# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

# FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO, GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA



# "EVALUACIÓN DE COMPATIBILIDAD PARA LA MEZCLA DE PETRÓLEOS CRUDOS COMO CARGA A UNIDADES DE PROCESOS EN REFINERÍA TALARA"

### **TESIS**

PARA OPTAR EL TÍTULO DE PROFESIONAL DE INGENIERO PETROQUÍMICO

ELABORADO POR:

MIGUEL GUILLERMO ALMORA GARCIA

PROMOCIÓN: 2011 – II LIMA – PERÚ

2014

Dedico el presente trabajo a todas aquellas personas que luchan por lograr sus sueños. Que Dios les dé siempre el aliento que necesitan.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a todas y cada una de las personas que contribuyeron de una u otra manera en la realización del presente trabajo.

A los ingenieros con los que laboré en Refinería Talara, tanto en la Unidad de Ingeniería de Procesos como en la Unidad Laboratorio, por las enormes enseñanzas que pudieron brindarme, no sólo en el ámbito de conocimientos, sino en su calidad como personas.

Gracias por las facilidades y el asesoramiento otorgado.

A los amigos y profesores de la Universidad Nacional de Ingeniería, pues sin ellos este trabajo hubiera tomado mucho más tiempo del que tomó para materializarse.

A mis compañeros de trabajo en TerraMar I&T, por las facilidades y el aliento que me dieron para poder concretar este proyecto.

A mis padres y familiares, por el incondicional apoyo.

A Dios por poner siempre una LUZ en mi camino.

#### **SUMARIO**

El conocimiento y análisis del comportamiento del petróleo crudo a través de los procesos de transporte, almacenamiento y refinación es un punto vital que debe de tomarse en cuenta para la optimización y mejora de estos procesos.

Dos parámetros importantes para la evaluación de cargas de crudo para unidades de proceso son la estabilidad y la compatibilidad, definiciones ligadas estrechamente y de cuyo análisis e interpretación dependerá el control de un conocido problema de los procesos con petróleo crudo: la precipitación de asfaltenos.

Dentro de los hidrocarburos presentes en el petróleo crudo encontramos a los asfaltenos, conocidos por ser los componentes de mayor peso molecular y a la vez los de estructura más compleja, con puntos de ebullición superiores a 550 °C. Presentan también una mayor concentración de heteroátomos (N, S, O, Ni y V) que cualquier otro componente del crudo. La importancia de estos compuestos radica en su característica de formar agregados moleculares de alto peso molecular, propiedad que facilitará la depositación o precipitación de este componente en determinadas condiciones.

El petróleo crudo como carga para procesos usualmente no proviene de una fuente unitaria, sino más bien es una mezcla de varios tipos de crudo de diferentes orígenes, cada uno de ellos con características y propiedades fisicoquímica diferentes. Estos petróleos crudos, componentes de la carga, se mezclan en proporciones variables según el tipo, cantidad y calidad de los productos finales que se desean obtener como resultado del proceso de refinación.

Es justo en la mezcla donde se origina el problema: dos o más crudos incompatibles entre sí, en proporciones determinadas, resultarán en un crudo inestable, en el cual los asfaltenos se aglomerarán y posteriormente precipitarán.

Esto origina taponamientos e incrustaciones en equipos como intercambiadores de calor, bombas, filtros, tramos de tubería, etc.; ocasionando pérdidas económicas y problemas operacionales.

Llegado este punto, se observa que existe la necesidad de determinar criterios de compatibilidad y parámetros de estabilidad para las mezclas de petróleos crudos de distintos orígenes y en diversas proporciones, para evitar la generación de mezclas inestables y la consiguiente precipitación de asfaltenos. La determinación de este criterio de compatibilidad para una base de crudos para mezcla permitirá calcular el intervalo de proporciones volumétricas en el que dicha mezcla de crudos es estable, lo cual podrá corroborarse con ensayos de laboratorio.

Por otra parte, es necesario también identificar un reactivo que inhiba la precipitación de asfaltenos (base inhibidora de precipitación de asfaltenos), adecuada para la tipología de crudos presentes en la zona.

Este estudio está orientado a determinar dichos parámetros de estabilidad, evaluando la base de petróleos crudos típicos usados como carga para el proceso de refinación en la Refinería de Talara, propiedad de la empresa estatal Petróleos del Perú – PETROPERÚ S.A., con el consiguiente análisis económico del margen de refinación que se obtendría al procesar crudos en proporciones indicadas sin riesgo de formar mezclas inestables; así como también la identificación de agentes inhibidores que permitan controlar este problema y la dosis adecuada que se requerirá para cada escenario.

# "EVALUACIÓN DE COMPATIBILIDAD PARA LA MEZCLA DE PETRÓLEOS CRUDOS COMO CARGA A UNIDADES DE PROCESOS EN REFINERÍA TALARA"

#### ÍNDICE

			N° Pág
DEDICATO	RIA		i
AGRADECI	MIENTC	os	ii
SUMARIO			iii
ÍNDICE			V
LISTA DE F	IGURAS	<b></b>	ix
LISTA DE T	ABLAS		xii
CAPITULO	I: PLAN	FEAMIENTO DEL PROBLEMA	. 1
1.1.	Proble	mática	. 1
1.2.	Formul	ación del problema	2
1.3.	Justific	ación	3
1.4.	Objetiv	ros	4
1.5.	Hipóte	sis	4
CAPITULO	II: MARC	CO TEÓRICO	. 6
2.1.	Antece	dentes de la investigación	. 6
2.2.	Bases	Teóricas	. 8
	2.2.1.	El Petróleo crudo	8
	2.2.2.	Composición del crudo	8
	2.2.3.	Concepto de Asfaltenos	
	2.2.4.	Teoría sobre el comportamiento de los	
		asfaltenos en el crudo	. 11
	2.2.5.	Estructura de los asfaltenos	. 16
	2.2.6.	Composición de los asfaltenos	. 17

	2.2.7.	Solubilidad de los asfaltenos	19
	2.2.8.	Agregación y precipitación de asfaltenos	20
	2.2.9.	Estabilidad y compatibilidad de crudos	23
	2.2.10.	Parámetros de estabilidad	25
CAPITULO I	II: DESA	ARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1.	Metodo	ología	31
3.2.	Selecci	ón de muestras	32
3.3.	Toma	de muestras y tratamiento previo	35
3.4.	Caracte	erización de muestras	36
3.5.	Medicio	ón de parámetros estabilidad de	
	muestr	as unitarias	39
	3.5.1.	Reactivos	39
	3.5.2.	Equipo y material de laboratorio	39
	3.5.3.	Variables a considerar en los ensayos	40
	3.5.4.	Procedimiento experimental	41
3.6.	Selecci	ón de mezclas	43
3.7.	Medicio	ón de parámetros estabilidad para	
	mezcla	s	44
	3.7.1.	Reactivos	44
	3.7.2.	Equipo y material de laboratorio	44
	3.7.3.	Variables a considerar en los ensayos	44
	3.7.4.	Procedimiento para mezclas binarias	45
	3.7.5.	Procedimiento para mezclas ternarias	46
3.8.	Evalua	ción de reactivos inhibidores de precipitación	
	de asfa	ltenos y determinación de la dosificación	
	adecua	da	47
	3.8.1. I	Reactivos	47
	3.8.2. I	Equipo y material de laboratorio	48
	3.8.3.	Variables a considerar en los ensayos	49
	3.8.4. I	Procedimiento experimental	49

CAPITULO	IV: ANÁLISIS DE RESULT	ADOS	52
4.1.	Tiempo óptimo de agitacio	ón	52
4.2.	Caracterización de muest	ras	52
4.3.	Parámetros de estabilidad de muestras		
	unitarias		53
4.4.	Parámetros de estabilidad	d de mezclas	60
	4.4.1. Mezclas con crudo	Talara	60
	4.4.2. Mezclas con crudo	Corvina	64
4.5.	Criterio de Compatibilidad	I	65
4.6.	Validación del Criterio de	Compatibilidad	65
4.7.	Determinación de interval	os de compatibilidad	67
	4.7.1. Cálculo para mezc	as binarias y ternarias	67
	4.7.2. Hoja de cálculo "In	tervalos de Compatibilidad"	69
	4.7.3. Resultados		73
4.8.	Validación de Hoja de cál	culo	75
4.9.	Selección del mejor agen	te inhibidor y	
	dosificación recomendada	a	82
	4.9.1. Selección del mejo	r agente inhibidor	82
	4.9.2. Determinación de l	a dosificación adecuada de	
	agente inhibidor		85
CAPITULO	V: EVALUACIÓN TÉCNICA	١	91
5.1.	Criterios de procesamient	o de crudos en	
	Refinería Talara		91
5.2.	Cargas procesadas		93
	5.2.1. Crudo Talara		93
	5.2.2. Crudo COE		93
	5.2.3. Crudo Corvina		94
	5.2.4. Crudo Albacora		94
	5.2.5. Crudo Loreto		95
	5.2.6. RPS		95
	5.2.7. Slop		96
5.3.	Aplicación de resultados		97

CAPITULO \	/I: EVALUACIÓN ECONÓMICA	99
6.1.	Efecto de la precipitación de asfaltenos en la	
	eficiencia energética del precalentamiento	
	de la carga	99
6.2.	Beneficio económico de la inclusión de Slop en la	
	carga	102
6.3.	Evaluación del uso del inhibidor RIA-2 para la mezcla	
	Slop-Talara	103
6.4.	Posibilidad del procesar de Crudos de Oportunidad	105
6.5.	Cálculo de la rentabilidad para el procesamiento de	
	Crudos de Oportunidad con tratamiento químico	106
CAPITULO \	/II: CONCLUSIONES	110
CAPITULO \	/III: RECOMENDACIONES	112
OADITUU O	V DIDLIGODATÍA	444
CAPITULO	X: BIBLIOGRAFÍA	114
CAPITULO )	K: ANEXOS	116
C CEO /		

## Lista de Figuras

		N° Pág.
Figura 1.1.	Esquema de mezcla de crudos en Refinería Talara	1
Figura 2.1.	Estructura de hidrocarburos aromáticos	9
Figura 2.2.	Ejemplo de estructura de un asfalteno	10
Figura 2.3.	Disposición de los asfaltenos en el crudo según el	
· ·	modelo termodinámico molecular	12
Figura 2.4.	Disposición de los asfaltenos en el crudo según el	
· ·	modelo termodinámico coloidal	13
Figura 2.5.	Balance de fuerzas sobre las micelas de	
-	asfaltenos en el que se muestra el efecto de	
	las cargas eléctricas	14
Figura 2.6.	Mecanismo de precipitación de asfaltenos según	
· ·	el modelo coloidal	14
Figura 2.7.	Representación esquemática de una molécula de	
	asfalteno en estado coloidal (A) y formación de	
	micela de asfaltenos (B)	15
Figura 2.8.	Estructura molecular promedio de los asfaltenos	17
Figura 2.9.	Efecto del número de carbonos del agente	
	precipitante sobre la cantidad de componentes	
	insolubles	. 20
Figura 2.10.	Agregación y precipitación de asfaltenos	22
Figura 2.11.	Solventes y no solventes para un crudo	24
Figura 2.12.	Obtención de Línea de Estabilidad	. 28
Figura 2.13.	Obtención de parámetro de estabilidad disponible	
	(PS) de muestra con bajo contenido de asfaltenos	29
Figura 3.1.	Diagrama de flujo de metodología experimental	31
Figura 3.2.	Diagrama de flujo Sistema de Distribución de Slop	35
Figura 3.3.	Agitador magnético Spin-Master	. 39
Figura 3.4.	Titulación de solución muestra/tolueno con n-heptano	42
Figura 3.5.	Identificación del "onset" de precipitación	42

Figura 3.6.	Preparación de mezcla. Agregado del segundo	
	componente	46
Figura 3.7.	Ejemplo de resultado de test cualitativo de precipitación	
	de asfaltenos	50
Figura 4.1.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo COE	54
Figura 4.2.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo Albacora	55
Figura 4.3.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo Loreto	56
Figura 4.4.	Cálculo de parámetros de estabilidad – RPS	57
Figura 4.5.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Slop	58
Figura 4.6.	Parámetros de Estabilidad de Muestras Unitarias	59
Figura 4.7.	Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo	
	Talara/Crudo Loreto	61
Figura 4.8.	Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo Talara/Slop	62
Figura 4.9.	Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo	
	Talara/Crudo COE	63
Figura 4.10.	Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo	
	Corvina/Crudo COE	64
Figura 4.11.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla	
	60% COE/40% Slop	66
Figura 4.12.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla	
	20% TALARA-79%COE-1% Slop	76
Figura 4.13.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla	
	40% TALARA-59%COE-1% Slop	77
Figura 4.14.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla	
	60% TALARA-39%COE-1% Slop	78
Figura 4.15.	Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla	
	80% TALARA-19%COE-1% Slop	79
Figura 4.16.	Curva de estabilidad mezcla Talara/COE con	
	1% de Slop	80
Figura 4.17.	Determinación de intervalos de mezcla	
	TALARA/COE/1%Slop usando la hoja de cálculo	
	"INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD"	81
Figura 4.18.	Evaluación cualitativa de reactivos inhibidores de	
	precipitación de asfaltenos	82

Figura 4.19.	Precipitado muestra tratada con RIA-1	83
Figura 4.20.	Precipitado muestra tratada con RIA-2	83
Figura 4.21.	Precipitado muestra tratada con RIA-3	84
Figura 4.22.	Precipitado muestra tratada con RIA-4	84
Figura 4.23.	Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto	
	+ Inhib. 40 ppm	85
Figura 4.24.	Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto	
	+ Inhib. 80 ppm	86
Figura 4.25.	Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto	
	+ Inhib. 120 ppm	86
Figura 4.26.	Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto	
	+ Inhib. 160 ppm	87
Figura 4.27.	Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 20 ppm	88
Figura 4.28.	Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 40 ppm	89
Figura 4.29.	Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 60 ppm	89
Figura 5.1.	Inclusión de Crudo Talara en la carga a UDP –	
	Años 2011-2013	93
Figura 5.2.	Inclusión de Crudo COE en la carga a UDP –	
	Años 2011-2013	93
Figura 5.3.	Inclusión de Crudo Corvina en la carga a UDP –	
	Años 2011-2013	94
Figura 5.4.	Inclusión de Crudo Albacora en la carga a UDP –	
	Años 2011-2013	94
Figura 5.5.	Inclusión de Crudo Loreto en la carga a UDP –	
	Años 2011-2013	95
Figura 5.6.	Inclusión de RPS en la carga a UDP – Años	
	2011-2013	95
Figura 5.7.	Inclusión de Slop en la carga a UDP – Años	
	2011-2013	96
Figura 6.1.	Variación de la temperatura de ingreso al horno	
	HS-101 – Años 2011-2013	99

#### Lista de Tablas

		N° Pág.
Tabla 2.1.	Composición típica de elementos presentes en	
	moléculas de asfaltenos	. 19
Tabla 3.1.	Métodos estandarizados utilizados para la	
	caracterización de las muestras	36
Tabla 3.2.	Concentraciones muestra/solvente seleccionadas	40
Tabla 4.1.	Caracterización de muestras seleccionadas	52
Tabla 4.2.	Calidad de crudos procesados en Refinería Talara	53
Tabla 4.3.	Parámetros de Estabilidad para la mezcla	
	Crudo Talara/Crudo Loreto	61
Tabla 4.4.	Parámetros de Estabilidad para la mezcla	
	Crudo Talara/Slop	62
Tabla 4.5.	Parámetros de Estabilidad para la mezcla	
	Crudo Talara/Crudo COE	63
Tabla 4.6.	Parámetros de Estabilidad para la mezcla	
	Crudo Corvina/Crudo COE	64
Tabla 4.7.	Intervalos de compatibilidad para mezclas binarias	
	obtenidos mediante el criterio de compatibilidad	73
Tabla 4.8.	Intervalos de compatibilidad para mezclas ternarias	
	obtenidos mediante el criterio de compatibilidad	74
Tabla 4.9.	Mezclas y composiciones para validación experimental	
	de intervalos de compatibilidad	75
Tabla 4.10.	Parámetros de estabilidad de mezclas de TALARA/COE	
	con 1% SLOP	80
Tabla 4.11.	Parámetros de estabilidad para diferentes	
	dosificaciones de reactivo inhibidor RIA-2	
	sobre Crudo Loreto	. 87
Tabla 4.12.	Parámetros de estabilidad para diferentes	
	dosificaciones de reactivo inhibidor RIA-2	
	sobre Slop	. 90

Tabla 5.1.	Especificaciones de la carga a UDP en Refinería Talara 9		
Tabla 5.2.	Inclusión recomendada de crudos procesados en		
	Refinería Talara	92	
Tabla 6.1.	Costos de inversión para la implementación del		
	tratamiento químico	103	
Tabla 6.2.	Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE	104	
Tabla 6.3.	Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE CON		
	50% más de inversión	105	
Tabla 6.4.	Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE	108	
Tabla 6.5.	Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE CON		
	50% más de inversión	109	

#### **CAPITULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

#### 1.1. PROBLEMÁTICA

Refinería Talara realiza la mezcla de los crudos que conforman la carga para la Unidad de Destilación Primaria (UDP) empleando cinco bombas, las cuales cumplen la función de transportar los crudos foráneos (bombas P-100 A/B), el crudo local (P-100 C) y realizar la mezcla (P-100 D/E), de acuerdo a la figura 1.1.

