



PDVSA
INTEVEP

V I S I Ó N



TECNOLOGICA

VISIÓN TECNOLÓGICA VOLUMEN 14

Número 2 / 2012



CUERPO EDITORIAL DE VISIÓN TECNOLÓGICA

EDITOR

José Vicente García

MIEMBROS DEL CUERPO EDITORIAL

| | |
|---------------------------|--------------------|
| Luis Felipe D' Elia | Julio González |
| Ezequiel Zamora - Ledezma | Jhonny Calderón |
| Jowar Peña | Arnoldo Bruss |
| Gustavo Gragirena | Ricardo Harner |
| Juan Negrín | Norelkis Peña |
| Rosa Elena La Cruz | Susana Martínez |
| Adriana Brito | María V. Tortolero |
| Omayra Delgado | Connie Zurita |
| Norma Vivas | |

Visión Tecnológica es una publicación multidisciplinaria de circulación semestral, editada por el Centro de Información Técnica (CIT) de PDVSA Intevep. Su objetivo primordial es difundir la gestión científica y tecnológica de la industria petrolera venezolana en el ámbito nacional e internacional. Para información sobre la adquisición, suscripción y canje de esta revista, favor dirigirse al Centro de Información Técnica, apartado postal 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

Diseño: Elvira Masciangioli - PDVSA Intevep
 Diseño de Portada: Elvira Masciangioli - PDVSA Intevep
 Fotografías: Fotos de autores
 Impresión: Artes gráficas PDVSA Intevep
 © 2014, Intevep, S. A.
 Hecho el depósito legal de ley
 Depósito Legal 199302MI44

Se prohíbe la reproducción parcial o total, el almacenamiento en cualquier sistema de recuperación o la transcripción por medios electrónicos, mecánicos u otros, de cualquier artículo de esta revista, sin la autorización por escrito del editor.

Visite nuestro sitio web: <http://www.pdvsa.com.ve>

ISSN 1315-0855



INFORMACIÓN PARA LOS AUTORES

Visión Tecnológica es una publicación de carácter tecnológico y científico en materia petrolera, petroquímica y afines, cuyo objetivo primario es difundir las innovaciones tecnológicas y científicas del personal de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera venezolana, en el ámbito nacional e internacional.

En esta revista serán publicados:

- artículos de carácter tecnológico y científico, los cuales describen un conjunto de conocimientos técnicos, producto de actividades de investigación, asistencia e ingeniería; o de la experiencia de trabajo, que permitan crear o mejorar un proceso, un producto o una técnica;
- revisiones del estado del arte en temas de carácter tecnológico;
- comunicaciones cortas relacionadas con avances y nuevas técnicas desarrolladas o empleadas en la Industria;
- alertas tecnológicas sobre tópicos de interés particular;
- notas breves, eventos tecnológicos y noticias relativas al área.

Las siguientes normas rigen la revista Visión Tecnológica y son de obligatorio cumplimiento por los autores:

Idiomas oficiales: Los idiomas aceptados son el castellano y el inglés.

Derechos de autor: El envío del trabajo por el autor y su aceptación por el Comité Editorial Técnico representan un contrato por medio del cual se transfieren los derechos del autor a la revista Visión Tecnológica.

Envío de trabajos: Se aceptarán trabajos inéditos no publicados, anterior o simultáneamente en otras revistas. Deberán ser enviados a la Secretaría del Comité Editorial, ubicada en el Centro de Información Técnica (CIT), Intevep, S. A., en Los Teques, en papel o por correo electrónico (comiteeditor@pdvsa.com). A los efectos de facilitar el proceso de producción, se sugiere utilizar para la elaboración de los trabajos, programas editores que funcionen en ambiente Windows

Los textos se prepararán en formato tamaño carta, a doble espacio y con todas sus páginas numeradas. Los artículos deberán contener entre 6 y 40 cuartillas, las revisiones entre 40 y 60, las comunicaciones cortas y alertas tecnológicas entre 2 y 5, y las notas breves y noticias, un máximo de 1 cuartilla.

Los artículos y las revisiones serán arbitrados. La publicación del resto del material será potestad del Comité Editorial.

Título del trabajo: El título completo del trabajo deberá aparecer centrado y en mayúsculas, seguido del nombre del autor y el departamento u organización a la que pertenece. Aparte se colocará el título completo traducido al otro idioma.

Subdivisiones del trabajo: El autor puede subdividir su trabajo de la manera que estime conveniente. Un artículo típico consta de las siguientes partes: (i) título del trabajo; (ii) resumen; (iii) abstract; (iv) cuerpo del trabajo; (v) agradecimientos; (vi) referencias. Debe evitarse el uso de notas al pie de página.

Resumen: Es la representación abreviada del contenido de un documento. Incluye el objetivo principal, la metodología, los resultados y las conclusiones. En el caso de artículos y de las revisiones del estado del arte, su extensión debe oscilar entre 200-250 palabras, y en el caso de comunicaciones cortas, no debe contener más de 100 palabras. El resumen se incluirá tanto en español como en inglés.

Cuerpo del trabajo: Consta de i) un enunciado introductorio, el cual formula el objeto del trabajo y hace referencia a los antecedentes y al alcance; ii) el desarrollo del trabajo propiamente dicho; iii) los resultados, en los que se presenta una explicación e interpretación precisa de los hallazgos; y iv) las conclusiones, donde se describe las implicaciones de los resultados y su relación con el objetivo propuesto. Estas deben ser concisas y no constituir una repetición resumida de la discusión de los resultados. Es posible incluir, en recuadros, información adicional o de soporte, la cual complementa la información presentada en el texto central, pero independiente de éste.

Agradecimientos: Serán muy breves y sólo se incluirán aquellas contribuciones substanciales para el desarrollo del trabajo.

Referencias: Los trabajos citados deben ser de dominio público, fácilmente accesibles. Las referencias se regirán según la norma ANSI. Se colocarán al final, y serán ordenadas según su aparición en el texto. Las llamadas se harán después de cada cita y entre corchetes. La abreviación de los títulos seguirá las normas del Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI). A continuación, se muestran ejemplos de referencias: a) 1) monografía, 2) capítulo de una

monografía, 3) publicación periódica, 4) congreso, 5) patente.

1. Dart, R.K.; Stretto, R.J. Microbiological aspects of pollution control. Elsevier Scientific, Amsterdam, 1977.
2. Bluck, B.J. Introduction to sedimentology. En: Eglinton, G; Murphy, M.T.J. eds., Organic chemistry. Springer-Verlag, Nueva York, 1969, pp. 245-261.
3. Galya, L.G.; Suatonil, J.C. Rapid SARA separations by high performance liquid chromatography. J. Liq. Chrom. 3(2):229-242, 1980.
4. Abdul, M.F.S.; Eyre, T.S. Wear coatings on aluminium and its alloys. Bucklow, I.A. ed. The First Int. Conf. on Surface Engineering, 1985, June 25-28; Brighton. Cambridge: The Welding Institute; 1986; 1:203-222.
5. Arias, B. y col.. Hydrocracking catalyst. U.S. patent 4,499,202, 1986.

Ilustraciones: Se mencionarán en el texto. Las figuras se colocarán en páginas separadas, cada una debidamente identificada, y no deberán ocupar más del 50% de la extensión total del trabajo. Debe evitarse el exceso de espacios blancos en las ilustraciones.

Si se utilizan fotografías, se elaborarán en papel brillante con buen contraste en los tonos y se colocará la leyenda correspondiente por la parte posterior de la foto.

Tablas: Se incluirán igualmente en páginas separadas, con sus respectivos títulos, y se mencionarán en el texto. Cada columna tendrá un encabezamiento que incluya las unidades de medición. No se usará rayado alguno, excepto líneas horizontales para el encabezamiento.

Unidades de medida: Se empleará el Sistema Internacional de Unidades (SI), salvo en el caso de unidades de uso frecuente por la industria petrolera. Las unidades serán abreviadas solamente si las preceden cifras numéricas. Las abreviaturas no son seguidas por puntos.

Pruebas de galera: Las pruebas serán enviadas al autor para correcciones con respecto al manuscrito original (el cual no podrá ser alterado). Las pruebas corregidas deberán ser devueltas en un plazo no mayor de 5 días.

Separatas: Se entregarán 20 separatas de cada documento mayor de 6 cuartillas.

Este número de Visión Tecnológica ofrece a nuestros lectores una serie de artículos técnicos que tratan sobre varios temas que tienen que ver con la cadena de valor de la industria petrolera.

El primer artículo trata sobre el posible uso de azufre en aplicaciones para el sector de la construcción, lo que podría contribuir de alguna manera a la disminución de los grandes volúmenes del subproducto que se obtiene en las actividades de mejoramiento y refinación de los crudos venezolanos.

El segundo artículo diserta sobre uno de los grandes problemas en la industria, tal como las pérdidas considerables por taponamiento de las líneas de flujo en las actividades costa afuera por hidratos de metano y para ello, se prueba el funcionamiento de un reactor instrumentado en PDVSA Intevep para la medición del fenómeno de formación y el estudio de las variables asociadas al fenómeno, como mecanismos de detección. También en la producción de gas, las plantas compresoras juegan un papel fundamental en el acondicionamiento y el fraccionamiento del gas natural, por ello, el tercer artículo estudia el comportamiento de arrastre de líquido en los enfriadores, proponiendo un esquema de control que disminuya las paradas de planta.

Finalmente, el cuarto artículo presenta un método para formar emulsiones con propiedades adecuadas para el transporte y manejo de crudos pesados y extrapesados a través de oleoductos hasta las unidades de mejoramiento o refinación, colocando a la tecnología de las emulsiones en competencia con métodos convencionales tales como el método del diluyente, ampliamente utilizado en la industria petrolera para el transporte de estos crudos.

El Comité Editorial de PDVSA Intevep espera que estos artículos que resumen el esfuerzo de los Trabajadores y Trabajadoras de la Nueva PDVSA, contribuyan al conocimiento de todos los interesados en la materia petrolera.

José Vicente García

Editor



VISIÓN TECNOLÓGICA

TABLA DE CONTENIDO | VISIÓN TECNOLÓGICA

- 7 **AZUFRE COMO MATERIAL PARA LA CONSTRUCCIÓN**
SULFUR AS CONSTRUCTION MATERIAL
Edgar Rivera, Susana Martínez, Luis Hernández, Juan Pablo Peña
- 21 **HIDRATOS DE METANO. DINÁMICA DE FORMACIÓN Y MECANISMOS DE DETECCIÓN**
METHANE HYDRATES. DYNAMICS OF FORMATION AND DETECTION MECHANISMS
Luis Meléndez, Oswaldo Rivas
- 27 **PROPUESTA DE CONTROL DE TEMPERATURA PARA MITIGAR LAS PARADAS CAUSADAS POR ARRASTRE DE LÍQUIDOS HACIA LA SUCCIÓN DE UNA PLANTA COMPRESORA**
A PROPOSAL FOR TEMPERATURE CONTROL PREVENTING THE LIQUID CARRY OVER TO INLET COMPRESSION SYSTEMS
Luis Meléndez, Jowar Peña, César Serrano, Oswaldo Rivas
- 35 **UN MÉTODO PARA LA FORMACIÓN, ROMPIMIENTO Y DESHIDRATACIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO EN AGUA COMO UNA OPCIÓN PARA EL TRANSPORTE DE LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS**
A METHOD FOR FORMATION, BREAKAGE AND DEHYDRATION OF CRUDE OIL IN WATER EMULSIONS AS AN ALTERNATIVE FOR HEAVY AND EXTRAHEAVY CRUDE OIL TRANSPORTATION
Xiomara Gutiérrez, Raúl Saud, Josmar Blanco, Romer Salas, Edward Martínez, Emir Escalona, Luis Marcano



VISIÓN TECNOLÓGICA

AZUFRE COMO MATERIAL PARA LA CONSTRUCCIÓN

RESUMEN

Edgar Rivera
PDVSA Intevep

Susana Martínez
PDVSA Intevep

Luis Hernández
PDVSA Intevep

Juan Pablo Peña
PDVSA Intevep

La producción involuntaria de vastas cantidades de azufre como subproducto de los procesos de endulzamiento de gases, mejoramiento y refinación de crudos ha resultado en un incremento muy rápido de los inventarios de esta materia prima en Venezuela; Se espera que para el año 2020, con los planes de expansión de PDVSA, la producción de azufre alcance un máximo de 5600 toneladas por día, lo que representa dos millones de toneladas métricas por año. Aunado a ello, los precios bajos ponen de relieve la oportunidad de fabricar materiales de manufactura nacional que coadyuven al desarrollo del país. En este sentido, los concretos de azufre se presentan como materiales prometedores, sobre todo, por el gran déficit de viviendas y por el compromiso que ha demostrado el Estado, para suplir estas necesidades. El concreto de azufre es un material aplicable en el área de construcción de infraestructuras, básicamente por sus propiedades mecánicas. Este relativamente nuevo material, puede ser usado en aquellas condiciones en las que el concreto convencional tipo Portland no es suficiente, siendo su principal característica, el esfuerzo a la compresión, que puede llegar hasta 9000 psig dependiendo de la formulación, una propiedad mecánica de gran atractivo, si se compara con los valores reportados para el concreto convencional (5000 psig); además, es más resistente a los ambientes ácidos y salinos. En este trabajo se presentan algunos aspectos históricos del concreto de azufre, la química, su formulación y aditivos; así como las tecnologías propuestas a la fecha y las ventajas y desventajas al compararlo con el concreto convencional.

SULFUR AS CONSTRUCTION MATERIAL

ABSTRACT

The forced production of vast quantities of sulfur as byproduct from gas sweetening processes, upgrading and refining of crude oil has resulted in a rapid increase in inventories of this raw material in Venezuela. It is expected that by 2020, with PDVSA expansion plans, sulfur production will reach a maximum of 5600 tons per day, representing two million metric tons per year. Additionally, low prices highlight the opportunity to build domestic manufacturing materials that help to the country development. Regarding this, sulfur concrete materials are presented as promising, especially for the large housing shortage and the commitment shown by the government to meet these needs. The sulfur concrete is a material with applicability in construction of infrastructure, basically, because of its mechanical attribute. This relatively new material can be used in conditions which conventional Portland concrete is not enough. Sulphur concrete main feature is its compressive strength, that can reach up to 9000 psig, depending on the formulation, an important mechanical attribute when comparing with reported values for conventional concrete (5000 psig). Additionally is more resistant to acid and saline environments. In this paper some historical aspects of sulfur concrete, its chemistry, formulation and additives, as well as the proposed technologies, along with the advantages and disadvantages when compared to conventional concrete are presented.

INTRODUCCIÓN

El azufre en su forma cristalina normal es un elemento de color amarillo pálido y debido a sus propiedades, ha sido considerado desde principios del Siglo XX como un agente de cementación para diferentes agregados. Se ha propuesto que su uso puede ser muy variado, desde tuberías para tanques industriales y techos; así como en revestimientos de pavimentos, uniones o enlazante de compuestos [1,2].

El concreto de azufre es un material termoplástico que puede poseer una resistencia a la compresión de hasta 9000 psig en tan solo 24 horas, es impermeable a la penetración de la humedad y extremadamente resistente a ataques ácidos y sales. Diversos estudios han demostrado que el uso del azufre como material cementante proporciona beneficios significativos desde el punto de vista técnico económico, tales como: alta resistencia a la corrosión contra ácidos y sales, alta resistencia a la fatiga y alcanza su resistencia máxima en tiempos muy cortos [3-6].

A pesar de que las primeras patentes sobre concretos base azufre datan de principios de los años 70, existen evidencias tanto a nivel arqueológico como en la literatura clásica de que el azufre era utilizado por culturas prehistóricas como aglutinante [1]. El primer registro metodológico sobre el uso del azufre como agente cementante apareció en el año 1859 cuando Wright describió sus propiedades cementantes, [7] y más tarde en año 1900, McKay detalló una composición de azufre, que según él, era adecuada para conductos, pavimentos, techos, figuras ornamentales y revestimientos de los cascos de buques de acero para evitar el crecimiento de los crustáceos que se adherían a su superficie. A pesar de ello, el mayor auge de los concretos de azufre fue entre las décadas de 1920 y 1930. En dicho periodo fue cuando se reportó la alta resistencia que poseen los concretos de azufre al ataque ácido; se preparó la primera mezcla con una composición de azufre y coque [8]; y se mencionó su uso potencial para la construcción y reparación de tanques contenedores de mezclas ácidas, pisos y tuberías resistentes a la corrosión [9,10]. Se encontró además, que los cambios de temperatura generaban un efecto perjudicial sobre la resistencia de las composiciones de azufre, pero que las propiedades plastificantes mejoraban notablemente.

Distintas investigaciones sustentan el uso de este producto en materiales de construcción y ahora se usan en muchas aplicaciones especializadas [11-13]. Se utilizan frecuentemente en áreas donde el concreto convencional tipo Portland se debilita al ser expuesto a ambientes ácidos y salinos [14]. Investigaciones recientes han llevado al desarrollo de morteros, hormigones y revestimientos de azufre modificados más duraderos [15-18].

Para comprender mejor la naturaleza de los concretos base azufre, en los próximos párrafos se abordará el tema del azufre como elemento, sus propiedades como agente plastificante

y los aditivos capaces de modificar las propiedades originales del azufre, se describirá el tipo de agregado que se emplea para lograr un concreto de alta resistencia y se comparará el concreto convencional con el concreto de azufre, así como sus ventajas y desventajas.

AZUFRE

El azufre es un elemento no metálico ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Es uno de los pocos elementos que puede encontrarse en la naturaleza en su forma elemental como un sólido amarillo claro cristalino (Fig. 1). El azufre se combina directamente con casi todos los elementos, excepto el oro, el platino y los gases nobles, por lo que se encuentra en una gran diversidad de minerales de sulfuros y sulfatos; siendo un componente integral muy valioso para la economía mundial; usado para fabricar numerosos productos, por ejemplo fertilizantes, porque el azufre es considerado como nutriente vital para siembras, animales y seres humanos.

El sulfuro metálico más común es la pirita (FeS). Se puede encontrar de manera importante en minerales de cobre, hierro, plomo y zinc. El azufre también se encuentra en asociación con hidrocarburos formando compuestos organosulfurados y en forma de sulfuro de hidrógeno (H₂S).



Fig. 1. Azufre elemental obtenido, tanto a través de los procesos de mejoramiento de petróleo como en forma natural

El azufre elemental en sí no se considera un material dañino al ambiente. De hecho, puede ser almacenado en forma de bloques al aire libre (Fig. 2). El principal tema ambiental asociado al azufre es el control de la contaminación atmosférica producida por las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) en procesos de combustión de materiales que contienen azufre; específicamente en la producción de petróleo, gas natural y distintos minerales. Debido a que las emisiones de SO₂ se han identificado como una fuente importante de contaminación, cuando se dio inicio a la elaboración de las regulaciones ambientales en los años 70, una parte muy importante del esfuerzo regulatorio se dirigió a la reducción de esta fuente. Por esta misma razón, la eliminación del H₂S de los hidrocarburos es obligatoria, particularmente del gas natural. Esta recuperación obligatoria del azufre por motivos ambientales, se denomina

involuntario o no discrecional y es independiente de las consideraciones económicas.

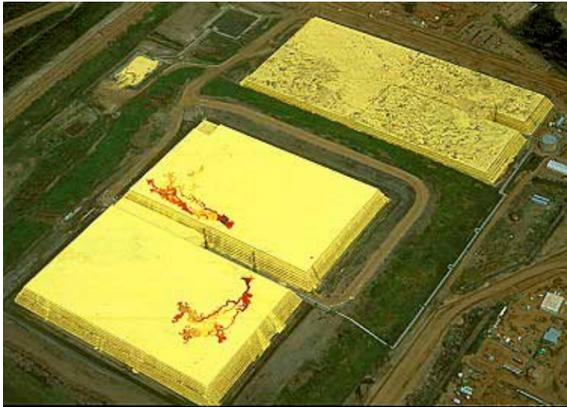


Fig. 2. Almacenamiento del azufre al aire libre en a) forma de bloques en Alberta, Canadá y b) en forma de montañas en Anzoátegui, Venezuela

Las regulaciones también exigen la recuperación de la mayor parte del SO_2 liberado durante los procesos de fundición del azufre. Como resultado, se han incorporado mejoras significativas en la calidad del aire a nivel mundial, aunque los niveles difieren en cada país según sus normativas; a su vez se ha generado un aumento en la recuperación del azufre elemental y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Actualmente, se estima que aproximadamente el 90 % de la producción total del azufre en todas sus formas (azufre elemental y contenidos equivalentes de piritas y azufre en otras formas) es involuntaria, y que el 65 % de esa cantidad proviene de la remoción del azufre contenido en los hidrocarburos [19]. La producción voluntaria vía fuentes tradicionales, tanto del azufre elemental como del ácido sulfúrico a partir de la explotación de piritas, se ha visto desplazada en los últimos 30 años, hasta el punto en que hoy en día, representa apenas un 10 % de la producción total de azufre.

La mayor parte del azufre contenido en el petróleo y en el gas natural se recupera como azufre elemental. Estos

hidrocarburos proporcionan cerca del 98 % del azufre elemental que se genera a nivel mundial [19]; mientras que en los procesos metalúrgicos, el azufre se recupera de los minerales, principalmente como ácido sulfúrico, debido al alto costo de su recuperación en forma elemental.

El azufre existe en distintas formas alotrópicas tales como: rómbica, monoclinica, plástica, entre otras. La estructura rómbica es la forma comúnmente encontrada. Cada forma alotrópica difiere en solubilidad, gravedad específica, cristalinidad, arreglo cristalino y otras propiedades físicas [20]. Estos alótropos también pueden coexistir en equilibrio en proporciones definidas, dependiendo de la presión y la temperatura.

Las distintas formas alotrópicas varían en sus propiedades físicas y químicas. Los principales alótropos son, según su estructura, ortorrómbica (S_α), monoclinica (S_β), y azufre polimérico (S_w). S_α y S_β son materiales cristalinos que consisten en anillos S_8 , (Fig. 3b) mientras que el S_w está conformado por cadenas de hasta 106 átomos de azufre (Fig. 3a). S_α es el alótropo estable en condiciones normales de temperatura y presión (1 atm y 25 °C). Cuando el azufre es fundido por debajo de 159 °C (S_λ) su estado cristalino es transformado al estado S_β (monoclinico), compuesto principalmente por anillos S_8 , mientras que por encima de 159 °C (la temperatura base de S_w) la fusión (S_μ) consiste esencialmente en una mezcla en equilibrio de S_8 y azufre polimérico, esto se considera como una etapa de transición en la que el azufre alcanza su viscosidad máxima, luego esta propiedad comienza a degradarse formando un compuesto plástico, hasta llegar a su punto de ebullición (444,6 °C). Además, el azufre al enfriarse bruscamente a partir de una temperatura superior a la de fusión conduce al "azufre plástico" formando cadenas que no han tenido tiempo de reordenarse para estructurar moléculas de S_8 , creando una mezcla de azufre polimérico y S_8 "no cristalina". Estas propiedades desaparecen rápidamente en condiciones normales de temperatura y presión, convirtiéndose en un material frágil [21, 22].

