

Tesis de Posgrado

La determinación de cloruros en los petróleos

Rodriguez del Pino, Anibal

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rodriguez del Pino, Anibal. (1942). La determinación de cloruros en los petróleos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0290_RodriguezdelPino.pdf

Cita tipo Chicago:

Rodriguez del Pino, Anibal. "La determinación de cloruros en los petróleos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0290_RodriguezdelPino.pdf

LA DETERMINACION DE CLORUROS

EN

LOS PETROLEOS

Tesis: 290


**Anibal Rodriguez
del Pino**

IMPORTANCIA DE LA DETERMINACION DE CLORUROS EN EL PETRÓLEO

Dada la variedad de métodos existentes para determinar las sales en los petróleos, en la cual sus autores los proponían como los más eficientes y no obstante existir diferencias en los resultados obtenidos, me indujo a estudiar comparativamente estos métodos para poder deducir a mi criterio cual de ellos, era el más conveniente para el laboratorio de control, donde se exige prontitud y exactitud.-

Bien conocido es el efecto que causa la sal de los petróleos, en los equipos de destilación.- Esta sal puede estar en solución en el agua del petróleo o en cristales rodeando de la película de parafina amorfa (1) (2).-

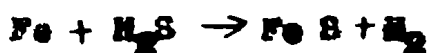
Los estudios efectuados por Davis, Jones and Neilson (3) demuestran que los cloruros de sodio, calcio y magnesio causan dos diferentes clases de perjuicios en los equipos destiladores: la primera se puede considerar como un problema de orden mecánico, tapando los tubos de los condensadores, de los hornos y las tuberías en general por simple de-

posición; la segunda la corrosión del equipo por hidrólisis de algunas de estas sales formando ácido clorhídrico.-

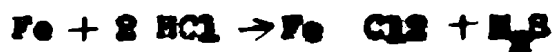
Este ácido clorhídrico resulta de la hidrólisis del cloruro de magnesio y calcio y también puede ser del ácido clorhídrico del tratamiento de los pozos.-

La acción corrosiva es acelerada por el ataque combinado del ácido clorhídrico y el hidrógeno sulfurado, originado éste último por la descomposición térmica de los compuestos sulfurados particularmente aquellos de la serie alifática tales como los mercaptanos.-

Estos autores sugieren que el hidrógeno sulfurado, reaccionaría con el hierro formando una película adherente de sulfuro de hierro.



que en presencia del ácido clorhídrico esta película de sulfuro es atacada formándose cloruro ferroso ó hidrógeno sulfurado.-



A su vez el cloruro ferroso puede hidrolizarse produciendo ácido clorhídrico; formando de éste modo un ciclo que

puede continuar indefinidamente mientras haya una pequeña cantidad de ácido clorhídrico que la inicie.-

La presencia de sales en los petróleos acelera la formación de carbón en la operación de cracking, actuando como un elemento nuclear en cuyo rededor se formaría el carbón, haciendo más frecuente el número de limpiezas del equipo, disminuyendo el tiempo de operación.-

Se ha comprobado además, (4) que la calidad del asfalto y del fuel oil, también se ven afectadas por un aumento en el porcentaje de ceniza, cuando el contenido de sal en el petróleo pasa de ciertos límites.-

Si la presencia de sales tiene en importancia en la elaboración de los petróleos, justo es que su determinación sea bien conocida para poder mezclar petróleos de distintas procedencias, rebajando en ciertos casos el contenido de sales, sin temer que hacer tratamiento previo de desalinación o en otros casos antes de mezclar con petróleos de bajo contenido salino, disminuir previamente aquellos de alto porcentaje.-

Se comprueba por la bibliografía nacional y extranjera lo cual corrobora la universalidad del caso, que son los sig

ruras, las sales emulsionadas más abundantes que se encuentran en los petróleos.-

En el cuadro presentado por los Ing. Carrazzi, L. Haidón, García Cano (5)

CONTENIDO EN SALES DE LOS PETROLEOS ARGENTINOS

Procedencia	% agua	Cloro total expresado en		Calcio total exp. en		Magnesio total exp. en Cl_2 Mg gr/m ³ .
		Cl	Ca Gr/m ³	Cl_2	Ca Gr/m ³	
C. Rivadavia (Mezcla)	1.9		534			
	2.7		555	61		27
	3.4		936			
	4		1.089			
	6.2		1.433	189		155
	11.0		2.982			
El Trébol	Vest.		11			
Mantiales Behr	0.1		397			
Campanero Sur	0.6		174			
Horizonte profundo	1.4		370	33		
Cañadon perdido	1.6		480	205		
Caleta Córdoba	9.4		2.124	174		
Mendoza	Vest.		14			
"	"		53			
	0.2		63			
Salta	0.2		12			
	0.2		Vest.			
Plaza Hainaul	0.2		440			
	0.4		852			
	1.6		2.503	684		103
	2.2		3.120			
	2.4		2.250			
	2.8		2.976	1.123		216
	12.2		9.550			

nos demuestran que el cloruro de sodio es la sal predominante en los petróleos Argentinos, también comprobado en el análisis de las aguas que acompaña al crudo en forma de emulsión correspondiente a algunos pozos del campamento Cacheta (6).

