practice D4177 (API MPMS Chapter 8.2) shall be used for this test method.

7.3 *Sample Mixing*—is typically required to obtain a test portion representative of the bulk sample to be tested, but precautions shall be taken to maintain the integrity of the sample during this operation. Mixing of volatile crude petroleum containing water or sediments, or both, may result in the loss of light components. Additional information on the mixing and handling of liquid samples can be found in Practice D5854 (API MPMS Chapter 8.3).

8. Procedure

8.1 Fill each of two centrifuge tubes (5.2) to the 50-mL mark with sample directly from the sample container. Using a pipet or other suitable volume transfer device (see 5.4), add 50 ± 0.05 mL of toluene, which has been water saturated at 60°C

(140°F) or 71°C (160°F) (see 5.3). Read the top of the meniscus at both the 50 and 100-mL marks. Add 0.2 mL of demulsifier solution (6.2) to each tube, using a 0.2-mL pipet or other suitable volume transfer device, such as an automatic pipettor. Stopper the tube tightly and invert the tubes ten times to ensure that the oil and solvent are uniformly mixed.

8.2 In the case where the crude oil is very viscous and mixing of the solvent with the oil would be difficult, the solvent may be added to the centrifuge tube first to facilitate mixing. Take care to not fill the centrifuge tube past the 100-mL mark with the sample.

8.3 Loosen the stoppers slightly and immerse the tubes to the 100-mL mark for at least 15 min in the bath maintained at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$) (see 5.3). Secure the stoppers and again invert the tubes ten times to ensure uniform mixing of oil and solvent. (**Warning**—The vapor pressure at 60°C (140°F) is approximately double that at 40°C (104°F).

8.4 Place the tubes in the trunnion cups on opposite sides of the centrifuge to establish a balanced condition. (If the tubes cannot be counter-balanced by eye, place them, in their trunnion cups, on either side of a balance and equalize their masses by the addition of water to the trunnion cups.) Retighten the corks and spin for 10 min at a minimum relative centrifugal force of 600 calculated from the equation given in 5.1.6.

8.5 Immediately after the centrifuge comes to rest following the spin, read and record the combined volume of water and sediment at the bottom of each tube, to the nearest 0.05 mL from 0.1 to 1-mL graduations, and to the nearest 0.1-mL above 1-mL graduations. Below 0.1 mL, estimate to the nearest 0.025 mL (refer to Fig. 2). Return the tubes without agitation to the centrifuge and spin for another 10 min at the same rate.

⁶ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For Suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