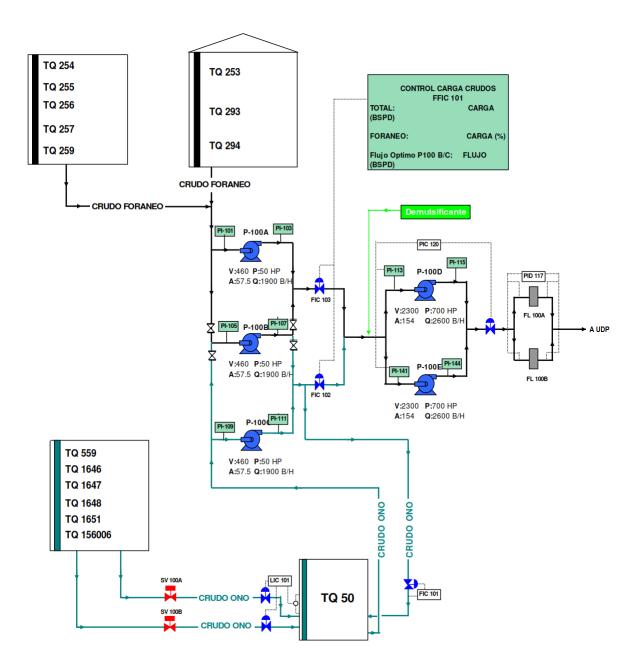


Figura 1.1. Esquema de mezcla de crudos en Refinería Talara

Actualmente la mezcla de petróleos crudos se realiza con el objetivo de obtener un determinado rendimiento de productos que cubra la demanda y que a la vez cumplan con las especificaciones requeridas por la normativa vigente, manejándose de esta manera el inventario de petróleos crudos que se almacenan en los tanques de la refinería como de los que se movilizan por medio de buques tanque. De ello resultará la viabilidad operativa y económica del negocio de la refinación.

La precipitación de asfaltenos se origina al combinar crudos incompatibles que generan mezclas inestables (presencia de asfaltenos precipitados). Esto origina depósitos sólidos en los diferentes equipos de procesos, como tanques, tuberías, intercambiadores de calor, etc., ocasionando serios problemas operacionales.

Las empresas petroleras líderes en la industria del refino de petróleo han comprendido el impacto de la precipitación de asfaltenos en sus operaciones y para ello buscan desarrollar modelos que les permitan predecir y evitar este fenómeno. En la actualidad los diferentes esquemas de preparación de dietas de crudos de Refinería Talara concibe la mezclas de crudos de varios orígenes y en variables proporciones, no considerándose criterios de compatibilidad y parámetros de estabilidad, lo que genera el riesgo de que sus operaciones sean afectadas y que se produzcan considerables pérdidas económicas.

#### 1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

#### **Problema General**

¿Se podrá determinar un patrón de mezcla basado en criterios de compatibilidad para los principales componentes de las dietas de crudo en Refinería Talara, en las que estos no ocasionen problemas de precipitación de asfaltenos?

#### **Problemas Específicos**

- ¿Qué metodología se empleará para la evaluación de la compatibilidad de crudos?
- ¿Se requerirá el adicionamiento de algún agente inhibidor de precipitación de asfaltenos para las dietas de crudos que se procesen?
- ¿Se podrá acondicionar el patrón de mezcla al esquema actual de refinación de Refinería Talara?
- ¿Existirá algún beneficio económico para la refinería a partir del empleo del patrón de mezcla obtenido?

#### 1.3. JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo establecerá los intervalos de compatibilidad entre las diferentes muestras evaluadas y de acuerdo a los resultados de los ensayos de laboratorio realizados en la etapa experimental, propondrá una alternativa para evitar los problemas de precipitación de asfaltenos en las mezclas de petróleo crudo que se usan como carga para procesos en Refinería Talara. Esto minimizará los riesgos de taponamiento e incrustaciones, así como las pérdidas económicas por parada y reparación de equipos en los diferentes procesos de transporte, almacenamiento y refinación.

Además, con la disminución del ensuciamiento se optimizaría la eficiencia térmica de los procesos, generando ahorro energético, por ejemplo, en el consumo de gas combustible usado en hornos y calderos.

La identificación de un patrón de mezcla, permitirá también el empleo de dietas que aparentemente no son viables, abriendo el panorama de la oferta de crudos que se maneja y optimizando el uso de los inventarios de crudo de la Refinería, pudiendo generar con ello un margen de ganancia adicional al actual.

#### 1.4. OBJETIVOS

#### **Objetivo General**

Evaluar los principales componentes de las dietas de crudo usadas como carga para procesos en Refinería Talara y obtener un patrón de mezcla aplicable a estos a fin de evitar la formulación de mezclas inestables y la consiguiente precipitación de asfaltenos.

#### **Objetivos Específicos**

- Determinar una metodología consistente que permita evaluar los principales crudos procesados en Refinería Talara.
- Identificar si se requerirá del empleo del algún agente inhibidor de precipitación de asfaltenos, y los parámetros de calidad y dosificación necesarios.
- Evaluar la aplicabilidad de patrón de mezcla obtenido para diferentes casos de dietas de crudo procesado.
- Estimar el beneficio operativo y económico que se generaría con el empleo del patrón de mezcla obtenido.

#### 1.5. HIPÓTESIS

Una evaluación en laboratorio para los componentes de las principales dietas de crudo que se procesan en Refinería Talara, siguiendo criterios de compatibilidad y estabilidad, permitirá determinar intervalos de mezcla que eviten la ocurrencia de precipitación de asfaltenos.

La elaboración de un análisis comparativo del uso de los intervalos de mezcla obtenidos en contraste con los que se emplean en la actualidad confirmará la viabilidad operativa.

A la par, un análisis económico del beneficio que involucra la reducción del ensuciamiento por depositación de asfaltenos en Refinería Talara versus el cambio en las composiciones de las dietas de crudos a procesar, respaldará la presente investigación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se analizará el empleo algún agente inhibidor de precipitación de asfaltenos, para lo cual mediante evaluaciones de laboratorio cualitativas y cuantitativas se determinará la calidad y tipo de dosificación adecuada.

#### CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

#### 2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

En los últimos años se han realizado estudios para mostrar que la mezcla de diferentes tipos de crudo puede conducir a la precipitación de asfaltenos (Asomaning y Watkinson en 1999, Wiehe y Kennedy en el 2000, Van den Berg, Kapusta et al en el 2002). Este fenómeno, conocido como incompatibilidad de crudos, ocasiona problemas significativos en el transporte y refinación del petróleo crudo. La experiencia sugiere que este problema está restringido a mezclas de crudos de orígenes muy diferentes o mezclas de crudo y condensado.

Sin embargo, el problema de incompatibilidad parece estar incrementándose, especialmente en aquellas refinerías que se encuentran obligadas a ampliar su dieta de crudos para mejorar los bajos márgenes de ganancia actuales. Un ejemplo de ello es el actual incremento en el uso de los denominados "opportunity crude oils", crudos que tienen un gran margen de refinación en comparación con otros, pero que son infravalorados debido a que presentan cierto grado de riesgo operacional (crudos nuevos con limitado historial de procesamiento, potenciales problemas de incompatibilidad con otros crudos procesados, etc.), demanda limitada (pocas refinerías pueden procesarlo, pobre demanda de los productos primarios obtenidos), dificultades en su comercialización (relativamente poco volumen, ubicación remota, una logística compleja para el transporte, crudos de elevado pour point) y/o características indeseadas (alto contenido de azufre, bajo API, elevada acidez, contendido elevado de metales, entre otros).

Pese a la identificación del problema de la incompatibilidad, aún no se ha desarrollado un método estandarizado para la determinación y cuantificación de la incompatibilidad para el petróleo crudo.

No obstante, se han propuesto métodos que describen la estabilidad de los asfaltenos y permiten predecir la compatibilidad. Uno de estos métodos es el uso de los parámetros de estabilidad deducidos a partir del parámetro de solubilidad de Hildebrant, los cuales son el punto de partida para la evaluación de la compatibilidad de los crudos por el método y parámetros de Heithaus, definiéndose dos conceptos importantes: el poder de solvencia disponible (PS) el cual depende de las características químicas de los maltenos¹ que constituyen el crudo; y el poder de solvencia requerido (PI), el cual depende de la naturaleza química de los asfaltenos y de las resinas asociadas a estos. El método para la obtención de los parámetros de Heithaus consiste en preparar varias muestras de crudo con un solvente patrón a diferentes concentraciones, y titular cada una con n-heptano hasta conseguir la precipitación de los asfaltenos.

Un método similar al anterior es el uso de solventes polares y no polares para la determinación del número de insolubilidad (IN) y del número de solubilidad de la mezcla (SBN), parámetros empleados para la predicción de la floculación<sup>2</sup> de asfaltenos cuando se trabaja con mezclas incompatibles de crudos. Estos parámetros son determinados con la mezcla de muestras individuales de crudos con solventes no polares (tolueno por ejemplo) y solventes polares (como el n-heptano). El punto en el cual la separación de asfaltenos comienza a aparecer determina el inicio de la precipitación de los asfaltenos. Entonces, para mezclas de crudos, se dirá que son compatibles si el SBN volumétrico es mayor que el IN para cualquiera de los crudos presentes en la mezcla. La zona en la que el SBN de cualquier componente es igual o menor que el IN predice un comportamiento de incompatibilidad. En ambos casos, los parámetros de estabilidad serán calculados a partir de la determinación del "Onset" de precipitación, el cual se puede determinar usando diversos métodos de laboratorio, como son la prueba de la mancha, la observación en microscopio y, si es que se tuviera la disponibilidad, con el uso de un detector automático de reflexión de luz.

\_

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Maltenos: fase de petróleo crudo que no incluye a los asfaltenos.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Floculación: aglomeración de partículas desestabilizadas mediante la adición de un floculante, formando grupos de mayor tamaño y generándose su posterior precipitación.

#### 2.2. BASES TEÓRICAS

#### 2.2.1. EL PETRÓLEO CRUDO

El petróleo crudo (crudo en adelante) es una mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales, de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

En condiciones normales es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,66 g/ml y 0,95 g/ml), capacidad calorífica, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla. Los crudos también contienen impurezas como sales, arenas, agua, y compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno.

Es un recurso natural no renovable y utilizado como principal fuente energética en el mundo (33.1% de la energía utilizada a nivel mundial proviene del petróleo<sup>3</sup>).

#### 2.2.2. COMPOSICIÓN DEL CRUDO

Para estudiar los crudos y sus fracciones por tipo de componentes, especialmente las fracciones pesadas, es necesario referirse a cuatro grandes familias y el análisis o separación correspondiente se conoce como análisis SARA, cuya sigla identifican a estas familias:

<sup>3</sup> Cifra de acuerdo al Anuario Estadístico de la Energía Mundial 2013 (Statistical Review of World Energy 2013), elaborado por la empresa petrolera British Petroleum (BP) — Junio 2013

- SATURADOS: comprende a la suma de los hidrocarburos alifáticos (parafinas) y nafténicos (cicloparafinas).
- AROMÁTICOS: Son todos aquellos hidrocarburos que en su estructura tiene por lo menos un anillo bencénico:

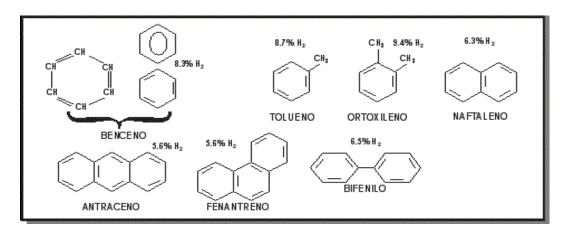


Figura 2.1. Estructura de hidrocarburos aromáticos

 RESINAS: Son hidrocarburos de naturaleza aromática, cuya estructura tiene entre 4-8 anillos bencénicos, con la presencia de heteroátomos, especialmente N, S, O y pequeñas cantidades de metales.

Las resinas son definidas como la fracción del crudo constituida por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano. La estructura de las resinas es similar a la de los asfaltenos, pero menor en peso molecular, en el rango de 250 a 1000 kg/kgmol. Poseen una relación más alta de cadenas alifáticas/anillos aromáticos que los asfaltenos, los cuales son recubiertos por las resinas.

Estas se constituyen en una interfase de transición entre el núcleo de asfalteno y el resto de la matriz del crudo, la cual tiene usualmente una relación alta de parafinas/aromáticos. La diferencia existente entre las resinas y los asfaltenos radica en que éstas son solubles en algunas parafinas normales, como el n-pentano y n-heptano, mientras que los asfaltenos no lo son.

 ASFALTENOS: Son las estructuras y los hidrocarburos más complejos y de mayor peso molecular presentes en un crudo. Los asfaltenos son los componentes negros del crudo y están constituidos por cicloparafínas, e hidrocarburos aromáticos condensados de grandes pesos moleculares con cadenas laterales.

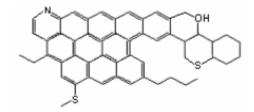


Figura 2.2. Ejemplo de estructura de un asfalteno

#### 2.2.3. CONCEPTO DE ASFALTENOS

Por definición, es toda fracción del crudo que precipita en alcanos livianos como pentano, hexano o heptano, pero que es soluble en solventes aromáticos como tolueno y benceno. Son partículas sólidas semicristalinas de color café o negro que contienen anillos condensados de hidrocarburos aromáticos, presentando gran cantidad de sitios polares debido a la alta presencia de heteroátomos (O, S y N) y a una complejidad de constituyentes organometálicos de Ni, V y Fe.

El peso molecular de los asfaltenos ha sido difícil de medir debido a la tendencia que tienen de asociarse entre ellos mismos, pero se considera que está en el intervalo de 500-2000 g/mol con un tamaño molecular de 12 a 24 Å.