ANÁLISIS DE AGUA DE POZOS DE CACHEUTA

	Pozo N°.3 gra/litro	Pozo N°.14 gra/litro	Pozo N°.15 gra/litro	Pozo N°.43 gra./litro
Cloruros	14.900	20.50	41.50	52.55
SO ₄	2.062	2.51	1.32	2.89
Mg.	Vest.	-	0.25	0.14
Na + (K)	8.74	13.14	24.04	32.71

No menos interesantes é ilustrativos, son los datos presentados por E. Glaff (7)....

Libras por 1000 barriles

Crudo de Michigan	Cl ₂ Ca	Cl ₂ Mg	Cl Na
" "	17.3	4.5	none
" " Kentucky	17	15	55
" " "	104	11.2	204
" " Kansas	38	6.7	45
" " Mid Continent	47	25	74
" " East Texas	42.5	6.7	45
" " California	27.7	7.5	25

Todos estos antecedentes nos lleva a la conclusión que, para tener una idea más exacta del contenido de las gaterias minerales que se hallan emulsionado en el petróleo, sin re-

currir a un análisis completo, que para las finalidades de orden práctico no son necesarias, se puede tomar la determinación de cloruros como el dato más aproximado del contenido mineral emulsionado, expresando los resultados obtenidos, en cloruro de sodio, incluyendo de éste modo a los que correspondería a las sales de calcio y magnesio que, por sus relaciones estequiométricas no difieren mucho de las de sodio.-

FUNDAMENTO DE LOS METODOS DE DETERMINACION
DE CLORURO DE SODIO EN EL PETROLEO

Tres son los procedimientos a seguir para determinar cloruro en el petróleo.-

CLORUROS EN LAS CENIZAS DEL PETROLEO

Consiste en quemar el petróleo y determinar los cloruros en las cenizas.- Este es un procedimiento extremadamente largo é impreciso.- Cuando el petróleo contiene cierta cantidad de agua, al calentar la muestra, se forma una espuma que rebasa el crisol, siendo necesario quitarle el agua por evaporación y luego quemar el petróleo en el crisol.-

Debe temerse además, la precaución de no elevar demasiado la temperatura cuando se calcina, por la volatilización de los cloruros que esto ocasiona, a pesar que es necesario elevar la temperatura para quemar el residuo carbonoso que se forma.-

Si el contenido en cloruros del petróleo es bajo es necesario quemar nuevas porciones, a fin de obtener una cantidad de ceniza, en que se pueda determinar cloruros sin mayor

error.-

Todos estos inconvenientes hacen impracticable la determinación de cloruros en las cenizas; y los resultados que se obtienen siempre son muy por debajo de la realidad.-

Un procedimiento más correcto a seguir, por tratarse el petróleo de una sustancia orgánica, sería emplear los métodos clásicos de determinación de cloro en sustancias orgánicas.-

En el método de Carius las sustancias orgánicas son destruidas completamente cuando se las calienta en ácido nítrico concentrado y nitrato de plata a temperatura elevada y bajo presión.- Los ácidos halogenados se combinan con el nitrato de plata formando sales estables de plata y de esta manera el paso de los halógenos a sus compuestos hidrogenados y las sales de plata de éstos es cuantitativa.-

Este método no es aplicable a los petróleos porque se trabaja con cantidades pequeñas de sustancias, 0.2 gramos como máximo.-

Si tenemos por ejemplo, que el contenido de sal en un petróleo es de 500 gra. por metro cúbico, en 0.2 gramos de -

substancia habrá 0.1 miligramo de cloruros que tendrá que ser determinado gravimétricamente.- Se comprende fácilmente que por insignificante que sea el error que se cometa, eleva e disminuye enormemente los resultados, al expresar el contenido de cloruros en gramos por metro cúbico, como ya es un establecido.- Además existen petróleos de bajo contenido salino 12, 30, 60 gramos de cloruros de sodio por metro cúbico imposible de determinar por este método.-

Si se considera que en la industria del petróleo, la determinación de cloruros es un procedimiento de control, desde el punto de vista práctico este método no es conveniente, por cuanto una sola determinación, efectuada en las mejores condiciones necesita unas veinte horas de trabajo efectivo.-

METODO DE EXTRACCION.-

Las sales son extraídas del petróleo por agitación violenta con agua destilada y en la capa acuosa separada, se determinan cloruros.-

La dificultad de la extracción total de la sal, proviene del hecho, que el crudo contiene agentes emulsionantes cuya presencia impide la completa separación de la capa acuosa

destinada para el análisis.-

Como las sales pueden existir en el petróleo en estado de solución o en dispersión en partículas pequeñas de sólidos o líquidos, es esencial que en el agua de extracción éste íntimamente mezclada con el petróleo para disolver o adsorber cada partícula de sal.-

Con el empleo de solventes y elevando la temperatura - disminuye su viscosidad y aumenta la diferencia de densidad entre las fases, evitando que el petróleo se emulsione con el agua de extracción.-

El primer estudio es comprobar como se comportan los distintos solventes con el petróleo cuando éste se agita con el agua.-

Los ensayos se efectuaron siempre en las mismas condiciones, el agua de extracción fué calentada a 80°C. y la mezcla agitada durante 3 minutos.-

PETROLEO DE MENDOZA (Tupungato)

Petróleo	Agua	Solvente	<u>Grado de separación de la capa acuosa.</u>
25 cm3.	35	25 cm3 acetona	Después de varias horas se separa
25 cm3.	35	25 cm3 benzol	Se separa el 60%