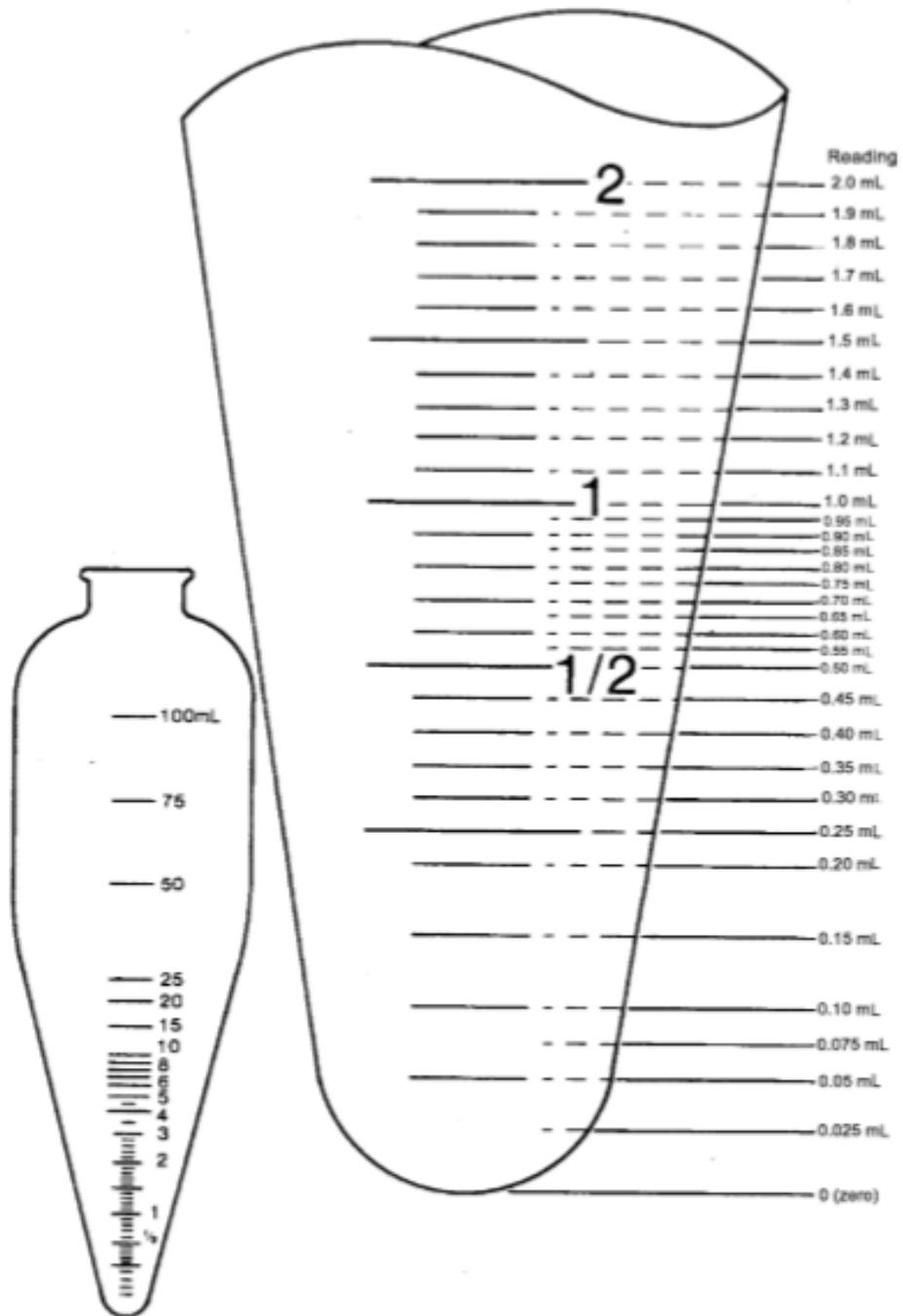


FIG. 2 Procedure for Reading Water and Sediment When Using an ASTM 100-mm Cone-Shaped Centrifuge Tube

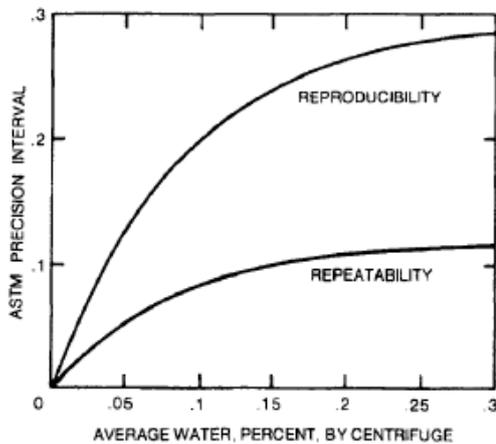


FIG. 3 Basic Sediment and Water Precision

8.6 Repeat this operation until the combined volume of water and sediment remains constant for two consecutive readings. In general, not more than two spinnings are required.

8.7 The temperature of the sample during the entire centrifuging procedure shall be maintained at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$) (see 5.3).

8.8 To avoid the danger of tubes breaking in the cups, care must be taken that the tubes are bedded onto the bottom cushion so that no part of the tube is in contact with the rim of the cup.