La composición de esta fracción insoluble varía de crudo en crudo y la característica común, que los hace importantes en el estudio del comportamiento de las mezclas de crudos, es que suelen originar precipitados (sólidos) al agruparse por sufrir alteración en su ambiente.

La cantidad de asfaltenos en el crudo varía dependiendo de la fuente, profundidad, gravedad API del crudo y contenido de azufre.

# 2.2.4. TEORÍAS SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LOS ASFALTENOS EN EL CRUDO

Los estudios realizados sobre las condiciones bajo las cuales los asfaltenos se encuentran presente en el crudo, destacan dos teorías:

- A. Teoría Molecular: Considera que los asfaltenos están disueltos en el crudo al igual que el resto de las moléculas.
- B. Teoría Coloidal: Considera que los asfaltenos están presentes en el crudo formando una dispersión coloidal.

#### A. Teoría Molecular

Uno de los primeros esfuerzos para predecir el comportamiento de fase de los asfaltenos a partir de un modelaje termodinámico molecular fue publicado por Fussel en 1979. Su modelo estuvo basado en la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Fussel consideró a los asfaltenos floculados como una fase líquida pesada en equilibrio termodinámico con la fase de vapor y de líquido livianos en el sistema.

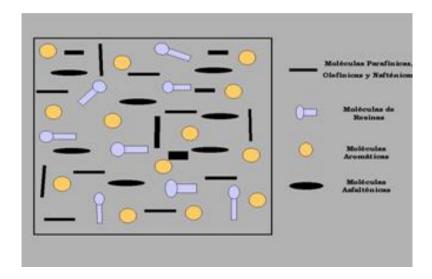
El trabajo de Fussel fue seguido por Hirschberg y colaboradores, los cuales propusieron en 1984, un modelo el cual describe el fenómeno de la precipitación de los asfaltenos mediante el equilibrio termodinámico líquido de una mezcla de dos pseudocomponentes (asfaltenos-crudo), en donde los asfaltenos son considerados moléculas monodispersas en el crudo, como resultado de las teorías de polímeros (como por ejemplo, el modelo de Flory-Huggins (1953)), usado para describir el comportamiento molecular de los asfaltenos sometidos a cambios de presión, temperatura y composición. El principal concepto de esta teoría, la que la separa del modelo coloidal, es que los asfaltenos están disueltos en el crudo como cualquier otra molécula.

La cantidad de asfaltenos disuelta en el crudo, así como el proceso de precipitación y redisolución en el mismo, es función de las condiciones termodinámicas del sistema.

Como resultado, los métodos convencionales de equilibrio de fases termodinámicas (posiblemente usando una ecuación de estado) pueden ser utilizados para predecir el comportamiento de fase de los asfaltenos en el crudo. Este modelo es similar al de Fussel, con la excepción de que la teoría de Flory-Huggins es utilizada para determinar el equilibrio líquido-líquido entre la fase de crudo y la de asfaltenos.

Estos trabajos fueron aprovechados por Kawanaka y Mansoori. Su contribución fue extender el modelo de Hirschberg al llamado caso polidisperso, donde los asfaltenos son considerados como un componente del crudo que tiene una distribución de peso molecular en lugar de ser de un solo tamaño. La teoría de polímeros polidispersos de Scott y Magat fue usada en lugar de la teoría de Flory-Huggins para calcular el equilibrio de fase sólido-líquido entre asfaltenos-crudo.

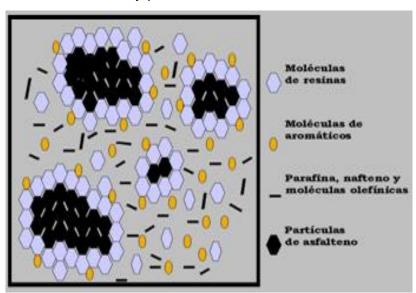
Una de las diferencias entre estos dos modelos, es que el modelo de Hirschberg de floculación de asfaltenos es determinado a partir de un cálculo de equilibrio líquido-líquido, mientras que en el de Kawanaka-Mansoori es determinado por un equilibrio sólido-líquido. Esto implícitamente significa que, el modelo de Hirschberg considera a la fase de asfaltenos como un líquido, mientras que el de Kawanaka-Mansoori la considera como un sólido.



**Figura 2.3.** Disposición de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico molecular

#### B. Teoría Coloidal

Esta teoría ha sido propuesta por Leontaritis y Mansoori en 1987; considera que los asfaltenos se encuentran suspendidos coloidalmente en el crudo, debido a una capa estabilizante de resinas altamente polares que actúan como agentes peptizantes <sup>4</sup>rodeando su superficie, con lo cual impiden que los asfaltenos se unan entre sí y precipiten. Ellas son adsorbidas por los asfaltenos y actúan como capas protectoras. Estas resinas y asfaltenos juntos son llamadas micelas, las cuales constituyen entidades moleculares separadas del crudo y sujetas a todo cambio termodinámico. La adición de una adecuada cantidad de floculante, por ejemplo n-pentano, causa la destrucción de las micelas y puede resultar en una floculación irreversible.



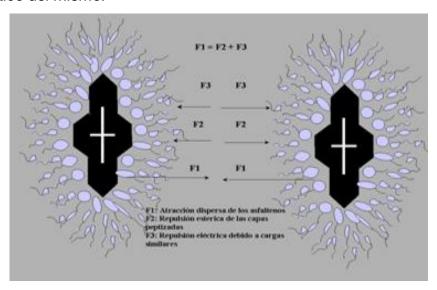
**Figura 2.4.** Disposición de los asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico coloidal

La teoría considera que los asfaltenos llevan cargas intrínsecas que pueden ser positivas o negativas dependiendo de la composición del crudo, y que éstos se encuentran dispersos en el mismo gracias a la presencia de resinas, ya que existe un segmento de la misma que permanece en contacto con el resto del crudo (parafinas, naftenos y aromáticos) y entre estos segmentos existen fuerzas repulsivas que son las responsables de mantener las partículas de asfaltenos en suspensión.

<sup>4</sup> Agente Peptizante: facilita la dispersión o disgregación de una sustancia en su forma coloidal.

\_

Si son colocados en un campo eléctrico, los asfaltenos migrarán hacia el electrodo con carga opuesta a la que ellos tienen. Tanto las resinas como los asfaltenos tienen tendencia a agregarse entre ellos y el grado de este estado de agregación dependerá de la composición del crudo y del carácter aromático del mismo.



**Figura 2.5.** Balance de fuerzas sobre las micelas de asfaltenos en el que se muestra el efecto de las cargas eléctricas

Los cambios en las condiciones termodinámicas del sistema, es decir, presión, temperatura y/o composición, son los responsables de que las resinas se transfieran a la fase líquida, por lo que los asfaltenos quedan desprotegidos con libertad de agregarse, produciéndose así la floculación y posiblemente, la precipitación de estos agregados.

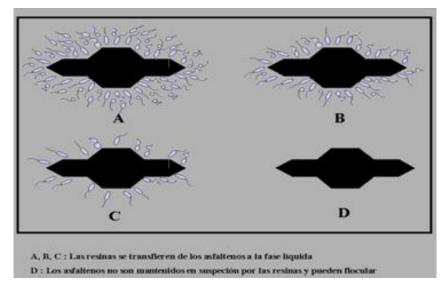
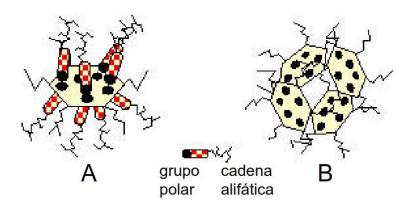


Figura 2.6. Mecanismo de precipitación de asfaltenos según el modelo coloidal

Basado en estas observaciones, el modelo físico que mejor se ajusta al sistema crudo/resina/asfaltenos es el modelo coloidal. Se cree que los asfaltenos se encuentran en el crudo en suspensión coloidal y que están estabilizados por las resinas que se adsorben sobre su superficie.

La naturaleza coloidal del crudo fue propuesta por primera vez por Nellesteyn y el modelo coloidal por Pfeiffer y Saal en 1940. Desde entonces, numerosos estudios han confirmado la aplicabilidad de este modelo para los asfaltenos en crudos. La naturaleza coloidal de los asfaltenos fue utilizada por Leontaritis para formular un modelo termodinámico coloidal, y así predecir el comportamiento de fase de los asfaltenos.



**Figura 2.7.** Representación esquemática de una molécula de asfalteno en estado coloidal (A) y formación de micela de asfaltenos (B)

En base a esto y tratando de describir el fenómeno de agregación asfalténica se encontró, en la teoría coloidal, el modelo DLCA (Agregación Coloidal Limitada por Difusión), también conocido como Cúmulo-Cúmulo, que es el modelo que mejor se asemeja a la cinética de agregación de asfaltenos. Tal modelo consiste de partículas y agregados dispersos, que se difunden en el sistema siguiendo una caminata aleatoria, si en su recorrido una partícula o cúmulo coloidal choca con otra partícula o cúmulo, éstos podrían quedar pegados con una cierta probabilidad y, en tal caso, ellos continuarán difundiéndose como un solo agregado con la posibilidad de quedar pegado a otro cúmulo o partícula. Después de que ha transcurrido el tiempo, el tamaño de los cúmulos ha aumentado y el número de ellos ha disminuido.

#### 2.2.5. ESTRUCTURA DE LOS ASFALTENOS

Estructuralmente se ha comprobado que los asfaltenos son una fracción de compuestos que existen naturalmente en el crudo como agregados de núcleos aromáticos condensados, sustituidos por grupos alifáticos y nafténicos, los cuales poseen heteroátomos (nitrógeno, azufre, oxígeno) localizados en las estructuras en una variedad de formas, especialmente las heterocíclicas. También se ha detectado la presencia de metales como vanadio, níquel y hierro, los cuales se concentran en estructuras de anillos grandes que se originan en los organismos vivientes denominadas porfirinas. El 20% del contenido de los metales en los crudos se puede encontrar en estas estructuras. El resto de estos metales se encuentran en estructuras no porfirínicas asociadas con el nitrógeno, azufre y oxígeno en la fracción asfáltica, pero sus arreglos no son definidos.

En su estado natural, se sugiere que los asfaltenos existen como una estructura compleja, la cual permite que los asfaltenos agregados puedan encontrarse dispersos en el crudo y puedan moverse dentro del pozo o el yacimiento. Otras observaciones sugieren que con el incremento del peso molecular de la fracción de asfaltenos, se incrementa la aromaticidad y la proporción de heteroátomos.

El agregado de asfaltenos tiene dimensiones coloidales y precipitaría dentro del crudo, si no fuese por la presencia de una capa estabilizante de resinas que lo rodea. El sistema de asfaltenos, unido a las resinas, constituye una partícula coloidal denominada micela, de acuerdo con la terminología de la química de surfactantes.

Estructuralmente, la micela (resina-asfaltenos) tiene un carácter predominantemente aromático, en el cual, la aromaticidad del asfalteno es mayor que la de la resina. Esto se debe a que la relación de cadenas alifáticas/anillos aromáticos de las resinas, es mayor que la de los asfaltenos, ya que las resinas tienen cadenas alifáticas largas y pocos anillos aromáticos, comparadas con la estructura de los asfaltenos.

De esto se deduce que las resinas son una interfase de polaridad media entre el crudo (poco polar), constituida por parafinas, aromáticos y las resinas no adsorbidas sobre los asfaltenos y estos últimos. De acuerdo a esto, el grado de aromaticidad del crudo (fase dispersante) es importante cuando las resinas se encuentran bien adsorbidas por el aglomerado de asfaltenos (fase dispersa); al igual que la parafinidad del medio decide cuando las resinas son desorbidas de la micela.

Una alta aromaticidad de la matriz del crudo indica buena solvencia para los asfaltenos, es decir, que el poder solvente de este medio es uno de los aspectos fundamentales que determinan el comportamiento físico-químico del sistema coloidal del crudo.

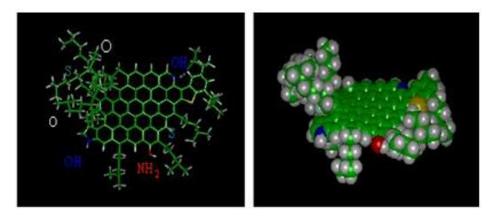


Figura 2.8. Estructura molecular promedio de los asfaltenos

#### 2.2.6. COMPOSICIÓN DE LOS ASFALTENOS

Los asfáltenos son compuestos polidispersos en grupos funcionales, peso molecular y estructura. El contenido de compuestos aromáticos en los asfáltenos esta entre 40-60 %, con una relación atómica H/C de 1-1.2. Un alto porcentaje de los anillos aromáticos están conectados en la estructura intermolecular, y por esta razón las moléculas de asfáltenos presentan formas aplanadas.

Hace poco tiempo, se consideraba que los asfáltenos eran macromoléculas de peso molecular de varias decenas de miles y que poseían una estructura formada por una matriz aromática muy condensada, rodeada por anillos

nafténicos y cadenas alifáticas, con incorporación de grupos multifuncionales, tales como: alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos, éteres, esteres, cetonas y conjuntos más complejos como las porfirinas.

Los últimos estudios, donde se presentan técnicas de análisis, tienden a presentar a los asfáltenos con un peso molecular mucho menor, entre 800 y 3000 y una matriz menos condensada, limitada a 4 ó 5 anillos bencénicos ligados por naftenos y prolongados por grupos alquil.

La espectrofotometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y la difracción de rayos X, se han utilizado para determinar los detalles químicos de los heteroátomos, determinación de grupos funcionales, y tipos de carbono e hidrogeno en los asfáltenos. Los heteroátomos mayormente encontrados en asfáltenos de diferentes crudos son azufre (S), nitrógeno (N) y oxígeno (O). El nitrógeno se encuentra más como parte de los conjuntos aromáticos, mientras que el oxígeno y el azufre forman puentes entre ellos en una estructura cíclica o lineal. El azufre existe predominantemente como heterociclos teofénicos (típicamente de 65-85%) con el resto en grupos sulfhídricos. El nitrógeno se relaciona con los grupos pirrólicos, piridínicos y quinólicos, siendo el grupo dominante el pirrólico. Los grupos relacionados con el oxígeno son hidroxílico, carbonilo, carboxílico, y éter. Además, en algunos crudos se han determinado átomos metálicos, principalmente níquel (N) y vanadio (V).

La estructura de las moléculas de asfaltenos muestra que son hidrocarburos con partes relativamente polares dadas por los anillos aromáticos y los grupos funcionales y partes apolares constituidas por las cadenas alifáticas; lo cual permite presentar una dualidad polar-apolar dándole propiedades interfaciales.