Petróleo	Agua	Solvente	Grado de separación de la capa acuosa.
25 cm ³ .	35	25 cm ³ xilol	No se separa. El bencol se encuentra superior al xilol comprobado en diferentes y repetidos ensayos.
25 cm ³	35	25 celosolve (1)	No se separa.
25 "	35	25 cloroformo	No se separa.
25 "	35	25 tetracloruro de carbono	No se separa.
25 "	35	25 tricloroetileno	Separa el 42 %
25 "	35	25 éter etílico	Separa el 51 %
25 "	35	25 formado de 50 cm ³ . bencol, 25 cm ³ . de acetona.	Forma una emulsión casi estable.
25 "	35	25 50 cm ³ . bencol 25 cm ³ . acetona	Separa, influencia de la mayor cantidad de agua.
25 "	35	30 cm ³ . butanol 25 de bencol	En. estable.
25 "	35	30 bencol + 15 butanol	En. estable

(1) celosolve: CH_3
 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.

Petróleo	Agua	Solvente	Grado de separación de la capa acuosa.
25 cm ³	35	30 benzol 20 CL ₄ C	Em. estable
25 "	35	30 celosolve 25 benzol	Em. estable
25 "	50	<u>Sin solventes</u>	Emulsión estable
25 "	75	<u>Sin solventes</u>	Separa el 50%
25 "	70	30 benzol 5 etil alcohol	Separa el 25%
25 "	50	25 benzol	Separa el agua pero no en forma de una capa acuosa limpia
25 "	70	25 benzol	Separa la capa acuosa limpia
25 "	70	25 "	Emulsión estable, el agua fué agregada a temperatura ambiente

PETROLEO DE SALTA

Petróleo	Agua	Solvente	Grado de separación de la capa acuosa.
25 cm ³ .	50 cm ³ .	25 cm ³ . benzol	Emulsión estable
25 "	50 "	50 " "	" "
25 "	70 "	25 " "	Separa el 70%, no forma una capa acuosa limpia
25 "	70 "	20 " "	Emulsión estable
25 "	70 "	10 " acetona	" "

Petróleo	Agua	Solvente	Grado de separación de la porción acuosa.
25 cm ³	70 cm ³	25 cm ³ . xilol	Separa el 28 %
25 "	70 "	25 " acetona	Emulsión estable

Del estudio de estos cuadros se deduce lo siguiente:

- a) El bencol es el solvente mas apropiado, superior al xilol como deseculacionante.-
- b) La porción de bencol con respecto al petróleo, no tiene mayor influencia, como agente deseculacionante, partiendo de la proporción 1:1 (uno a uno).-
- c) El uso de la mezcla acetona - bencol no aumenta el poder deseculacionante, con la desventaja, que no se conoce el coeficiente de repartición de la acetona con el agua y petróleo. (9)
- d) La relación entre la cantidad de agua agregada y el petróleo tiene influencia; cuando mayor es la cantidad de agua que se agrega con respecto al petróleo, mejor es la separación. Lo mismo puede decirse con respecto a la temperatura del agua cuando mayor es ésta, más fácilmente se rompe la emulsión (1)

También se ha encontrado ventaja en calentar primero la mezcla de agua-solvente - petróleo, en vez de emulsionar la mezcla del agua-solvente - petróleo; y después calentarla.-

NECESIDAD DEL EMPLEO DE DESEMULSIONANTE

La sola acción del solvente no es suficiente para romper la emulsión.- Lee H. Clark dice, "en nuestras experiencias hemos encontrado que hasta un 22% de agua, no puede ser separado por una prolongada centrifugación, cuando el crudo fué diluido con gasolina.- El petróleo así diluido era brillante y microscópicamente claro, la única explicación de la presencia de agua, era que ésta fuera soluble en sustancias resinosas y otros cuerpos; y que éstos a su vez solubles con el petróleo".-

En la mayoría de los casos es necesario recurrir a los desemulsionantes químicos para poder romper la emulsión que se forma cuando se hace la agitación violenta del agua destilada y el petróleo.-

El desemulsionante, tiene una acción disolvente sobre la película que se forma alrededor de la partícula salina, esta

película actúa como agente estabilizante; y las gotas de la solución salina no coagulan fácilmente si no se agrega un agente deseculsionante.-

De los petróleos argentinos, el de Salta es el que ofrece más dificultades para separar el agua emulsionada, por esta razón lo he elegido para estudiar los deseculsionantes químicos.-

Los ensayos se efectuaron con 50 cm³. de petróleo, más 50 cm³. de bencol, se agitó un minuto, luego se agregó 100 cm³. de agua a 80° C. y después de agitar cinco minutos se agregó el deseculsionante.-

I	II	III	IV	I	II	III
Petróleo	H ₂ O	Bencol	Cuanto de sodio	Agua separada.	Sulfato de amonio	Agua separada.
50 cm ³ .	100 cm ³ .	50 cm ³ .	10 cm ³ .	No se para	20 cm ³	10 cm ³ .
50 "	100 "	50 "	5 "	"	10 "	10 "
50 "	100 "	50 "	1 "	"	5 "	15 "
50 "	100 "	50 "	0.5 "	"	1 "	15 "
50 "	100 "	50 "	0.25 "	"	0.25 "	40 "
50 "	100 "	50 "	0.01 "	"	0.01 "	35 "