9. Calculation

9.1 Record the final volume of water and sediment in each tube. If the difference between the two readings is greater than one subdivision on the centrifuge tube (see Table 1) or 0.025 mL for readings of 0.10 mL and below, the readings are inadmissible and the determination shall be repeated.

9.2 Express the sum of the two admissible readings as the percentage by volume of water and sediment; report the results as shown in Table 2.

TABLE 2 Expression of Results, mL

| Tube 1 | Tube 2 | Total Percent Water and Sediment, % (VV) |
|-------------------------------|-------------------------------|--|
| No visible water and sediment | No visible water and sediment | 0.00 |
| No visible water and sediment | 0.025 | 0.025 |
| 0.025 | 0.025 | 0.05 |
| 0.025 | 0.05 | 0.075 |
| 0.05 | 0.05 | 0.10 |
| 0.05 | 0.075 | 0.125 |
| 0.075 | 0.075 | 0.15 |
| 0.075 | 0.10 | 0.175 |
| 0.10 | 0.10 | 0.20 |
| 0.10 | 0.15 | 0.25 |

10. Precision and Bias

10.1 *Precision*—The precision of this test method, as determined by statistical examination of interlaboratory test results in the range from 0.01 to 1.0 %, is described in 10.1.1 and 10.1.2.

10.1.1 *Repeatability*—The difference between two test results, obtained by the same operator with the same apparatus under constant operating conditions on identical test material, would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following value in only one case in twenty:

From 0.0 % to 0.3 % water, see Fig. 3.

From 0.3 % to 1.0 % water, repeatability is constant at 0.12.

10.1.2 *Reproducibility*—The difference between two single and independent test results obtained by different operators working in different laboratories on identical test material, would, in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following value in only one case in twenty:

From 0.0 % to 0.3 % water, see Fig. 3.

From 0.3 % to 1.0 % water, reproducibility is constant at 0.28.

10.2 *Bias*—The procedure in this test method has no bias because the value of water and sediment can be defined only in terms of a test method.

11. Keywords

11.1 centrifuge; centrifuge tube; crude oil; laboratory procedure; sampling; sediment and water; solvent

ANNEX

(Mandatory Information)

A1. PROCEDURE TO WATER-SATURATE TOLUENE

A1.1 Scope

A1.1.1 This method is satisfactory for the water saturation of toluene to be used for determination of water and sediment in crude oils by the centrifuge method.

A1.2 Significance

A1.2.1 Fig. A1.1 shows that water is soluble in toluene to a significant extent. The percentage of water that will dissolve increases as the temperature is increased from about 0.03 % at

21°C (70°F) to about 0.17 % at 70°C (158°F). Toluene, as normally supplied, is relatively dry and if used in an as-received condition, will dissolve a portion of or even all of any water present in a crude oil sample. This would reduce the apparent sediment and water level in the crude sample. To determine water and sediment accurately by centrifuge on a crude oil sample, the toluene must first be saturated at the centrifuge test temperature.

A1.3 Reagents

A1.3.1 *Toluene*—Reagent grade conforming to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society (ACS)⁶ or to Grade 2 of ISO 5272, or conforming to the EI Specification for Methylbenzenes (Toluenes).

A1.3.2 *Water*, either distilled or tap water.

A1.4 Apparatus

A1.4.1 *Liquid-Heating Bath*, of sufficient depth for immersing a 1-qt or 1-L bottle to its shoulder. Means shall be provided for maintaining the temperature at $60 \pm 3^\circ\text{C}$ ($140 \pm 5^\circ\text{F}$) (see 5.3).

A1.4.2 *Glass Bottle*, 1-qt or 1-L, with screw top.

A1.5 Procedure

A1.5.1 Adjust the heating bath to the temperature at which the centrifuge test is to be run. Maintain the bath temperature to $\pm 3^\circ\text{C}$ ($\pm 5^\circ\text{F}$).

A1.5.2 Fill the glass bottle with 700 to 800 mL of toluene. Add sufficient water (at least 2 mL but not more than 25 mL) to maintain a visual indication of excess water. Screw the cap on the bottle and shake vigorously for 30 s.