El azufre rómbico, también conocido como azufre octaédrico (S_α) o azufre alfa, es la modificación estable del azufre elemental por debajo de 95 °C (punto de transición entre los estados cristalino α y β). El azufre rómbico está formado por 8 átomos sobre una estructura molecular de anillos (Fig. 3b). Es un sólido cristalino amarillo e insoluble en agua, ligeramente soluble en alcohol etílico, éter dietílico o benceno y es muy soluble en disulfuro de carbono. Su densidad es 2,06 g/cm³ y su dureza es de 2,5 en la escala de Mohs [23].

El azufre monoclinico es también conocido como azufre prismático o azufre beta. Es el alótropo estable por encima de la temperatura de transición y por debajo del punto de fusión del azufre (120 °C). Esta forma del azufre se obtiene por la fusión del azufre sólido (azufre alfa), el cual al fundirse

genera largas agujas prismáticas. Es un sólido cristalino amarillo, con una densidad de $1,96 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. El azufre monoclinico está formado por 8 átomos de azufre sobre una estructura molecular de anillos, pero el arreglo dentro del cristal es diferente al azufre rómbico [23].

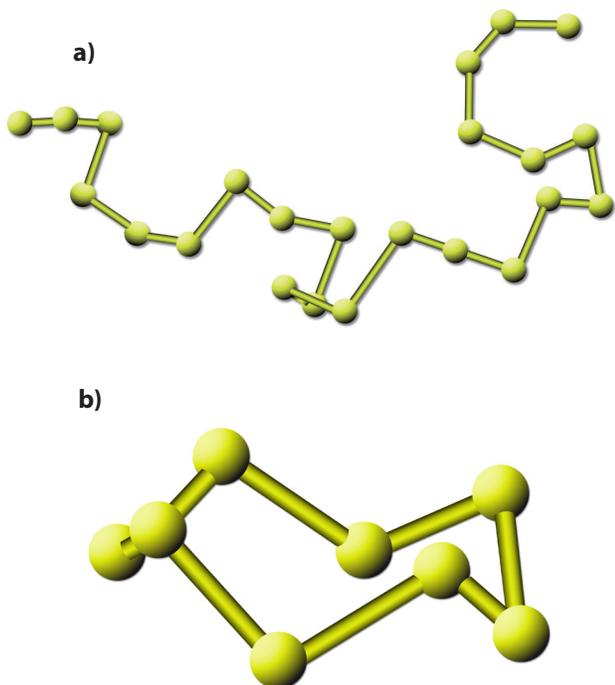


Fig. 3. Representación de los alótopos del azufre a) S_w y S_λ , b) S_α y S_β [20]

El azufre plástico, también conocido como azufre gamma, es una sustancia elástica maleable que se forma cuando el azufre fundido se vierte en agua fría y cristaliza lentamente. Esta forma es amorfa y es sólo parcialmente soluble en disulfuro de carbono [20]. En la Fig. 4, se describe el ciclo de las diferentes transformaciones alotrópicas del azufre y las características físicas que adquiere en función de la temperatura.

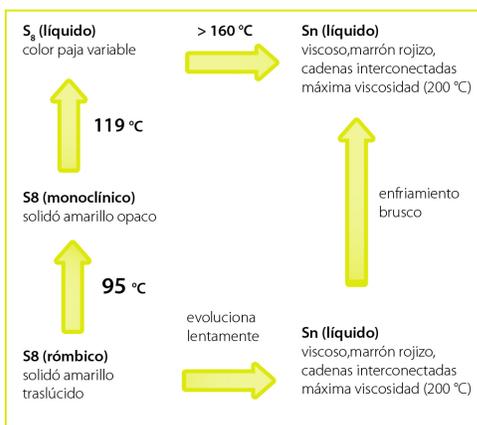


Fig. 4. Ciclo de las transformaciones alotrópicas del azufre [20]

En la Fig. 5 se describe el comportamiento de la viscosidad del azufre líquido como función de la variación de temperatura. El azufre líquido se presenta como un líquido fluido de color amarillo con una viscosidad muy similar a la del agua a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Si la temperatura aumenta, se observa un cambio en el color del material de amarillo intenso a un pardo rojizo, variando además su estructura cristalina, su viscosidad incrementa de forma notable a partir de los $160 \text{ }^\circ\text{C}$, que es considerado el punto de transición entre la temperatura de fusión y la temperatura en la cual se alcanza la máxima viscosidad ($200 \text{ }^\circ\text{C}$). Cuando se encuentra entre 200 y $250 \text{ }^\circ\text{C}$ se convierte en una sustancia plástica que apenas fluye, después de superar los $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y hasta la temperatura de ebullición ($444,6 \text{ }^\circ\text{C}$) la masa vuelve a hacerse fluida y comienza la formación de moléculas gaseosas de azufre constituidas por 8 átomos, S_8 . Normalmente en la industria petrolera el azufre debe mantenerse entre 120 - $160 \text{ }^\circ\text{C}$, debido a su fácil distribución y comercialización [23].

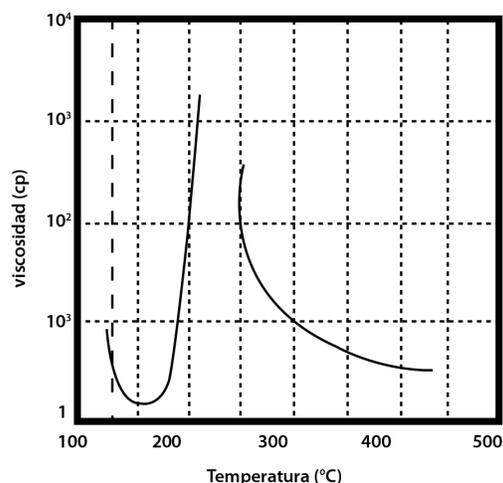


Fig. 5. Viscosidad del azufre líquido en función de la temperatura [23]

En el punto normal de ebullición ($444,6 \text{ }^\circ\text{C}$ u $832,3 \text{ }^\circ\text{F}$) el azufre en su proceso de descomposición posee un color amarillo naranja, que al aumentar la temperatura se torna rojo profundo y después se aclara [23].

PLASTIFICACIÓN DEL AZUFRE

El azufre elemental se ha propuesto para una amplia gama de aplicaciones, pero el desarrollo de muchas de estas aplicaciones se ha visto obstaculizado por la tendencia del azufre a volver rápidamente a su forma cristalina S_8 [24].

Muchos aditivos se han propuesto para modificar el azufre elemental con el fin de obtener materiales con propiedades plásticas. La mayoría de estos aditivos están basados en polisulfuros poliméricos, o bien sustancias que puedan reaccionar con el azufre elemental para formar *in situ*, polisulfuros poliméricos [24].

Se ha demostrado que grandes concentraciones de S_8 pueden permanecer disueltas en otros polímeros que se encuentren en estado líquido. En muchos casos, estas composiciones aparecen completamente estables; es decir, no existe una tendencia del azufre a cristalizar. Ejemplos de aditivos que reaccionan con el azufre para formar polisulfuros poliméricos incluyen el arsénico y fósforo elemental. La reacción se produce para dar lugar a una red tridimensional de cadenas de polisulfuro con átomos de arsénico o fósforo en los puntos de unión.

Por otra parte, es posible obtener cambios en las propiedades del azufre a través de la adición de olefinas del tipo isobuteno, diisobuteno, octeno y ciclooctadieno, entre otras [24].

El enfriamiento rápido del azufre desde los 120 °C genera la forma cristalina S_β . El almacenamiento a temperatura ambiente hace que el S_β se convierta en la forma cristalina S_α (el alótropo sólo es estable en condiciones STP).

La tasa de reversión se ha determinado a través de calorimetría diferencial de barrido (Fig. 6), obteniéndose una

tasa de reversión del 90 % hacia S_α en un plazo de 10 horas [24].

Como se demostrará en los siguientes párrafos, son variados los aditivos que se han empleado para modificar las propiedades del azufre. Por ejemplo, thiokoles (olefina comerciales) y otras olefinas se han añadido (25 % p) al azufre elemental y la mezcla se calienta a 140 °C durante 3 horas, encontrándose cambios interesantes.

En la Tabla 1 se muestra la naturaleza del producto final y las cantidades de sulfuro de hidrógeno desprendido durante el calentamiento. De ellos, sólo los productos que se basan en limoneno, mirceno, dicitlopentadieno y cicloocta-1,3-dieno mantienen algún grado de flexibilidad.

Aunque, en un principio flexible, los materiales basados en thiokol se convirtieron en material desmenuzable entre los 5 y los 10 días, también se constató que el sulfuro de hidrógeno se generó a partir de las mezclas a temperatura ambiente [24].

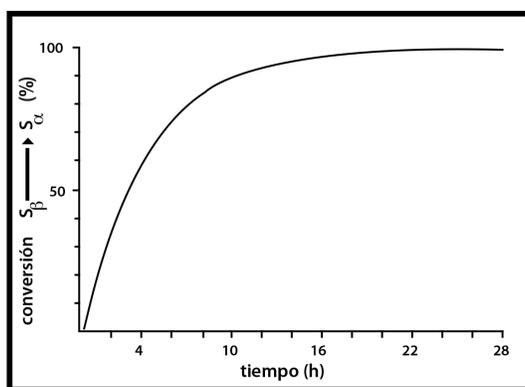


Fig. 6. Velocidad de reversión del azufre monoclínico (S_β) a azufre ortorrómbico (S_α) a temperatura ambiente [24]

Tabla 1. Materiales modificadores de azufre, naturaleza del producto y liberación de H_2S

| Aditivo | H_2S (ppm) | Naturaleza del Producto |
|--------------------------|--------------|-------------------------|
| Thiokol LP-31 | 1,7 | Flexible |
| Thiokol LP-32 | 12,7 | Flexible |
| Thiokol LP-33 | 22,1 | Flexible |
| Aloocimeno | 1,7 | Frágil |
| Cyclododeca-1,5,9-trieno | 1,9 | Frágil |
| Cycloocta-1,3-dieno | Trazas | Flexible |
| Dicitlopentadieno | Trazas | Flexible |
| Limoneno | 1,3 | Flexible |
| Mirceno | 1,4 | Elastomérico |
| Estireno | Trazas | Frágil |

En la Tabla 2 se muestra la velocidad de cristalización del azufre libre que no reaccionó en el producto. Se puede observar que todo el azufre libre, en función del tiempo, se revierte completamente a su estado cristalino ($S_{\alpha} + S_{\beta}$) [24].

Tabla 2. Velocidad de cristalización del azufre libre

| (%p) Azufre libre sin reaccionar | | | | | |
|----------------------------------|-------------------------|--------------|-------------|-------------------|---------|
| Aditivos | % p Polisulfuros | S_{α} | S_{β} | S_{β} (liq) | Total S |
| Limoneno | 40,0 | 0,0 | 36,0 | 24,0 | 60,0 |
| Mirceno | 53,6 | 0,0 | 31,2 | 15,2 | 46,4 |
| Estireno | 26,0 | 60,0 | 9,0 | 5,0 | 74,0 |
| Aloocimeno | 39,6 | 0,0 | 45,8 | 14,6 | 60,4 |
| Cyclododeca-1,5,9- | 53,7 | 0,0 | 38,1 | 8,2 | 46,3 |
| Cycloocta-1,3-dieno | 47,9 | 0,0 | 40,0 | 12,1 | 52,1 |
| Diciclopentadieno | 45,6 | 0,0 | 30,5 | 23,9 | 54,4 |
| Thiokol LP-31 | 97 % después de 2 meses | | | | |
| Thiokol LP-32 | | | | | |
| Thiokol LP-33 | | | | | |

Cada material preparado por la adición de thiokoles u olefinas (25 % p) al azufre, seguido de calentamiento a 14 °C condujo a una mezcla de polisulfuros (40-50 % p) y de azufre elemental sin reaccionar [24]. La Tabla 3 muestra la composición porcentual de cada material después de 18 meses de almacenamiento en términos de polisulfuros, el azufre total que no reaccionó y la composición alotrópica. Como se observa con el estireno y los thiokol, el contenido de azufre en estado cristalino alfa (azufre que no reaccionó con el aditivo) se encontró en mayor cantidad que los demás compuestos.

Tabla 3. Composición de los materiales de azufre modificado

| (%) de azufre libre que ha cristalizado ($S_{\alpha} + S_{\beta}$) | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Mes | | | | | | | | | |
| Aditivo | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 |
| Limoneno | 31,0 | 43,0 | 52,8 | 55,8 | 57,6 | 57,5 | 58,5 | 59,6 | 60,0 |
| Mirceno | 45,2 | 58,5 | 62,5 | 64,0 | 64,7 | 66,0 | 66,8 | 68,3 | 69,8 |
| Estireno | 81,5 | 85,5 | 87,6 | 89,2 | 90,5 | 91,6 | 92,8 | 93,0 | 93,0 |
| Aloocimeno | 62,0 | 68,2 | 72,2 | 73,5 | 74,0 | 75,5 | 75,5 | 75,5 | 75,5 |
| Cyclododeca- | 75,5 | 83,0 | 84,8 | 85,7 | 86,5 | 87,6 | 88,5 | 89,7 | 91,0 |
| Cycloocta-1,3- | 52,5 | 60,0 | 64,0 | 66,6 | 68,2 | 70,8 | 71,5 | 73,6 | 77,6 |
| Diciclopentadieno | 36,3 | 45,2 | 49,5 | 52,6 | 54,6 | 55,8 | 56,3 | 57,3 | 57,5 |
| Thiokol LP-31 | 97 % después de 2 meses | | | | | | | | |
| Thiokol LP-32 | | | | | | | | | |
| Thiokol LP-33 | | | | | | | | | |

Las figuras 7 y 8 muestran la variación de las proporciones cristalinas ($S_a + S_\beta$) del azufre en función del tiempo. Después de 18 meses todo el azufre que no reaccionó se cristalizó con los materiales preparados a partir de thiokoles y estireno, aunque en estos casos hay cantidades sustanciales mantenidas en azufre S_β . Otros tipos de olefinas retardaron de manera más eficiente la cristalización del azufre [24].

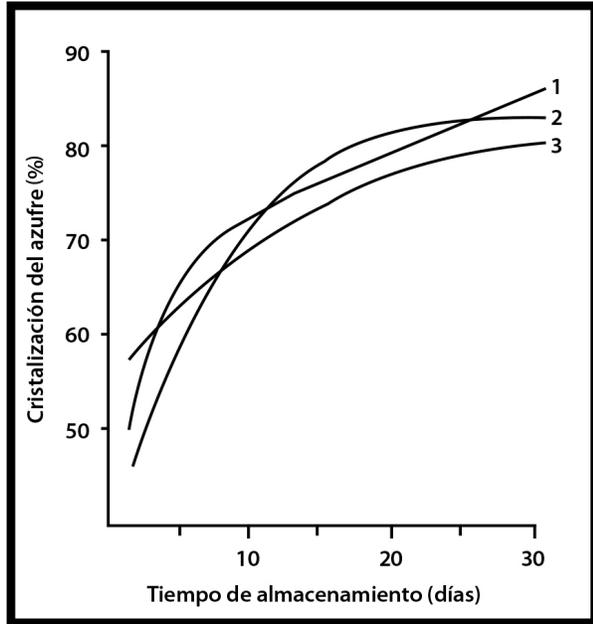


Fig. 7. Variación en el tiempo del porcentaje de azufre cristalino ($S_a + S_\beta$) expresado como porcentaje del total de azufre libre en thiokoles o materiales de azufre. Thiokol LP-31: 1. Thiokol LP-32: 2. Thiokol LP-33: 3 [24]

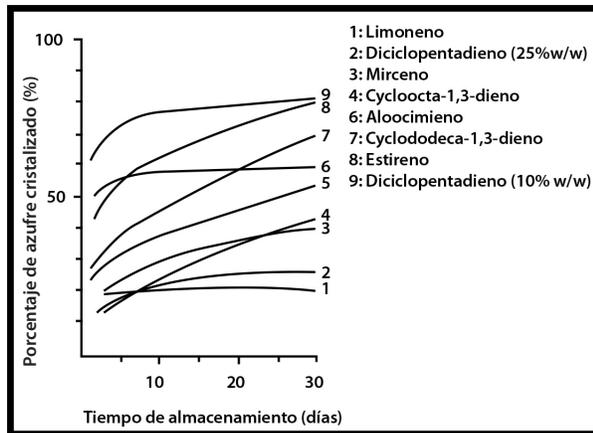


Fig. 8. Variación en el tiempo del porcentaje de azufre cristalino ($S_a + S_\beta$) expresado como porcentaje del total de azufre libre en olefinas y materiales de azufre [24]

Según la Fig. 8, una carga con 5 % p de dicitopentadieno, después de ser calentada a 140 °C durante 3 horas, genera un material con un 80 % p de azufre sin reaccionar y el

restante 20 % p de polisulfuros poliméricos. Si se compara con una carga similar, pero con un 10 % p del aditivo, da como resultado un material con 79 % p de azufre libre sin reaccionar y con el 21 %p polisulfuros poliméricos. La velocidad de cristalización de este azufre se muestra en la Fig. 8.

Modificadores de azufre

Los modificadores de azufre tienen varias funciones, tales como retardar o impedir la reversión del estado monoclinico al ortorrómbico; además, retarda la combustión cuando es expuesto al fuego. Currel ha descrito que las reacciones con limoneno, mirceno, alocimeno, dicitopentadieno, ciclopentadieno, ciclododeca-1, 5,9-trieno, ciclo-octa-1,3-trieno, estireno y polisulfuros poliméricos, además de thiokol LP 31,32 y 33 (olefina comercial) suministran a la mezcla de concreto de azufre mejor efecto retardador de las transformaciones alotrópicas, específicamente al estado ortorrómbico [24]. Mediante el efecto retardador, estos materiales pueden disminuir la expansión térmica del azufre. Esta tendencia a disminuir la expansión térmica del azufre podría ocasionar daños al revestimiento del mismo, si es expuesto a cambios extremos de temperatura, por lo que es necesario un excelente mezclado de los agregados con el aglomerante (azufre modificado).

Como se mencionó, muchos tipos de compuestos orgánicos se han empleado para producir compuestos duraderos, pero solo pocos se utilizan comercialmente. Un sistema mixto de modificadores a partir de dicitopentadieno y oligómeros de ciclopentadieno desarrollado por la Oficina de Minas de EEUU se utilizan comercialmente utilizados para producir concretos duraderos, los oligómeros se obtienen a partir de la producción de resinas de dicitopentadieno. Dichas resinas contienen menos del 5%p de ciclopentadieno. Los principales componentes del oligómero son aproximadamente: 10 % p de dímero, 10 % p de trímero, 20 % p de tetrámeros, 45 % p de pentámeros y 10 % p de polímeros de alta densidad y generalmente un 5 % p del contenido de modificadores, esta fue la mejor mezcla para obtener un concreto mucho más rígido [5].

La reacción generalizada que emplea modificadores mixtos se ilustra en la Fig. 9. El ciclopentadieno inicial obtenido por la sulfuración del dicitopentadieno depolimeriza espontáneamente a temperatura ambiente [5].

Con la llegada de los modificadores del azufre fue necesario diferenciar los primeros concretos de azufre que no llevaban agentes modificadores de los concretos de azufre obtenidos en los últimos 30 años que si los contenían. Por ello, a los primeros se les denominó concretos de azufre no modificado y a los segundos concretos de azufre modificado.

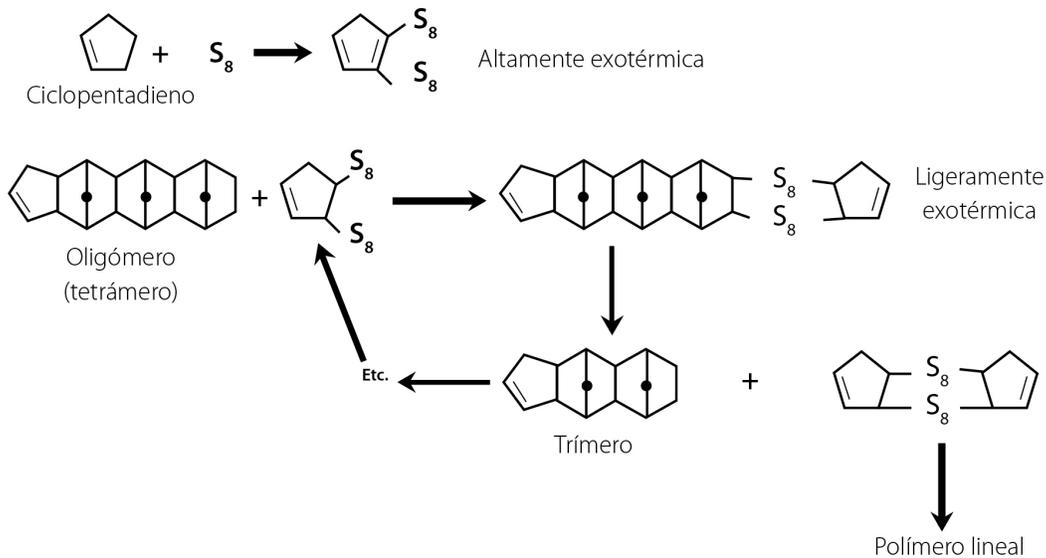


Fig. 9. Mecanismo general de reacción para la producción de concretos de azufre [5]

Concreto de azufre modificado

El concreto de azufre es un producto similar al concreto convencional tipo Portland aunque su fabricación, manejo y uso son diferentes.

Los primeros productos de concretos de azufre preparados con azufre no modificado como aglutinante estuvieron plagados con problemas de durabilidad a consecuencia del cambio brusco en la cristalinidad del azufre al enfriarse rápidamente desde el estado monoclinico al ortorrómbico, que finaliza con una estructura cristalina más débil, produciendo un concreto quebradizo [15]. El concreto de azufre "no modificado" se debilita cuando se expone a ciclos repetidos de congelamiento y descongelamiento, condiciones de humedad o inmersión en agua. Por ello, las investigaciones se dirigieron establecer las razones por las cuales ocurría tal debilitamiento [25]. De esta manera, fue necesario desarrollar un medio económico para la modificación del azufre, de tal forma que el concreto de azufre obtuviera mayor durabilidad. En este sentido, los aditivos de polisulfuros olefínicos, han mostrado ser prometedores.

El concreto de azufre es un material termoplástico, preparado por la mezcla en caliente del azufre con agregados minerales que incrementan su resistencia muy rápidamente al enfriarse. Ciertas propiedades de este material, tales como: resistencia a los ataques de soluciones ácidas y sales y su alta resistencia a la corrosión permiten que sea utilizado en aplicaciones en las cuales otros materiales de construcción se deterioran rápidamente [26].

El concreto de azufre modificado fue desarrollándose hasta incrementar la durabilidad del concreto, haciendo de éste, un material de construcción más factible [3].

• Cuando el azufre modificado se utiliza como agente cementante, con agregados adecuados, las propiedades resultantes son las siguientes:

- a) Alta resistencia a la fatiga
- b) Excelente resistencia a la corrosión contra muchos ácidos y sales
- c) Alcanza su resistencia máxima en tiempos muy cortos.

• Uno de los usos más comunes del concreto de azufre es en pisos industriales, debido a que es expuesto a sustancias altamente corrosivas.