A pesar de que algunos investigadores recomiendan el uso del oleato de sodio, como un medio para romper las emulsiones en general no debe esperarse un buen resultado de su uso, a causa de los jabones alcalinos terrosos que forma, el cual estabiliza las emulsiones.-

El agregar sulforricinato de amonio al petróleo antes de agitar con agua, no se obtiene mejora apreciable.-

De las experiencias realizadas por B. Rikles y José Stenasser, llegan a la conclusión, que con el empleo de sulforricinato de Amonio no dá resultados satisfactorios, por cuanto el producto tiende a formar tres fases: una reducida de petróleo libre de agua, otra de una emulsión con alta concentración y la tercer. muy pequeña de agua libre de petróleo.-

Al fin de romper la emulsión intermedia y aumentar la separación de agua, se realizaron otros ensayos en los cuales se prolongó el tiempo de decantación sin que ello diera resultados satisfactorios". (14).-

Estos ensayos fueron efectuados con un fin industrial; y si bien los autores llegaron a conclusiones positivas, no son aplicables para un método analítico.-

Probada la eficacia del fenol, como desemulsionante (19) cabria investigar qué cantidad seria óptima para ser aplicable a un método analítico.- Para esto, he usado el petróleo de Salta, que ha demostrado ser muy emulsionable: 50 cm3. de petróleo, más 50 cm3. de benzol, agitación un minuto, luego se agrega 100 cm3. de agua a 80°C. agitación cinco minutos; y finalmente el fenol con agitación final de 2 minutos.-

Petróleo	Agua	Benzol	Fenol 10%.	Grado de separación de la capa acuosa.
50 cm3.	100 cm3.	50 cm3.	2.5 cm3.	Emulsión estable
50 "	100 "	50 "	5 "	" "
50 "	100 "	50 "	10 "	" "
50 "	100 "	50 "	<u>20 "</u> al 88%	" "
50 "	100 "	50 "	5 cm3.	" "
50 "	100 "	50 "	10 "	" "
50 "	100 "	50 "	20 "	Separa el agua en su totalidad.

El orden en que el fenol es agregado con respecto a los otros componentes, tiene su influencia como lo demuestra el siguiente cuadro:

50 cm³. crudo, más 50 cm³. de benzol más 5 cm³. fenol (al 88%), se agitó 2 minutos, luego se agregó agua 100 cm³. a 80°C. se agitó 5 minutos, de éste modo el agua no se separa.

Repetido el ensayo en 10 cm³. y 20 cm³. respectivamente de fenol al 88%, no se logra separar el agua.-

Con esto se demuestra que al fenol hay que adicionarlo después del agua y en una cantidad mínima de 20 cm³. al 88%.

Aceptando el fenol como desémulsionante eficaz; y probado en diferentes clases de petróleos, solo queda por verificar, si el fenol pasa totalmente a la capa acuosa, e si se reparte entre la porción benzol-petróleo y agua, como logicamente cabría suponer, ya que se trata de una substancia soluble en ambos componentes; a pesar de que los autores que usaron el fenol no han considerado este caso (6).-

Para la determinación del porcentaje de fenol en el agua he usado el método del bromato de potasio y bromuro de potasio (15).-

PROCEDIMIENTO

50 cm³. de petróleo, más 50 cm³. de benzol, se agita dos minutos; luego se agrega 100 cm³. de agua a 80°C. se agita -

5 minutos; y por último se agrega 10 grs. de fenol al 50%.
Se agita dos minutos.-

Se extraje toda la parte acuosa, luego se lavó con agua destilada 2 veces sin agitar la porción petróleo-benzol.-

La porción acuosa y el agua de lavado se llevó a un volumen de 1000 cúb. determinándose el fenol en esta solución.

Cantidad de fenol en la porción acuosa.

Petróleo de Salta	38.4 %
" " Mendoza	37.
" " Colombia	37.6 %

Esto nos demuestra que el fenol no pasa totalmente a la parte acuosa, sino un porcentaje menor del 50%.-

RESEÑA DE LOS METODOS EMPLEADOS POR DISTINTOS AUTORES PARA DETERMINAR CLOBUROS Y SU CRITICA

Método de Matthews (8)

La muestra es mezclada vigorosamente para distribuir uniformemente la sal que pueda estar presente.-

Se toman 500 cúb. de petróleo, se colocan en un cilindro de dos litros con tapón esmerilado, se agrega 125 cúb. de acetona que son medidos en el mismo cilindro.-

Se agita la mezcla 3'.- La acción de la acetona parece tener dos funciones, reduce la viscosidad del crudo y extrae la sal.- El total del volumen es llevado con 1375 cúb. de agua destilada, el cual es medido en un cilindro de 500 cúb. que limpia de paso el cloruro que pudiera tener.- La mezcla de agua acetona y petróleo, es agitada por 5'.- Debe tenerse cuidado de no hacer una agitación muy violenta, porque puede formar emulsiones estables que dificulta la separación de las fases.- Se deja en reposo y cuando unos 500 cúb. de acetona y agua se han separado se extraen con un sifón 400 cúb. Si la capa acetona no estuviera limpia se filtra.-

Una alícuota parte es entonces concentrada para la titulación usando 0,05N KNO_3 Ag. y cromato de potasio como indicador.- La cantidad de cloruros se expresa como cloruro de sodio.-