A1.5.3 Loosen the cap and place the bottle in the bath for 30 min. Remove the bottle, tighten the cap, and shake cautiously for 30 s.

A1.5.4 Repeat the above procedure (A1.5.3) 3 times. (**Warning**—The vapor pressure of toluene at 60°C (140°F) is approximately twice that at 38°C (100°F).

A1.5.5 Allow the bottle with the water-toluene mixture to sit in the bath 48 h before using. This will ensure complete equilibrium between the toluene and the free water as well as complete saturation at the desired temperature. If it is necessary to use the water-saturated toluene before the 48-h equilibration time has been completed, the solvent must be poured into centrifuge tubes and centrifuged in the same equipment at the same relative centrifuge force and temperature that is used for the centrifuge test. The toluene must be carefully pipetted from the centrifuge tube so that any free water that may be in the bottom of the tube is not disturbed.

A1.5.6 Saturation is time- and temperature-dependent. It is recommended that bottles of the toluene-water mixture be kept at test temperature in the bath at all times so that saturated solvent will be available whenever tests are to be run.

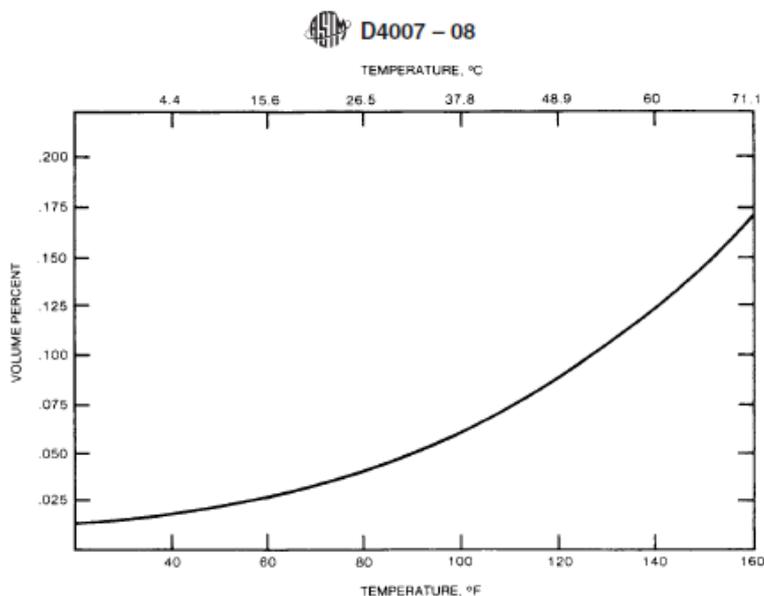
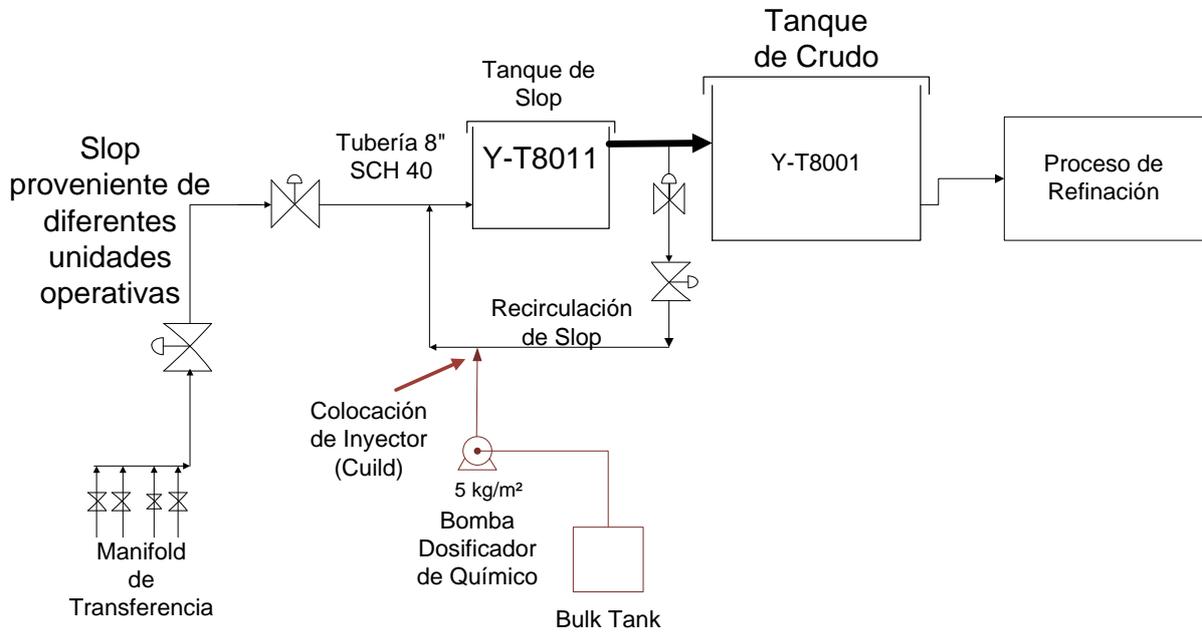