• La Oficina de Minas y el Instituto de Azufre (Washington, D.C.) lanzaron en cooperación, un programa en 1971 para investigar y desarrollar nuevos usos del azufre (U.S. Department of the Interior, 1974). En ese mismo tiempo, el Centro Canadiense para las Tecnologías de Minerales y Energía (CANMET) y el Consejo Nacional de Investigación (NRC) de Canadá, iniciaron un programa de investigación para desarrollar concretos de azufre. Éste, fue además seguido por trabajos realizados en la Universidad de Calgary en Alberta [2].

• En 1973, el Instituto Canadiense para el Desarrollo del Azufre (SUDIC), estableció desarrollar nuevos mercados para la creciente reserva de azufre de Canadá.

• En 1978, CANMET y SUDIC patrocinaron una conferencia internacional sobre el azufre en la construcción [26].

• También, durante este período, un grupo de investigadores incluyendo McBee, Malhotra, Vroom, Loov, Gregor, Diehl y Lee, entre otros, publicaron un número importante de documentos y reportes con diversos aspectos del azufre y los concretos

de azufre. Todas estas actividades condujeron a una mayor conciencia sobre las posibilidades de utilizar el azufre como material de construcción.

En 1977, Vroom y colaboradores, con apoyo de Ortega del Centro Nacional de Investigación de Canadá y la Universidad de Montreal, desarrollaron un proceso que involucró la incorporación de azufre modificado mediante la reacción con hidrocarburos olefinicos poliméricos. El concreto de azufre obtenido fue el primer producto de uso comercial en Calgary, Alberta [27].

La modificación del azufre mediante la reacción con dicitlopentadieno (DCPD) ha sido muy investigada, pero su uso práctico en aplicaciones comerciales ha tenido limitantes, debido a que la reacción es exotérmica, requiriendo de un sistema cerrado. También, el concreto de azufre modificado con DCPD es inestable al exponerlo a temperaturas mayores a 140 °C, cuando se mezcla con los agregados en caliente y puede reaccionar para formar un reducto de azufre inestable el cual revierte desde la forma Sβ a la forma Sα. Este problema se ha resuelto mediante el desarrollo de un proceso para preparar concreto de azufre modificado estable en la forma Sβ, además de no ser sensible al rango de temperatura de mezclado. Este proceso utiliza la reacción controlada de ciclopentadieno (CPD) [17].

Otros investigadores han reportado métodos en los que el azufre se trata para su uso en concretos. Entre ellos están: Leutner y colaboradores, usando dicitlopentadieno; Gillott y colaboradores, utilizando crudo y aditivos poliol; Shneider y colaboradores, usando DCPD o un glicol; Woo, aplicando ácido fosfórico para mejorar la resistencia al congelamiento y descongelamiento y Nimer y colaboradores, utilizando organosilanos para mejorar la estabilidad en agua [28-32].

Desde el año 1976, se ha incrementado continuamente la producción comercial de concretos de azufre resistente a la corrosión. El concreto de azufre se produjo en varias modalidades, tipo prefabricado o colocado en sitio directamente en plantas industriales, donde el concreto Portland se debilita debido a la corrosión por soluciones ácidas y sales. Típicamente, se fabrican: pisos, losas sobre terreno, bordillos, muros, zanjas, drenajes, pozos de sumideros, tanques, celdas electrolíticas, bases para las bombas, columnas de muelles, fundaciones y tuberías [33].

Actualmente, el Instituto de Azufre establecido en Doha Qatar, ha venido desarrollando una tecnología para la preparación de un concreto de azufre modificado llamado Shell Thiocrete, el cual usa un aglutinante modificador de azufre y por lo tanto, reemplaza totalmente el cemento y el agua del concreto [34].

Esta tecnología tiene aplicaciones potenciales específicas en: pisos para usos industriales, caminos en áreas de construcción,

bordillos, barreras de tráfico y productos marinos. Por su costo relativamente bajo, la tecnología de modificación de azufre puede ser considerada para aplicaciones previamente cubiertas por el concreto convencional tipo Portland. El concreto de azufre tiene un rango de beneficios tales como:

- El proceso de fabricación con bajo exceso de carbón comparado con el cemento tipo Portland
- No se requiere agua para el proceso de fabricación
- Alcanza rápidamente la resistencia máxima
- Alta resistencia a los ácidos, sales y agua
- Excelente superficie fina y pigmentación
- Muy baja capacidad para absorber agua, debido a la naturaleza hidrofóbica del azufre.

Las principales aplicaciones del azufre modificado se muestran en la Tabla 4, específicamente el patentado por Shell Thiocrete.

Tabla 4. Principales aplicaciones del concreto de azufre

| Materiales | Producto |
|-------------------|---|
| Prefabricados | Tuberías de aguas servidas Lazos de ferrocarriles Bloque de construcción, losa, paneles y otros elementos |
| Extrusión | Briquetas Bordillos Tejas |
| Colación en sitio | Tableros de puentes Instalaciones marinas, cascos de barco y estructuras expuestas a ambientes marinos Plataformas de perforación, ciénagas Plantas de procesamiento de alimentos Tratamiento de aguas servidas Fundaciones Plantas de sulfato de sodio Eliminación de residuos peligrosos, incluyendo la restauración de residuos nucleares de bajo nivel de hormigón deteriorado |

Agregados

Los agregados se obtienen generalmente de dos fuentes: i) depósitos de arena y grava formados por la abrasión debida a corridas de agua y al tiempo, los cuales están compuestos principalmente de sílice y ii) canteras o minas de rocas, que luego deben ser separadas por tamices y distribuidas en diferentes tamaños. Los productos de las canteras de rocas son: caliza, granito (roca ígnea de granos gruesos) y arenisca. Los agregados para la producción de concretos de azufre resistentes a la corrosión deben ser limpios, duros, resistentes, fuertes, firmes y duraderos. Además, deben resistir los ataques químicos y poseer baja absorción de agua, resistentes a los ácidos y soluciones de sales. La absorción a la humedad y la pérdida de disoluciones ácidas no debe exceder el 1 % p. Los concretos de más alta calidad se han producido con fuentes de agregados minerales. En el desarrollo de un diseño para mezcla de un concreto de azufre los agregados deben tener especificaciones, dependiendo de las propiedades del concreto final que se requieran. Por ejemplo: los agregados de cuarzo son adecuados para ambientes ácidos, incluso estos agregados además de los agregados de caliza, pueden usarse donde existan problemas de sales y corrosión [5].

PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CONCRETO DE AZUFRE MODIFICADO

En la Tabla 5 se describen las propiedades estructurales del concreto de azufre.

Tabla 5. Propiedades mecánicas del concreto de azufre

| Propiedades | Rango |
|----------------------------------|-------|
| Resistencia de la tensión MPa | 10-20 |
| Resistencia a la compresión, MPa | 25-70 |
| Módulo de ruptura, MPa | 3-10 |
| Módulo de elasticidad, GPa | 20-40 |

El concreto de azufre, comparado con el concreto Portland (concreto convencional), incrementa la resistencia muy rápidamente y alcanza alrededor de 90 % del punto máximo de resistencia entre 6 a 8 horas bajo condiciones de temperatura ambiente y condiciones de humedad.

El concreto de azufre es un material quebradizo y la quiebra de la muestra coincide con la tensión máxima. La fragilidad del material puede ser reducida por la adición de fibras de reforzamiento. El mismo exhibe significativamente mejores propiedades estructurales en términos de resistencia a la fatiga que el concreto del cemento Portland.

Características generales del concreto de azufre modificado

- Extrema resistencia a la corrosión
- Alta resistencia física
- Alta resistencia a la fatiga
- Baja permeabilidad
- Rápido fraguado
- Evita los problemas usuales de congelación

En la Fig. 10 se observan dos muestras de concreto. A la izquierda, concreto Portland. A la derecha, concreto de azufre. Las muestras se sumergieron en una solución de ácido sulfúrico al 20 % p durante tres años. Con dicho experimento se demuestra la alta resistencia que poseen los concretos de azufre a los medios ácidos.



Fig. 10. Comparación del deterioro del concreto convencional (izquierda) y concreto de azufre (derecha) expuestos a inmersión de 20 % p de ácido sulfúrico [35]

En la Tabla 6 se muestran las características comparativas del concreto de azufre y el concreto Portland. En este caso, las muestras se expusieron a 62,0 MPa de esfuerzo a la compresión. En general, el concreto de azufre presenta mejores propiedades que el concreto Portland en lo que respecta a la resistencia a la compresión, flexión y permeabilidad. Sin embargo, presenta alguna vulnerabilidad al fuego y a pesar de esta característica, la baja conductividad térmica del concreto de azufre lo hace apropiado, ya que en ocasiones puede sustituir al concreto convencional Portland.

En la Tabla 7 se muestra el efecto que tiene la exposición del concreto de azufre a variados ambientes químicos; así como su respuesta a la fatiga. Como se observa, el concreto de azufre exhibe un grado de daño significativamente menor que el concreto convencional.

Tabla 6. Comparación de las propiedades del concreto de azufre modificado respecto al concreto convencional Portland

| Expuesto a | Concreto de azufre (StarCrete) | Concreto convencional (Portland) |
|--|--------------------------------|----------------------------------|
| Combustible fósiles, silicatos, fluoruro, naftas, alcohol | Sin efecto | Sin efecto |
| Aceite mineral, aceite vegetal, cloruro de magnesio, hierro, mercurio, cobre, amonio | Sin efecto | Leve |
| Fenol, cresol, lisol, ácido carbónico, ácido tánico | Sin efecto | Afecta Levemente |
| Ácidos-Sulfatos: sulfato de calcio, potasio, sodio, manesio, cobre, zinc, aluminio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cloruro de potasio | Sin efecto | Muy reactivo |
| Ácido acético, ácido sulfúrico, ácido hidroclohidrico, ácido nítrico, sulfato de amonio, nitrato de amonio | Sin efecto | Muy reactivo |
| Penetración de la humedad, daños congelación/descongelación, expansión de corrosión en acero reforzado | Muy leve | Afecta Levemente |
| Fatiga por cargas repetitivas | Muy leve | Efecto severo |

Tabla 7. Efectos de algunos líquidos comunes y otras influencias sobre el concreto de azufre y el concreto convencional Portland

| Propiedades | Respecto al concreto Portland |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Resistencia a la compresión | Superior |
| Resistencia a la flexión | Superior |
| Resistencia a la tensión | Superior |
| Módulo de elasticidad | Superior |
| Compresión de arrastre | Inferior |
| Coefficiente de expansión lineal | Igual |
| Coductividad térmica | Inferior |
| Durabilidad bajo ciclos térmicos | Igual o superior |
| Resistencia a la corrosión | Muy superior |
| Resistencia al fuego | Ligeramente menor |

Ventajas y desventajas del concreto de azufre modificado

La principal ventaja del concreto de azufre modificado es que puede usarse en aplicaciones en las que el concreto convencional Portland (CCP) falla. Este es un material de construcción resistente a la corrosión, con excelentes propiedades mecánicas. Hasta el momento, el principal uso del concreto de azufre modificado ha sido para reemplazar el CCP en áreas de plantas industriales donde los ambientes de sales y ácidos resultan ser destructivos para el CCP. En nuevas construcciones, las instalaciones del concreto de azufre modificado costarían menos, comparando con instalaciones de CCP y el control de calidad sería simplificado. Mientras que la vida útil y la durabilidad del concreto de azufre modificado no han sido establecidas en varias aplicaciones, suficientes evidencias de su resistencia a la corrosión y durabilidad han sido acumuladas para mostrar que este material tiene

al menos tres veces más vida útil que los materiales de construcción convencionales en ambientes corrosivos [5]. Otra ventaja del concreto de azufre es su rápido fraguado. Alcanza la máxima resistencia mecánica en menos de un día y puede ser removido y utilizado en otras aplicaciones. Por ejemplo, se puede emplear como recubrimiento en las plantas aguas abajo y en la reparación o reemplazo del concreto convencional cuando es objeto de corrosión [5].

Una de las especificaciones más atractivas del concreto de azufre, es que puede fundirse para recuperar azufre y agregados y los materiales reciclados pueden ser reutilizados como concreto. Las propiedades del concreto hecho con azufre reciclado son comparables con los valores de resistencia original. Debido a un abundante suministro de azufre como subproducto industrial, el concreto de azufre puede ser competitivo frente al concreto convencional o de uso común.

Una desventaja del concreto de azufre, al igual que la madera o el plástico, es que puede quemarse al exponerse a una llama abierta. Si es expuesto a una temperatura prolongada por encima del punto de fundición del azufre, este perderá integridad estructural. Sin embargo, el concreto de azufre es un conductor térmico pobre y no se destruirá si es expuesto a temperaturas elevadas por cortos períodos [5].

A pesar de que la tecnología se ha implementado exitosamente de manera puntual, todavía existe cierta resistencia, sobre todo por desconocimiento de las bondades de este producto y su gran potencial. Hoy día continúan los esfuerzos dirigidos a desarrollar concretos de azufre a la medida de cada aplicación. En este sentido, la brecha se encuentra en el aditivo modificante, existiendo aún una diversidad de compuestos que no han sido probados. Se puede verificar en la literatura reciente la diversidad de aditivos que han sido probados y patentados [36-39]. Precisamente, esta brecha es la oportunidad que tiene PDVSA, la cual radica en las infinitas posibilidades de desarrollar un aditivo olefínico capaz de modificar de manera permanente el azufre, conduciendo así, a un concreto de azufre duradero y de tecnología nacional, pues Venezuela cuenta con toda la materia prima necesaria para la fabricación.

IMPACTO AMBIENTAL

La principal fuente de contaminación de los concretos basados en azufre podría ser la lixiviación de sulfatos cuando el producto es utilizado en la fabricación de tanques de almacenamiento de líquidos, en drenajes o aplicaciones que impliquen el paso de agua a través de ellas. Sin embargo, se ha encontrado que la cantidad de sulfato liberado a las corrientes acuosas siempre está por debajo de los límites permitidos. Adicionalmente, se ha demostrado que es posible reciclar los concretos de azufre, con una eventual mejora en sus propiedades mecánicas en algunos casos [40].

CONCLUSIONES

En los últimos años se han realizado importantes investigaciones para mostrar la factibilidad de incorporar el azufre en el concreto, demostrando que, si bien, por la misma característica que tiene el azufre de fundirse a temperaturas por debajo de los 140 °C, no puede utilizarse para viviendas. Sin embargo, por sus mejores características mecánicas y físicas (resistencia a la compresión, flexión, tensión, baja permeabilidad, resistencia a la corrosión, es adecuado en aplicaciones en las que el concreto tipo Portland no puede utilizarse, considerando que el concreto de azufre tiene dos o tres veces más ciclos de vida que el concreto convencional.

El concreto de azufre ha sido implementado en varios lugares del mundo incluyendo Estados Unidos, Holanda, Qatar y Dubai y aunque dichas aplicaciones han sido puntuales, todas ellas han mostrado la potencialidad de usar el concreto de azufre

como material de construcción. Venezuela es una importante productora de azufre elemental y además cuenta con toda la materia prima necesaria para fabricar concretos de azufre.

REFERENCIAS

- [1] LOOV R.E., VROOM A., WARD M. Sulfur concrete-a new construction material, – En: PCI Journal, (1974a), pp. 85.
- [2] LOOV R.E. Sulfur Concrete-State of the Art in 1974. Research Report No. CE75-2, Department of Civil Engineering, University of Calgary, (1974b) pp. 10.
- [3] FONTANA J., FARRELL L., YUAN R., WATERS G., HRAUSS P. Guide for mixing and placing sulfur concrete in construction, Reported ACI COMMITTEE 548, (Reapproved 1998), pp. 1.
- [4] LIN S.L., LAI J.S., Modification of sulfur polymer cement stabilization and solidification process. – En: Waste Manage, Vol. 15, (1995), pp. 441.
- [5] MCBEE W., SULLIVANT. y FIKE H. – En: Sulfur Construction Materia (1985), pp. 3, 5 y 15.
- [6] MILICA M. VLAHOVIC., MAJA M. SAVIC, SANJA P. MARTINOVIC, TAMARA D., BOLJANAC, TATJANA D. VOLKOV-HUSOVIC, Use of image analysis for durability testing of sulfur concrete and Portland cement concrete. – En: Materials and Design, Vol. 34, (2012), pp. 346.
- [7] GRACIA V., VÁZQUEZ E. Y CARMONA S. Utilization of by-produced sulfur for the manufacture of unmodified sulfur concrete. – En: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures, Japon 2004), pp.1054.
- [8] KOBBE W.H. Newuses for sulfur in Industry, – EN: Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 6, No. 10 (1924), pp. 1026.
- [9] DUECKER, W. W. Admixtures Improve Properties of Sulfur Cements. – En: Chemical and Metallurgical Engineering, Vol. 41, No. 11, (noviembre de 1934), pp. 583.
- [10] DUECKER, W.W., New Applications of Sulphur. – En: Mining and Metallurgy, Vol. 20, No. 383, (noviembre de 1938), pp. 1.
- [11] FUNKE, R.H., JR. Y MCBEE, W.C. An Industrial Application of Sulfur Concrete, – En: ASC Symposium Series No. 183, American Chemical Society, Washington, D.C., 1982, pp. 195-208.
- [12] CARMONA S. Y GRACIA V., Hormigón de azufre: una alternative viable para la reparación de pavimentos rígidos. – En: Proceeding of the conference PROVIAL '99 (Rancagua, Chile, 1999).
- [13] MAKENYA A.R. Industrial Application of sulfur Concrete. An Environmental-friendly Construction Material, – En: Doctoral Thesis (KTH, Royal Institute of Technology, Stockhol, Swden, 2001).

- [14] MCBEE W.C., SULLIVAN T.A., Y JONG, B.W., Industrial Evaluation of Sulfur Concrete in Corrosive Environments, – En: BuMines Report No. RI 8786, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., 1983, pp. 15.
- [15] MCBEE W.C., Y SULLIVAN, T.A., Development of Specialized Sulfur Concretes, – En: Report No. RI 8346, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., (1979), pp. 21.
- [16] MCBEE, W.C.; SULLIVAN T.A., Y JONG, B.W. Modified Sulfur Cements for use in Concretes, Flexible Paving, Coatings, and Grouts; BuMines Report No. RI 8545, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., 1981, pp. 24.
- [17] MCBEE, W.C., Y SULLIVAN T.A. (assigned to U.S. Department of Commerce), Modified Sulfur Cement. – En: U.S. Patent No. 4,311,826, (19 de enero de 1982).
- [18] VROOM A.H. "Sulfur Cements, Process for Making Same and Sulfur Concretes Made Therefrom, – En: U.S. Patent No. 4,293,463, (6 de octubre de 1981).
- [19] A DIVISION OF CRU, Sulphur, – En: Ten year forecast and market analysis service annual report to 2015, Ref No. FYO150 (junio 2006), Executive summary p. ix-xvi, Chapter 1 pp. 1-21, Chapter 2, pp. 1-9, Chapter 3, pp. 1-16.
- [20] PREUNER G., SCHUPP, W. Alotropos. – En: Z. Physik. Chem., Vol. 68, (1909), pp. 129.
- [21] ABRAHAMS S.C. The crystal and molecular structure of orthorhombic sulfur. – En: Acta Cryst, Vol. 8, (1955), pp. 661.
- [22] WARREN B.E., BURWELL, J.T. The Structure of Rhombic Sulphur. – En: J. Chem. 10Phys, v. 3, (1935), pp. 6.
- [23] MIRANDA S. Curso de Química Industrial II, Universidad de Los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química (2002) pp. 36-56.
- [24] CURRELL B.R., WILLIAMS A.J., MOONEY A.J. NASH B.J. New uses of sulfur. – En: Adv. Chem. Ser. Capítulo 1: Sulfur plastification, Vol. 140, (1975), pp. 1.
- [25] WEBER H. New Applications and expanding markets for sulphur polymer cement concrete. Citado el 26/11/2012 en: <http://www.sulphurinstitute.org/programs/NewApplications.pdf>
- [26] MALHOTRA V.M., DOLES J.A. WHEAT T.A. and BERRY E.E. Editors, – En: Proceeding, International Conference on Sulfur in Construction, Ottawa, Vol. 2, (septiembre 1978), pp. 555.
- [27] VROOM A.H., Sulfur Cements, Process for Making Same and Sulfur Concretes Made Therefrom, – En: U.S. Patent No. 4,058,500, (15 de noviembre de 1977).
- [28] LEUTNER B., AND DIEHL L., Manufacture of Sulfur Concrete. – En: U.S. Patent No. 4,025,352. (mayo de 1977).
- [29] GILLOTT J.E., JORDAAN I.J., LOOV, R.E., Y SHRIVE N.G., "Sulfur Concretes, Mortars and the Like. – En: U.S. Patent No. 4,188,230. (12 de febrero de 1980).
- [30] SCHNEIDER R.A., Y SIMIC M. Plasticized Sulfur Composition. – En: U.S. Patent No. 4,308,072. (29 de diciembre de 1981).
- [31] WOO G.L. "Phosphoric Acid Treated Sulfur Cement-Aggregate Compositions;" U.S. Patent No. 4,376,831. (15 de marzo de 1983).
- [32] NIMER E.L. Y CAMPBELL R.W. Sulfur Cement-Aggregate-Organosilane Composition and Methods for Preparing. -- En: U.S. Patent No. 4,376,830 (15 de marzo de 1983).
- [33] VROOM A.H. Y JACOBS W.A. The Use of Precast & Field Poured Sulfurcrete for Industrial and Civil Applications. – En: Proceedings, Sulphur-84 International Conference, Calgary, June 1984.
- [34] AL-ANSARY M. Innovative solutions for sulphur in Qatar, (abril 2010), pp. 7-8.
- [35] <http://starcrete.com/properties.html>
- [36] MOHAMED A-M. Y EL GAMAL M.M. Use of surfactant in the preparation of modified sulfur and sulfur cement. – En: Patente US No. 20110263755, (27 de octubre de 2011).
- [37] KURAKAKE M., CHATANI M., TOMINAGA Y., YAMAGUCHI Y. Apparatus for producing a sulfur concrete substance. – En: Patente US No. 8,235,705, (7 de agosto de 2012).
- [38] MYSLOWSKI W. Y JANICZEK A. Method for production of granulated polymer -asphalt binder and sulfur concrete with participation of sulfur polymer obtained in waste sulfur solvent - borne modification. – En: Patente US No. 20120275861, (1 de noviembre de 2012).
- [39] CHOE M-S. Modified sulfur binder and the fabrication method thereof, hydraulic modified sulfur material composition and the fabrication method thereof or combustible modified sulfur material composition and the fabrication method thereof containing the modified sulfur binder. – En: Patente No. 8,207,249, (26 de junio de 2012).
- [40] GRACIA V., VAZQUEZ E. Environmental Impact Study of Unmodified Sulfur Mortar. – En: International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Building and Structures, Japón 2004, pp. 935.