En este método se pueden hacer las siguientes objeciones:

1) Exige trabajar con cantidades grandes de petróleo (500 cm³) y agua (1575 cm³.), siendo necesario usar un sifón para extraer la porción acuosa.-

2) La agitación se hace en frío, favoreciendo de este modo la emulsión, que en ciertos casos llega a ser estable, como sucede con el petróleo de Salta.-

El mismo autor reconoce que tratándose de petróleos parafínicos "debe tenerse cuidado de no agitar violentamente, para no hacer una emulsión estable", esto resta eficiencia al método.-

3) El uso de la acetona como solvente es un factor de error por cuanto no se conoce exactamente como se reparte la acetona en el agua y en el petróleo (9) no obstante que el autor supone que este solvente pasa totalmente a la capa acuosa.-

Ensayado éste método con petróleo de Salta se formó una

emulsión estable.-

En el trabajo presentado al American Petroleum Institute (11) por los señores M. Hawthorne y H. L. Bodell, siguen en líneas generales el método de Matthews para la determinación de cloruros.-

500 cm³. de petróleo son transferidos a un frasco con tapón de vidrio de capacidad de 3 litros, se agregan 125 cm³. de acetona y el frasco es agitado vigorosamente por espacio de 2 minutos; luego se le agregan 1375 cm³. de agua destilada y la mezcla es agitada nuevamente por espacio de 3 minutos.- Finalmente 2 gramos de jabón de sodio, son agregados y la agitación es continuada por otros 3 minutos.-

Se deja separar la capa acuosa, hasta que venga clara, preferiblemente de dos a tres días.-

La porción acuosa es separada con un sifón.-

A 500 cm³. del agua separada, se agrega 25 cm³. al 20% de solución de nitrato de magnesio.-

La mezcla se neutraliza con ácido nítrico y un exceso de 5 cm³. de ácido al 50%, es agregado.-

Los cloruros son titulados con un exceso de nitrato de

plata, usando alambre de hierro y amonio, como indicador; y tiocianato de potasio para titular el exceso de nitrato de plata.-

A las objeciones ya presentadas al método de Matthews, se pueden agregar las siguientes:

a) Los autores aconsejan que para obtener una capa acuosa clara, es preferible dejar pasar dos o tres días, antes de extraer el agua para el dosaje de cloruros.- Razones obvias hacen a éste método impracticable para un laboratorio de control.-

b) Si bien en el método de Volhard el punto final es más definido que en el de Mohr, presupone sin embargo conocer con anterioridad aproximadamente el tenor en sal del crudo, para agregar un exceso adecuado de nitrato de plata, dado que el contenido en sal de los petróleos es muy variable.-

c) Este método ensayado con petróleos de Salta no dió resultado, se formó una emulsión tan estable que aún después de haber transcurrido 72 horas, no se había separado la capa acuosa.-

METODO DE BARNSDALL (10)

200 cm³. de petróleo, más 200 cm³. de agua hirviendo y 100 cm³. de benzol.- Se agita en una ampolla de demontación por espacio de 10 minutos - un agitador eléctrico es preferible-centrifugar y si es necesario se calienta para romper la emulsión.-

Se titulan 50 cm³. con H₂OAg. cromato de potasio como indicador.-

Este método tiene el inconveniente de no prever que hay petróleos fácilmente emulsificables; por esta razón, la sola mezcla de benzol y agua caliente, no es suficiente para romper emulsiones estables.-

Con los petróleos de Salta y Tapungato, ni aún centrifugando no fué posible separar el agua emulsionada.-

METODO DE LA UNIVERSAL OIL PRODUCER (12)

Para la determinación de los cloruros usamos una mezcla de benzol - acetona y agua caliente, la cual es agitada por un total de 6 minutos en un embudo de separación.- El total del extracto acuoso es tomado para el análisis; esta extracción es repetida si se cree necesario, sobre la misma muestra, pe-

re no más de tres extracciones son efectuadas.-

Este método da buenos resultados cuando se hacen tres extracciones seguidas, si la determinación solo se hace con la primera extracción, el porcentaje recogido de cloruro no pasa del 70% en los mejores casos.-

Hay que hacer notar que ciertos petróleos cuando se los agita con agua, forman una emulsión muy estable; y no basta la acción del bencol y de la acetona para romper la emulsión; en estos casos es necesario la acción de un desemulsionante químico.-

DETERMINACION DE SAL POR EL METODO DE LA

A-S. E. M. METODO D 22 - 22.-

50 cm³. de petróleo y 50 cm³. de bencol, son medidos en un tubo de centrifuga, se sacude violentamente el tubo bien tapado, a fin de mezclar los dos componentes.- Luego se colocan en un baño de agua a 49°C. por 10' minutos y se centrifuga a 1400 revoluciones por minuto.-

La solución de petróleo en bencol, es decantada, y el residuo es extraído con agua y solvente y centrifugado hasta obtener una separación limpia del agua.-

La porción acuosa, es medida y analizada.-

Con este procedimiento, no se puede extraer toda la sal disuelta en el crudo, cuyas partículas son tan pequeñas que la simple centrifugación no permite separarlas a todas.-

Los resultados obtenidos con este método, son extremadamente bajos.-

METODO DE DALCHERTY

El autor (12) describe un método para determinar cloruros en petróleos quemando el aceite.-