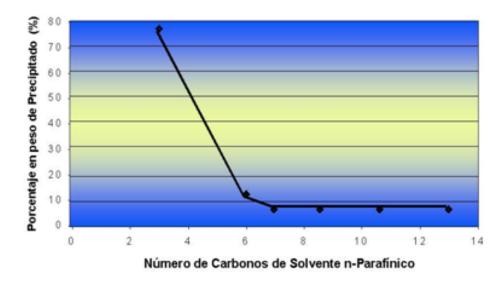
Elemento	Rango (%peso)	Valores Típicos (% peso)
Carbono	78 - 90	82 - 84
Hidrógeno	6.1 - 10.3	6.5 - 7.5
Nitrógeno	0.5 - 3.0	1.0 - 2.0
Azufre	1.9 - 10.8	2.0 - 6.0
Oxígeno	0.7 - 6.6	0.8 - 2.0
Vanadio (ppm)	0 - 1200	100 - 300
Relación H/C	0.8 - 1.5	1.0 - 1.2

**Tabla 2.1.** Composición típica de elementos presentes en moléculas de asfaltenos. Fuente: Cuaderno FIRP S369-PP. ASFALTENOS: Ocurrencia y floculación – Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela

#### 2.2.7. SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos se encuentran entre las fracciones más pesadas y polares del crudo, de esta definición se desprende que estos representan una clase de solubilidad, es decir, son solubles en solventes aromáticos e insolubles en parafinas lineales, los cuales son considerados como precipitantes de los mismos. Desde este punto de vista, es posible definir los asfaltenos en forma diferente, dependiendo de la parafina que se utilice para precipitarlos del crudo así que se tiene: asfaltenos al pentano, asfaltenos al hexano, al heptano, etc.

Estudios realizados demostraron que la cantidad de precipitado es mayor a medida que disminuye el número de carbonos del agente precipitante y también que a partir del n-heptano, la cantidad precipitada presenta muy pocas diferencias con respecto a los n-alcanos más pesados, indicando esto que sólo los componentes más polares y, por lo tanto, más insolubles, precipitan con n-heptano. Este comportamiento se ilustra a continuación:



**Figura 2.9.** Efecto del número de carbonos del agente precipitante sobre la cantidad de componentes insolubles

Como se ha señalado, el porcentaje de material orgánico insoluble que puede ser precipitado del crudo o de crudos extrapesado, está estrechamente relacionado con los diferentes solventes utilizados para su precipitación. De esta manera se ha determinado que el uso de cadenas lineales y ramificadas u olefinas causan importantes variaciones en el porcentaje de asfaltenos obtenido (superior al 15%).

Así mismo, las cicloparafinas tienen un efecto muy marcado sobre el asfalteno precipitado y se obtienen resultados totalmente diferentes a los que se obtienen utilizando como solvente otro hidrocarburo no aromático. Por ejemplo, cuando el ciclopentano, ciclohexano o sus metil-derivados son empleados como agentes precipitantes, sólo alrededor del 1,0% del bitumen permanece insoluble. Esto hace que el poder solvente de estos hidrocarburos caiga dentro del área del poder solvente de los aromáticos.

#### 2.2.8. AGREGACIÓN Y PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

La precipitación de asfaltenos se refiere al fenómeno mediante el cual un crudo determinado, bajo ciertas condiciones de presión, temperatura, composición y régimen de flujo, se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y en una fase sólida insoluble de menor tamaño, constituida principalmente por los asfaltenos.

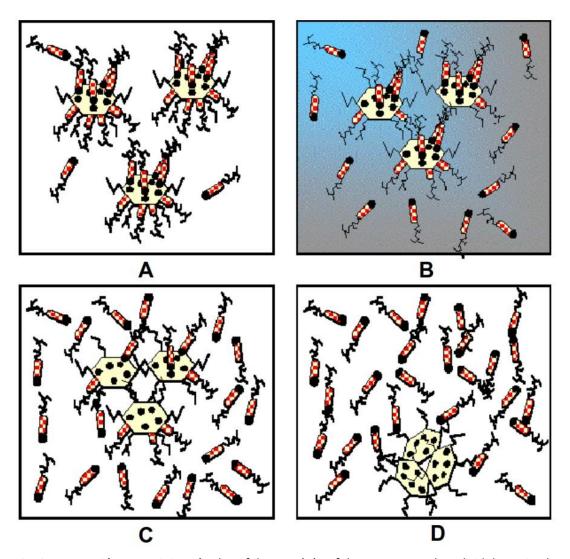
Se presume que los asfaltenos, considerados como la fracción pesada del crudo, se encuentran en suspensión coloidal en el crudo, debido a que la superficie de las partículas asfalténicas se encuentra totalmente rodeada de resinas en forma micelar. Tales asfaltenos se difunden en el crudo siguiendo un movimiento aleatorio conocido como movimiento Browniano (Ver figura 2.10.A).

Las resinas están típicamente compuestas por grupos finales altamente polares que frecuentemente contienen heteroátomos y por largos grupos parafínicos no polares. Así, las resinas son atraídas al interior de los agregados de asfaltenos por sus grupos finales, esta atracción es el resultado de puentes de hidrogeno entre los heteroátomos y atracciones dipolo-dipolo dados por la alta polaridad de las moléculas de resinas y asfaltenos. Por lo tanto, la parte parafínica de las resinas se orienta hacia el exterior del agregado creando una capa no polar, la cual debido a fuerzas estéricas de repulsión no permite la agrupación con otros agregados. De esta manera las resinas son las responsables de mantener separados a los asfaltenos manteniendo al sistema en estabilidad, debido a que la fuerza de repulsión electrostática es mayor que la fuerza de atracción de Van der Waals.

Sin embargo, si a este sistema en estabilidad coloidal existe alguna perturbación físico-química, se provoca que la concentración de moléculas de resina cambie, ya que algunas resinas abandonan la micela, alterando la estabilidad de las partículas asfalténicas suspendidas en el crudo y causando la debilitación de las fuerzas repulsivas, provocando una interacción mutua entre asfaltenos. Por lo tanto, cuando dos partículas de asfalteno con movimiento Browniano presentan contacto en áreas libres de resina, quedan pegadas, formando un cúmulo asfalténico de dos partículas que se difundirá en el sistema, con la probabilidad de quedar pegado a otras partículas individuales o a otros agregados asfalténicos de tamaño variable que se encuentren en el aceite (Ver figura 2.10. B y C). A este fenómeno se le conoce como agregación.

En otras palabras, la agregación es el proceso en el que las partículas individuales o cúmulos de partículas se adhieren a otras partículas de asfaltenos o cúmulos, haciendo que los agregados crezcan.

Conforme el proceso de agregación transcurre en el tiempo, el número de partículas individuales y cúmulos asfalténicos disminuye, debido a que se juntan para formar agregados más grandes y pesados. Además, elementos externos, tales como la gravedad, adsorción, etc., ocasionan que las partículas y agregados asfalténicos tiendan a precipitarse hacia al fondo y a pegarse a las paredes de las tuberías. A este fenómeno se le conoce como deposición orgánica (Ver figura 2.10. D).



**Figura 2.10.** Agregación y precipitación de asfaltenos. (A) Asfaltenos en estado coloidal peptizados por las resinas. (B) Por modificaciones fisicoquímicas las resinas comienzan a abandonar al asfalteno. (C) Agregación de asfaltenos. (D) Precipitación de asfaltenos.

#### 2.2.9. ESTABILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE CRUDOS

Un crudo se considera estable, cuando los asfaltenos presentes se encuentran suspendidos homogéneamente en la fase líquida, y es inestable, cuando los asfáltenos se aglomeran y precipitan. Existen estudios que han demostrados que al mezclar crudos diferentes (inicialmente estables), se puede generar precipitación de asfaltenos. Este fenómeno es conocido como incompatibilidad de crudos.

La estabilidad de un hidrocarburo se determina a partir de los parámetros de estabilidad deducidos del parámetro de solubilidad de Hildebrant, el cual es una medida de la interacción o energía cohesiva entre las moléculas de una sustancia pura que indica su capacidad de solvencia. Este parámetro considera el efecto de tres contribuciones distintas: fuerzas de dispersión, fuerzas dipolares y enlaces de hidrógeno<sup>5</sup>.

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i}\right)^{1/2} \quad \dots (1)$$

Dónde:

δi = Parámetro de solubilidad de Hildebrant

ΔU = Energía de vaporización de un gas ideal (cal/gmol)

Vi = Volumen molar

Debido a que no es posible la obtención de este parámetro para asfaltenos (debido a que estos no se pueden vaporizar), en el año 2000 Whiehe y Kennedy plantearon que una determinada dispersión asfalteno-resina flocula cuando se encuentra en un medio líquido con un parámetro de solubilidad igual o menor a un valor específico. Esto se pudo demostrar al ordenar una serie de hidrocarburos puros en función del incremento de su parámetro de solubilidad y observar que aquellos con un  $\delta$  menor a cierto valor, precipitan los asfaltenos presentes en un producto y aquellos con un  $\delta$  de mayor valor los disuelven completamente a una concentración dada.

-

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> HILDEBRANT, J, H; WORD, S.E. J. Chem. Phys, 1993. v.1.p 817-822

A partir de eso se propuso el uso del **parámetro de solubilidad de floculación**  $\delta f$ , característico de la dispersión resina-asfalteno presente en el crudo, que tendrá un valor igual al parámetro de solubilidad del medio del líquido en el momento preciso en el cual esta dispersión comienza a precipitar.

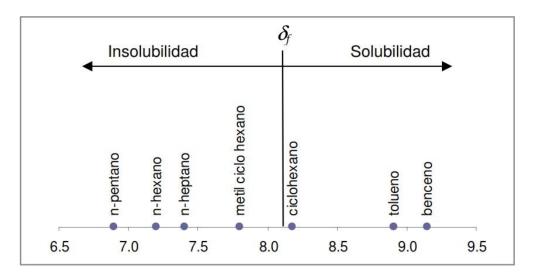


Figura 2.11. Solventes y no solventes para un crudo

Si se considera que los asfaltenos presentes en un crudo constituyen un grupo molecular con características químicas particulares, se puede afirmar que este crudo tiene un  $\delta f$  único y que estos asfaltenos siempre precipitaran cuando se encuentren en un medio líquido que tenga un  $\delta$  menor o igual al  $\delta f$  del crudo.

Al mezclar separadamente 0,1g de un tipo de crudo con 25ml de una serie de solventes (Figura 2.11), Wiehe observó que los asfaltenos presentes en este crudo se mantenían dispersos con ciclohexano y otros solventes de mayor  $\delta$ , pero precipitaban cuando se mezclaba con metil-ciclohexano y otros solventes de menor  $\delta$ , entonces el *parámetro de solubilidad de floculación*,  $\delta$ **f**, del crudo tiene un valor entre 7.80 [cal/ml]<sup>1/2</sup> (metil ciclo hexano) y 8,19 [cal/ml]<sup>1/2</sup> (ciclohexano).

Entonces, el parámetro de solubilidad de floculación,  $\delta f$ , de un crudo se podrá determinar mezclándolo con un solvente y adicionando un no-solvente de asfaltenos (titulante) en cantidades discretas hasta el "onset" de precipitación (punto inicial de la precipitación de asfaltenos).

El  $\delta f$  será igual al parámetro de estabilidad de la mezcla,  $\delta_{mix}$ , calculado como un promedio volumétrico en ese punto.

$$\delta_f = \delta_{mix} = \frac{V_T \delta_T + V_S \delta_S + V_O \delta_O}{V_T + V_S + V_O} \quad ....(2)$$

Dónde:

 $V_O$  = Volumen de crudo

 $V_{\rm S}$  = Volumen de sustancia solvente

 $V_T$  = Volumen de sustancia titulante en el "onset" de precipitación

 $\delta_{\text{O}}$  = parámetro de solubilidad del crudo

 $\delta_S$  = parámetro de solubilidad del solvente

 $\delta_T$  = parámetro de solubilidad del titulante

En este cálculo del  $\delta f$ , se tiene en cuenta la solvencia de la fase de maltenos del crudo al incluir su parámetro de solubilidad,  $\delta_0$ , que también es desconocido y que depende de la composición química del crudo. Para simplificar esta dificultad se recurre a unos nuevos *parámetros de estabilidad* que se obtienen a partir de una relación matemática con los *parámetros de solubilidad* de dos sustancias químicas puras, que se toman como patrón.

#### 2.2.10. PARÁMETROS DE ESTABILIDAD

#### Poder de solvencia disponible (PS)

Este parámetro se ubica dentro de una escala de solvencia entre el parámetro de solubilidad de una sustancia aromática pura con alto poder para solubilizar asfaltenos y el parámetro de solubilidad de una sustancia parafínica que induce su precipitación. Este poder de solvencia depende de las características de los maltenos que constituyen el crudo.

$$PS = 100 \frac{(\delta_O - \delta_T)}{(\delta_S - \delta_T)} \quad \dots (3)$$

#### Poder de solvencia requerido (PI)

Este parámetro es directamente proporcional al parámetro de solubilidad de floculación del crudo  $\delta f$ . El valor de este parámetro depende de la naturaleza química de los asfaltenos y de las resinas asociadas a estos.

$$PI = 100 \frac{(\delta_f - \delta_T)}{(\delta_S - \delta_T)} \quad \dots (4)$$

Cuando un crudo es tan poco solvente como el titulante (hidrocarburo parafínico), tiene un parámetro de estabilidad PS, igual a 0, y si es tan buen solvente como el solvente patrón (hidrocarburo aromático), tiene un PS igual a 100. Por otro lado, cuando un producto es completamente soluble en el titulante (ej: n-heptano), es decir, no contiene asfaltenos, tiene un parámetro de estabilidad PI, igual a 0, pero si los asfaltenos son apenas solubles en el solvente (ej: tolueno) el producto tiene un PI igual a 100.

Los parámetros de estabilidad se deducen de los parámetros de solubilidad del crudo, solvente patrón y titulante patrón como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$\delta_f = \frac{V_T \delta_T + V_S \delta_S + V_O \delta_O}{V_T + V_S + V_O} \quad \text{"en el "onset" de precipitación"} \qquad \dots (5)$$

Restando  $\delta_T$  a cada lado:

$$\delta_f - \delta_T = \frac{V_S(\delta_S - \delta_T)}{V_T + V_S + V_O} + \frac{V_O(\delta_O - \delta_T)}{V_T + V_S + V_O} \qquad .....(6)$$

Dividiendo entre  $\delta_S$  -  $\delta_T$ :

$$\frac{\delta_f - \delta_T}{\delta_S - \delta_T} = \frac{V_S}{V_T + V_S + V_O} + \frac{V_O(\delta_O - \delta_T)}{(\delta_S - \delta_T)(V_T + V_S + V_O)} \qquad (7)$$

Multiplicando y dividiendo por 100/(V<sub>S</sub>+V<sub>T</sub>), se obtiene:

$$\frac{\delta_f - \delta_T}{\delta_S - \delta_T} = \frac{V_S + V_T}{100(V_T + V_S + V_O)} \left[ \frac{100V_S}{V_S + V_T} + \frac{100V_O(\delta_O - \delta_T)}{(V_S + V_T)(\delta_S - \delta_T)} \right] \quad ......(8)$$

Despejando:

$$\frac{100V_{S}}{V_{S} + V_{T}} = \frac{100(V_{T} + V_{S} + V_{O})}{V_{S} + V_{T}} \frac{\delta_{f} - \delta_{T}}{\delta_{S} - \delta_{T}} - \frac{100V_{O}(\delta_{O} - \delta_{T})}{(V_{S} + V_{T})(\delta_{S} - \delta_{T})} \quad ......(9)$$

$$\frac{100V_{S}}{V_{S} + V_{T}} = \left[ \frac{100V_{O}}{V_{S} + V_{T}} + 100 \right] \frac{\delta_{f} - \delta_{T}}{\delta_{S} - \delta_{T}} - \frac{100V_{O}(\delta_{O} - \delta_{T})}{(V_{S} + V_{T})(\delta_{S} - \delta_{T})} \quad \dots \dots (10)$$

Ordenando:

$$\frac{100V_S}{V_S + V_T} = 100 \frac{(\delta_f - \delta_T)}{(\delta_S - \delta_T)} + \frac{100V_O}{V_S + V_T} \left[ \frac{(\delta_f - \delta_T) - (\delta_O - \delta_T)}{(\delta_S - \delta_T)} \right] \dots (11)$$