VISIÓN TECNOLÓGICA

RESUMEN

Luis Meléndez
PDVSA Intevep

Oswaldo Rivas
PDVSA Intevep

La formación de hidratos durante los procesos de producción y transporte de gas natural constituye un riesgo porque puede causar el taponamiento de las líneas y por tanto, paradas en la producción con pérdidas económicas considerables debido a los daños mecánicos que se pueden producir en los equipos y al personal de planta. El estudio de los fenómenos que rigen la formación de hidratos es fundamental para garantizar el aseguramiento del flujo y la operación segura de los sistemas de producción y transporte de gas natural costa afuera. El presente trabajo tiene como objetivos verificar el óptimo funcionamiento de un reactor instrumentado en PDVSA Intevep para la medición del momento exacto de la formación de hidratos, establecer un procedimiento para la determinación de la curva de estabilidad y estudiar el comportamiento de las variables de presión, temperatura y absorbancia como mecanismos de detección. La metodología aplicada para la determinación de la curva de estabilidad permitió obtener una disminución del error en la histéresis ocurrida durante la formación y disolución. El equipo mostró buena operatividad al reproducir la curva de equilibrio y registrar el momento exacto de la formación y disolución del hidrato mediante el monitoreo de la presión, temperatura, registro de vídeo y absorbancia. Estos dos últimos parámetros revisten la mayor importancia puesto que evidencian los cambios durante el ciclo de histéresis.

Palabras clave: Hidratos, aseguramiento de flujo, reactor, gas natural, costa afuera, absorbancia.

METHANE HYDRATES. DYNAMICS OF FORMATION AND DETECTION MECHANISMS

ABSTRACT

Hydrates formation is risky in natural gas production and transmission processes, considering that they can produce obstruction in pipelines, which leads economical losses as consequence of the mechanical integrity damages in infrastructure. The study of the principles governing hydrates formation is essential for keeping flow assurance in production and transport systems of offshore natural gas. The aim of this work was to study the performance of a new reactor developed PDVSA Intevep in order to monitor hydrates formation process through parameters such as: pressure, temperature and absorbance. Hydrates stability curves were obtained by using a methodology which allowed decreasing the error observed during the formation and dissolution processes. The new device showed a good performance reproducing the equilibrium curve and following hydrates formation and dissolution by monitoring pressure, temperature, absorbance and recording video. The last two parameters were the most important factors because they allow to detect changes obtained during the hysteresis cycle associated with the hydrate metastability.

Keywords: Hydrates, flow assurance, reactor, natural gas, offshore, absorbance.

INTRODUCCIÓN

Entre las actividades de investigación que viene realizando PDVSA Intevep en el área costa afuera en el marco del proyecto Mariscal Sucre, se incluyen los estudios de aseguramiento de flujo en el transporte del gas natural a través de un sistema de tuberías submarinas. Este sistema de tuberías permitirá llevar la producción desde esos campos marítimos hasta un centro de acondicionamiento ubicado en el estado Sucre, al noreste de Venezuela.

El gas del yacimiento se encuentra saturado con agua debido a la presencia de acuíferos y se espera que a partir de los primeros años de operación, exista producción de agua libre, al ir disminuyendo la presión y la temperatura en el mismo; esta condición, aunada a la presión de operación y a la temperatura promedio de 288 °K (15 °C) en el lecho marino, introduce la posibilidad de formación de hidratos, la cual incrementa durante el arranque o parada de las operaciones por los cambios súbitos de presión y el tiempo de permanencia del fluido dentro de la tubería.

La formación de hidratos es una condición que ocasiona pérdidas en la producción durante el transporte del gas, a causa de problemas como obstrucción de tuberías, válvulas y daños a la infraestructura. Para evitar esos inconvenientes, se deben utilizar métodos de control tales como el aislamiento térmico (control de temperatura), el control del punto de rocío y el tratamiento químico, entre otras técnicas. Se estima que el uso de inhibidores como el metanol, ocasiona gastos de 500 MM\$ al año, mientras que el empleo de aislantes en tuberías costa afuera genera gastos de 1,6 MM\$ al año por kilómetro de tubería, aproximadamente [1].

Debido a la importancia que tiene el control de la formación de hidratos en el aseguramiento de flujo y en los costos de operación, una de las necesidades en los desarrollos de gas costa afuera, es poder anticipar las condiciones en las cuales podría ocurrir el proceso, con el fin de evitar o disminuir el efecto que éste tiene sobre la operación segura y continua en la producción de gas natural. Esto implica conocer las condiciones de formación y su comportamiento, para que en forma asertiva se puedan establecer estrategias de control.

Con el fin de lograr este objetivo, se construyó un equipo en el laboratorio para estudiar las condiciones que inciden en la formación de hidratos y determinar la relación del desplazamiento de la curva de equilibrio con respecto a la inyección de inhibidores.

Para establecer el momento exacto en que ocurre la formación de hidratos, el equipo cuenta con sensores e instrumentación que permiten monitorizar, medir y controlar las variables de presión, temperatura, absorbancia y agitación. Además, está dotado de una cámara de vídeo para la captura de imágenes. Todas las variables obtenidas son almacenadas en el disco de un computador.

MATERIALES Y MÉTODOS

El equipo está compuesto por un reactor de acero inoxidable de 25 mililitros de capacidad para operar a alta presión y temperaturas por debajo de 60 °C, que tiene acoplada una cámara para la captura de vídeo e

imágenes mediante una lente de alta resistencia y un sistema de iluminación; además está dotado con un sensor de presión cuya precisión es de 0,1 %; un sensor de temperatura basado en resistencia RTD 100 de platino y un sistema óptico articulado a un espectrómetro de amplio rango para el registro de la absorbancia. El equipo cuenta también con un agitador magnético para variar la velocidad del mezclado, un sistema de válvulas y tuberías conectadas a un cilindro de gas para la carga y descarga del reactor, un baño refrigerante para introducir calor al sistema o reducirlo, y un módulo de adquisición de datos que permite registrar todas las variables en un computador (Fig. 1). Los materiales se cargan al reactor y se llevan a las condiciones de presión, temperatura y agitación requeridas hasta que finaliza el proceso en un tiempo determinado sin que exista entrada ni salida de flujo.

Los reactantes son principalmente agua, gas metano e inhibidores de formación de hidratos. Para asegurar el tipo de contacto, la circulación y el movimiento de esos reactantes dentro del recipiente, se dispone un agitador gobernado por un campo magnético.

En el presente ensayo se siguen cuatro criterios para detectar el comienzo de la formación de hidratos. El primero y más importante tiene que ver con el principio de la turbidimetría, según el cual, la muestra es irradiada por un haz de luz y durante la formación del hidrato, éste absorbe parte de esa energía, que es registrada por un espectrómetro como el cambio de absorbancia experimentado por la muestra. El segundo, es la observación directa a través de una cámara de vídeo, la cual permite asumir que el proceso de formación del hidrato ha ocurrido al haberse solidificado la muestra por encima del punto de congelación del agua. La caída de presión durante el momento exacto de la formación del hidrato es un factor significativo, ya que durante ese proceso, aumenta el consumo de moles que se traduce en una disminución brusca de la presión; sin embargo, es menos sensible que los anteriores porque durante todo el proceso de nucleación se produce una caída de presión por efecto del consumo de moles cuya magnitud en el momento exacto de la formación puede ser muy pequeña, dificultando su medición y registro [2].

El último criterio empleado tiene que ver con el aumento brusco de la temperatura en el momento exacto de la formación del hidrato. Este fenómeno ocurre debido al reacondicionamiento de las moléculas, las cuales experimentan una reacción exotérmica que puede ser registrada como pico de temperatura.

REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS

Para realizar los ensayos, obtener los datos y usar el equipo se efectúan los siguientes pasos:

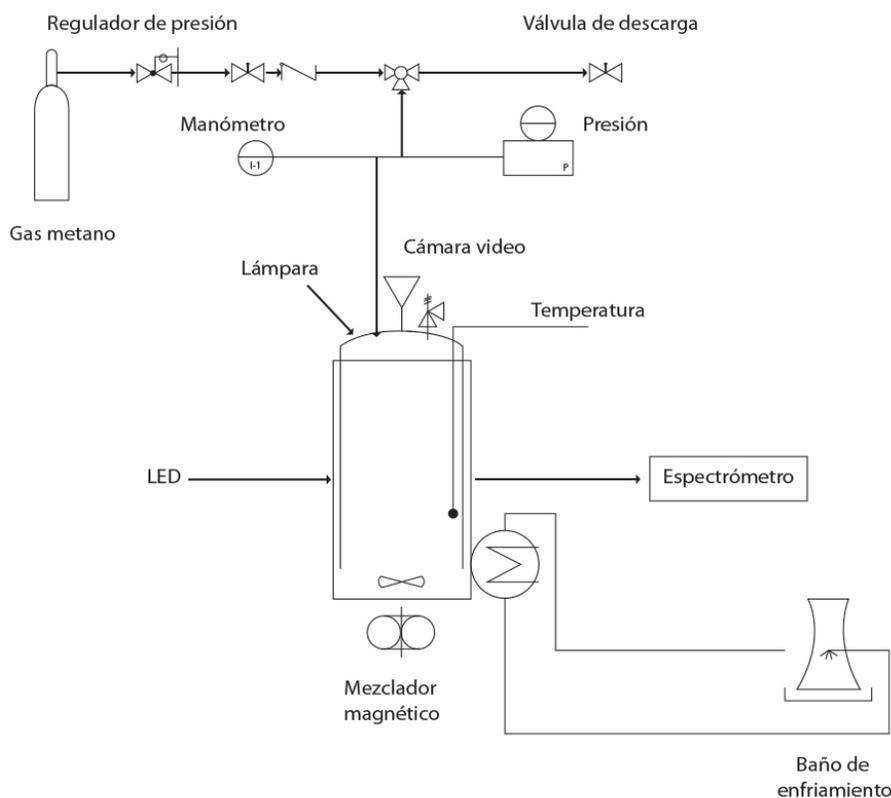


Fig. 1. Esquema del reactor instrumentado

- a) Carga del reactor
- b) Calibración del espectrómetro
- c) Ajustes de presión y temperatura

Con la finalidad de hacer la lectura del punto de formación sobre la curva de equilibrio, se pueden seguir varias vías, dependiendo del sistema. En este caso, por ser un reactor cerrado, en el que los volúmenes de agua y gas permanecen constantes, las variables que se pueden modificar son: temperatura, presión y energía de mezclado.

Asumiendo que la velocidad de agitación es independiente de la presión y la temperatura, la condición del ensayo queda establecida al mantener la presión constante y variar la temperatura (condición isobárica) o manteniendo la temperatura constante y variando la presión (condición isotérmica). De esta forma, es posible acercarse a la curva, partiendo de un hidrato desde la zona de formación (izquierda de la curva) o partiendo de agua saturada, desde la zona de no formación (derecha de la curva) (Fig. 2).

Para un sistema cerrado a volumen constante, es difícil modificar una variable sin que se vea afectada la otra. Una disminución de temperatura implica una caída de presión por efecto del enfriamiento, además del consumo de moles de gas en el proceso de inducción del hidrato. De la

misma manera, una disminución de la presión implica una caída en el registro de temperatura y la expansión del gas, lo cual promueve la disolución del hidrato.

La forma práctica de establecer un punto sobre la curva de equilibrio es formar un hidrato en la zona de estabilidad, ajustar la presión hasta el valor estimado para el ensayo y luego aumentar lentamente la temperatura hasta el punto de disolución. Este método conlleva errores superiores a 3 °K y depende de la velocidad con la que se retira o introduce calor al sistema.

El procedimiento utilizado en este trabajo se basa en una propuesta alternativa presentada por Ivanic y Col.[4], que consiste en realizar el procedimiento tradicional y repetir la operación varias veces, reduciendo el error en cada ciclo a medida que avanza el experimento. El punto sobre la curva de equilibrio se logra en la condición en la cual se rompe la meta-estabilidad. El cristal de hidrato se forma y se disuelve continuamente (Fig. 3). La velocidad con que se introduce o retira calor al sistema debe ser lo suficientemente lenta para disminuir el error entre la formación y disolución, ya que si se utiliza una alta velocidad de enfriamiento, el hidrato se forma con grandes agregados que causan distorsión en la curva de histéresis [5].

En la Fig. 3 se puede observar el comportamiento del sistema a medida que se acerca al punto de equilibrio, la caída de presión es cada vez menor, al igual que la variación de temperatura. Es aquí donde adquiere mayor relevancia la detección de el momento de la formación por medio de la absorbancia o el video. El ciclo graficado en color verde corresponde al punto de equilibrio.

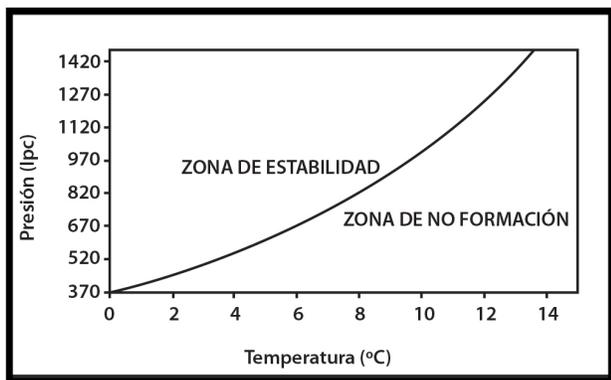


Fig. 2. Curva de equilibrio de hidratos de metano [3]

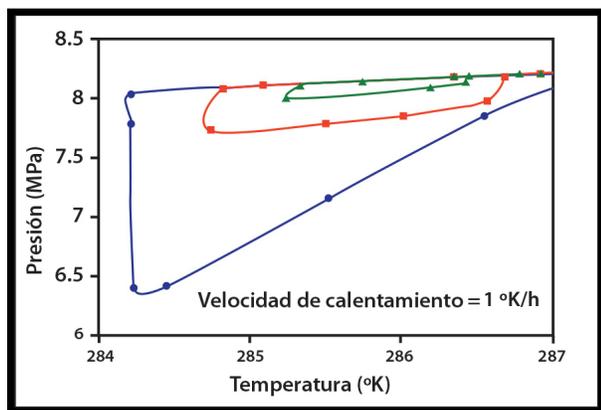


Fig. 3. Método propuesto por Ivanic y Col. [4]

Con este método, la histéresis entre el punto de formación y disolución tiene un error en temperatura no mayor de 2 °K.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las pruebas se realizaron siguiendo la metodología propuesta por Ivanic y colaboradores [4], con el fin de obtener repetibilidad en los ensayos.

En la Fig. 4, se puede observar el comportamiento de la presión, la temperatura y la absorbancia en función del tiempo, a medida que ocurren los ciclos. Cada vez que se forma el hidrato, se aprecia en la curva de absorbancia como la concentración sube y baja en cada ciclo. El primer incremento en la medida de absorbancia se debe a la

formación del primer hidrato cuando el sistema pasa del estado meta-estable al estado estable.

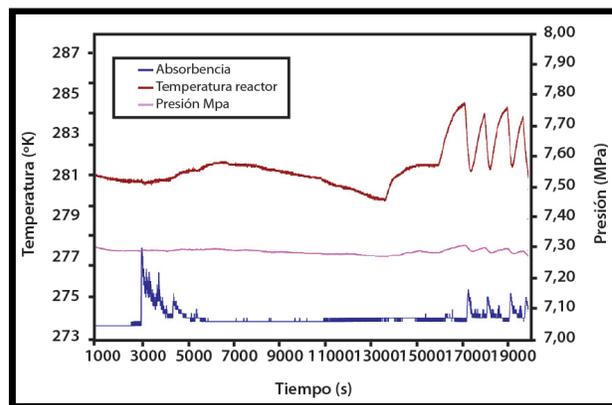


Fig. 4. Variables presión, temperatura y absorbancia en el tiempo

En la ampliación mostrada en la Fig. 5, se ve con detalle la relación entre el pico de la absorbancia y la temperatura cuando no existe la condición meta-estable. El círculo rojo indica la temperatura a la cual se forma el hidrato; mientras que el azul indica el punto de disolución. A medida que se realiza el ciclo de formación–disolución, se aprecia una disminución del ΔT y del error.

La medición de la absorbancia es una nueva técnica que puede utilizarse para registrar todo el proceso de formación y disolución de hidratos y marcar el momento exacto de la formación (Fig. 5 -7). Otras técnicas que emplean la turbidimetría como herramienta, se basan en observar la opacidad de la imagen, pero sin registrar la magnitud de la medición.

En la Fig. 6, el modelo teórico para el cálculo de la curva de estabilidad propuesto en [3], se representa con una línea sólida. Adicionalmente, los datos obtenidos en el laboratorio se indican con las líneas con segmentos pequeños en rojo y azules que representan la curva de formación y disolución. En esta figura, se compara la curva de estabilidad teórica con los datos experimentales. La diferencia entre la temperatura de formación y la temperatura de disociación es menor a 2 °K, tal como se reportó en la metodología propuesta por [4]. La histéresis encontrada entre la temperatura de formación y disolución resultó como se esperaba.

Considerando, que la curva de equilibrio teórica se basa en un modelo matemático bajo ciertas condiciones, es de esperar que la curva obtenida durante el ensayo de laboratorio pueda estar desplazada entre 1 y 2 grados a su derecha o a su izquierda. Sin embargo, la curva teórica proporciona una buena aproximación a la hora de hacer estimaciones.

Durante las pruebas, se pudo observar a través de la medición de la absorbancia, como aumenta lentamente a medida que

se inicia el proceso de inducción. Posteriormente, se evidencia un aumento brusco de la absorbancia en el proceso de nucleación y crecimiento, y finalmente su disminución, una vez formado el hidrato. Esto indica que durante el proceso de inducción todos los núcleos dispersos en la fase acuosa se agrupan para formar el hidrato y el sistema llega a una condición de estado estable (Fig. 7).

Durante los ensayos, en el momento de la formación del hidrato se pudieron apreciar los tres fenómenos reportados en la literatura: el pico exotérmico, la caída de presión y el aumento de la absorbancia (Fig. 8). Es importante destacar que el periodo de inducción duró aproximadamente 30 minutos y al momento de la formación, los tres fenómenos mencionados sucedieron en alrededor de 12 segundos.

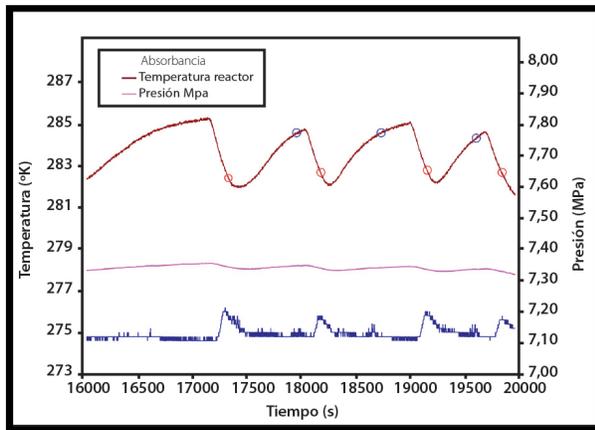


Fig. 5. Detalle de la Figura 4

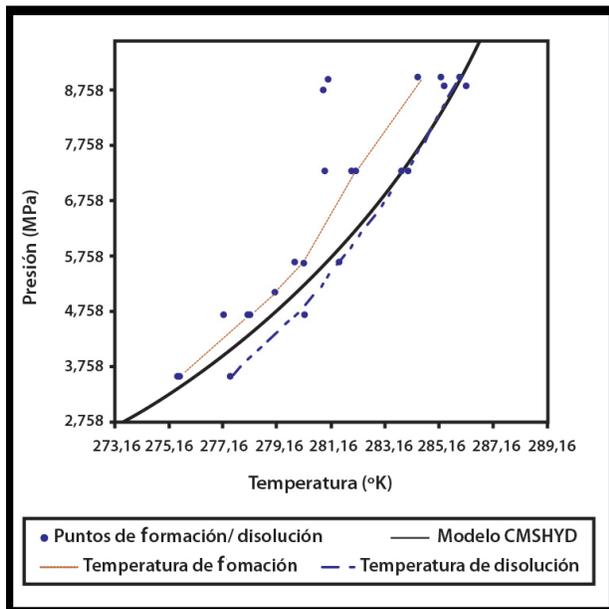


Fig. 6. Puntos de equilibrio de pruebas experimentales y curva de equilibrio teórica

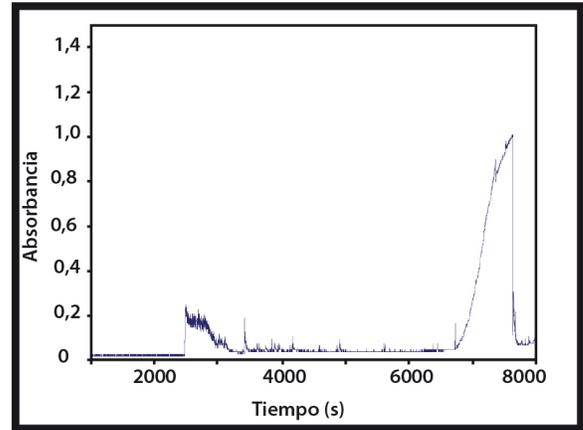


Fig. 7. Absorbancia cuando se forma el hidrato

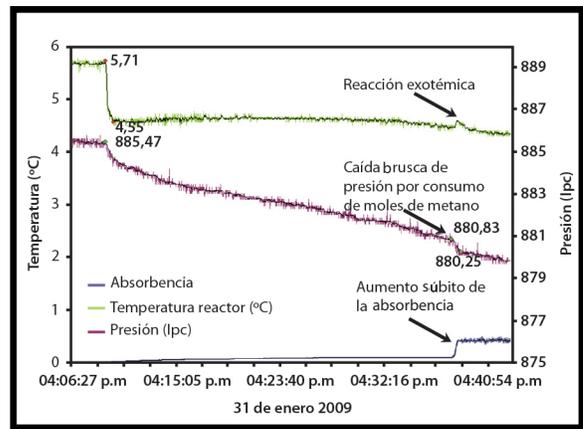


Fig. 8. Variables durante el proceso de formación de hidratos

En cuanto al sistema de captura de vídeo, en la Fig 9. se ofrece una secuencia de imágenes del antes, durante y después de la formación y disolución del hidrato: a) no hay indicio de formación, b) se inicia la formación, c) formación del hidrato, d) comienza el proceso de disolución y e) hidrato totalmente disuelto.

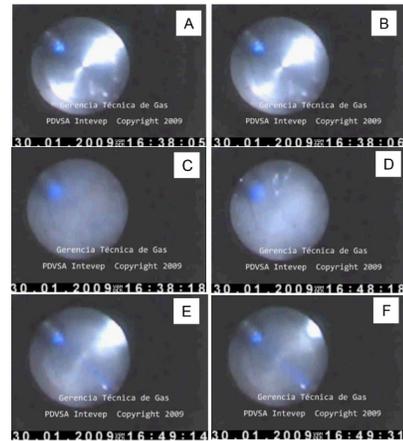


Fig. 9. Proceso de formación del hidrato

CONCLUSIONES

El uso de este equipo permitió obtener una mayor comprensión de los procesos que rigen la formación de hidratos. El sistema de medición conformado por cuatro variables: presión, temperatura, absorbancia y vídeo, permitió detectar fácilmente cada una de las fases de la formación. Al comparar los datos obtenidos en los ensayos con los datos teóricos y las referencias bibliográficas, se demostró el buen funcionamiento del equipo.

La medición de la absorbancia es una técnica que permite registrar todo el proceso de formación y disolución de hidratos y marcar en forma contundente el momento exacto de ese proceso.