FIG. A1.1 Solubility of Water in Toluene

Anexo B

Diseño de la dosificación de químico demulsificante en los tanques de Slop



Anexo C

Cálculo ANOVA, para validación de datos obtenidos en el laboratorio

| Concentración | TIEMPO (min) | | | | | |
|---------------|--------------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 1320 |
| 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 400 | 0 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 600 | 0 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| 800 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,45 |
| 1000 | 0 | 0,1 | 0,15 | 0,15 | 0,2 | 0,2 |



| | | |
|--|----|----------|
| factor estudiado | 1 | |
| bloque | 1 | |
| k | 5 | |
| b | 6 | |
| Número de tratamientos | 30 | |
| n | | |
| Número total de experimentos (N)= | | 6 |

2. Contruir la tabla de recolección de datos (PLANIFICACIÓN)

| Concentración | TIEMPO (min) | | | | | |
|---------------|--------------|----|----|----|-----|------|
| | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 1320 |
| 200 | | | | | | |
| 400 | | | | | | |
| 600 | | | | | | |
| 800 | | | | | | |
| 1000 | | | | | | |

3. Preocuparme de cumplir los principios (ALEATORIZACIÓN, REPETICIÓN, (PLANIFICACIÓN)

| Concentración | TIEMPO (min) | | | | | |
|---------------|--------------|----|----|----|-----|------|
| | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 1320 |
| 200 | 16 | 21 | 20 | 11 | 29 | 10 |
| 400 | 7 | 3 | 4 | 30 | 1 | 18 |
| 600 | 5 | 26 | 28 | 22 | 27 | 8 |
| 800 | 19 | 6 | 9 | 12 | 13 | 24 |
| 1000 | 14 | 15 | 17 | 2 | 23 | 25 |

4. Ejecución del experimento (EJECUCIÓN)

| Concentración | TIEMPO (min) | | | | | |
|---------------|--------------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 | 1320 |
| 200 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 400 | 0 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 600 | 0 | 0,1 | 0,15 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| 800 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,45 |
| 1000 | 0 | 0,1 | 0,15 | 0,15 | 0,2 | 0,2 |

5. Cálculo del ANOVA (ANÁLISIS)

Análisis de varianza de un factor

Análisis de varianza de un factor

| RESUMEN | | | | |
|---------|--------|------|-----------|-----------|
| Grupos | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
| 200 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| 400 | 6 | 0,25 | 0,0416667 | 0,0004167 |
| 600 | 6 | 1,05 | 0,175 | 0,01375 |
| 800 | 6 | 1,45 | 0,2416667 | 0,0304167 |
| 1000 | 6 | 0,8 | 0,1333333 | 0,0056667 |