De 10 a 20 gra. de petróleo, son pesados en una cápsula de níquel de 250 cm3. de capacidad, ésta es calentada con un mechero Bunsen.- Cuando todo el petróleo ha sido quemado con fuego lento, el mechero es retirado, se agrega 75 cm3. de agua y la mezcla es hervida vigorosamente durante unos minutos. La cápsula es enfriada y el contenido es filtrado y lavado varias veces con agua.-

En la porción acuosa del filtrado y del agua de lavado, se determina cloruros con nitrato de plata, usando cromato de potasio como indicador.-

Este método presenta los mismos inconvenientes que la de terminación de cloruros por medio de las cenizas; y con razón Berkman y Egloff al citarlo en su libro reconocen que no es un método seguro.-

MÉTODO DE LA CONTINENTAL OIL COMPANY (19)

Transferir a una ampolla de contención 125 cm³. de petróleo, si el petróleo es muy viscoso se le agregan 125 cm³. de bencol o tolueno; agitar vigorosamente.- Si el petróleo tiene una densidad menor de 0.885 el solvente no es necesario.

Agregar luego 200 cm³. de agua destilada hirviendo y sacudir por espacio de 3 minutos.- Abrir la llave del tubo de separación para disminuir la presión.- Agregar 20 cm³. de formal al 885 y 30 cm³. más de agua hirviendo; sacudir por 3 minutos.-

Dejar en reposo la mezcla el tiempo necesario para poder filtrar exactamente 100 cm³. de la solución oscura.- Si la cantidad de sulfuros y mercaptan, son despreciables, ajustar la solución a un PH 6.5 y agregar 2 cm³. de solución de cromato de potasio y titular con nitrato de plata.-

La presencia de sulfuros y mercaptan son eliminados con

(208) El Cl. nitrato de sodio al precipitado es centrifugado y el líquido decantado es reservado para la determinación de cloruros.-

De todos los métodos estudiados, éste ha sido el más eficaz por cuanto al problema que se presenta, de separar el agua del petróleo para óscar el cloruro que contiene, se resuelve usando fenol al 25%.- Todos los petróleos analizados con éste método han permitido una separación rápida del agua de extracción, que lo hace superior a los anteriormente estudiados.- No obstante, se le puede formular las siguientes objeciones.-

- a) Los 250 cúb. de agua hirviendo, una vez enfriados, producen una contracción de 6 cúb.-
- b) El autor supone que el fenol pasa totalmente a la capa acuosa, lo que no es del todo exacto.-
- c) Al tomar una porción alícuota de la solución acuosa para determinar cloruros, se hace necesario conocer la cantidad de agua que contiene el petróleo, para no incurrir en el error de excluir ésta, en los cálculos de la porción acuosa.- Es decir, que es imprescindible además determinar la cantidad de agua que el petróleo pudiera contener.-

NECESIDAD DE UN METODO EXACTO Y RAPIDO

PARA DETERMINAR CLORUROS

Del estudio de los diferentes métodos para determinar los cloruros en el petróleo, se deduce que todos son objetables: ya sea porque el método exige demasiado tiempo para su ejecución; o usan solventes como la acetona, en que no se conoce bien el coeficiente de repartición entre el agua y el petróleo; o no son suficientemente eficaces para romper las emulsiones de petróleo y agua; o bien para salvar este inconveniente, usan desemulsionantes químicos dados por determinadas casas comerciales, que no siempre son fáciles de conseguir, reservándose ellos la composición de que están hechos. Otros métodos emplean la centrifuga y si bien tienen la ventaja de favorecer la separación de la capa acuosa, exigen no obstante trabajar con desemulsionantes; y si éstos son suficientemente activos como para romper las emulsiones más rebeldes, por qué complicarse con el uso de la centrifuga, ya que éstas son de capacidad limitada (100 cm³.) y hace necesario trabajar con dos peras centrifugas y usar un sifón para sepa-

por el agua, si con el embudo separador se obtiene igual resultado. ?

METODO PROPUESTO

Teniendo en cuenta todos estos errores e dificultades, - propongo el siguiente método, el cual ha sido el resultado de numerosas determinaciones efectuadas en el laboratorio.-

Se obra en una ampolla de decantación de un litro:

a) 50 cm³. de petróleo medido con suficiente precisión.-

Esta es la única medida de precisión que exige el método.

b) 50 cm³. de bencol, se agita la mezcla petróleo - bencol por espacio de dos minutos.-

c) 100 cm³. de agua destilada a 30°C. se agita 5 minutos y al final de los 5 minutos se agregan 20 cm³. de solución de fenol al 8% y se agita otros 2 minutos.-

En la mayoría de los casos, el agua se separa a los pocos minutos, pero si se tuviera un petróleo que formara una emulsión muy estable, puede colocarse la ampolla de decantación invertida en el baño maría, atando el tapón de vidrio y dejando la llave de paso abierta; solo son suficientes unos minutos para que la emulsión se rompa.-

Se extrae toda el agua que se ha separado, se filtra, se lava el filtro dos veces en agua destilada y se titulan los cloruros con nitrato de plata normal 1/50 usando un centímetro cúbico de cromato de potasio al 5% como indicador.-

Debido a que la coloración del cromato de plata, que marca el punto final no es muy precisa, ésta se compara con una determinación en blanco.-

d) Se repite la misma operación que en c) con otros 100 cm³. de agua destilada.-

La cantidad de cloruros le da el total de nitrato de plata gastado; expresándose en gramos de cloruro de sodio por metro cúbico.-