La curva de estabilidad de hidratos mostró la existencia de histéresis en el proceso de formación y disolución, tal como se señala en algunas publicaciones, por eso es necesario establecer una metodología que minimice la histéresis a la hora de evaluar inhibidores de formación de hidratos.

El método tradicional de aumentar la temperatura para buscar el punto sobre la curva de equilibrio, tiene el inconveniente de que si el hidrato está muy solidificado o estructurado, la disolución se puede dar muy lejos de la curva de equilibrio, ya que se requiere calentar por más tiempo. Asimismo, si se forma un hidrato por el método tradicional, lo hará mayormente alejado de la curva. Alcanzar el punto de equilibrio utilizando los métodos tradicionales causa desviaciones o errores mayores a 2,5 °K debido a la meta-estabilidad del hidrato.

La magnitud de la caída de presión cuando se forma el hidrato depende de cuán cerca se esté de la curva de equilibrio. Una caída alta de presión durante la formación indica que se está alejado de la curva de estabilidad. En otras palabras, la magnitud de la caída de presión es inversamente proporcional a la diferencia entre la temperatura de formación y la de equilibrio, también dependerá del volumen de gas disponible en el reactor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Sloan, E. (1992). The State-of-the-Art of Hydrates as Related to the Natural Gas Industry. Gas Research Institute Topical Report GRI-91/0302, 1 June, pp. 2-10.

[2] Bishuoi, P.Raj, Natarajam V. Formation and Descomposition of gas Hydrates. Fluid phase Equilibria, V117 1996 p.

[3] Sloan, E. (1990). Clathrate Hydrates of Natural Gases: New York, Marcel Dekker, Inc., 641 p.

PROPUESTA DE CONTROL DE TEMPERATURA PARA MITIGAR LAS PARADAS CAUSADAS POR ARRASTRE DE LÍQUIDOS HACIA LA SUCCIÓN DE UNA PLANTA COMPRESORA

RESUMEN

Luis Meléndez
PDVSA Intevep

Jowar Peña
PDVSA Intevep

Cesar Serrano
PDVSA Intevep

Oswaldo Rivas
PDVSA Intevep

En los procesos de manejo y transporte de gas, las plantas compresoras juegan un papel muy importante para elevar la presión a las condiciones requeridas para los procesos de acondicionamiento y fraccionamiento del gas natural, así como para su entrega final. Los equipos rotativos son las unidades más críticas dentro del proceso de compresión y éstos son susceptibles al arrastre de líquidos, presencia de sólidos, cambios en la composición del gas de alimentación y variaciones de flujo que pueden causar paradas por alta vibración y alta temperatura en los internos de dichas unidades. [1,2]. Los problemas de arrastre de líquido están asociados principalmente a altas velocidades de flujo en los equipos de separación [3] y variaciones en la corriente de alimentación, sin embargo una alta condensación de los líquidos en el sistema de enfriamiento, pudiese entregar a los equipos de separación interetapas una mayor cantidad de líquido de la que éstos pueden manejar, en tal sentido, su diseño debe ser lo suficientemente robusto a fin de garantizar el buen funcionamiento de las unidades compresoras. El objetivo del siguiente trabajo se centra en estudiar el comportamiento del arrastre de líquido asociado a la temperatura de descarga de los enfriadores, a fin de proponer un esquema de control que mitigue las paradas relacionadas a dicha problemática, disminuyendo los paros en la operaciones, así como la afectación de un volumen de gas que forma parte de la alimentación de una planta de extracción de líquidos. La metodología aplicada consistió en un levantamiento de información de todas las variables de proceso, muestreo y caracterización de las corrientes de gas, mediciones de arrastre en los equipos depuradores interetapas, simulación de la planta en estado estacionario y dinámico y realización de una propuesta de control. El estudio mostró que por encima de 110 °F el arrastre de líquidos disminuye hasta valores manejables por la unidad compresora (9 gal/MMPCED), adicionalmente el esquema de control planteado con el uso de un controlador proporcional, integral, derivativo (PID) mostró un óptimo desempeño para mantener la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento por encima de 110 °F.

Palabras clave: Plantas compresoras, arrastre de líquidos, control de procesos, funciones de transferencia, Identificación de modelos.

A PROPOSAL FOR TEMPERATURE CONTROL PREVENTING THE LIQUID CARRY OVER TO INLET COMPRESSION SYSTEMS

ABSTRACT

Compression plants have an important role at downstream process of natural gas chain value due to the pressure requirement for natural gas treating, processing and transporting. The liquid carry over phenomenon, solid deposition and the variation of intake gas composition and gas flow, could damage some parts inside the rotating equipment [1,2]. Liquid presence at the outlet of inter-stage scrubber would be associated to the liquid carry over phenomenon, besides, lower temperature at the cooler system would increase de volume of liquid at this stage [3], therefore the separation facilities inside the compression plants should guarantee the optimal performance of the compressor units. The aim of this work is to study the behavior of the outlet temperature at the cooler system as well as the presence of a liquid carry over phenomenon upstream compressor stages in order to propose an integrated system control for avoiding plant shutdown due to the presence of liquid that would affect the natural gas production. The methodology applied consisted in an exhaustive

survey of all process variables, the gas characterization and liquid carry over measurements at the outlet of inter-stage scrubber. In addition to this, a stationary and transient process simulation was done by using a commercial software. The results showed that at temperature above 110 °F the liquid carry over is reduced until values that will not affect the compression process (9 gal/MMSCFD). Moreover, the control system proposed, using a proportional-integral-derivative (PID) controller, showed an optimal performance to keep the outlet temperature of cooler system above the value required.

Keywords: Compressor plant, liquid carry over, process control, transfer functions, models identification

INTRODUCCIÓN

La planta compresora evaluada tiene la función de comprimir 100 MMPCED de gas desde 250 lpcm hasta 1100 lpcm mediante dos etapas de compresión, para posteriormente entregar un gas a una temperatura de 120 °F y una presión de 1100 lpcm a una planta de extracción de líquidos ubicada en el oriente del país. Durante la operación, la planta compresora ha presentado paradas recurrentes que ocasionan la afectación de un volumen de 100 MMPCED de la producción de gas, afectando aguas abajo la cadena de valor. Los manuales de la planta indican que las unidades compresoras deben recibir un gas por encima de 120 °F; sin embargo, los registros históricos muestran valores inferiores a 75 °F. Evaluaciones previas han evidenciado una baja eficiencia en los equipos de depuración, además de un sobredimensionamiento en los sistemas de enfriamiento interetapas, conformados por varias bahías de electroventiladores que giran a 270 RPM sin ningún tipo de control de velocidad; ambas condiciones asociadas a los cambios frecuentes en la composición y flujo de la alimentación han ocasionado la ingesta de líquidos en las unidades de compresión. Dicho trabajo se centra en estudiar

el comportamiento del arrastre de líquidos en función de la temperatura de salida del sistema de enfriamiento y proponer un esquema de control que permita mantener la temperatura del gas a la succión de las unidades compresoras en un valor óptimo a fin de reducir los problemas de arrastre de líquidos hacia dichas unidades.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

La planta estudiada cuenta con un tren de compresión con capacidad de 100 MMPCED de gas y una presión de descarga de 1100 lpc. El proceso de compresión se realiza en dos etapas desde 250 hasta 500 lpc en un compresor de baja y desde 500 hasta 1100 lpc en un compresor de alta; los compresores son equipos centrífugos diseñados para recibir hasta 120 MMPCED de gas con una temperatura de succión de 120 °F. Adicionalmente cuenta con un conjunto de electroventiladores de aire inducido con una capacidad de manejo de 150 MMPCED de gas y depuradores interetapas (depurador de baja y depurador de alta), así como un sistema de enfriamiento (Fig. 1).

METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio se dividió en varias etapas: 1) medición de arrastre de líquidos a la salida de los equipos de depuración a fin de evaluar el comportamiento del arrastre en función de la temperatura de descarga del sistema de enfriamiento, 2) estimación de arrastre mediante el empleo de simuladores comerciales, dichos valores fueron contrastados con valores de arrastre de líquidos registrados experimentalmente, 3) la simulación dinámica de la planta, a fin de verificar el comportamiento de la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento en función del tiempo al aplicarle una perturbación tipo escalón en la presión de entrada, temperatura del aire de enfriamiento y velocidad de giro de los ventiladores, 4) finalmente, según la respuesta obtenida de la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento en

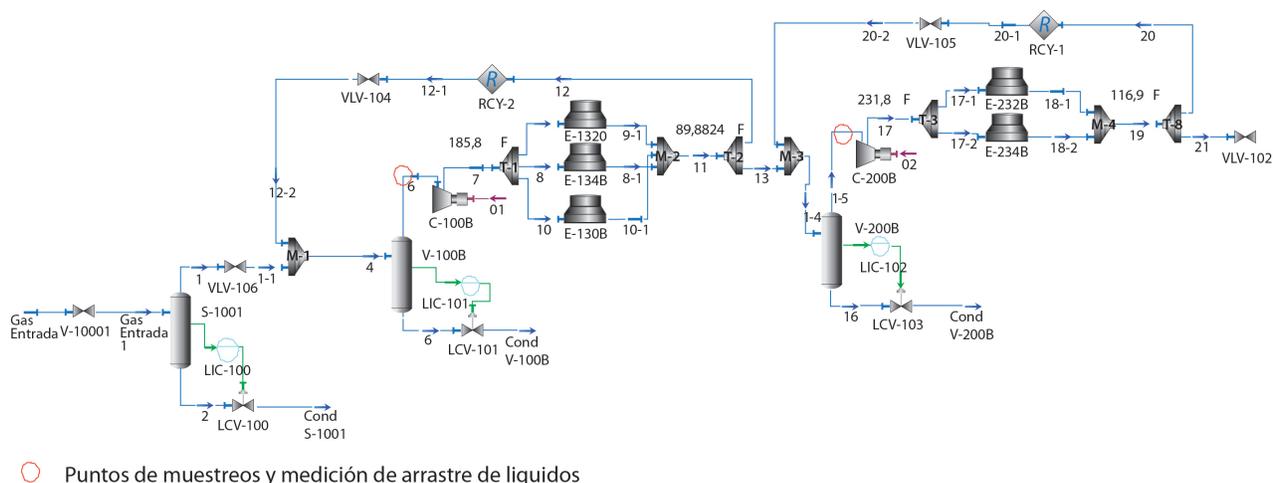


Fig. 1. Esquema general del proceso y puntos de medición de arrastre

función del tiempo y frente a las perturbaciones aplicadas, se determinó el tipo de función de transferencia que rige cada proceso y se realizó un esquema de control usando un software de simulación gráfica (Labview). Tanto la simulación realizada como el esquema de control se validaron con datos del comportamiento real de la planta.

Medición de arrastre de líquidos

Para la medición de arrastre de líquido de forma experimental se utilizó un equipo desarrollado por PDVSA Intevep (Sismagas®), un separador portátil que es instalado en una derivación de la línea a evaluar a las condiciones de presión y temperatura del sistema. El flujo que pasa por el equipo se controla y mide a fin de relacionar la cantidad de líquido separado en el equipo por unidad de volumen de gas. A fin de verificar la variación del arrastre de líquido en función de la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento, se intentó durante el estudio, mantener constante la temperatura de salida, mediante el encendido y apagado de forma manual de algunas unidades.

Simulación de la planta estado estacionario y dinámico

Para la simulación de la planta se utilizó un software comercial definiendo los siguientes parámetros:

1. Se definieron las bases de la simulación, toda la información de los componentes, propiedades del paquete termodinámico, se usó Soave-Redlich-Kwong (SRK).
2. Se definió la composición de la entrada con base en la cromatografía del gas correspondiente a la fecha de muestreo de junio de 2010 (caracterización hasta la fracción C11+).
3. Se crearon y definieron todas las corrientes de alimentación; así como las condiciones de presión, temperatura y composición.
4. Se introdujeron las operaciones unitarias (separadores, intercambiadores, compresores, entre otros).
5. Se fijó para el análisis la presión en las corrientes fronteras.
6. Se dimensionaron los equipos (diámetro, altura, configuración, curvas de operación, eficiencia).
7. Se especificaron los valores de resistencia y conductancia en las válvulas y enfriadores.
8. Se verificó que las variables reprodujesen los valores reales de operación (presión y temperatura) reportados durante los días del muestreo.
9. Se empleó la curva de operación de los compresores suministrada en la hoja de especificaciones dada por el proveedor.

Estimación del arrastre de líquidos mediante el uso de la simulación dinámica

Para simular el arrastre de líquido en el sistema se suministraron los siguientes datos y parámetros:

- Dimensionamiento de los depuradores (altura y diámetro)
- Modelo simple de pérdidas de calor en el equipo
- Configuración de las boquillas (diámetro y ubicación)
- El método de cálculo empleado para estimar el arrastre de líquido fue el módulo Profes Proseparator, el cual utiliza la configuración del depurador.

Identificación de las funciones de transferencia y diseño del esquema de control

Para controlar un proceso es necesario describir su comportamiento dinámico, a menudo es suficiente describir pequeñas perturbaciones del equilibrio. En este caso, el sistema puede ser modelado como un sistema dinámico lineal [4]. La identificación experimental de procesos dinámicos ha sido un área activa de investigación en los últimos años. El método más directo para obtener un modelo dinámico empírico de un proceso, es encontrar los parámetros de tiempo muerto, constante de tiempo y coeficiente de amortiguación (damping), entre otros; que se utilizaran experimentalmente de la respuesta escalón o mediante la respuesta al impulso [5]. Finalizada la simulación dinámica de la planta, se identificaron las siguientes variables: variable a controlar (temperatura a la salida de los enfriadores), variable manipulada (velocidad de giro de los ventiladores RPM) y las variables de perturbación (presión de entrada, y temperatura del medio de enfriamiento). Posteriormente, se le aplicó un cambio tipo escalón a las variables de perturbación y variable manipulada, a fin de verificar el efecto sobre la variable controlada. Según la respuesta de la variable controlada ante las perturbaciones aplicadas, se seleccionó la curva que mejor se adaptó a dicha respuesta mediante un ajuste de regresión. Posteriormente, mediante el uso de la herramienta de identificación de funciones de Matlab, se obtuvo cada función de transferencia. Identificadas las funciones de transferencia, se realizó la propuesta de control mediante un software de simulación gráfica (Labview).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medición experimental de arrastre de líquido a la salida de los depuradores de baja y alta

En la Fig. 2 se observan las variaciones de temperatura en las corrientes de succión de alta y baja, en contraste con la temperatura ambiente durante un período de muestreo de una semana.

Se observa una gran variabilidad de la temperatura de succión, tanto de alta como de baja, alcanzando valores mínimos cercanos a 75 °F y máximos de 100 °F. Además se observa el gran efecto que tiene la temperatura ambiente sobre el comportamiento de dichas variables. Es importante mencionar que la temperatura de operación mostrada en la hoja de especificaciones para los compresores, indican una temperatura de succión de 120 °F.

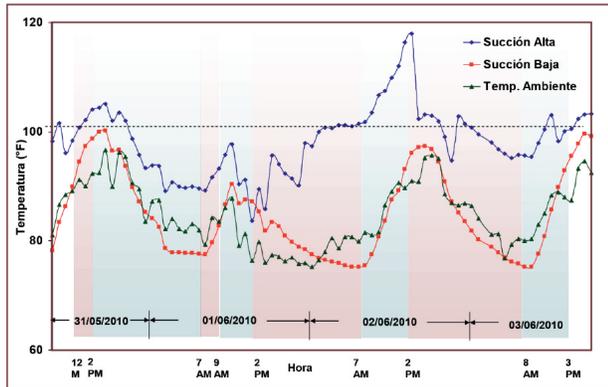


Fig. 2. Comportamiento de la temperatura durante el estudio

La Fig. 3 muestra el comportamiento de la temperatura a la salida del separador de baja y la cantidad de arrastre expresado en Gal/MMPCN para cada uno de los muestreos. El valor reportado durante el día 01/06/2010 en el período de muestreo comprendido entre las 9:00 hasta las 14:00 correspondiente a una cantidad de arrastre de 348 Gal/MMPCN, indica una gran diferencia con el resto de los valores reportados cuyo valor máximo alcanzó 85,87 Gal/MMPCED, dicha medición pudo verse afectada por efecto de la lluvia durante el muestreo. Sin embargo, el resto de los valores reportados indican una importante influencia de la temperatura del gas en el arrastre de líquido, aumentando por encima de 70 Gal/MMPCED a temperaturas por debajo de 90 °F.

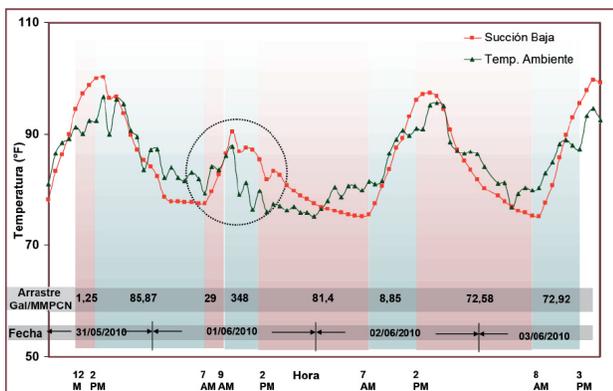


Fig. 3. Comportamiento de la temperatura del gas en la succión de baja, temperatura ambiente y arrastre de líquido medido

De igual forma se observa la influencia que tiene la temperatura de salida sobre el arrastre de líquido en el separador de alta; los resultados indican que por encima de 100 °F el valor de arrastre disminuye por debajo de 100 Gal/MMPCED (Fig.4).

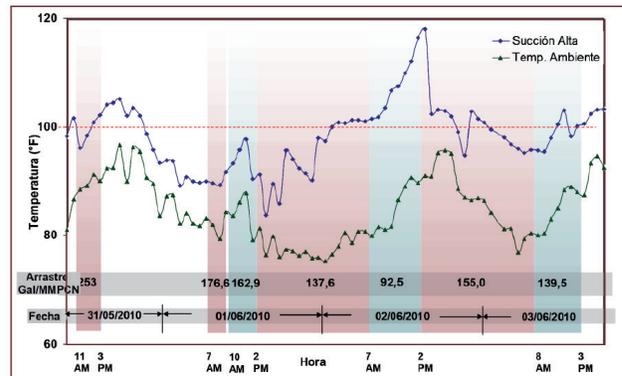


Fig. 4. Comportamiento de la temperatura del gas en la succión de alta, temperatura ambiente y arrastre de líquido medido

Simulación de la planta compresora y estimación de arrastre mediante la herramienta de simulación

La simulación dinámica mostró un buen ajuste con los valores reales de operación; tal como se muestra en la Fig. 5 y los valores de presión mencionados en la descripción de proceso. La estimación de arrastre haciendo uso de la simulación dinámica indican valores similares en orden de magnitud con los valores de arrastre reportados en la medición.

Al aumentar la temperatura del gas a la salida del sistema de enfriamiento por encima de 110 °F (entrada del depurador de alta), se observa que la cantidad de arrastre de líquido disminuye considerablemente a valores por debajo de 22 barriles por día, equivalentes a 9 gal/MMPCED (Tabla 1). Este valor de arrastre, a pesar que se encuentra por encima del valor máximo permisible 0,1 gal/MMPCED, puede ser manejado por el compresor.

Comportamiento de la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento frente a variaciones de presión, temperatura del aire de enfriamiento y velocidad de giro de los ventiladores

Para la identificación de los modelos dinámicos se utilizó la respuesta al escalón, con la finalidad de ver el comportamiento del sistema ante una perturbación.

La Tabla 2 muestra las variables controladas, variables manipuladas y variables de perturbación del equipo de interés.

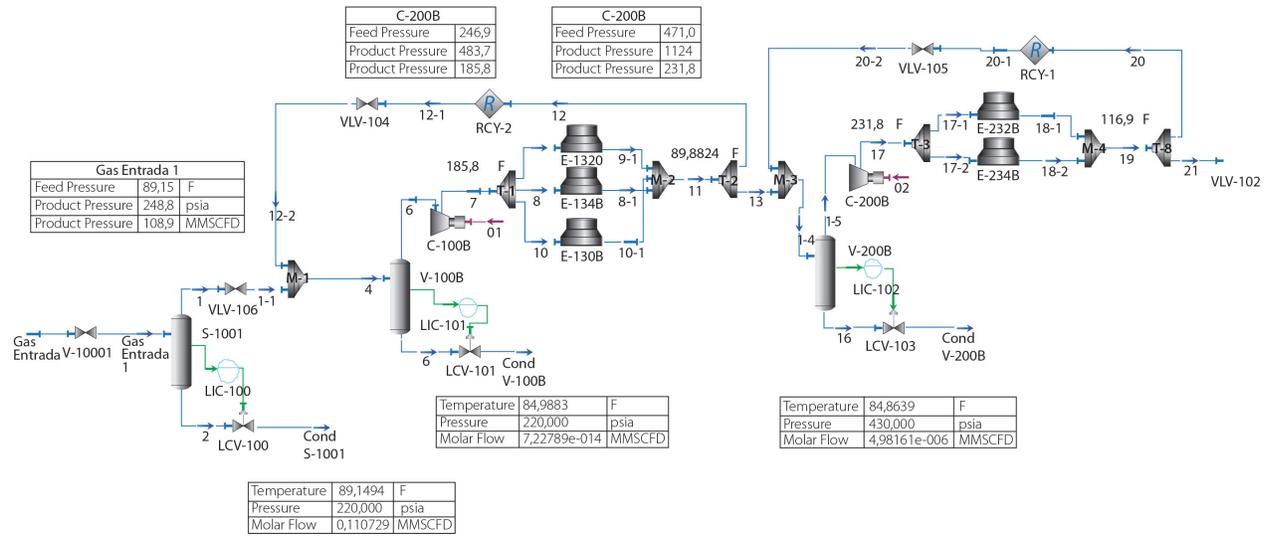


Fig. 5. Diagrama del proceso condiciones de operación

Tabla 1. Valores de arrastre de líquido medidos experimentalmente y estimados mediante simulación

| Equipo | Condición de presión y Temperatura | Medición de arrastre con Sismagas (Gal/MMPCED) | | Estimación de arrastre con el uso del simulador (Gal/MMPCED) |
|------------------------------------|---|--|------------------------|--|
| | | Arrastre Total de Líquido | Porcentaje de Agua (%) | |
| Succión de baja (salida del V-100) | 240 lpc, 90 °F (Condición normal de operación) | 1,26 | 100 | 3,44 |
| Succión de baja (salida del V-200) | 451 lpc, 92 °F (Condición normal de operación) | 176 | 95 | 134 |
| | 459 lpc, 100 °F | 92 | 9 | 75 |
| | 459 lpc, 100 °F | SM | SM | 9 |

Tabla 2. Definición de la variable controlada, manipulada y variables de perturbación

| Equipo | Variable a controlar | GM Variable manipulada | GL Variable de perturbación |
|-------------|----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Enfriadores | Temperatura del gas | Velocidad del motor RPM | Temperatura de entrada del gas |
| | | | Temperatura del aire |
| | | | Presión del gas |

Como puede apreciarse en la Fig. 6, la temperatura del gas a la salida del sistema de enfriamiento (entrada al depurador de baja) muestra el efecto esperado ante una perturbación tipo escalón en la temperatura de entrada. El tiempo de respuesta de esta variable es de 25 minutos aproximadamente. La respuesta de la temperatura de salida se comporta como un atraso de primer orden sin tiempo muerto (PO).