ANÁLISIS DE VARIANZA

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-----------|--------------|----------------------|
| Entre grupos | 0,2311667 | 4 | 0,0577917 | 5,7504146 | 0,0020091 | 2,7587105 |
| Dentro de los grupos | 0,25125 | 25 | 0,01005 | | | |
| Total | 0,4824167 | 29 | | | | |

Si la probabilidad es menor o igual a alpha (0,05), entonces es significativo
 Si la probabilidad es mayor que alpha (0,05), entonces NO es significativo

PREGUNTA

1. Es significativo o no el factor (RUTA) sobre la variable de salida?

La Probabilidad determinada con ANOVA, nos indica que el factor NO INFLUYE SOBRE LA VARIABLE DE SALIDA, ya que la probabilidad determinada es menor a alpha.

6. Elección del óptimo (ANÁLISIS)

| Cálculo del LSD | |
|-----------------|-------------|
| alfa | 0,05 |
| N | 6 |
| k | 3 |
| CME | 0,01005 |
| b | 6 |
| t de Studer | 3,1824463 |
| LSD= | 0,184197397 |

| k: numero de tratamientos N: número total de tratamientos | | | |
|--|-------------------|--------|------------------|
| Diferencia Poblacional | Diferencia Medias | LSD | Decisión |
| A-B | 0,04 | 0,1842 | No Significativa |
| A-C | 0,18 | 0,1842 | No Significativa |
| A-D | 0,24 | 0,1842 | Significativa |
| A-E | 0,13 | 0,1842 | No Significativa |
| B-C | 0,13 | 0,1842 | No Significativa |
| B-D | 0,20 | 0,1842 | Significativa |
| B-E | 0,09 | 0,1842 | No Significativa |
| C-D | 0,07 | 0,1842 | No Significativa |
| C-E | 0,04 | 0,1842 | No Significativa |
| D-E | 0,11 | 0,1842 | No Significativa |

| | Grupos | Promedio |
|---|--------|----------|
| A | 200 | 0,00 |
| B | 400 | 0,04 |
| C | 600 | 0,18 |
| D | 800 | 0,24 |
| E | 1000 | 0,13 |

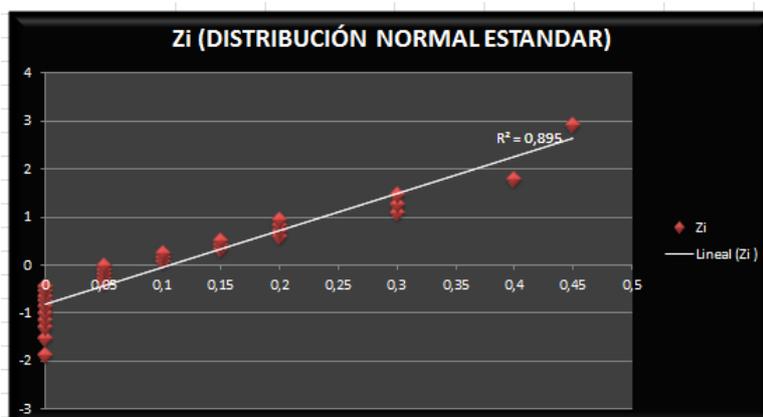
2. Si el factor fue estadísticamente significativo sobre la variable de salida, cuál fue el mejor nivel?

SI. De acuerdo a lo obtenido en el análisis de varianza, y dentro de la decisión, se llega a la conclusión de que la mejor dosis (en ppm) es el grupo D que corresponde a los 800 ppm. Si bien no se podría analizar con los promedio obtenidos, ya que el experimento se realizó a diferentes concentraciones en diferentes tiempos, pero como se puede observar el promedio de porcentaje de separación entre las dos sustancias que son parte del estudio (hidrocarburo - agua) es mayor en la concentración de químico N a 800 ppm.