Reemplazando las ecuaciones (3) y (4):

$$\frac{100V_{S}}{V_{S} + V_{T}} = PI + \frac{100V_{O}}{V_{S} + V_{T}} \left[ \frac{PI - PS}{100} \right]$$
 "Línea de estabilidad del crudo" ..... (12)

Esta expresión tiene la forma de una línea recta y=a+bx, donde:

$$y = \frac{100V_S}{V_S + V_T}$$
 ...... (13)  $a = PI$  ...... (15)

$$x = \frac{100V_O}{V_S + V_T}$$
 ...... (14)  $b = \left[\frac{PI - PS}{100}\right]$  ...... (16)

Si se preparan varias mezclas de crudo con un solvente patrón a diferentes concentraciones, y a cada una se le adiciona volúmenes discretos de titulante patrón hasta el "onset" de precipitación, se obtiene una serie de datos de V<sub>Oi</sub>, V<sub>Si</sub>, V<sub>Ti</sub>, que permiten calcular la relación de floculación y la concentración de dilución, para cada titulación, mediante las siguientes ecuaciones:

Relación de Floculación: 
$$FR_i = \frac{100V_{Si}}{V_{Si} + V_{Ti}}$$
 ...... (17)

Concentración de dilución: 
$$C_i = \frac{100V_{Oi}}{V_{Si} + V_{Ti}}$$
 ...... (18)

La línea que se construye a partir de los valores de FRi vs Ci, corresponde a la línea de estabilidad del crudo, y se muestra en la siguiente figura:

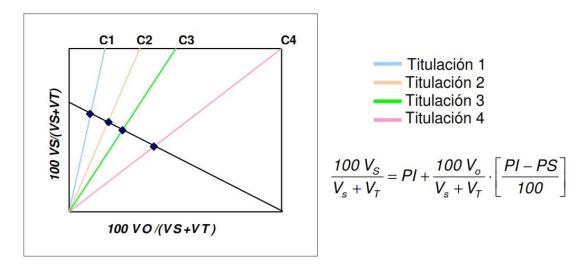


Figura 2.12. Obtención de Línea de Estabilidad

De donde se puede obtener el valor del parámetro de estabilidad PI en el corte de la recta con el eje "y". En el corte de la línea con el eje "x" tenemos:

$$0 = PI + 100C^* \left[ \frac{PI - PS}{100} \right] \qquad \dots \dots (19)$$

El punto de corte de la recta con el eje "x" representa la concentración de dilución para la muestra sin solvente y el respectivo titulante, en el "onset" de precipitación. En ese punto, C\* representa la relación volumétrica entre la muestra de crudo y el gasto de titulante que se necesitará para su floculación. Desarrollando se obtiene el parámetro de estabilidad PS como:

$$PS = PI \left[ 1 + \frac{1}{C^*} \right] \qquad \dots (20)$$

#### Reserva de estabilidad de un hidrocarburo (P)

Es la relación entre el poder de solvencia de sus maltenos, dado por el parámetro PS, y el poder de solvencia requerido por sus asfaltenos dado por el parámetro PI. El producto será estable si PS/PI > 1, ya que existe el poder de solvencia suficiente para mantener a los asfaltenos en suspensión coloidal.

$$P = \frac{PS}{PI} \qquad \dots (21)$$

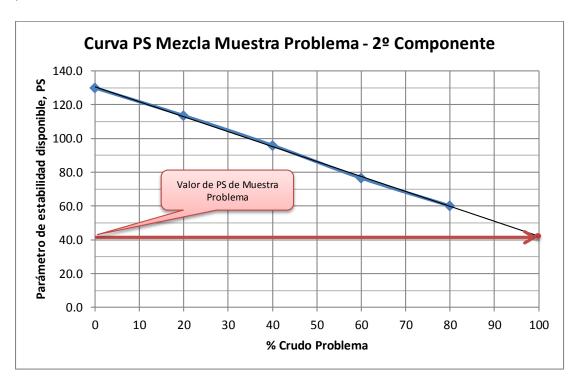
#### Poder de solvencia disponible para una mezcla de hidrocarburos

El parámetro de estabilidad, PS, de una mezcla de hidrocarburos puros se calcula como un promedio volumétrico entre los PS de los componentes, de acuerdo a la regla de mezcla de parámetros de solubilidad.

$$PS_{mix} = \frac{\sum PS_i V_i}{\sum V_i} \qquad \dots (22)$$

#### Parámetros de estabilidad estimados para hidrocarburos sin asfaltenos

Los productos que no contiene asfaltenos, o que su contenido es muy bajo (menor a 1.0 % en masa), son casi o totalmente solubles en el titulante (ej: n-heptano), por lo tanto tienen un PI, igual a 0. Para determinar el parámetro de estabilidad disponible (PS) en estos casos, lo que se hará es evaluar la muestra problema en mezcla con otras muestras de alto contenido de asfaltenos. Al evaluar estas mezclas, se obtendrán los parámetros de estabilidad para distintas composiciones. Entonces se podrá graficar la curva de PS para cada una de las mezclas, y de acuerdo a la tendencia lineal que estas presenten, obtener el valor del PS de la muestra problema en el punto de corte de la gráfica de tendencia con el 100% de composición de la muestra problema.



**Figura 2.13.** Obtención de parámetro de estabilidad disponible (PS) de muestra con bajo contenido de asfaltenos

Esta estimación es posible gracias a la correlación del poder de solvencia disponible para una mezcla de hidrocarburos, dado por la relación Nº 22; la cual cumple si nuestra curva de PS tiene una tendencia lineal a lo largo de las diferentes composiciones de la mezcla.

A manera de comprobación de esta regla de mezcla, como parte de la etapa experimental se desarrollará una corrida de evaluación de una mezcla, y se comparará el valor de PS obtenido experimentalmente con el valor de PS obtenido por la regla de mezcla de la relación Nº 22.

#### Parámetros de estabilidad estimados para mezclas

Para los casos en los cuales la curva de PS de la mezcla no presente una tendencia lineal, lo que se procederá a hacer es realizar mezclas con otras muestras que tengan alto contenido de asfaltenos. Así, se elaborarán varias curvas, y consecuentemente, se tendrán varios valores de PS de la muestra problema. Estos valores obtenidos para los casos en los que las curvas de PS no son lineales, se denominarán **parámetros de estabilidad estimados**.

Finalmente, dentro de los parámetros estimados se seleccionará aquel que cumpla con el **criterio de compatibilidad** (ver numeral 4.5) para mezclas a partir de los datos experimentales obtenidos para las muestras unitarias.

#### CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. METODOLOGÍA

Se procederá inicialmente a la identificación y caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las muestras que formarán parte de la evaluación. Luego se procederá a la determinación del "onset" de precipitación para cada una de las muestras unitarias y de mezclas, empleando el ensayo conocido como Prueba de la Mancha u Oliénsis. Para cada valor de onset de precipitación se tendrán valores de volumen de muestra, volumen de solvente y volumen de titulante. Con dichos valores se podrán determinar los valores de los parámetros de estabilidad en función de las correlaciones calculadas en el numeral 2,2,10.

Para la evaluación del mejor aditivo inhibidor se realizará una evaluación cualitativa de la precipitación de asfaltenos adicionando a una muestra problema con alto contenido de asfaltenos cada una de las diferentes muestras de agentes inhibidores. Detectado el caso que presente la menor cantidad de precipitado, se determinará la dosificación adecuada de manera cuantitativa evaluando 4 dosificaciones distintas y seleccionando aquella para la cual el valor de los parámetros PS y PI no ocasionen problemas de incompatibilidad.

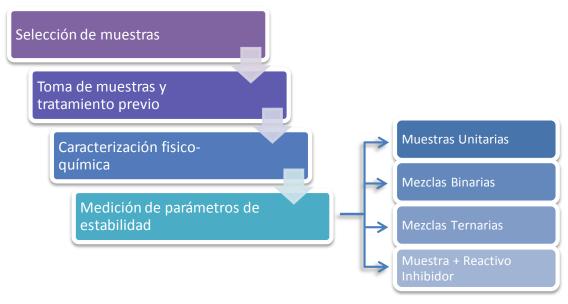


Figura 3.1. Diagrama de flujo de metodología experimental

#### 3.2. SELECCIÓN DE MUESTRAS UNITARIAS

Se han seleccionado los 2 principales tipos de crudo de alta disponibilidad y básicos en el esquema de procesamiento de Refinería Talara de acuerdo a los Reportes de la Unidad Laboratorio entre los años 2011 y 2013. Estos crudos son el crudo ONO (Crudo Talara) y el Crudo COE (Crudo Oriente Ecuatoriano).

Adicionalmente, se ha considerado también la evaluación del crudo Corvina, por su alto índice de inclusión (en porcentajes que varían de 20% a 30% en volumen de la carga a UDP) en los últimos 3 años (con picos de inclusión de 14 días/mes para el año 2011 y 7 días/mes para el año 2013). Así también se evaluará el crudo Albacora, crudo ligero cuya inclusión en la carga procesada por Refinería Talara ha tenido un visible incremento (de hasta 35%) a lo largo de los tres últimos años.

Se ha considerado también al crudo Loreto, por ser un crudo pesado (18-19 API) con un alto contenido de asfaltenos (aprox. 14% masa), cuyo procesamiento en Refinería Talara depende del costo de oportunidad.

Finalmente también se analizará el Residual Primario Selva (RPS), con el objetivo de determinar el grado de compatibilidad que se podría tener de este producto tras su inclusión en las diferentes dietas de crudo. Caso similar es el caso del SLOP, que también se considera en el presente estudio.

 Crudo Talara.- Crudo ligero de 33º - 36º API, componente principal del actual esquema de refinación de Refinería Talara, con una carga promedio aproximada de entre 30,000 – 48,000 BPD, dependiendo el tipo de corrida en la UDP y las condiciones de operación.

El procesamiento de este crudo brinda elevados rendimientos de naftas y destilados medios (nafta pesada, destilado para mezcla (DPM) y diesel, así como una menor producción de residual primario.

La muestra de crudo ONO fue tomada a la salida de la bomba P-100C, la cual bombea crudo ONO a baja presión (30 psig) al punto de mezcla con los otros componentes de la carga.

La muestra tomada para la evaluación fue tomada el día 27 de noviembre del 2013.

 Crudo COE.- Crudo mediano con un API entre 22º y 25º. Es un crudo foráneo traído desde Ecuador, entre cuyas características encontramos su mediana-alta viscosidad (alrededor de 35 cSt. a 122ºF), contenido de azufre de entre 1.4 y 1.7 %m/m. y contenido de asfaltenos de alrededor de 7%.

Para el presente estudio se utilizó una muestra tomada el día 19 de enero del 2014, en la línea submarina de la descarga del Buque Cotopaxi.

- Crudo Corvina.- Crudo extraído del Lote Z-1 ubicado al noreste del país, frente al departamento de Tumbes, explotado por la compañía BPZ Exploración & Producción. Se le considera un crudo ligeromediano, con un API alrededor de 23º y una baja viscosidad (menor a 15 cSt. a 122ºF). La muestra fue recolectada el día 12 de noviembre del 2013 de la línea de descarga del Buque Tanque Tradewind Hope.
- Crudo Albacora.- Crudo extraído por la Cía. BPZ Exploración & Producción. Se le considera un crudo ligero (API ≈ 32°) y baja viscosidad cinemática (entre 10 y 15 cSt a 122°F). La muestra fue tomada el día 15 de diciembre del 2013 del tanque Nº 256 de Refinería Talara.
- Crudo Loreto.- Crudo pesado (18º API aproximadamente). Es un crudo extraído de la selva peruana de elevada viscosidad (220-240 cSt. A 122ºF) y de naturaleza azufrada (contenido de azufre de alrededor de 1.3 % m/m). Posee un alto contenido de asfaltenos (mayor al 10% m/m). Actualmente no se incluye con frecuencia en las cargas a UDP en porcentajes definidos, sino como mezcla con otros crudos en

porcentajes menores a 20 % en volumen. La muestra empleada tiene como fecha de muestreo el día 10 de enero del 2014, en la descarga del BAP Bayóvar.

 RPS.- Residual Primario Selva es obtenido de los fondos de la unidad de destilación primaria de Refinería Iquitos, y transportado a través del Oleoducto Norperuano hacia el Terminal de Bayóvar, donde es cargado vía buques tanque hacia Refinería Talara.

A este residual se le adiciona nafta para facilitar su transporte. Posee un bajo API < 20 y un contenido de agua y sedimentos (BSW) de entre 0.10 y 0.20 % m/m. El RPS se emplea ocasionalmente como parte de la carga a UDP y también como componente de la carga combinada que ingresa a la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (UCCF). Su almacenamiento en Refinería se realiza en los tanques Nº 041, Nº 044 y Nº 045. La muestra seleccionada fue tomada el día 27 de noviembre del 2013, de la línea submarina de descarga del BAP Bayóvar.

• SLOP.- Se denomina Slop a las diferentes corrientes aceitosas de desecho, generadas y/o recibidas por Refinería Talara y que son recuperadas, almacenadas, reprocesadas y/o adicionadas a productos finales (combustibles residuales, por ejemplo). El total de Slop almacenado en Refinería se conforma por el Slop generado por la Refinería más el Slop recuperado de la operación de deslastre de los buques en la carga y/o descarga de productos.

El Slop generado por Refinería Talara, como consecuencia de la operación de sus plantas, se conforma principalmente por las siguientes corrientes:

- Slop recuperado de los efluentes, mediante los separadores gravimétricos aceite-agua.
- Slop proveniente del Sistema de Blow Down del C.C.C. (pesados y livianos).
- Productos fuera de especificación de la UDP, durante emergencias y procedimientos de arranque y parada de la UDP.

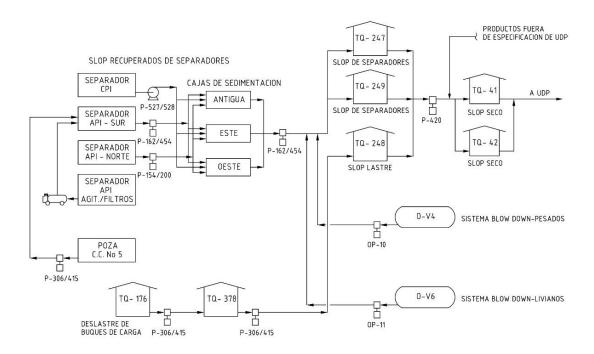


Figura 3.2. Diagrama de flujo Sistema de Distribución de Slop

Su caracterización fisicoquímica es muy variable debido a las diversas fuentes de origen del mismo, presentando en promedio una gravedad API de entre 35° y 40°. La muestra fue tomada el día 4 de diciembre del 2013 del Tanque N° 42, siendo este el tanque de donde se alimenta a la carga para la unidad de destilación primaria (UDP) cuando se considera la inclusión de Slop.

#### 3.3. TOMA DE MUESTRAS Y TRATAMIENTO PREVIO

Las muestras fueron tomadas en galoneras plásticas de 1 galón de capacidad (3.7854 L). Dichas muestras fueron almacenadas en el área de contramuestras de la Unidad de Laboratorio, espacio especialmente acondicionado para el almacenamiento de muestras de crudos, donde se registró una temperatura media de 24º C.

Para el caso de muestras pesadas (bajo API) y de alta viscosidad, como son el RPS y el Crudo Loreto, se procedió a un calentamiento de la muestras hasta una temperatura de 50° C con agitación vigorosa constante para realizar la homogenización de la muestra.