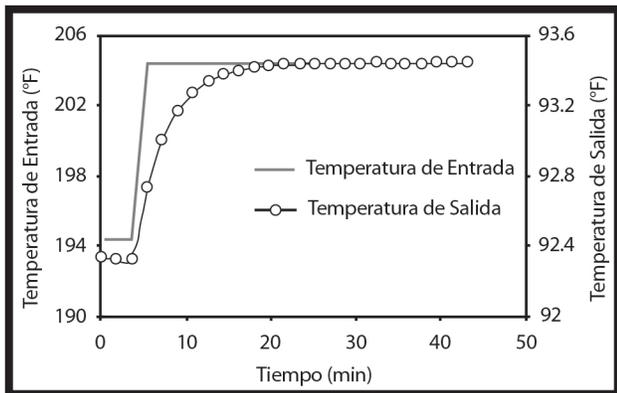


Fig. 6. Respuesta de la temperatura de salida frente a un perturbación tipo escalón de la temperatura de entrada

Se observa, que frente a un ΔP de 10 lpcm, la temperatura del gas a la salida del sistema de enfriamiento aumenta mostrando una respuesta adelanto/atraso, alcanzando un máximo para luego regresar y estabilizarse en un tiempo de respuesta de aproximadamente 25 minutos, tal como se muestra en la Fig. 7.

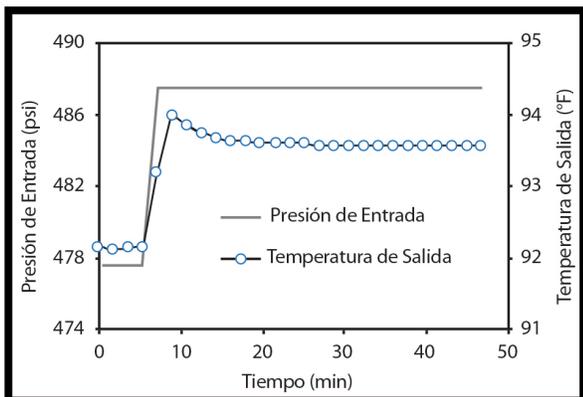


Fig. 7. Respuesta de la temperatura de salida frente a una perturbación tipo escalón de la presión de entrada

La temperatura del gas a la salida del sistema de enfriamiento muestra una respuesta de primer orden sin tiempo muerto ante un cambio en la velocidad de giro del ventilador. Se observa en la Fig. 8 que ante un cambio escalón de +8,33 % en la velocidad de giro del ventilador, la temperatura de salida desciende con un tiempo de respuesta de aproximadamente 25 minutos.

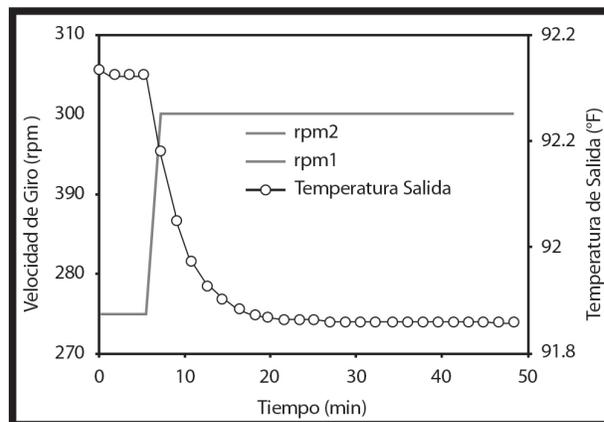


Fig. 8. Respuesta de la temperatura de salida frente a una perturbación tipo escalón en la velocidad de giro de los ventiladores

Al realizar un salto escalón en la temperatura de entrada del aire de enfriamiento, se observa una respuesta adelanto/atraso en la temperatura de salida del gas tal como se muestra en la Fig. 9, la salida del sistema logra estabilizarse en un tiempo de 3 minutos aproximadamente.

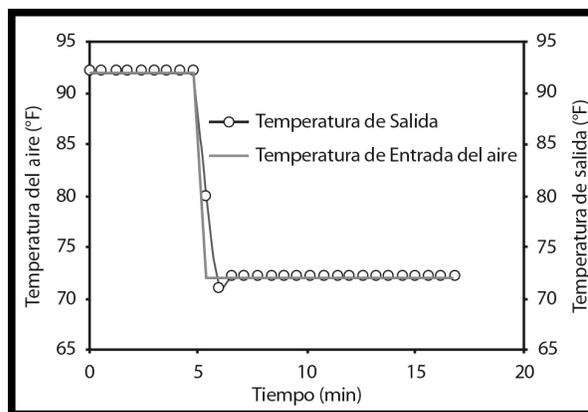


Fig. 9. Respuesta de la temperatura de salida frente a una perturbación tipo escalón en la temperatura del aire de enfriamiento

Identificación de las funciones de transferencia

Las funciones de transferencia arrojadas con la herramienta de identificación de Matlab, muestra una buena correlación para todos los casos. En todas, se asumió una función de primer orden sin tiempo muerto; ya que éstas reproducen el comportamiento de las variables estudiadas. Ver Tablas 3 y 4.

Tabla 3. Modelo de función de transferencia que rige el comportamiento entre la variable controlada y la variable manipulada

| Equipo | Variable a controlar | Variable manipulada | Gp Modelo | Correlación R ² entre los datos y el modelo |
|----------|-----------------------|------------------------------|------------------------------------|--|
| Efriador | Temperatura de salida | Velocidad del ventilador rpm | $G_p = \frac{-0,21228}{(16s + 2)}$ | 0,9507 |

Tabla 4. Funciones de de transferencia que rigen el comportamiento entre la variable controlada y las variables de perturbación

| Equipo | Variable a controlar | Variable de perturbación | G _L Modelo | Correlación R ² entre los datos y el modelo |
|----------|-----------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|
| Efriador | Temperatura de salida | Temperatura del gas | $G_p = \frac{-0,47139}{(12,47s + 3)}$ | 0,9981 |
| | | Presión del gas | $G_p = \frac{0,274}{(16s + 2)}$ | 0,9986 |
| | | Temperatura del aire | $G_p = \frac{1}{(2s + 1)}$ | 0,9915 |

Propuesta de un esquema de control de temperatura

La Fig. 10 muestra el esquema de control propuesto a lazo cerrado con todas las funciones de transferencia identificadas. Se incluye un controlador (PID) el cual mostró un buen desempeño para controlar la variable de interés frente a las perturbaciones aplicadas. Dicha Figura muestra el diagrama de bloque con todos los lazos realizada mediante un lenguaje de programación gráfica (Labview).

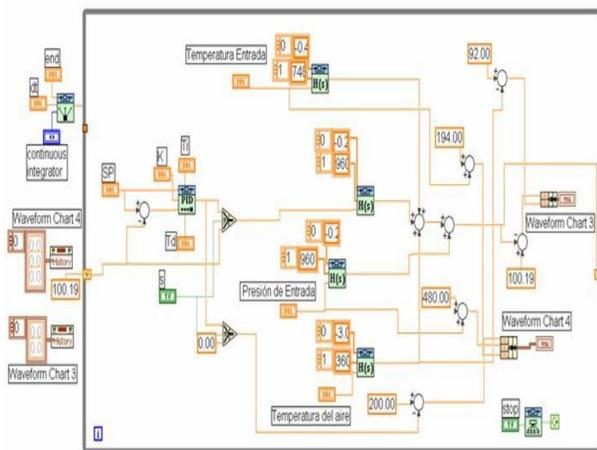


Fig. 10. Diagrama a lazo cerrado del esquema de control propuesto

El comportamiento de la temperatura a la salida del sistema de enfriamiento reproduce el comportamiento real usando la función de transferencia identificada. Adicionalmente, se observa en la Fig. 11, el comportamiento de la variable manipulada (velocidad de giro RPM) a fin de mantener la variable controlada en el valor deseado, mostrando un buen desempeño.

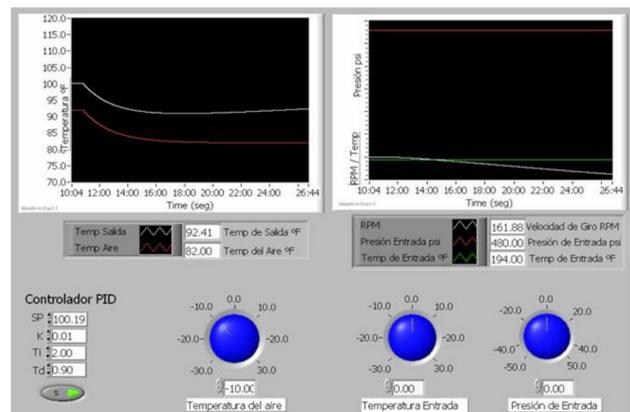


Fig. 11. Comportamiento de la variable controlada frente a una perturbación en la temperatura del aire de enfriamiento usando el esquema de control propuesto

CONCLUSIONES

El uso de un control de temperatura en el sistema de enfriamiento puede ser una opción rápida para mitigar el arrastre de líquido hacia la succión de los compresores para plantas existentes y para los casos en los que el reemplazo de los equipos de depuración sea poco viable.

Por encima de 110 °F a la salida del sistema de enfriamiento, el arrastre de líquidos hacia la succión de la planta compresora evaluada puede disminuir a valores manejables por el compresor (9 gal/MMPCED).

Las funciones de transferencia identificadas reprodujeron de manera óptima el comportamiento de las variables estudiadas.

El uso de un controlador PID en la propuesta de control, demostró un buen desempeño para mantener la temperatura en el valor deseado (100 °F) a las condiciones normales de operación y frente a cambios en la temperatura, presión del gas y temperatura del aire de enfriamiento.

REFERENCIAS

[1]. Greene, R (1989). Compresores, selección uso y mantenimiento. McGraw-Hill. Primera Edición.

[2]. Staroselsky, N., Ladin, L. Improved surge control for centrifugal compressors. Chemical Engineering May 21, 1979

[3]. Campbell, J. (1994). Gas conditioning and processing, 7ma ed. Vol 2. pp 63-99

[4]. Åström, K. and Hägglund, T. (2006). Advanced PID control. ISA. Research Triangle Park, NC, pp 12

[5]. Jingjie, J., Ximping, Z., Quanshan, L., Huan, W., and Liden, P., "An identification method based on the improved NLJ algorithm and its application", Chin.J. Chem. Eng., 15(1), 88-91(2007).

UN MÉTODO PARA LA FORMACIÓN, ROMPIMIENTO Y DESHIDRATACIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO EN AGUA COMO UNA OPCIÓN PARA EL TRANSPORTE DE LOS CRUDOS PESADOS Y EXTRAPESADOS

RESUMEN

Xiomara Gutiérrez
PDVSA Intevep

Raúl Saud
PDVSA Intevep

Josmar Blanco
PDVSA Intevep

Romer Salas
PDVSA Intevep

Edward Martínez
PDVSA Intevep

Emir Escalona
PDVSA Intevep

Luis Marcano
PDVSA Intevep

Se presenta un método para preparar emulsiones de crudo pesado o extra pesado en agua, con propiedades adecuadas para ser consideradas una opción tecnológica para el transporte y manejo de crudos pesados o extra pesados en la República Bolivariana de Venezuela, a través de tuberías u oleoductos, hasta las refinerías en las que serán tratados para su posterior comercialización. Para formar las emulsiones, se utilizaron diferentes crudos extra pesados provenientes de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (FPOHC) y una formulación sencilla con pocos aditivos y que consiste fundamentalmente en la activación de los surfactantes naturales presentes en la mayoría de los crudos pesados y extra pesados de la FPOHC y el contacto del crudo con una fase acuosa de pH básico. Esta formulación permite preparar emulsiones con muy baja energía y corto tiempo de mezclado y facilita su rompimiento y deshidratación con una alta eficiencia. La tecnología de emulsiones pudiera competir ventajosamente con los métodos convencionales para transporte de crudos pesados y extra pesados, tales como el método de diluyente; ya que la principal desventaja que ha presentado la tecnología de emulsiones de crudo pesado o extra pesado en agua, es disponer de métodos eficientes para romper y deshidratar las emulsiones formadas.

A METHOD FOR FORMATION, BREAKAGE AND DEHYDRATION OF CRUDE OIL IN WATER EMULSIONS AS AN ALTERNATIVE FOR HEAVY AND EXTRAHEAVY CRUDE OIL TRANSPORTATION

ABSTRACT

This paper shows a method to prepare heavy or extra-heavy crude oil in water emulsions with properties to be considered as an option to transport and handle heavy or extra heavy crude oils produced in the Bolivarian Republic of Venezuela, through pipelines to refineries where, they are transformed for a later commercialization. Extra-heavy crude oils belonging from Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (FPOHC) were used to form emulsions with a simple formulation containing few additives that initiate activation of natural surfactants present in most (FPOHC) heavy and extra heavy crude oils, and the contact of crude oils with an aqueous phase with a basic pH. This formulation allows preparing emulsions with very low energy and short mixing times and facilitates its breakage and dehydration with a high efficiency. With this method, emulsions technology could take advantage to compete against conventional methods for heavy and extra heavy crude oil transportation, such as the diluents method, since the main disadvantage of emulsion technology is the availability of efficient methods to break and dehydrate formed emulsions.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la producción diaria de petróleo en la República Bolivariana de Venezuela se encuentra sobre los 3 millones de barriles. Se quiere incrementar la producción para el año 2014 a más de 4 millones de barriles diarios. Las principales reservas probadas de crudo venezolano son de categoría pesado (CP) y extra pesado (XP), las cuales se ubican en 297 mil 571 millones de barriles y su explotación y producción está principalmente condicionada a su viscosidad. Para llevar la producción actual a ese tope, se debe disponer de tecnologías que satisfagan el manejo y transporte de CP y XP hasta las refinerías o mejoradores para su procesamiento y posterior comercialización.

Desarrollar métodos para atender tales requerimientos permite incursionar en mecanismos diferentes o perfeccionar los existentes. En el caso del transporte y manejo estos crudos, los costos relacionados con los métodos de calentamiento y dilución pueden ofrecer poca rentabilidad operacional. Los métodos de dilución poseen como fuerte restricción la disponibilidad del diluyente y los métodos de mejoramiento que se desarrollan en la actualidad para responder a la demanda mundial, se encuentran aún en fase de demostración. Frente a esas limitaciones, la tecnología de emulsiones de CP o XP en agua, surge como una de las opciones más viables.

Las emulsiones de CP o XP en agua muestran un gran potencial para producir, manejar y transportar estos crudos. Sin embargo, existen algunos retos que considerar para la implantación de la tecnología en nuestro país; entre los cuales se pueden mencionar los siguientes: las emulsiones de CP o XP en agua estabilizadas por surfactantes naturales (SN), ampliamente utilizadas, tienden a ser muy estables y los volúmenes de agua a separar, una vez que cumplido el objetivo de transportar crudo, son muy altos (30 a 50 %). Por lo tanto, el rompimiento y deshidratación de la emulsión es difícil y costoso, ya que por lo general, se requieren aditivos antiemulsificantes, altas concentraciones de sales y calentamiento.

Por todo lo planteado, se debe tratar de formular emulsiones con una estabilidad tal, que permita su transporte por las tuberías y oleoductos hasta su destino final y su posterior rompimiento y deshidratación, mediante procesos con el mejor costo efectivo. En la medida en la que se venzan estos obstáculos, la tecnología de emulsiones para transporte y manejo de CP y XP venezolanos, podrá competir de manera eficiente con el método de dilución y ser una alternativa que contribuya a la valorización de los crudos de la Faja Petrolífera del Orinoco Hugo Chávez (FPOHC) y el incremento de la producción.

PDVSA Intevep ha realizado estudios que demuestran que el tipo de álcali y la concentración utilizada para activar los SN, son variables de formulación que afectan notablemente las propiedades y la estabilidad de las emulsiones [1-8]. Por tanto, esta investigación se basó en evaluar dichos parámetros, lo cual permite general emulsiones de CP o XP en agua de uso potencial para transportar y manejar estos crudos con el mejor costo efectivo.

ANTECEDENTES

Los métodos tradicionales empleados para el manejo y transporte de CP o XP son: calentamiento, dilución y mejoramiento o "upgrading". Existen otros métodos que no se han desarrollado ni aplicado, tales como la tecnología de emulsiones y de flujo anular [9]. Todos estos métodos tienen ventajas y desventajas; sin embargo, si se hace un análisis detallado de las diferentes tecnologías, la de emulsiones pudiera presentar mayores ventajas si se diseña un buen procedimiento de implantación.

Por ejemplo, cuando se usa el método de calentamiento, se requieren temperaturas superiores a 60 °C para lograr disminuir la viscosidad del XP a valores por debajo de 0,4 Pa.s para que el crudo pueda manejarse y transportarse (Fig. 1). Este requerimiento implica un costo muy alto de aplicación y también refleja su ineficiencia. De manera similar, en la tecnología de dilución se requiere utilizar un porcentaje de diluyente superior al 40 % para lograr disminuir la viscosidad a valores en los que el XP pueda ser manejado y transportado (Fig. 2), lo que también implica altos costos de aplicación e ineficiencia. Por el contrario, en el caso de la tecnología de emulsiones, cuando se utiliza desde 70 hasta 30 % de agua para emulsionar el crudo, los valores de viscosidad del XP pueden caer hasta 2 órdenes de magnitud de su valor original y el crudo puede ser manejado y transportado por tuberías y oleoductos (Fig. 3) [10]. Por lo general, se requieren viscosidades menores o iguales a 0,4 Pa.s (400 cP) para que el XP pueda ser transportado a temperatura ambiente.

Desde hace ya dos décadas, la tecnología de emulsiones ha sido propuesta por PDVSA Intevep para transportar CP y XP venezolanos [1-8]. Esta tecnología consiste en dispersar gotas pequeñas de crudo en agua con relaciones que van desde 50/50 hasta 70/30 (p/p) crudo/agua utilizando aditivos surfactantes para facilitar su formación y mantener su estabilidad en el tiempo. Una vez que el CP o XP es emulsiona en agua mejora notablemente su movilidad; ya que la viscosidad de la emulsión puede llegar a ser tan baja como la del agua o cercana a ésta, facilitando así el transporte y manejo de los CP y XP.

La tecnología de emulsiones tiene su costo asociado, siendo principal contribuyente, el aditivo surfactante. Por lo general, se requiere utilizar concentraciones altas de

surfactante para garantizar la estabilidad de la emulsión durante su transporte por tuberías y almacenamiento hasta su destino final. Para solventar este problema se utilizan los SN presentes en la mayoría de los CP y XP venezolanos como aditivo surfactante. Los SN, son en su mayoría compuestos ácidos del tipo ácidos carboxílicos de diferentes pesos moleculares que en contacto con una fase acuosa con pH básico, se ionizan, produciendo sus sales o carboxilatos, los cuales poseen excelentes propiedades de surfactante hidrofílico y son capaces de disminuir la tensión interfacial del sistema crudo-agua hasta valores en el orden de 10^{-2} a 10^{-3} dinas/cm, permitiendo que se formen y estabilicen emulsiones del tipo aceite en agua (O/W) de manera sencilla [1,5].

Para formar emulsiones de CP o XP en agua, estabilizadas con SN, se han evaluado diferentes bases, tales como: álcalis convencionales del tipo NaOH y Na_2CO_3 y algunas bases orgánicas del tipo alquilamina. Los resultados en cuanto a las propiedades de la emulsión varían notablemente y dependen marcadamente de otras variables de formulación como la concentración y tipo de sal en la fase acuosa [1-3]. En la literatura se han reportado varios artículos relacionados con el uso de emulsiones de CP o XP en agua como un método para transportar y manejar estos crudos [9-18]. Diferentes investigadores pertenecientes a universidades e institutos de países que no poseen CP o XP, han mostrado interés en estudiar la tecnología de emulsiones para el transporte de estos crudos, con lo cual se evidencia que esta tecnología muy pronto tendrá que resurgir para solventar problemas asociados al transporte y manejo de crudos altamente viscosos, cuando su explotación y producción a gran escala sea una necesidad impostergable.

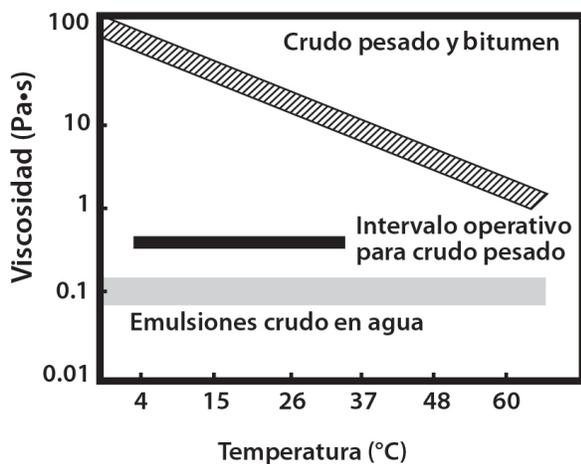


Fig.1. Comparación entre el efecto del calentamiento y la formación de emulsiones sobre la reducción de la viscosidad de crudos pesados y bitumen (modificado de Saniere, Henaut y Argillier, 2004)

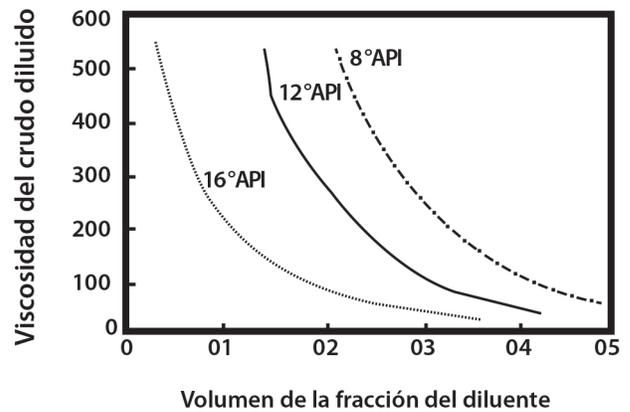


Fig.2. Efecto del diluyente sobre la reducción de la viscosidad de crudos con diferente gravedad $^{\circ}\text{API}$ (modificado de Saniere, Henaut y Argillier, 2004)

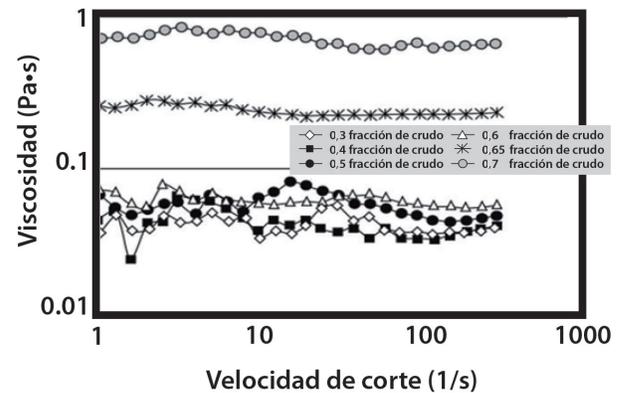


Fig.3. Viscosidad de emulsiones de crudo extrapesado en agua sometidas a diferentes velocidades de corte (modificado de Langeuin, Pateau, Henaut y Argillier, 2004)

PARTE EXPERIMENTAL

• Sistemas evaluados

Crudos extra pesados (XP) provenientes de diferentes campos de la FPOHC, entre 8 y 10 $^{\circ}\text{API}$ -agua-NaCl-SN, activados con NaOH o etilamina (base orgánica de bajo peso molecular y altamente volátil, con punto de ebullición 17 $^{\circ}\text{C}$)

• Preparación de las emulsiones de XP en agua (O/W)

Las fases crudo-agua conteniendo los aditivos de la formulación se mezclaron utilizando una energía de mezclado entre de 200 y 300 rpm durante 2 min a una temperatura de calentamiento entre 50 y 55 $^{\circ}\text{C}$, para bajar la viscosidad del crudo y favorecer el mezclado entre las fases. Para formar las emulsiones se utilizó agua proveniente de un río ubicado en la FPOHC (río Morichal), la cual contiene bajo contenido de sales.