7. Verificación de supuestos (COMPROBACIÓN)

1 SUPUESTO: Supuesto de normalidad: los datos se debe comportar como una distribución (normal en mucho de los casos). Se utiliza un gráfico Zi vs. Ri

| DATOS i | CONTADOR | $i-0,5/N$ | Zi |
|---------|----------|------------|-----------|
| 0 | 1 | 0,03166667 | -1,856844 |
| 0 | 2 | 0,065 | -1,514102 |
| 0 | 3 | 0,09833333 | -1,291107 |
| 0 | 4 | 0,13166667 | -1,118547 |
| 0 | 5 | 0,165 | -0,974114 |
| 0 | 6 | 0,19833333 | -0,847589 |
| 0 | 7 | 0,23166667 | -0,733369 |
| 0 | 8 | 0,265 | -0,628006 |
| 0 | 9 | 0,29833333 | -0,5292 |
| 0 | 10 | 0,33166667 | -0,435316 |
| 0,05 | 11 | 0,365 | -0,345126 |
| 0,05 | 12 | 0,39833333 | -0,257663 |
| 0,05 | 13 | 0,43166667 | -0,172133 |
| 0,05 | 14 | 0,465 | -0,087845 |
| 0,05 | 15 | 0,49833333 | -0,004178 |
| 0,1 | 16 | 0,53166667 | 0,07946 |
| 0,1 | 17 | 0,565 | 0,163658 |
| 0,1 | 18 | 0,59833333 | 0,249035 |
| 0,15 | 19 | 0,63166667 | 0,336271 |
| 0,15 | 20 | 0,665 | 0,426148 |
| 0,15 | 21 | 0,69833333 | 0,519613 |
| 0,2 | 22 | 0,73166667 | 0,617861 |
| 0,2 | 23 | 0,765 | 0,722479 |
| 0,2 | 24 | 0,79833333 | 0,835683 |
| 0,2 | 25 | 0,83166667 | 0,960772 |
| 0,3 | 26 | 0,865 | 1,103063 |
| 0,3 | 27 | 0,89833333 | 1,272112 |
| 0,3 | 28 | 0,93166667 | 1,488319 |
| 0,4 | 29 | 0,965 | 1,811911 |
| 0,45 | 30 | 0,99833333 | 2,935199 |



Se comprueba el supuesto de normalidad ya que el coeficiente de correlación nos muestra la tendencia de los datos a una línea recta.

Se considera lineal cuando R^2 está entre 0,8 y 1. Para el caso se puede comprobar que el coeficiente de correlación es cercano a 1.

2 SUPUESTO: Varianza constante. Se utiliza los RESIDUOS

| CONCENTRACIÓN PPM | DATOS i | PROMEDIOS | RESIDUOS |
|-------------------|-----------|-----------|----------|
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 200 | 0 | 0,000 | 0,000 |
| 400 | 0 | 0,042 | -0,042 |
| 400 | 0,05 | 0,042 | 0,008 |
| 400 | 0,05 | 0,042 | 0,008 |
| 400 | 0,05 | 0,042 | 0,008 |
| 400 | 0,05 | 0,042 | 0,008 |
| 400 | 0,05 | 0,042 | 0,008 |
| 600 | 0 | 0,175 | -0,175 |
| 600 | 0,1 | 0,175 | -0,075 |
| 600 | 0,15 | 0,175 | -0,025 |
| 600 | 0,2 | 0,175 | 0,025 |
| 600 | 0,3 | 0,175 | 0,125 |
| 600 | 0,3 | 0,175 | 0,125 |
| 800 | 0 | 0,242 | -0,242 |
| 800 | 0,1 | 0,242 | -0,142 |
| 800 | 0,2 | 0,242 | -0,042 |
| 800 | 0,3 | 0,242 | 0,058 |
| 800 | 0,4 | 0,242 | 0,158 |
| 800 | 0,45 | 0,242 | 0,208 |
| 1000 | 0 | 0,133 | -0,133 |
| 1000 | 0,1 | 0,133 | -0,033 |
| 1000 | 0,15 | 0,133 | 0,017 |
| 1000 | 0,15 | 0,133 | 0,017 |
| 1000 | 0,2 | 0,133 | 0,067 |
| 1000 | 0,2 | 0,133 | 0,067 |



Se comprueba el supuesto de varianza. Los datos respecto a las medias presentan variabilidad constante.