#### 3.4. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras seleccionadas fueron caracterizadas en sus propiedades físicoquímicas, empleando los siguientes métodos:

PROPIEDAD	MÉTODO
Densidad y gravedad API	ASTM D-1298 – 12b
Agua y sedimentos (BSW)	ASTM D-4007 – 11e1
Viscosidad cinemática	ASTM D-445 – 12
Contenido de Azufre	ASTM D-4294 – 10

**Tabla 3.1.** Métodos estandarizados utilizados para la caracterización de las muestras

ASTM D-1298 – 12b: Densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo y productos líquidos de petróleo por el método del hidrómetro.

#### Resumen del Método:

La muestra es llevada a una temperatura especificada y una porción es transferida a una probeta de prueba que paralelamente ha sido llevada aproximadamente a la misma temperatura. El hidrómetro y termómetro apropiado, también a una temperatura similar, son introducidos en la muestra de prueba y se deja estabilizar.

Después que la temperatura de equilibrio ha sido alcanzada, se lee la escala del hidrómetro y se mide la temperatura de la muestra. La lectura observada en el hidrómetro está corregida por el efecto de menisco, el efecto de expansión térmica del vidrio, efectos de temperatura de calibración y temperatura de referencia por medio de los factores de corrección del volumen o tablas las enunciadas en la Guía de Petróleo Tablas de medición (API MPMS Capítulo 11.1); y la temperatura observada del termómetro.

Si es necesario, la probeta y su contenido son colocados en un baño de temperatura constante para evitar una excesiva variación de temperatura durante el ensayo.

#### Implicancia del método en la caracterización de muestras:

Permite la caracterización preliminar de las muestras. A nivel industrial la densidad de los crudos se expresa como gravedad API, la cual está relacionada con la gravedad específica de acuerdo a la siguiente expresión:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{sp.gr.} - 131.5$$

Donde la gravedad específica es la relación entre la densidad del crudo y la densidad del agua a 60° F (15.9 °C). Altos valores de API indican un material menos denso. Se considera como referencia que el API del agua tiene un valor de 10°. Los crudos comúnmente tienen un API entre 8° y 45°.

ASTM D-4007 – 11: Agua y sedimentos en petróleo crudo por el método de centrifugación

#### Resumen del Método:

Volúmenes iguales de petróleo crudo y tolueno saturado de agua se colocan en un tubo de centrífuga en forma de cono. Después de la centrifugación, el volumen de la capa de mayor densidad de agua y sedimentos es leído desde el fondo del tubo.

#### Implicancia del método en la caracterización de muestras:

Este ensayo permite determinar el contenido de agua y sedimentos de manera porcentual respecto al contenido de hidrocarburos. Un contenido elevado podría interferir con la sensibilidad del método debido a la interferencia de los sedimentos en la identificación del precipitado de asfaltenos al realizar la titulación de la solución de tolueno + muestra con n-heptano.

ASTM D-445 – 12: Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos

#### Resumen del Método:

El tiempo es medido para un volumen fijo de líquido que fluye bajo la gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado bajo condiciones

de presión reproducibles y a una temperatura conocida y controlada cuidadosamente. La viscosidad cinemática es el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro. Dos determinaciones de viscosidad cinemática son necesarias para calcular un resultado que sea el promedio de dos valores determinados aceptables.

#### Implicancia del método en la caracterización de muestras:

Las viscosidades de derivados del petróleo son importantes para la estimación de óptimas condiciones de almacenamiento, manipuleo y operación. Además de ello, muestras de viscosidades muy elevadas conllevaran a la modificación de la metodología de los ensayos, requiriendo calentamiento de las muestras.

➤ ASTM D-4294 – 10: Azufre en petróleo y productos de petróleo por espectrometría de fluorescencia de rayos x de energía dispersiva

#### Resumen del Método:

La muestra es colocada en el haz emitido desde un tubo de rayos X.

Se mide las características de la radiación X excitada, resultante, y el conteo acumulado es comparado con conteos de muestras de calibración medidas previamente para obtener la concentración de azufre en porcentaje en masa o mg/kg. Se requieren un mínimo de tres grupos de muestras de calibración para abarcar el rango de concentración: de 0.0 a 0.1% en masa, de 0.1 a 1.0% en masa, y de 1.0 a 5.0% en masa de azufre.

#### Implicancia del método en la caracterización de muestras:

El contenido de azufre y la gravedad API son las propiedades de mayor influencia en el precio de los crudos. El contenido de azufre puede variar desde 0.05% hasta 6% en masa.

Los crudos con alto contenido de azufre son llamados "crudos amargos" y requieren un mayor proceso de refinación que los de bajo contenido o "crudos dulces". En general, los crudos de menor gravedad API tienen los más altos contenidos de azufre, sin embargo existen algunas excepciones a esta regla.

# 3.5. MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MUESTRAS UNITARIAS

Los parámetros de estabilidad se determinaron de acuerdo a un procedimiento desarrollado y estandarizado en el desarrollo de este trabajo, basado en los principios de medición de los parámetros de estabilidad aplicados por Wiehe y Kennedy; Heithaus, Van den Berg y Kapusta.

#### 3.5.1. REACTIVOS

De acuerdo a la definición de asfaltenos se definió la pareja de reactivos utilizada: el tolueno como solvente aromático y el n-heptano como no-solvente de asfaltenos (agente titulante); seleccionados además por la aplicabilidad de su escala de solubilidad para las muestras escogidas y su disponibilidad en el Laboratorio de Refinería Talara.

#### 3.5.2. EQUIPO Y MATERIAL DE LABORATORIO

- 01 bureta graduada 100 ml.
- 04 vasos de precipitado de 50 ml.
- Equipo de agitación Spin-Master
- Agitador (barra magnética de 5 x 25 mm. recubierta de teflón)
- 01 Bagueta
- Papel de filtro de porosidad nominal de 8µm (Grado 40).



Figura 3.3. Agitador magnético Spin-Master

#### 3.5.3. VARIABLES A CONSIDERAR EN LOS ENSAYOS

Concentración de la muestra: la concentración de las muestras a titular (soluciones muestra + tolueno) se determinó de acuerdo a dos factores: la linealidad de la gráfica Relación de Floculación (FR<sub>i</sub>) vs Concentración de Dilución (C<sub>i</sub>), la cual se pierde al considerarse soluciones con una concentración mayor a 1g de muestra/ml de tolueno; y el incremento del gasto de n-heptano al realizar las titulaciones, el cual se limitó a un volumen de cuatro veces la cantidad de solvente (tolueno) empleado.

Así, se definieron las siguientes concentraciones muestra/solvente para las muestras:

Muestra (g)	Solvente (ml)	Concentración (g/ml)
2	2	1
2	3	0.667
2	4	0.5
2	5	0.4

**Tabla 3.2.** Concentraciones muestra/solvente seleccionadas

De darse el caso en el que la aplicación del método de la mancha para las soluciones muestra/solvente más diluidas no permita un claro reconocimiento del "onset" de precipitación, se podrán considerar concentraciones mayores que se encuentren dentro del intervalo de 0.4 a 1 g/ml.

- Temperatura: El desarrollo de los ensayos se realizó a temperatura ambiente, manteniendo un registro de la misma con el termohigrobarómetro ubicado en el área de ensayo.
- Velocidad de Adición del titulante: Una adición rápida del titulante (nheptano), provoca una precipitación de asfaltenos antes del verdadero "onset". Por ello se escogió una velocidad de adición de 1.5 ml/min.

 Agitación: La agitación favorece la interacción entre reactivos y asfaltenos, además de tener un marcado efecto en la repetibilidad de los resultados. Para determinar el tiempo óptimo de agitación (toa), se seguirá el procedimiento descrito en la siguiente sección.

#### 3.5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Determinación del tiempo óptimo de agitación (toa)

Se deposita 2.0 g de muestra en un vaso de precipitado de 50 ml y se diluye con 2.0 ml de solvente (tolueno), agitando constantemente por 10 minutos a la velocidad mínima con la que se observe un vórtice en la superficie.

A continuación, la mezcla es titulada con un no-solvente o precipitante de asfaltenos (n-heptano) en incrementos de 1ml, luego de lo cual se agitará por lapsos de 6 minutos, 8 minutos, 10 minutos y 12 minutos, transfiriendo al final de cada lapso una gota a un papel filtro. Se debe detectar el tiempo a partir del cual la marca dejada en el papel de filtro permanezca constante, para cada mililitro de n-heptano adicionado, identificando dicho tiempo como el tiempo óptimo de agitación.

#### Determinación del "onset" de precipitación de asfaltenos

Se deposita 2.0 g de muestra en vasos de precipitado de 50 ml y se diluye con 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 ml de solvente (tolueno) respectivamente, agitando constantemente por 10 minutos a la velocidad mínima con la que se observe un vórtice en la superficie. Se debe tener especial cuidado en controlar la velocidad de agitación de modo que se minimice la volatilización de los componentes ligeros del crudo y/o del tolueno.

A continuación, cada mezcla es titulada con un no-solvente o precipitante de asfaltenos (n-heptano) en incrementos de 1ml, agitando durante el valor del tiempo óptimo de agitación (toa) después de cada adición para homogenizar la mezcla y luego inspeccionar si ha ocurrido precipitación de los asfáltenos.



**Figura 3.4.** Titulación de solución muestra/tolueno con n-heptano

La precipitación de asfaltenos es detectada transfiriendo una gota de la mezcla a un papel filtro de porosidad nominal de 5µm con una varilla de vidrio (0.4cm de diámetro), un círculo oscuro o un anillo concéntrico en el papel filtro seco indica el "onset" de precipitación (Ver figura).

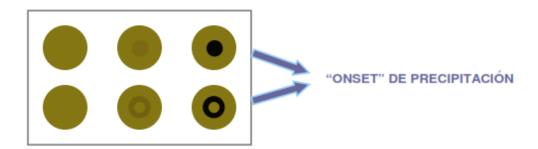


Figura 3.5. Identificación del "onset" de precipitación

La titulación es repetida con incrementos de 0,1 ml del titulante para afinar el volumen requerido para precipitar los asfáltenos con una precisión de 0,1 ml. Determinado el "onset" de precipitación, se registrarán los valores de los volúmenes de la muestra, del solvente y del titulante para cada caso, con los cuales se calculará finalmente los parámetros de estabilidad PS, PI y P.

#### Muestras con bajo contenido de asfaltenos (<1%)

De acuerdo al numeral 2.2.10, en lo concerniente a los parámetros de estabilidad estimados para hidrocarburos sin asfaltenos, estos serán evaluados en mezclas de muestra problema (con bajo contenido de asfaltenos y de la que se quiere conocer los valores de PS, PI y P), y muestras con un contenido de asfaltenos mayor. Por tratarse de mezclas, el procedimiento experimental se detalla en las próximas secciones.

#### 3.6. SELECCIÓN DE MEZCLAS

Se seleccionarán las mezclas para los casos en los que los parámetros de estabilidad de las muestras unitarias evaluadas produzcan posibles incompatibilidades, de acuerdo a lo enunciado por el criterio de compatibilidad (numeral 4.5).

A cada una de las mezclas seleccionadas se les determinará los parámetros de estabilidad, considerando mezclas en relaciones volumétricas de 20, 40, 60 y 80%.

Dichos parámetros de estabilidad se determinaran mediante el procedimiento "Determinación del "onset" de precipitación de asfaltenos", descrito en la sección anterior.

Con los valores experimentales hallados se podrá construir la curva de estabilidad para las mezclas y corroborar la validez del criterio de compatibilidad y del algoritmo para el cálculo de los intervalos de compatibilidad.

#### 3.7. MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD PARA MEZCLAS

#### 3.7.1. REACTIVOS

Para la evaluación de mezclas se emplearan los mismos reactivos que para la etapa de muestras unitarias: como solvente tolueno grado reactivo y como titulante n-heptano grado reactivo.

#### 3.7.2. EQUIPO Y MATERIAL DE LABORATORIO

- 08 envases plásticos (HDPE) tipo NALGENE de 125 ml.
- 02 buretas graduadas 100 ml.
- 04 vasos de precipitado de 50 ml.
- Equipo de agitación Spin-Master
- Agitador (barra magnética de 5 x 25 mm. recubierta de teflón)
- 01 Bagueta
- Papel de filtro de porosidad nominal de 8µm (Grado 40)

#### 3.7.3. VARIABLES A CONSIDERAR EN LOS ENSAYOS

- Composición de mezclas: se escogieron 4 composiciones para cada una de las mezclas, a fin de poder construir la curva de estabilidad. Los volúmenes de crudo fueron dosificados mediante el empleo de la bureta, conformando volúmenes de mezcla de 100ml.
  - Para muestras de elevada viscosidad, se procedió a tomar el peso correspondiente al volumen requerido de muestra para cada mezcla.
- Temperatura: las mezclas se prepararon a temperatura ambiente para simular la mezcla en las bombas P-100 A/B/C.
- Orden de mezcla: Siempre se realizó la mezcla adicionando primero el componente con mayor poder de peptización (mayor PS, más aromático) y luego el componente con menor poder de peptización (menor PS, más parafínico), ello con el objetivo de que los asfaltenos

del crudo agregado encuentren un medio favorable para su disolución y evitar su precipitación.

- Velocidad de Adición: Las muestras son adicionadas a un caudal de 3 ml/min, con lo cual se asegura una velocidad de adición adecuada que favorezca la interacción entre los componentes. Una adición rápida podría ocasionar una precipitación prematura al generarse una zona de alta concentración de parafinas en el lugar donde cae el segundo componente (más parafínico).
- Agitación: Se requiere una agitación adecuada durante la adición del segundo componente para garantizar la homogeneidad de la mezcla.
   La velocidad de rotación del agitador debe ser tal que forme un vórtice visible en la superficie del líquido.
  - Se recomienda un valor de 200-250 RPM. La completa homogenización de la mezcla se logra con un tiempo de 10 minutos.
- Concentración de la muestra: Preparadas las mezclas, se definirán las concentraciones para las soluciones a titular con n-heptano de manera similar a la etapa de muestras unitarias, considerando cuatro (04) concentraciones: 2 gr. de mezcla y 2.0, 3.0, 4.0 y 5.0 ml de tolueno, respectivamente.

#### 3.7.4. PROCEDIMIENTO MEZCLAS BINARIAS

Para cada una de las mezclas binarias con posibilidad de incompatibilidad (de acuerdo a los resultados de la evaluación de muestras unitarias), preparar las mezclas al 20, 40, 60 y 80% de composición.

Cada mezcla se preparará en un nalgen de 125 ml, adicionando primero la muestra de mayor PS, y luego el segundo componente, tomando en cuenta las consideraciones respecto a la velocidad de adición y agitación.

Luego de realizado el mezclado, se mantendrá la agitación por 10 minutos para asegurar la homogeneidad.



Figura 3.6. Preparación de mezcla. Agregado del segundo componente.

Posteriormente, se procederá a realizar la determinación de los parámetros de estabilidad de cada una de las mezclas siguiendo el procedimiento de las muestras unitarias, descrito en el numeral 3.5

Se registrarán los valores de PS, PI y P para cada mezcla, con los cuales se construirá la curva de estabilidad respectiva.

#### 3.7.5. PROCEDIMIENTO MEZCLAS TERNARIAS

El procedimiento es similar al de mezclas binarias, con la diferencia que se deberá adicionar un tercer componente en la mezcla, el cual tendrá una composición definida y constante para toda la corrida. Esto quiere decir que, para las cuatro composiciones que se analizarán dentro de la corrida de evaluación, dicho componente permanecerá constante.