• Variables de formulación y formación estudiadas

Concentración de NaOH: (400 – 1500 ppm), concentración de etilamina (500-1500 ppm), concentración de NaCl (200-2000 ppm), relación crudo-agua (RCA) (50/50, 60/40 y 70/30 p/p). Todas las concentraciones se reportan con respecto a la fase acuosa.

• Caracterización de las emulsiones

Una vez formadas las emulsiones, se caracterizaron determinando su diámetro promedio de gota y viscosidad a la temperatura del laboratorio (22 °C)

• Pruebas de estabilidad estática

Las emulsiones se almacenaron entre 30 y 40 °C durante 30 días y se realizó un análisis periódico de su diámetro promedio de gota y viscosidad. Se evaluó un intervalo de temperatura para simular las condiciones de temperatura más severas que pudieran presentarse en las áreas operacionales, cuando los crudos se transporten por tuberías y oleoductos. Por lo general, se ha observado en las emulsiones O/W, que cuando la temperatura se incrementa, se promueven los fenómenos de floculación y coalescencia que desestabilizan las emulsiones.

• Pruebas de rompimiento y deshidratación de las emulsiones

Para las pruebas de rompimiento y separación de fases se evaluaron dos métodos probados tanto por separado como de forma combinada. Los métodos utilizados fueron los siguientes:

• Calentamiento entre 50 a 85 °C

• Adición de salmuera (NaCl) entre 0,25 a 2,0 % (p/p)

Los ensayos de rompimiento se llevaron a cabo mediante pruebas convencionales de botella, empleando para ello, envases cónicos tipo zanahoria de 100 ml de capacidad. El proceso de rompimiento y deshidratación fue evaluado durante un intervalo de tiempo entre 2 y 24 horas.

• Determinación de la concentración de NaCl en la fase acuosa separada

Se empleó el método de titulación argentométrica, siguiendo la norma ASTM D 512-04, el cual consiste en titular soluciones salinas con una solución de nitrato de plata, empleando dicromato de potasio como indicador de pH. Primeramente se corroboró la norma titulando un blanco de 1,5 % (p/p) de NaCl en agua destilada. El promedio de la titulación de este blanco resultó 1,497 (p/p) %, un de error de 0,3 %.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

• Formación de las emulsiones con NaOH

Para la formación de las emulsiones se utilizó un XP (crudo San Diego Norte), proveniente del Distrito San Tomé de la FPOHC (Tabla 1); y se evaluaron diferentes concentraciones del álcali NaOH como agente activador de los SN presentes en el crudo. En todo el intervalo de concentración de NaOH evaluado, se observó la formación de emulsiones O/W con diámetros promedio de gota disminuyendo con el incremento de la concentración de NaOH (Fig. 4), un comportamiento predecible, ya que se pueden ionizar o activar más SN en presencia de mayores concentraciones de álcali; debido a que los SN son principalmente, compuestos orgánicos con grupos funcionales ácidos, que al reaccionar con el álcali, producen iones carboxilatos con excelentes propiedades tensoactivas que se adsorben en la interfase crudo/agua, para facilitar la formación de la emulsión O/W.

Tabla 1. Caracterización de algunos de XP provenientes de la FPOHC

| Propiedades | Crudo San Diego Norte (Distrito San Tomé) | Crudo Campo Bare (Distrito Cabrutica) |
|----------------------------------|---|---------------------------------------|
| H ₂ O (%) | 8 | Trazas |
| Gravedad API (60 °F) | 9,4 | 9 |
| Viscosidad (cP a 20 s - 1,30 °C) | 17140 | 36470 |
| Saturados (%) | 20,56 | 24,08 |
| Aromáticos (%) | 43,98 | 42,40 |
| Resinas (%) | 31,79 | 18,26 |
| Asfaltenos(%) | 3,67 | 2,79 |
| Acidez (mgKOH/g muestra) | 3,02 | 15,26 |
| Salinas (PTB) | >150 | - |
| A&S (%) | 8 | Trazas |

Se determinó la viscosidad de las emulsiones formadas (Fig. 5) Los valores disminuyen en 2 órdenes de magnitud en todo el intervalo de concentración de NaOH, si se compara con el valor mostrado por el crudo sin emulsionar (17140 cP), a una tasa de corte de 20 s⁻¹; indicando que esta metodología reduce considerablemente la viscosidad.

Adicionalmente, se observa que la viscosidad incrementa con la concentración de NaOH (Fig. 5), siendo más notable a la concentración de 1500 ppm. Este resultado se relaciona con los valores del diámetro promedio de gota, ya que está reportado que mientras más pequeño es el diámetro de la emulsión, mayor es su viscosidad [4, 19].

También se realizó un estudio de estabilidad estática a las emulsiones formadas con NaOH, observándose pocas variaciones en el diámetro promedio de la gota durante 5 días de almacenamiento, lo cual evidencia su estabilidad frente al fenómeno de coalescencia (Fig. 6)

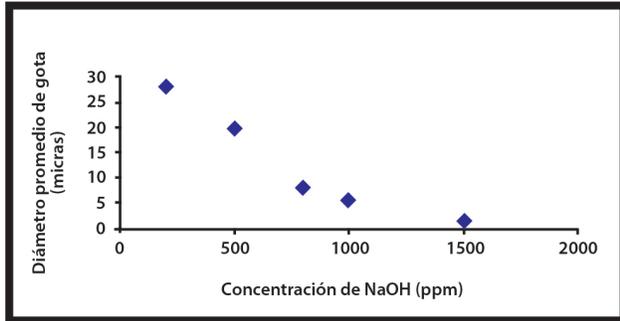


Fig. 4. Variación del diámetro promedio de gota en función de la concentración de NaOH para las emulsiones O/W con relación crudo/agua 50/50 (p/p)

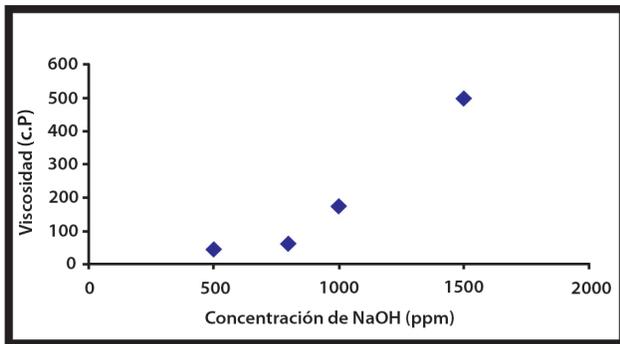


Fig. 5. Variación de la viscosidad de las emulsiones con relación crudo/agua 50/50 (p/p) en función de la concentración de NaOH a 30 °C

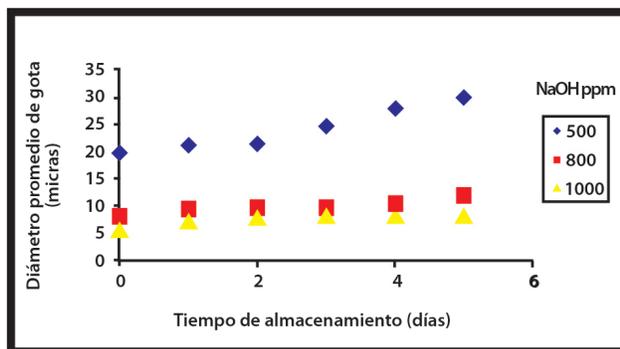


Fig. 6. Variación del diámetro promedio de gota en función del tiempo de almacenamiento de las emulsiones con relación crudo/agua 50/50 (p/p) a 30 °C

Por el contrario, todas las emulsiones presentaron un incremento acelerado de la viscosidad el primer día de almacenamiento (Fig. 7). Se ha reportado, que cuando hay agua dispersa en el crudo tal como es el caso estudiado, (crudo con 8 % de agua dispersa) y éste se emulsiona se forma una emulsión múltiple del tipo W/O/W (Fig. 8) Además, si el agua dispersa en el crudo contiene una concentración de sal mayor a la de la fase continua agua, se produce un efecto de ósmosis entre fases que conduce a una difusión del agua desde la fase continua a la fase acuosa dispersa atrapada en el crudo hasta que se equilibren las concentraciones de sal [1, 2, 20]. Este efecto hace que la viscosidad de la emulsión incremente aceleradamente con el envejecimiento y es lo que probablemente sucede a las emulsiones en este estudio.

Para solventar este problema, se agregaron diferentes concentraciones de NaCl a las formulaciones de las emulsiones de tal manera de equilibrar la fuerza iónica de la fase continua agua y la fase dispersa agua atrapada.

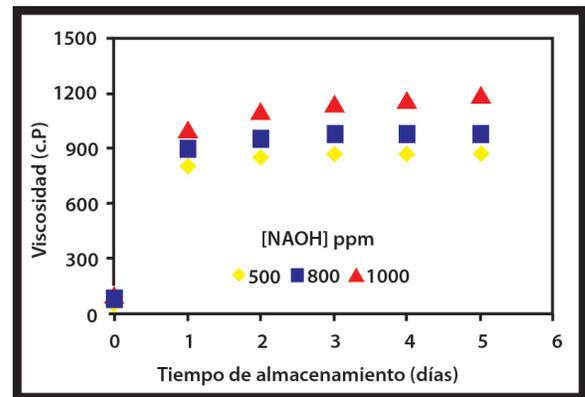


Fig.7. Variación de la viscosidad de las emulsiones con relación crudo/agua 50/50 (p/p) en función del tiempo de almacenamiento a 30 °C

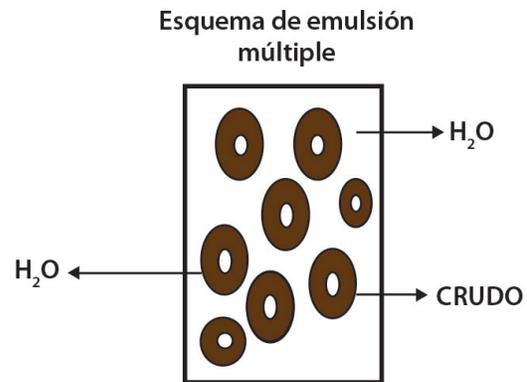


Fig.8. Representación esquemática de una emulsión múltiple W/O/W

Para una emulsión formada con 600 ppm de NaOH en la fase acuosa, se observa que la adición de NaCl controla la viscosidad en su valor original; es decir, se inhibe el efecto osmótico (Fig. 9) Los mejores valores de concentración del NaCl estuvieron entre los 1000 y 2000 ppm, intervalo en el que se obtienen valores de viscosidad entre 50 y 200 cP. Cuando la formulación no contiene NaCl, la emulsión incrementa su viscosidad hasta 2500 cP solo con 1 día de almacenamiento o envejecimiento.

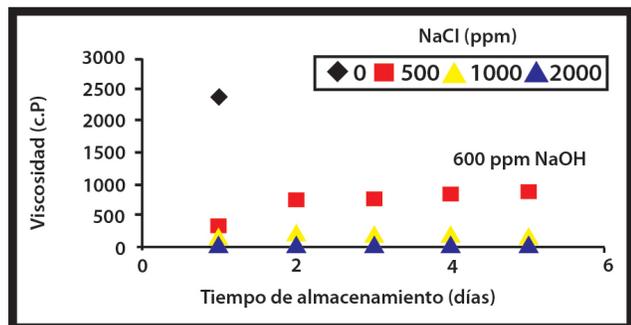


Fig. 9. Variación de la viscosidad de las emulsiones con relación crudo/agua 50/50 (p/p) en presencia y ausencia de NaCl en función del tiempo de almacenamiento a 30 °C

En la Fig. 10 se muestra un estudio más completo de la variación del diámetro promedio de gota y la viscosidad en función del tiempo de almacenamiento para una emulsión formulada con 600 ppm de NaOH y 2000 ppm de NaCl durante 30 días a 40 °C. Se demuestran pequeñas variaciones del diámetro promedio de gota y de la viscosidad en el tiempo. Por otra parte, el intervalo de viscosidad es lo suficientemente bajo (50 – 150 cP) para permitir el manejo y el transporte de este crudo a través de tuberías y oleoductos utilizando este método sin que se desestabilice la emulsión.

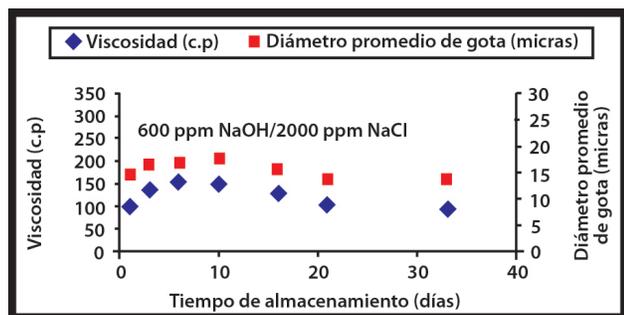


Fig. 10. Variación del diámetro promedio de gota y viscosidad de las emulsiones formadas con 600 ppm de NaOH, 2000 ppm de NaCl y una relación crudo/agua 50/50 (p/p) en función del tiempo de almacenamiento a 40 °C

En la Fig. 11 se presenta a manera de resumen, los cambios de viscosidad de este XP cuando es dispersado en la forma de una emulsión de crudo en agua con relaciones que van desde 50/50 hasta 70/30 (p/p)

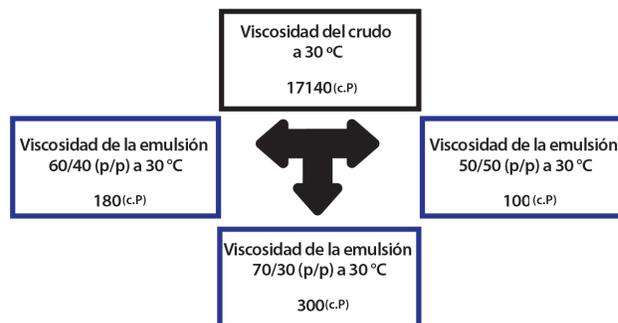


Fig. 11. Comparación de la viscosidad del XP San Diego Norte y su viscosidad cuando se dispersa en la forma de una emulsión de crudo en agua con RCA entre 50/50 y 70/30 (p/p)

• Rompimiento y deshidratación de las emulsiones formadas con NaOH

Para el estudio de rompimiento y deshidratación de las emulsiones formadas con NaOH, se seleccionó un sistema con una relación crudo/agua de 50/50 (p/p) y formada con 600 ppm de NaOH y 1000 ppm de NaCl en la fase acuosa, ya que mostró las propiedades adecuadas para ser usada en el transporte y manejo del XP evaluado. Como se describió en la parte experimental, la emulsión se sometió a diferentes condiciones fisicoquímicas, con el fin de promover su desestabilización y ruptura. A continuación se presentan y discuten los resultados.

• Efecto del calentamiento

Las emulsiones se sometieron a calentamiento, con el fin de evaluar la acción del efecto térmico en su desestabilización y separación de las fases. Los resultados mostraron que la emulsión se desestabiliza cuando es sometida a 80 °C durante 24 horas (Fig. 12). Una de las fases observadas era la emulsión original del tipo O/W y la otra, era una emulsión inversa de fase continua agua del tipo W/O. Se observó muy poca agua libre. Este resultado sugiere que esta emulsión se desestabiliza parcialmente a altas temperaturas debido a una desorción de los SN de la interfase crudo-agua y es debido a esto que tal vez se forme una emulsión inversa W/O.

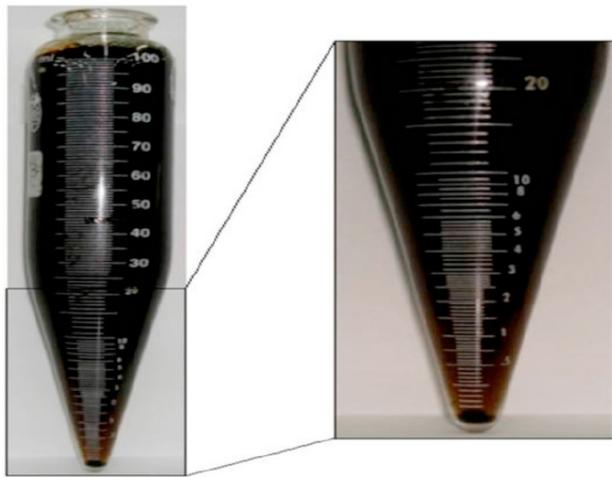


Fig. 12. Vista de una emulsión formada con crudo San Diego Norte, después de ser sometida al proceso de calentamiento

• Efecto del calentamiento y la presencia de NaCl

Estas experiencias se realizaron en las emulsiones con relaciones crudo/agua de 50/50, 60/40 y 70/30 (p/p). El cloruro de sodio se agregó mediante una solución acuosa altamente concentrada (6 % p/p). La Tabla 2 muestra los volúmenes de la fase acuosa separada cuando se añadió la solución salmuera de NaCl a las emulsiones. La Fig. 13 pretende ilustrar el alcance de las deshidrataciones en obtenidas en estas experiencias.

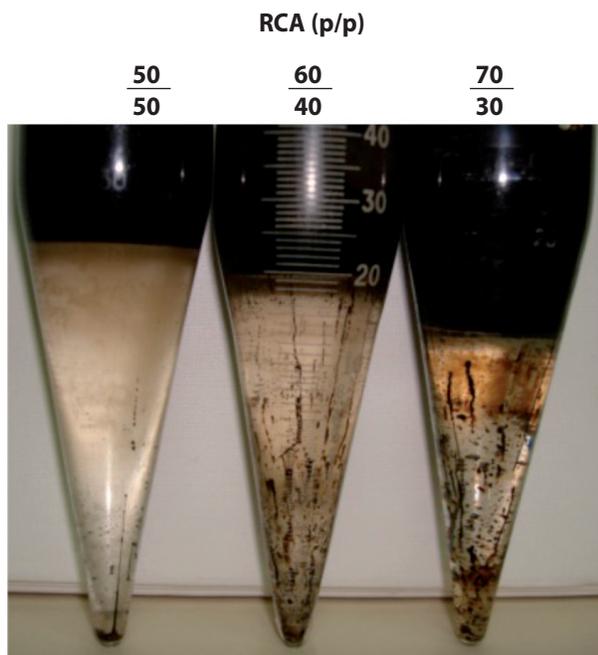


Fig. 13. Vista de las emulsiones formadas con diferentes RCA, después de ser sometidas a un proceso de calentamiento en combinación con salmuera

Tabla 2. Volúmenes de fase acuosa separados por efecto del NaCl en emulsiones con diferentes RCA formadas a partir de crudo San Diego Norte

| RCA | NaCl en la emulsión (%) | Fase acuosa separada (%) |
|-------|-------------------------|--------------------------|
| 50/50 | 6 | 98 |
| 60/40 | 6 | 95 |
| 70/30 | 6 | 94 |

Debido a que el mayor porcentaje de separación de fase acuosa se obtuvo con la emulsión con relación 50/50 (p/p), se procedió a realizar un estudio sistemático para este sistema. En la Tabla 3 se presentan los volúmenes de salmuera empleados para este sistema y los volúmenes de fase acuosa separada para cada alícuota. Como puede observarse en la Fig. 14, la presencia de NaCl en un intervalo de concentración que va desde 0,25 hasta 0,5 % (p/p) y un calentamiento a 80 °C durante 24 horas, hace más definida la formación de dos fases emulsionadas (O/W y W/O), de la misma manera que ocurrió cuando se evaluó el efecto del calentamiento por separado (Fig.12). La emulsión O/W se observa bastante desestabilizada (color marrón más claro), observándose una separación de agua turbia en la emulsión con 0,375 % (p/p) de NaCl.

Tabla 3. Rompimiento de emulsiones formadas con RCA 50/50 (p/p), utilizando diferentes concentraciones de NaCl

| NaCl (%) | H ₂ O Separada (%) |
|----------|-------------------------------|
| 0,25 | - |
| 0,375 | - |
| 0,5 | - |
| 1,0 | - |
| 1,5 | 98 |
| 2,0 | 98 |

Cuando la concentración de cloruro de sodio se incrementa entre 1 y 2 % (p/p), la desestabilización es significativamente notable, hasta el punto en el que con 2 %, la emulsión se rompe prácticamente completa (> 98 % de H₂O separada). El agua separada con 1,5 y 2 % de NaCl es bastante clara (Fig. 14), lo que demuestra que contiene compuestos orgánicos en muy bajas cantidades. Probablemente, el agua restante de alrededor de 1 %, se encuentra contenida como una dispersión de pequeñas gotas en el crudo que inicialmente las contenía (8 % H₂O, Tabla 1).