3 SUPUESTO: Independencia: Se comprueba que en el proceso hubo un paso de aleatorización

Se cumplió el principio de ALEATORIZACIÓN, esta es la única forma de verificar la INDEPENDENCIA

Anexo D

Formato REE-LAB-T-SLOP

TIPO DE MUESTRA: Slop

PUNTO DE MUESTREO: Piscina de slop (composite)

| | |
|-------------------|---------------|
| HORA (h) | 11am |
| T(°C) | 29,9 |
| °API | 15,7 |
| Densidad relativa | 0,9896 – 19°C |

Prueba BS&W – EQUIPO CALIBRADO T= 60°C [1476 rpm]

| Dosis (gotas) Rompedor de emulsión de acción rápida | Sin químico | | | Con químico | | | Emulsión |
|--|-------------|------|-------|-------------|------|-------|----------|
| | % H2O | %Sed | Total | % H2O | %Sed | Total | % |
| 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,5 | 1,5 |
| 4 | 4 | 2 | 1 | 3 | 2 | 1 | 3 |
| 6 | 6 | 2,5 | 2,5 | 5 | 4 | 3 | 7 |
| 8 | 8 | 4,5 | 2,5 | 7 | 8,5 | 3,5 | 12 |
| 10 | 10 | 5 | 3 | 8 | 13 | 4 | 17 |
| 12 | 12 | 6 | 4 | 10 | 14,5 | 4,5 | 20 |
| 14 | 14 | 6 | 4 | 10 | 14,5 | 4,5 | 20 |

PRUEBA DE BOTELLAS – EQUIPO CALIBRADO – BAÑO MARIA (T=45°C). TIEMPO= 24HORAS

| Hora de Inicio | Hora Final | Agitación (min) | Agitación | T Baño María | Elaborado por | Aprobado por | Nombre Químico | Prueba No. |
|----------------|--------------|-----------------|-----------|--------------|---------------|--------------|-------------------|------------|
| Viernes 15pm | Sábado 15 pm | 10 | | 45°C | Luis Chi. | Walberto G. | (RE-SOLV®EC2425A) | |

% DE SEPARACION DE SLOP

| Volumen ppm | Tiempo en Horas | | | | | |
|-------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,08 | 0,17 | 0,5 | 1 | 2 | 22 |
| 200 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 400 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 600 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 800 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 1000 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |

PRUEBA DE BOTELLAS – EQUIPO CALIBRADO – BAÑO MARIA (T=45°C). TIEMPO= 24HORAS

| Hora de Inicio | Hora Final | Agitación (min) | T Baño María | Elaborado por | Aprobado por | Nombre Químico | Prueba No. |
|---------------------|---------------------|-----------------|--------------|-------------------|--------------------|----------------|------------|
| Viernes 15pm | Sábado 15 pm | 10 | 45°C | Luis Chico | Walberto G. | E60R® | |

% DE SEPARACION DE SLOP

| Volumen ppm | Tiempo en Horas | | | | | |
|-------------|-----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 0,08 | 0,17 | 0,5 | 1 | 2 | 22 |
| 200 ppm | 0 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 400 ppm | 200 | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 600 ppm | 400 | 0,00% | 5,00% | 5,00% | 5,00% | 5,00% |
| 800 ppm | 600 | 0,00% | 10,00% | 15,00% | 20,00% | 30,00% |
| 1000 ppm | 800 | 0,00% | 10,00% | 20,00% | 30,00% | 40,00% |