# 3.8. EVALUACIÓN DE REACTIVOS INHIBIDORES DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS Y DETERMINACIÓN DE LA DOSIFICACIÓN ADECUADA

Definidas las mezclas que pueden provocar precipitación de asfaltenos, se procederá a evaluar la aplicación de un agente inhibidor de precipitación de asfaltenos. Este agente inhibidor deberá estabilizar al componente de la mezcla cuyos asfaltenos sean desestabilizados por el segundo componente de la mezcla (menor PS, más parafínico).

En primer lugar se realizará un test cualitativo de la precipitación de asfaltenos. Como resultado del test se podrá elegir el mejor aditivo inhibidor. Posteriormente, para el reactivo inhibidor seleccionado, se evaluará el aumento del poder de solvencia disponible (PS) para diferentes dosificaciones, identificando como la mejor a aquella en la que observe un incremento de dicho parámetro de manera que supere al mayor de los valores de poder de solvencia requerido de las demás muestras.

#### 3.8.1. REACTIVOS

Adicionalmente al solvente y titulante utilizados anteriormente, se utilizarán volúmenes de diferentes reactivos inhibidores, proporcionados por una de las empresas suministradoras de productos químicos con las que cuenta PETROPERU S.A. A continuación se describe cada uno de ellos:

 Reactivo RIA-1: es un aditivo líquido para el uso en el control de la deposición de fracciones pesadas de hidrocarburos. Es una mezcla de varios agentes surfactantes y penetrantes combinados con solventes. Es un producto soluble en hidrocarburo y dispersable en agua con una formulación especialmente efectiva para prevenir la deposición de asfaltenos en los equipos de procesos.

La dosis de producto recomendada como prevención varía desde 25 ppm hasta 100 ppm dependiendo del contenido de asfaltenos.

- Reactivo RIA-2: es un producto dispersante de asfaltenos libre de cenizas. Es un producto diseñado para aplicación en puntos calientes en las unidades de refinación; por ejemplo intercambiadores de calor. Sus componentes activos interactúan con los asfaltenos para prevenir la aglomeración y deposición en las superficies de los equipos de transferencia de calor. Las dosis pueden variar desde 10 ppm a 300 ppm.
- Reactivo RIA-3: es un producto dispersante libre de cenizas. Es un producto diseñado para aplicación en puntos calientes en las unidades de refinación. Las dosis pueden variar desde 10 ppm a 300 ppm dependiendo de la tendencia del ensuciamiento y la severidad de la aplicación.
- Reactivo RIA-4: es una combinación de derivados succínicos los cuales actúan como dispersantes de asfaltenos, parafinas y goma; al mismo tiempo limpian los depósitos carbonosos para prevenir futura desestabilización. Es aplicable en un amplio rango de mezclas de crudos y no produce emulsión. La dosis de producto aplicable debe ser evaluada a nivel de laboratorio desde 40 ppm hasta 120 ppm.

#### 3.8.2. EQUIPO Y MATERIAL DE LABORATORIO

- Tubos cónicos de 100 ml para centrífuga
- Centrífuga
- 05 envases plásticos (HDPE) tipo NALGENE de 125 ml.
- 01 bureta graduada 100 ml.
- 05 vasos de precipitado de 50 ml.
- Equipo de agitación Spin-Master
- Agitador (barra magnética de 5 x 25 mm.)
- 01 Bagueta
- Papel de filtro de porosidad nominal de 8µm (Grado 40)
- Balanza analítica con precisión de ± 0.01 mg.

#### 3.8.3. VARIABLES A CONSIDERAR EN LOS ENSAYOS

Para la etapa de determinación de la mejor dosificación, se prepararán diferentes "muestras problema", las cuales serán mezclas de un volumen determinado de crudo y "x" ppm de agente inhibidor, para los cuales se determinarán sus parámetros de estabilidad, considerándose las mismas variables que para la evaluación de muestras unitarias.

#### 3.8.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Test cualitativo para la selección del mejor aditivo inhibidor

Objetivo: Cuantificar la precipitación potencial de un crudo o mezcla de crudos; asimismo evaluar la performance entre diferentes productos dispersantes versus el "blanco" (sin tratar), de tal forma que se pueda seleccionar el producto de mejor desempeño.

#### Desarrollo:

- Preparar una "solución patrón" mezclando 50 ml. del crudo seleccionado (o mezcla de crudos) con 50 ml. de tolueno grado reactivo. Esta solución patrón debe ser usada tan pronto sea preparada, ya que en períodos de tiempo muy extensos (mayor a 6 horas) el tolueno puede estabilizar los asfaltenos en el crudo y provocar resultados erróneos en la prueba.
- Añadir 2.5 ml. de la solución patrón preparada a tubos cónicos de 100 ml. Usar tantos tubos como reactivos inhibidores se disponga.
- Añadir a cada tubo la dosificación de productos químicos que se desean evaluar (para esta evaluación se consideró el valor de 500 ppm) y agitar manualmente de manera vigorosa los tubos para asegurar la homogenización del producto, por un tiempo no menor de 5 minutos. Se recomienda siempre dejar un tubo cónico sin producto químico para que sea el blanco o línea de base referencial.

- En la práctica la dosificación real de inhibidor viene dada por la indicación del fabricante (entre 5 y 50 ppm en promedio).
- Añadir n-heptano a cada tubo preparado hasta completar 100 ml., agitar manualmente y dejar en reposo por espacio de 5 – 10 minutos (en este paso se fuerza la desestabilización de los asfaltenos, los cuales decantaran por gravedad al fondo del tubo).
- Si se considera necesario, como paso final, se puede centrifugar todos los tubos por un espacio de 5 minutos adicionales.
- Comparar la efectividad de los productos empleados para dispersar asfaltenos según la cantidad de sedimento que se acumule visualmente en el fondo del tubo cónico. Registrar resultados y seleccionar las mejores alternativas.



Figura 3.7. Ejemplo de resultado de test cualitativo de precipitación de asfaltenos

# <u>Determinación de la mejor dosificación del reactivo inhibidor</u> <u>seleccionado</u>

De acuerdo al intervalo de dosificación (en ppm) recomendada para el reactivo inhibidor, se tomarán 4 valores (inicial, intermedio1, intermedio 2 y final). Posteriormente para cada dosificación, se definirá la masa de la alícuota de reactivo inhibidor que se empleará, de acuerdo al siguiente cálculo:

masa de agente inhibidor (mg) = Dosificación (ppm)\* Volumen de solución (L)

El volumen de solución que se empleará será de 100 ml.

Definida la masa de agente inhibidor para una de las dosificaciones, esta se pesa dentro de un recipiente plástico tipo NALGENE de 125 ml, el cual ha sido previamente tarado en la balanza analítica. La precisión de la medición es de  $\pm$  0.1 mg.

Posteriormente adicionar 100 ml. de muestra a cada recipiente, y agitar por 10 minutos.

Luego de ello, para cada muestra dosificada se seguirá el procedimiento para la determinación de los parámetros de estabilidad de las muestras unitarias, descrito en el numeral 3.5

#### CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1. TIEMPO OPTIMO DE AGITACIÓN

El tiempo óptimo de agitación obtenido para los casos de las muestras de crudo COE, RPS y LORETO (muestras seleccionadas por su alto contenido de asfaltenos) fue de **10 minutos**, luego de lo cual, la forma característica de la huella dejada en el papel de filtro permanecía constante, para un mismo volumen de titulante adicionado.

#### 4.2. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras seleccionadas se caracterizaron, obteniéndose los siguientes resultados:

PROPIEDAD	Crudo Talara	Crudo COE	Crudo Corvina	Crudo Albacora	Crudo Loreto	RPS	Slop
Procedencia	ZONA NORTE PERU	ECUADOR	ZONA NORTE PERU	ZONA NORTE PERU	ZONA SELVA	REF. IQUITOS	REF. TALARA
Gravedad API	34.5	24.7	23.2	32.3	18.2	19.9	37.4
Gravedad Específica	0.8524	0.9059	0.9147	0.8639	0.9452	0.9346	0.8378
BSW%	0.05	0.05	0.05	0.20	0.10	0.40	0.10
Viscosidad cinemática (cSt. @ 122°F)	3.35	35.52	11.17	12.43.	207.18	123.50	21.39
Contenido de Azufre (% m/m)	0.09	1.48	0.20	0.42	1.37	0.60	0.26

**Tabla 4.1.** Caracterización de muestras seleccionadas

De los resultados obtenidos se puede apreciar que las muestras más "ligeras" son las de Crudo Talara y Slop, que presumiblemente tendrán un menor contenido de asfaltenos que las demás muestras. Así, también tenemos que las muestras de Crudo Loreto y RPS presentan los valores de API más bajos, junto con las mayores viscosidades, lo cual es indicativo de una alta concentración de hidrocarburos pesados en sus estructuras.

El contenido de BSW de las muestras se encontró dentro de un rango normal, permitiendo así el desarrollo de los ensayos sin que se manifiesten perturbaciones en los resultados por un contenido elevado de agua y sedimentos (todos menores a 1% en masa).

Las muestras de los crudos COE y Loreto son las que presentan el mayor contenido de azufre, siendo ello indicativo de un limitante en su procesamiento en el actual esquema de refinación de Refinería Talara.

De manera complementaria, Unidad Laboratorio de Refinería Talara dispone de información de evaluaciones de crudos hechas entre los años 2008 – 2013, de la cual puede obtenerse la siguiente información, de manera referencial:

Crudo	Unidades	Talara	COE	Corvina	Albacora	Loreto
° API	Grados	34.3	23.0	22.8	33.6	18.0
Sp. Gr.@60°F	Adimensional	0.853	0.916	0.917	0.857	0.946
Viscosidad	cSt @ 122 ℉	2.82	35.06	11.04	11.20	230.0
Azufre	% peso	0.07	1.60	0.20	0.53	1.33
Asfaltenos	% peso	0.14	7.48	FD*	FD*	12.0
Acidez Total	mgKOH/g	0.2	0.4	FD*	FD*	0.11
RCC	% peso	1.03	10.4	FD*	FD*	13.2
Metales						
Niquel	ppm	0.9	77.2	7.3	22.0	89.9
• Vanadio	ррт	1.9	202.0	1.2	178.0	213.6
• Sodio	ppm	1.5	16.2	FD*	FD*	FD*

Fuente: Evaluaciones de crudos realizados por Unidad Laboratorio de Refinería Talara – Años 2008-2013 \*FD: Falta data

**Tabla 4.2.** Calidad de crudos procesados en Refinería Talara

#### 4.3. PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MUESTRAS UNITARIAS

Como resultado de los ensayos para las muestras unitarias, se encontraron los volúmenes de muestra, de solvente y de titulante en el "onset" de precipitación. Con estos valores se pudo graficar la línea de estabilidad para cada muestra y, empleando las correlaciones vistas en el numeral 2.2.10, se calcularon los valores de los parámetros de estabilidad PS, PI y P.

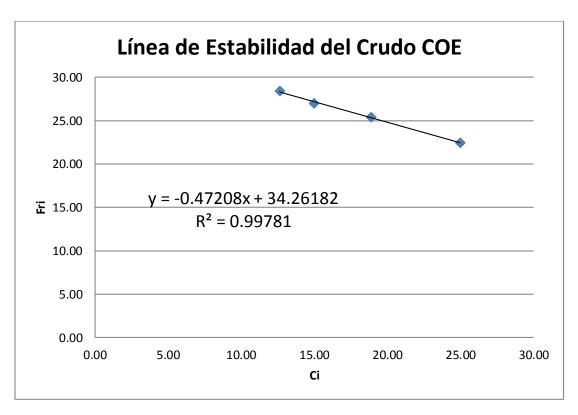
### **MUESTRA CRUDO COE**

Densidad: 0,9035 gr/ml

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,008	2,222	2,0	6,9	24,97	22,47
2	2,011	2,226	3,0	8,8	18,86	25,42
3	2,002	2,216	4,0	10,8	14,97	27,03
4	2,006	2,220	5,0	12,6	12,61	28,41

#### Donde:

 $Wo = Masa \ de \ crudo \ (gr.)$   $Vo = Volumen \ de \ crudo \ (ml.)$   $Vs = Volumen \ de \ solvente \ (ml.)$   $Vt = Volumen \ de \ titulante \ (ml.)$   $Ci = Concentración \ de \ dilución$   $Fri = Relación \ de \ floculación$ 



PI =	34,3
PS =	81,5
P =	2,38

Figura 4.1. Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo COE

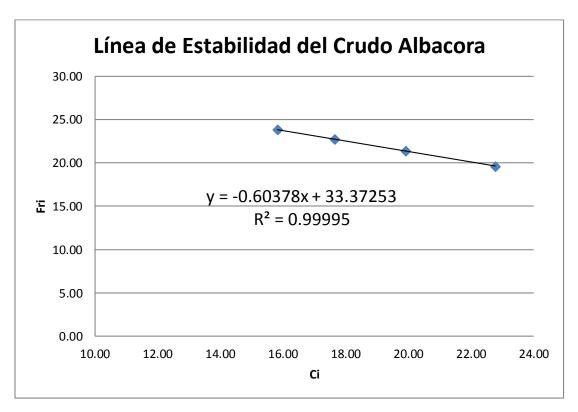
# **MUESTRA CRUDO ALBACORA**

Densidad	0,9427	gr/ml

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,002	2,324	2,0	8,2	22,78	19,61
2	2,007	2,329	2,5	9,2	19,91	21,37
3	2,006	2,328	3,0	10,2	17,64	22,73
4	2,004	2,326	3,5	11,2	15,82	23,81

#### Donde:

 $Wo = Masa \ de \ crudo \ (gr.)$   $Vo = Volumen \ de \ crudo \ (ml.)$   $Vs = Volumen \ de \ solvente \ (ml.)$   $Vt = Volumen \ de \ titulante \ (ml.)$   $Ci = Concentración \ de \ dilución$   $Fri = Relación \ de \ floculación$ 



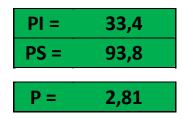


Figura 4.2. Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo Albacora

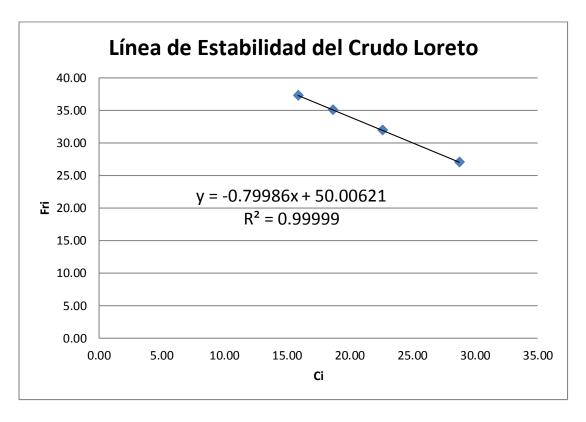
#### **MUESTRA CRUDO LORETO**

Densidad	0,9427	gr/ml
----------	--------	-------

No	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,005	2,127	2,0	5,4	28,74	27,03
2	2,003	2,125	3,0	6,4	22,60	31,91
3	2,003	2,125	4,0	7,4	18,64	35,09
4	2,007	2,129	5,0	8,4	15,89	37,31

#### Donde:

Wo = Masa de crudo (gr.)
Vs = Volumen de crudo (ml.)
Vt = Volumen de titulante (ml.)
Ci = Concentración de dilución
Vo = Volumen de crudo (ml.)
Vt = Volumen de titulante (ml.)
Fri = Relación de floculación