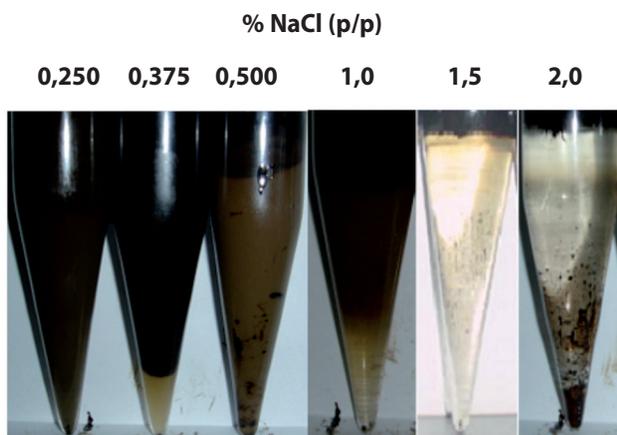
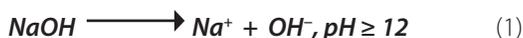


Fig. 14. Vista del rompimiento de emulsiones formadas con RCA 50/50 (p/p), utilizando diferentes concentraciones de NaCl

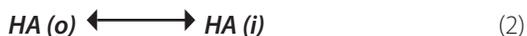
Para comprender el efecto del NaCl sobre la estabilidad de las emulsiones, es necesario conocer el mecanismo de activación de los SN presentes en el crudo San Diego Norte, a través del NaOH, lo cual se explica a continuación:

El mecanismo propuesto para explicar la activación de los SN (ácidos carboxílicos) en el sistema crudo XP/solución acuosa alcalina (NaOH) [1-4] comprende los siguientes pasos (Fig. 15):

Disociación de la base fuerte NaOH en la fase acuosa,



Difusión de los ácidos carboxílicos del crudo ácido a la interfase crudo-agua,



Ionización de los ácidos carboxílicos en la región cercana a la interfase crudo-agua, para producir los iones carboxilatos (A^-), que son los compuestos que poseen actividad interfacial, para formar las emulsiones del tipo O/W,



Adsorción en la interfase crudo-agua de los iones carboxilatos producidos,



Interacción de los carboxilatos con los iones Na^+ , para estabilizar la interfase. Si la concentración de Na^+ es de tal magnitud, que no se cumple con el producto de solubilidad (K_{ps}) del carboxilato de sodio (jabón), éste se formará y puede precipitar de la interfase, ya que no posee actividad interfacial para mantener estable la emulsión O/W,

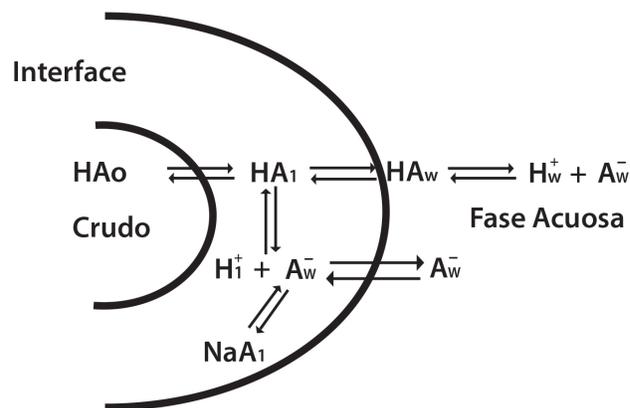


Fig. 15. Representación del mecanismo de activación de los SN presentes en un CP/XP en presencia de una fase acuosa con pH básico

Cuando las emulsiones se trataron con una alta concentración de NaCl la emulsión se estabilizada por los SN, los cuales son muy sensibles a la salinidad de la emulsión. Esto se debe principalmente a que los SN inicialmente activados con el NaOH se convierten en sales de carboxilato de sodio (surfactantes aniónicos) que se adsorben en la interfase crudo-agua y originan en conjunto con las sales presentes en la fase acuosa, una doble capa eléctrica alrededor de las gotas de crudo. Esta doble capa eléctrica alrededor de las gotas dispersas de crudo origina interacciones electrostáticas repulsivas entre estas gotas, promoviendo una disminución o inhibición del fenómeno de floculación, un paso previo e indispensable para que ocurra la coalescencia y desestabilización o ruptura de la emulsión O/W. La presencia de una sal tal como el NaCl con alta concentración en la emulsión puede neutralizar la doble capa eléctrica de las gotas de crudo y promover su floculación y posterior coalescencia [21, 22]. En la Fig. 16 se muestra un diagrama esquemático que representa a dos gotas de crudo con su doble capa eléctrica alrededor de ellas.

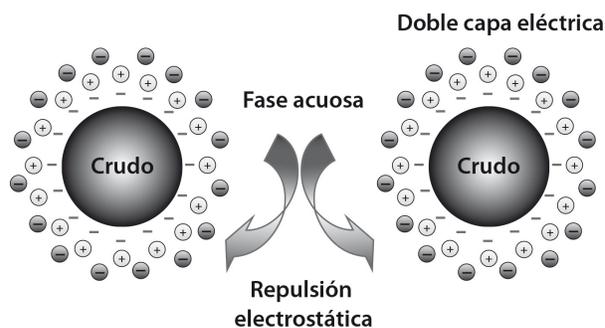


Fig. 16. Diagrama esquemático de la doble capa eléctrica que rodea a las gotas de crudo en la emulsión

Otro efecto de altas concentraciones de NaCl sobre los SN, es que pueden provocar la formación de jabones insolubles de carboxilato de sodio que precipitan de la interfase, promoviendo la coalescencia de gotas de crudo y una posterior ruptura de la emulsión [1-3, 21-24]. Adicionalmente, una alta dosificación de NaCl en la emulsión, ayuda al drenaje del agua emulsionada en el interior del crudo (emulsión W/O) por un incremento de la densidad del agua que hace que el efecto de la gravedad sea notorio y ayude al rompimiento de la emulsión. La presencia de una alta concentración de NaCl genera una fuerza motriz debido a los cambios químicos que ocurren cuando la emulsión es invertida de O/W a W/O.

• Determinación de la concentración de NaCl en la fase acuosa separada

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos para las determinaciones de NaCl en las fases acuosas drenadas a partir de las deshidrataciones de las emulsiones 50/50 (p/p) con diferentes formulaciones con NaOH. Aunque el porcentaje inicial de sal empleado para promover el rompimiento y deshidratación fue de 1,5 %; los valores obtenidos mediante titulación argentométrica lo duplican. Esto se debe a que el 1,5 % equivale a la concentración total del NaCl en el volumen total de la emulsión; mientras que los valores logrados por titulación se refieren únicamente a la concentración de NaCl en la fase acuosa. Como se partió de emulsiones de 50 % de fase acuosa, el valor de 1,5 % de NaCl se duplica. Se observa que todas las determinaciones exceden el 3 % (excepto para la emulsión formulada con 400 ppm de NaOH); lo que podría indicar, que para la fase acuosa migra la mayor cantidad de NaCl nominal, sugiriendo a su vez, que el XP evaluado se queda con muy poca sal (Tabla 4)

Tabla 4. Concentraciones determinadas de NaCl en la fase acuosa separada después del rompimiento de las emulsiones

| [NaOH] (ppm) | NaCl en agua drenada |
|--------------|----------------------|
| 800 | 3,17 |
| 600 | 3,09 |
| 500 | 3,14 |
| 400 | 2,73 |

• Formación de las emulsiones con etilamina

Para la formación de las emulsiones de XP en agua, se utilizó un crudo proveniente del campo Bare, Distrito Cabrutica de la FPOHC (Tabla 1). Se evaluaron diferentes concentraciones de etilamina, una base orgánica de bajo peso molecular que actúa como agente activador de SN presentes en el crudo.

Para explicar los resultados obtenidos es necesario revisar el mecanismo que involucra la activación de los SN en el sistema crudo/solución acuosa de etilamina [5, 6]. Este mecanismo comprende los siguientes pasos:

Hidrólisis de la etilamina,

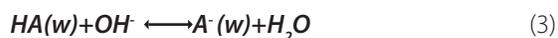


Para concentraciones de etilamina comprendidas entre 1000 y 15000 ppm se obtienen valores de pH entre 11 y 11,5.

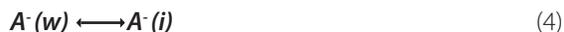
Difusión de los ácidos carboxílicos del crudo a la interfase crudo-agua,



Ionización de los ácidos carboxílicos en la región cercana a la interfase crudo-agua para producir los iones carboxilatos (A⁻), compuestos que poseen actividad interfacial para formar las emulsiones del tipo O/W,



Adsorción de los iones carboxilatos en la interfase crudo-agua,



Interacción de los iones carboxilatos con aminas protonadas para estabilizar la interfase. Si la concentración de etilamina es de tal magnitud, que no se cumple con el producto de solubilidad (Kps) del carboxilato de la amina (jabón); éste se formará y puede precipitar de la interfase, ya que no posee actividad interfacial,



Cuando en el sistema está presente el NaCl disuelto en la fase acuosa, además de estar presentes los equilibrios antes mencionados, también se encuentra el siguiente equilibrio:



Probablemente, exista una competencia entre los iones Na⁺ y CH₃CH₂NH₃⁺ por la interacción con los carboxilatos (reacciones 5 y 6).

Las mejores emulsiones O/W con etilamina se formaron cuando en la formulación se encontraba una concentración determinada de NaCl, lo cual contribuye a que los SN disminuyan la tensión interfacial del sistema crudo extra pesado-SN-agua-etilamina hasta valores muy bajos, permitiendo que la emulsión se pueda formar con bajas energías y bajo tiempo de mezclado, tal como 200 a 300 rpm;

2 a 4 minutos y una concentración de etilamina de 1500 ppm (Fig.17)

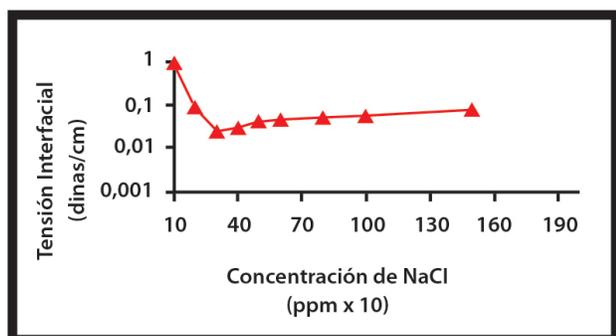


Fig. 17. Efecto de la concentración de NaCl sobre la tensión interfacial del sistema XP/agua con 1500 ppm de etilamina en la fase acuosa

Es posible preparar emulsiones de crudo XP en agua utilizando etilamina para activar los SN presentes en el crudo; a través de la reacción ácido-base que ocurre entre ellos (Tabla 5). También se muestra la estabilidad de la emulsión O/W almacenada durante 8 días a 40 °C. Las variaciones de diámetro promedio de gota y viscosidad en el tiempo son pocas, se obtienen valores bajos de viscosidad, si se compara con el valor de viscosidad del crudo evaluado (36470 cP) (Tabla 1), lo cual indica que con esta metodología se puede reducir considerablemente la viscosidad del XP, permitiendo su manejo y transporte a través de tuberías y oleoductos hasta su destino final sin que la emulsión se desestabilice.

• Rompimiento y deshidratación de la emulsión formada con etilamina

Para romper y deshidratar la emulsión se evaluaron los métodos de calentamiento y salmuera en combinación con la aplicación de una pequeña de energía de mezclado. Con esto, se encontró un método sencillo y práctico de romper y deshidratar las emulsiones formadas con etilamina.

Este método consiste en la adición de una pequeña dosis de una solución acuosa de NaCl, cuya concentración puede ser igual o superior a 5000 ppm; mientras la emulsión se somete a un mezclado moderado entre 100 y 300 rpm por espacio de 2 a 5 minutos a una temperatura entre 50 y 70 °C hasta lograr el rompimiento y deshidratación total. Con este método se pudo lograr entre un 98 y 100 % de rompimiento y deshidratación, tal cual como se muestra en la Tabla 6.

La efectividad para romper la emulsión se logra con una sinergia entre el mezclado, el NaCl, la temperatura y la volatilidad de la etilamina (17 °C) utilizada para formar la emulsión.

Los SN son muy sensibles al NaCl. Hay un intervalo de concentración de esta sal en el cual se favorece la actividad interfacial y hay otro intervalo en el que el NaCl disminuye la actividad interfacial, que se utiliza luego para romper la emulsión. El calentamiento facilita la evaporación de la etilamina y desestabiliza el equilibrio ácido-base que debe existir para que la emulsión se mantenga estable. El mezclado promueve el contacto entre las gotas de crudo dispersas y el NaCl.

En la Fig. 18 se muestra un estudio de rompimiento y deshidratación comparativo entre la emulsión O/W en agua formulada con la etilamina y otra emulsión O/W formulada con el álcali convencional NaOH. Se observa la eficiencia del método de deshidratación cuando se usa etilamina como álcali. Se reporta que la emulsión con NaOH se logra deshidratar hasta un máximo de 80 %, a partir de una temperatura de calentamiento de 60 °C durante 24 horas (1440 min), cuando se utilizan 20000 ppm de NaCl. Con 10000 a 15000 ppm de NaCl, el porcentaje de deshidratación en todo el intervalo de temperatura analizado no alcanza el 40 %. Por el contrario, cuando se utiliza etilamina como base, se logra deshidratar prácticamente el 100 % de la emulsión empleando una concentración de NaCl de 5000 ppm, a partir de una temperatura de calentamiento de 50 °C, durante un tiempo de 1 hora y 75 min. Nuevamente, esto se atribuye principalmente a la volatilidad de la etilamina utilizada como base para activar los SN.

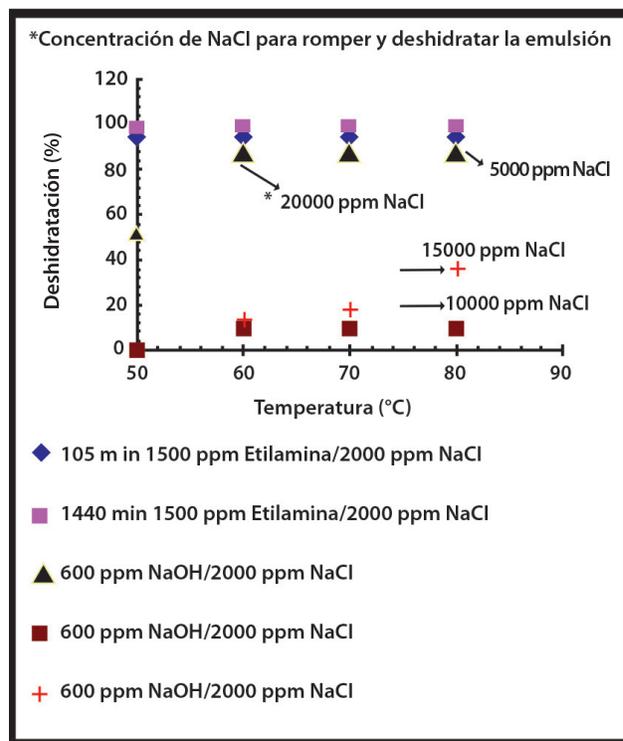


Fig.18. Comparación de los datos de deshidratación obtenidos para la emulsión formulada con etilamina y emulsiones convencionales formuladas con NaOH

Tabla 5. Datos de formación y estabilidad de la emulsión O/W, empleando 1500 ppm etilamina y 1000 ppm NaCl en la formulación

| Tiempo de almacenamiento (días) T: 40 °C | Diámetro promedio de gota (micras) | | Viscosidad (cP) | |
|---|------------------------------------|-------|---------------------------|-------|
| | Relación crudo/agua (p/p) | | Relación crudo/agua (p/p) | |
| | 50/50 | 60/40 | 50/50 | 60/40 |
| 0 | 12,25 | 20,75 | 16,32 | 37,3 |
| 1 | 12,56 | 23,50 | 16,74 | 38,0 |
| 2 | 13,50 | 21,82 | 18,81 | 35,43 |
| 4 | 13,86 | 21,50 | 19,0 | 33,0 |

Tabla 6. Rompimiento de la emulsión cuando se somete a un proceso de calentamiento en combinación con salmuera

| Relación crudo/agua (p/p) | % H ₂ O separada |
|---------------------------|-----------------------------|
| 50/50 | 100 |
| 60/40 | 97,56 |

• Evaluación de otros crudos de la FPOHC con la tecnología de emulsiones

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con diferentes crudos extra pesados provenientes de diferentes campos de la FPOHC, evaluados con la tecnología de emulsiones descrita en esta investigación. Estos resultados evidencian que la tecnología de emulsiones es aplicable a los CP/XP como un método para su manejo y transporte.

• Propuesta para el manejo del agua

Se propone reutilizar el agua separada de las emulsiones formadas para volver a producir y transportar el crudo a través de emulsiones, luego de un tratamiento del agua, utilizando un equipo desalador que la lleve a concentraciones de NaCl ≤ 0,2 % y la recuperación de la etilamina, a través de un equipo para su condensación.

Tabla 7. Resumen comparativo de los datos de formación y rompimiento de emulsiones de crudo extrapesado en agua de diferentes crudos provenientes de la FPOHC

| Crudo | ° API/ Viscosidad (cP 30 °C) | Acidez (mg KOH/gr muestra) | % H ₂ O | Formulación de la emulsión O/W | Propiedades de la emulsión (RCA: 50/50 p/p) | | Condiciones de rompimiento y deshidratación | % H ₂ O separada |
|---|--|----------------------------------|--------------------|--|---|-----------|---|--------------------------------|
| | | | | | Dg (micras) | η (cP) | | |
| Campo Bare (Distrito Múcura) | 9/77920 a 40 °C (a 30 °C no se pudo medir) | 2,067 | - | 600 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 16,94 | 48,6 | 85 °C / 2 % NaCl | 98 |
| Campo Dación (Distrito San Tomé) | 10/28740 | 1,4 | - | 1000 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 7,44 | 70,09 | 85 °C / 2 % NaCl | 90 |
| Campo Dación (Distrito San Tomé) | 8,5/32140 | 1,65 | 4 | 1000 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 24,34 | 35,4 | 85 °C / 2 % NaCl | 95 |
| San Diego Norte (Distrito Cabrutica) | 9,4/17140 | 3,02 | 11 | 600 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 15 | 45,6 | 85 °C / 1,5 % NaCl | 98 |
| | | | | 1500 ppm Etilamina/2000 ppm NaCl | 16 | 52,1 | 85 °C / 2 % NaCl | 82 |
| Socorro (Distrito San Tomé) | 12/256000 | 1,879 | - | 600 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 10,95 | 38,12 | 85 °C / 1 % NaCl | 94 |
| Campo Bare (Distrito Múcura) | 9/36479 | 2,79 | - | 400 ppm NaOH/2000 ppm NaCl | 19 | 12 | 85 °C / 2 % NaCl | 87 |
| | | | | 1500 ppm Etilamina/2000 ppm NaCl | 13,22 | 20,21 | 85 °C / 0,5 % NaCl | 100 |

CONCLUSIONES

Se pueden formar emulsiones de XP venezolano en agua, utilizando el álcali NaOH como agente activador de los SN presentes en el crudo y la sal NaCl como agente controlador de la viscosidad. Estas emulsiones se forman con una relación crudo/agua de 50/50, 60/40 y 70/30 (p/p) y presentan las siguientes propiedades:

- Estabilidad en el diámetro promedio de gota con el tiempo de envejecimiento.
- Valores bajos de viscosidad entre 50 y 200 cP, los cuales se mantienen con el tiempo de envejecimiento.
- Desestabilización y rompimiento entre 92 y 98 %, cuando son sometidas a calentamiento y aditivación con salmuera (NaCl).

El agua proveniente del rompimiento de las emulsiones contiene toda la concentración de salmuera utilizada. La etilamina disuelta en agua se puede emplear como una base para proporcionar el pH necesario para activar los SN presentes en los crudos ácidos provenientes de la FPOHC y formar emulsiones de XP en agua (O/W), con propiedades de estabilidad, viscosidad y movilidad adecuadas para ser consideradas como un método eficiente de transporte y manejo de los CP/XP de la FPOHC.

Las propiedades de todas las emulsiones formadas y evaluadas en esta investigación demuestran la factibilidad de utilizar la tecnología de emulsiones de CP/XP en agua como un método para manejar y transportar estos crudos venezolanos.

REFERENCIAS

1. Gutiérrez, X. Estudio de las variables y parámetros fisicoquímicos que contribuyen a la formación y estabilización de emulsiones de crudo cerro negro en agua alcalinizada con Na₂CO₃. Tesis Doctoral. Universidad Central de Venezuela, 1993.
2. Rivas, H; Acevedo, S; Gutiérrez, X. Emulsion of viscous hydrocarbon in aqueous buffer solution and method for preparing same. Patente. N° 5,556,574,1996/5,622,920,1997.
3. Gutiérrez, X; Pazos, D; Morles, A y Rivas, H. Los surfactantes: comportamiento y algunas de sus aplicaciones en la industria petrolera. Acta Científica Venezolana, 50 (1): 54-65, 1999.
4. Acevedo, S; Gutiérrez, X and Rivas, H. Bitumen in water emulsions stabilized with natural surfactants. Journal of colloid and Interface Science, 242: 230-238, 2001.

5. Gutiérrez, X; Pazos, D; Morles, A and Rivas, H. The use of amines in the stabilization of acidic hydrocarbons in water emulsions. Petroleum Science and Technology , 21 (7-8), 2003.
6. Godoy, P; Escalona, E; Marcano, L and Gutiérrez, X. Formación y rompimiento de emulsiones de crudo pesado y extrapesado en agua usando alquilamina de bajo peso molecular como activador de los surfactantes naturales. Congreso Internacional VI INGEPET 2008 (EXPL-3-XG-76), Lima, Perú, 2008.
7. Layrisse, I., Rivas, H., Quintero, L., Rivero, M., and Martinez, A. Emulsion technology, the answer for the production, handling and transportation of extra-heavy crude oils and bitumen. Proceedings. Fourth UNITAR/UNDP Int. Conference on Heavy Crude and Tar Sands. Paper N 179. Edmonton. Canada, 1978.
8. Briceño M.I., Chirinos M.L., Layrisse I, Martínez G., Núñez G., Padrón A., Quintero L. and Rivas H. Emulsion technology for the production and handling of extraheavy crude oils and bitumens". Rev. Tec. Intevep, 10 (1): 5-14, 1990.
9. Saniere, A; Henaut, I and Argillier, J. Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, 59 (5): 455-466, 2004.
10. Langeuin, D; Pateau, S; Henaut, I y Argillier, J. Crude Oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. Oil & Gas Science and Technology. Rev. IFP, 59 (5): 511-521, 2004.
11. Verzaro, F; Bourrel, M; Garnier, O; Zhou, H and Argillier, J. Heavy acidic oil transportation by emulsion in water. SPE/PS-CIM/CHOA 78959/2002.
12. Yaghi, B.M. and Al Bemani, A. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction for pipeline transportation. Energy Sources, 24: 93-102, 2002.
13. Zaki, N.N., Ahmed, N.S. and Nassar, A.M. Sodium lignin sulfonate to stabilize heavy crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation. Petroleum Science and Technology, 18: 1175-1193, 2000.
14. Salager, J; Briceno, M and Brancho, C. Heavy hydrocarbon emulsions. En: Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Sjöblom, J., ed, Marcel Dekker, New York, 2001.
15. Delgado, N; Ysambertt, F; Montiel, C; Chávez, G; Cáceres, A; Bravo, B and Márquez, N. Evaluation of oil-in-water emulsions with non-ionic and anionic surfactants mixtures for potential use in the oil industry. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 30 (2), 2007.

16. Zaki, N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 125: 19-25, 1997.
17. Nuñez, G; Briceno, M; Mata, C; Rivas, H and Joseph, D. Flow characteristics of concentrated emulsions of very viscous oil in water. *Journal of Rheology*, 40: 405-423, 1996.
18. Ahmed, N; Nassar, A; Zaki, N and Gharieb, H. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. *Fuel*, 78: 593-600, 1999.
19. Sjöblom, J. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York, 2001.
20. Nuñez, G; Gutiérrez, X and Rivas, H. Rheological behavior of concentrated bitumen in water emulsions. *Langmuir* 2000, 16: 6497-6502, 2000.
21. Gutiérrez, X; Brito, L; Morles, A; Cardenas, A y Hercilio Rivas. Estabilidad de emulsiones de bitumen en agua. Parte I. Floculación de emulsiones estabilizadas con surfactantes iónicos. *Visión Tecnológica* 3: 25, 1995.
22. Rosen, M. *Emulsification by Surfactants. Surfactants and Interfacial Phenomena. Second Edition*, Wiley-Interscience, 1989.
23. Rudin, J, and Wasan, T. Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems. 1. Experimental studies. *Colloids and Surfaces*, 68: 67-69, 1992.
24. Rivas, H; Gutiérrez, X; Pazos, D and Morles, A. Sobre emulsiones de bitumen en agua. *Acta Científica Venezolana*, 54(3), 2003.