Un centímetro cúbico de nitrato de plata normal 1/50 equivale a 23,38 gramos de cloruro de sodio por metro cúbico, para 50 cm³. de petróleo.-

VENTAJAS DEL METODO PROPUESTO

Algunos enteros usan 100 cm³. o más de petróleo; esto hace necesario agregar una cantidad de agua que esté en relación con la cantidad de petróleo que se toma; así usando 100 cm³. o más de petróleo, es conveniente usar 200 cm³. f

más de agua, para facilitar la rotura de la emulsión.-

El empleo de 50 cm³. de petróleo no disminuye la exactitud del método, en cambio permite trabajar con un volumen doble de agua, que unido a la cantidad de fenol y al agua de lavado, forma una porción adecuada de líquido para titular.-

Con respecto al bencol, éste no tiene mayor influencia en el rompimiento de la emulsión, sólo sirve para disminuir la viscosidad del crudo; y algunos autores (18) consideran innecesario su uso cuando la muestra es liviana.-

El uso de un desemulsificante lo ha considerado indispensable, siendo el fenol el más eficaz de todos ellos.-

El hacer dos extracciones totales del agua, tiene la ventaja, sobre las porciones alíquotas que usan la mayoría de los métodos y entre ellos, el de Yagizientos Petrolíferos Fiscales que no hay que hacer ninguna corrección debido al fenol o a la cantidad de agua que el petróleo pudiera tener.-

La segunda extracción es necesaria porque con la primera, no se alcanza a extraer el total de la sal contenida en el petróleo, como puede apreciarse en el siguiente cuadro:

	1ra. Extracción grs./ m3.	2a. Extracción grs. /m3.
Petróleo de Salta	123.5	25.2
" Tapungato	186.	32.
Colombia (barco)	58	5.2
Oklahoma City	94.2	12.3

Faltaba comprobar además, como una prueba de eficiencia que porcentaje de la sal contenida en el petróleo, sería capaz de extraerse con éste método; para lo cual he usado el procedimiento siguiente:

A una muestra de petróleo se le determina la cantidad de sal que éste contiene.- Luego a una porción igual de petróleo (50 cm3.) se le agrega con una pipeta de 1 cm3., un centímetro exacto de solución de cloruro de sodio que tenga aproximadamente 50 miligramos de cloruro de sodio por centímetro cúbico.- Se agita con violencia a fin de favorecer la emulsión y después se procede a determinar cloruros.-

Se hace un ensayo en blanco tomando de la solución de cloruro de sodio un centímetro cúbico; y titulando con la misma solución de nitrato de plata en que se ha determinado los

claruros en los petróleos.-

Los resultados obtenidos, trabajando con tres petróleos diferentes, revelaron que el método es suficientemente eficaz, como para asegurar que un alto porcentaje de sal, es extraída sin necesidad de recurrir a una tercera extracción.-

Petróleo	cl. Na. a antes del agregado de sal. grs./m3.	cl. Na. b después del agre- gado de sal. grs./m3	cl. Na. (b-a) grs./m3	Blanco c grs./m3.	Porcentaje $\frac{(b-a) \times 100}{c}$
Salta	132.2	1079.09	946.89	976.11	97.0 %
Tapungato	152.20	1107.75	955.55	980.05	97.5 %
Maircal	75.98	1027.82	951.84	983.29	96.8 %

- - - - -

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS

Y APLICADOS A LOS DISTINTOS PETROLEOS

Petróleos de Salta

Análisis (17)

Densidad a 15 C. 0.815

Agua No contiene

Viscosidad S.U./57.8.C. 57 seg.

Apéndice 0.004 %

Consistencia Fluido

Parafina 2.67

Asfalto No contiene

Carbon residuo (Comrades test.) 1.02 %

Método de A.S. Matheson Pengelly Barnsdall Wendell Continental Univer- A.S.F.M. Empleado
Oil Co. en el
Prod. Co. Laboratorio.

Cantidad de Emulsión Emulsión Emulsión Emulsión
sal extraída Estable Estable Estable Estable 26.4 140
expresada en
grs/m3.

Nota: Cuando la pérdida de agua se ha mantenido emulsionada con el petróleo más de 2 horas, lo he considerado como una emulsión estable."

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS Y

APLICADOS A LOS DISTINTOS PETROLEOS

Petróleos de Mordom (Turungato)

<u>Análisis</u>	
Densidad a 15°C.	0.8675
Agua	no contiene
Viscosidad S.U./57.5°C.	145 seg.
Carbono residual (Omarason)	4.81 %
Asfalto	0.11 %
Punto de congelación	26°C.
Parafina	14.31 %

Método de R.R. Matthews Deugherty Barnadell Wendell Continental Univer- A.S.T.M. Emocayado
Hawthorne Oil Co. sal Oil P. 96.35 en el
Fred. Co. Laboratorie

Cantidad de sal extraída expresada en grs./m3.	138.2	91.9	Emulsión Estable	118.6	157.6	140.8	72.1	146.2
--	-------	------	------------------	-------	-------	-------	------	-------

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS Y

APLICADOS A LOS DIFERENTES PETROLEOS

Petroleo de Plaza Nacional

Analisis	
Densidad a 15° C.	0.866
Agua	Vestigios
Viscosidad S.U./37.8 C.	63 seg.
Ácido	0.20 %
Consistencia	fluido
Parafina	4.0 %
Asfalto duro	0.25 %
Carbon Residue (Conradson test.)	1.91

Método de H.R. Mathers. Deugherty Barnsdall Wendell Continental Walver- A.S.T.M. Encendido
Bartborm Oil Co Oil Co D. 94.35 en el
Prod. Co Laboratorio

Cantidad de sal extraída expresada en grs./ml.	50.4	48.8	48.	Emulsión Estable	75.6	68.8	53.7	84.
---	------	------	-----	---------------------	------	------	------	-----

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS Y

APLICADOS A LOS SISTEMAS PETROLEROS

Petróleos de Mendeza (Secundario).

<u>Análisis</u>	
Densidad	0.994
Agua	7.8
Carbón fijo (Conradson test.)	11.00 %
Asúfre	1.23 %
Afalte duro	8.54 %
Viscosidad S.U./98.9. C.	455º segundos
Consistencia	viscosa

Método de R.R.Matherus Dougherty Baranelli Wendell Continental Univer- A.S.T.M. Emulsado
Matherus Oil Co. emulsión 23.8 en el
Prod.º Laboratorio

Cantidad de Emulsión	42.6	59.7	60.	Emulsión 23.8	60.5
cal extrañ-				Estable	
da expres-					
da en gr./					
ml.					

COMPARACION DE LOS METODOS ESTABLADOS Y

APLICADOS EN LOS DISTINTOS PETROLIOS

Petrolios de Colombia (Baree)

<u>Análisis</u>	
Densidad 15 C.	0.801
Agua	no tiene
Asfalto	0.11 %
Viscosidad C.S./37.8 C	38 segundos
Consistencia	fluido
Asfalto duro	no contiene

Hótese de H.R.Mathews Daugherty Bradford Kendall Continental Union- A.S.T.M. Recayudo
Marthorne Oil Co. Oil D. 98.38 en el
Fred. Co. Laboratorio.

Cantidad de Emulsión	84.8	Emulsión	35.9	45.9	47.9	56.6	51.8
sal extraí-	Estable	Estable					
da, expresada en gms./							
ml.							

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS Y

APLICADOS A LOS DISTINTOS PETROLIOS

Petróleos de los Estados Unidos de Norte América OILONOMA CITY

<u>Análisis</u>	
Densidad a 15 C.	0.839
Agua	No contiene
Carbono fijo (Compadon test.)	1.06 %
Azufre	0.21 %
Viscosidad S.U./37.8 C.	44 seg.
Asfalto duro	no contiene

Método de R.R. Matthews Dougherty Barnsdall Wendell Continental Daiver- A.S.T.M. Ensayado
Matthews Oil Co. Oil No. 94.36 en el
Prod. Co. Laboratorio.

Cantidad de Emulsión	45.3	71.	Emulsión	95.7	91.6	41.8	105
sol extraf-	Estable		Estable				
en expres-							
da en grs./							
ml.							

COMPARACION DE LOS METODOS ESTUDIADOS Y

APLICADOS EN LOS DISTINTOS PETROLEOS

Petróleo de G. Bivendavia (Escalante)

Análisis.	
Pondiad a 15 C.	0.906
Agua	2.5
Asfalto	0.17 %
Viscosidad S.U./57.8.C.	761 csg.
Carbon Residue	5.36 %
Parafina	7.3 %

Método de	H.A. Mathews	Continental Oil Co	Universal Oil Prod. Co.	Ensayado en el Laboratorio
Cantidad de emulsion estable expresada en GPs./m3.	Emulsion Estable	250	Emulsion Estable	313.2 GPs./m3.

BIBLIOGRAFIA

- (1) D.B.Dew U.S.A. Bureau of Mines Bull. 250.
- (2) E.R.Jones Refiner and Natural Gasoline 15/5/1937
- (3) Davies Jones and Neilson Oil and Gas Journal T.37
- (4) N° 2 - 1938
- (4) G.H.Manson. Refiner and Nat. Gasoline 16/5/1937.
- (5) Boletín de Y.P.F. Diciembre.1939.Curroszi Hudson, Garcia Cano
- (6) F. Monti Boletín de Y.P.F. Diciembre. 1939.
- (7) Egloff.Nelson Maxutov. Oil Journal. 136-22-43-1937.
- (8) The Journal de Indus. and Eng.Chem. V.13 N° 4 1921 Mat-
thosa.
- (9) J.M. Blair Ind.Eng.Chem.Analit.Edición Abril 1938.
- (10) Oil and Gas Journal V.35 N° 19 1937.
- (11) Mansell. Hawthorne. Redell. Refiner and. Nat. Gasoline
V.17 N° 16-1938.
- (12) Daugherty. Ind. Eng. Chem. 14-80 (1922).
- (13) Petróleo Engineer- 1933 January.
- (14) B. Rikhs. Stousser. Boletín de Y.P.F. Junio 1939.
- (15) Scott. Standard Methods of Chemicals Analysis

- (16) A. Kemeta Chemia - Junio 1928**
- (17) Universal Oil Products Co. Lab. Test. Meth. for
Petroleum and its Prod. 1937.**
- (18) Davis, Jones and Nelson - Refiner and Natural
Gasoline - V.17 - N° 3 - 1938.**