PI =	50,0
PS =	130,0
P =	2,60

Figura 4.3. Cálculo de parámetros de estabilidad – Crudo Loreto

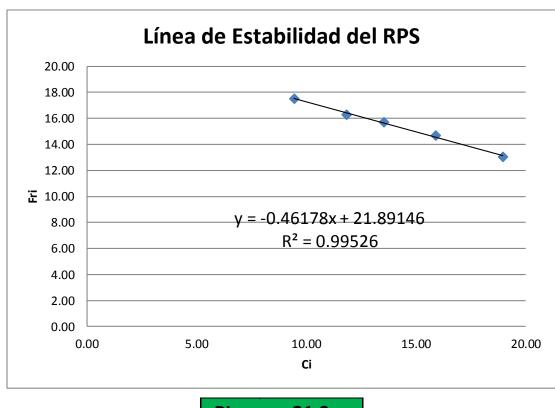
#### MUESTRA RPS

Densidad 0,9322 gr/ml
-----------------------

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,031	2,179	1,5	10,0	18,95	13,04
2	2,013	2,159	2,0	11,6	15,88	14,71
3	2,004	2,150	2,5	13,4	13,52	15,72
4	2,026	2,173	3,0	15,4	11,81	16,30
5	2,005	2,151	4,0	18,8	9,43	17,54

#### Donde:

 $Wo = Masa \ de \ crudo \ (gr.)$   $Vo = Volumen \ de \ crudo \ (ml.)$   $Vs = Volumen \ de \ solvente \ (ml.)$   $Vt = Volumen \ de \ titulante \ (ml.)$   $Vt = Relación \ de \ floculación$ 



PI = 21,9 PS = 68,1 P = 3,11

Figura 4.4. Cálculo de parámetros de estabilidad – RPS

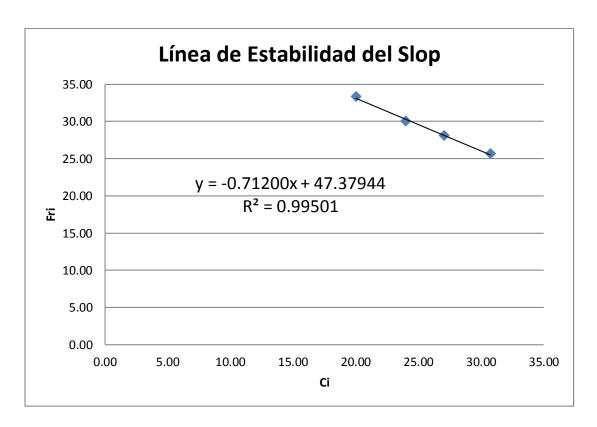
#### MUESTRA SLOP

Densidad 0,8356 gr/ml
-----------------------

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,002	2,396	2,0	5,8	30,72	25,64
2	2,012	2,408	2,5	6,4	27,06	28,09
3	2,003	2,397	3,0	7,0	23,97	30,00
4	2,007	2,402	4,0	8,0	20,02	33,33

Donde:

 $Wo = Masa \ de \ crudo \ (gr.)$   $Vo = Volumen \ de \ crudo \ (ml.)$   $Vs = Volumen \ de \ solvente \ (ml.)$   $Vt = Volumen \ de \ titulante \ (ml.)$   $Ci = Concentración \ de \ dilución$   $Fri = Relación \ de \ floculación$ 



PI =	47,4
PS =	118,6
P =	2,50

Figura 4.5. Cálculo de parámetros de estabilidad – Slop

Para el caso de las muestras de Crudo Talara y Crudo Corvina, debido a su bajo contenido de asfaltenos (< 1% m/m), no presentan resultados observables por el método de la mancha. Por lo que, el parámetro de estabilidad disponible PS de dichas muestras se calculará de acuerdo a lo indicado en el numeral 2.2.10 "Parámetros de estabilidad para hidrocarburos sin asfaltenos".

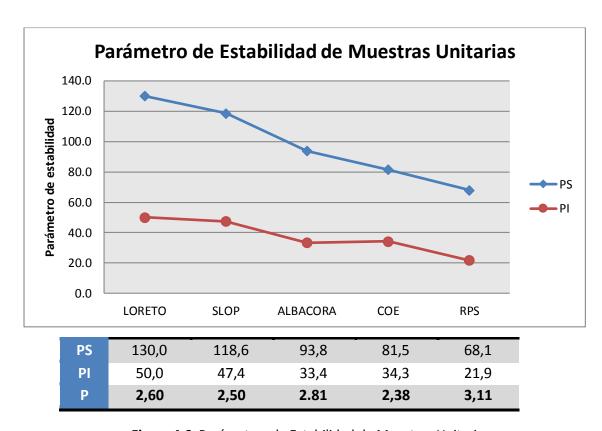


Figura 4.6. Parámetros de Estabilidad de Muestras Unitarias

De los valores obtenidos para los parámetros de estabilidad de las muestras evaluadas (Figura 4.5) se observa lo siguiente:

• El Crudo Loreto, pese a presentar un alto contenido de asfaltenos, presenta valores altos de PS y PI, y por lo tanto, una elevada reserva de estabilidad (P=2.60). Se concluye entonces que la muestra es estable e implica que su contenido de asfaltenos se encuentra estabilizado fuertemente por resinas de carácter aromático. Con ello, se aprecia que un alto contenido de asfaltenos no es un criterio válido para definir la inestabilidad de una muestra dada.

- La muestra de Slop, de baja densidad y viscosidad, presenta parámetros de estabilidad ligeramente más bajos que el crudo Loreto, siendo estable a las condiciones evaluadas (P=2.50).
- El Residual Primario Selva (RPS) presenta el valor más elevado de reserva de estabilidad (P=3.11), pese a que los valores individuales de PS y PI son bajos en comparación a las demás muestras. Ello es indicativo de que un bajo PS (carácter parafínico) no es un parámetro definitorio de la estabilidad de una muestra.
- La muestra de COE obtuvo el valor más bajo de reserva de estabilidad (P=2,38), aun así, es estable a las condiciones de evaluación. Este valor bajo es indicativo que es la muestra más susceptible a sufrir precipitación de asfaltenos al sufrir alguna perturbación termodinámica y/o mezclarse con algún componente que lo desestabilice.
- El Crudo Albacora posee valores intermedios de PS y PI, pero una alta reserva de estabilidad (P=2,81), debido al carácter aromático de sus maltenos.
- Los valores correspondientes al Crudo Talara y Crudo Corvina serán resultado de la evaluación de mezclas que se realizará en el capítulo siguiente.

## 4.4. PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS

#### 4.4.1. MEZCLAS CON CRUDO TALARA

De acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.2.10 "Parámetros de estabilidad estimados para hidrocarburos sin asfaltenos", se determinará el parámetro de estabilidad PS del Crudo Talara mediante la construcción de la curva de PS para varias mezclas con muestras que tengan un alto contenido de asfaltenos.

La primera mezcla evaluada fue de **Crudo Talara/Crudo Loreto**. Los datos obtenidos en dichas evaluaciones para cuatro (04) diferentes composiciones de la mezcla se presentan en la tabla 4.3.

Crudo Talara (%V/V)	PS	PI	Р
0	130.0	50.0	2.60
20	113.5	49.9	2.27
40	95.9	49.1	1.95
60	76.5	48.4	1.58
80	60.0	47.6	1.26
100	42.1	-	-

Tabla 4.3. Parámetros de Estabilidad mezcla Crudo Talara/Crudo Loreto

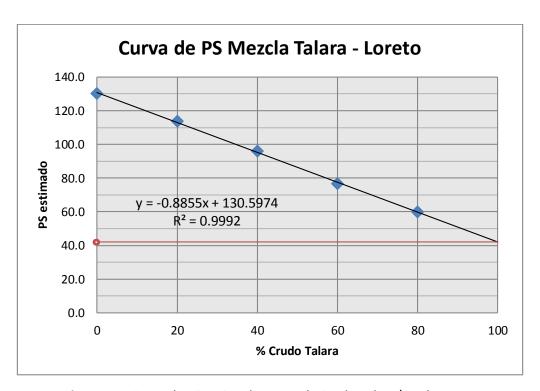


Figura 4.7. Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo Talara/Crudo Loreto

De acuerdo al valor de PS obtenido, el Crudo Talara (100%) presenta problemas de compatibilidad con las muestras que tengan un valor de PI mayor al valor de PS encontrado. Esto ocurre para las muestras de Crudo Loreto (PI=50.0) y Slop (47.4).

Por ello, de manera similar a la anterior se realizó la evaluación de la mezcla **Crudo Talara/Slop**:

Crudo Talara (%V/V)	PS	PI	Р
0	118.6	47.4	2.50
20	104,1	47,3	2,20
40	88,5	47,1	1,88
60	73,3	46,7	1,57
80	58,1	46,1	1,26
100	45,0	-	-

Tabla 4.4. Parámetros de Estabilidad mezcla Crudo Talara/Slop

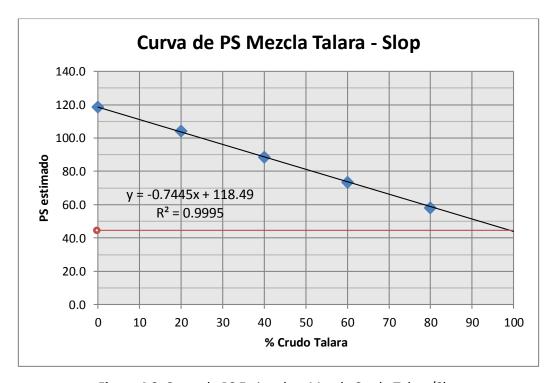


Figura 4.8. Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo Talara/Slop

Debido a la diferencia en los valores obtenidos para el PS del crudo Talara (42.1 y 45), se realizó una tercera corrida de evaluación de Crudo Talara en mezcla con la segunda muestra en contenido de asfaltenos, la muestra de Crudo COE. Los resultados de la evaluación de la mezcla **Crudo Talara/Crudo COE** fueron los siguientes:

Crudo Talara (%V/V)	PS	PI	Р
0	81,47	34,3	2,38
20	77,48	34,2	2,26
40	71,39	33,8	2,11
60	64,16	33,4	1,92
80	54,31	32,3	1,68
100	49,50		

Tabla 4.5. Parámetros de Estabilidad mezcla Crudo Talara/Crudo COE

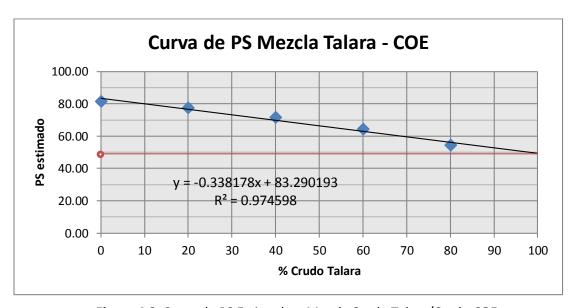


Figura 4.9. Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo Talara/Crudo COE

De esta manera, se tomará como valor para la etapa de validación (mediante el criterio de compatibilidad) al promedio de estos tres valores, obteniendo así el poder de solvencia disponible (PS) para el Crudo Talara de **45.5**.

Este valor del poder de solvencia disponible es menor que el poder de estabilidad requerida (PI) de las muestras de Crudo Loreto (50.0) y de Slop (47.4), siendo ello indicativo de problemas de incompatibilidad.

## 4.4.2. MEZCLAS CON CRUDO CORVINA

Adicionalmente, se evaluó la mezcla COE/Corvina, para determinar el valor del poder de solvencia

Porcentaje	PS	PI	Р
0	81,5	34,3	2,38
20	97,4	38,2	2,55
40	116,6	42,9	2,72
60	136,0	46,7	2,91
80	153,7	49,9	3,08
100	172,0	-	-

Tabla 4.6. Parámetros de Estabilidad mezcla Crudo Corvina/Crudo COE

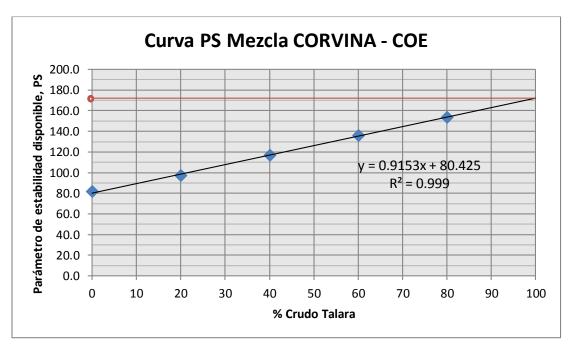


Figura 4.10. Curva de PS Estimado – Mezcla Crudo Corvina/Crudo COE

La muestra de Crudo Corvina evaluada tiene un efecto positivo en la estabilidad de las mezclas con las que se le evalúo, incrementando la reserva de estabilidad. Ello evidencia el carácter predominantemente aromático de sus componentes hidrocarburos y elimina los riesgos de precipitación por mezcla debido a su elevado valor de PS.

#### 4.5. CRITERIO DE COMPATIBILIDAD

Dado el comportamiento lineal del parámetro de estabilidad PS, el poder de solvencia disponible de una mezcla de crudos puede ser calculado como un promedio volumétrico entre los PS de cada componente.

$$PS_{mezcla} = \frac{\sum PS_i \cdot V_i}{\sum V_i} \dots (22)$$

Por definición, una mezcla de crudos será compatible mientras el poder de solvencia disponible de la mezcla sea mayor al poder de solvencia requerido por los asfaltenos.

Entonces, el parámetro de estabilidad de la mezcla PS<sub>mezcla</sub>, debe ser mayor al parámetro de estabilidad PI de todos los demás componentes de la mezcla, por lo tanto, para determinar la estabilidad de la mezcla se requiere conocer el mayor PI de los componentes. Esta definición se denomina *criterio de compatibilidad*.

$$PS_{mezcla} = \frac{\sum PS_i \cdot V_i}{\sum V_i} > PI_{mayor \dots (23)}$$

La condición crítica de estabilidad de una mezcla se encontrará al calcular las proporciones volumétricas donde PS<sub>mezcla</sub> es igual a PI<sub>mayor</sub>.

#### 4.6. VALIDACIÓN DEL CRITERIO DE COMPATIBILIDAD

Para considerar como válidos los resultados de PS de mezcla para las diferentes muestras en base al criterio de compatibilidad, se decidió realizar comprobaciones entre los valores obtenidos de manera experimental (construcción de curva de estabilidad) y el obtenido aplicando el criterio de compatibilidad. Se seleccionó entonces una mezcla, la cual se evaluará de manera experimental y se comparará el valor de PS obtenido con el PS resultado de la aplicación del criterio de compatibilidad a los valores unitarios de los parámetros de compatibilidad de los componentes de la mezcla.

- A. Mezcla seleccionada: Crudo COE/RPS
  - De las muestras evaluadas, se escogieron componentes que presenten un contenido de asfaltenos alto, como lo son el crudo COE y el RPS. La relación de mezcla a evaluar se escogió aleatoriamente como 60/40.
- B. PS Experimental: para la mezcla Crudo COE/RPS se obtuvieron los valores de PS mediante la realización del procedimiento descrito en el numeral 3.7.
   Los resultados registrados se listan en la siguiente tabla:

## **MEZCLA 60% COE - 40% RPS**

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,004	2,190	2,0	8,2	21,47	19,61
2	2,005	2,191	3,0	10,6	16,11	22,06
3	2,004	2,190	4,0	12,9	12,96	23,67
4	2,007	2,193	5,0	15,4	10,75	24,51

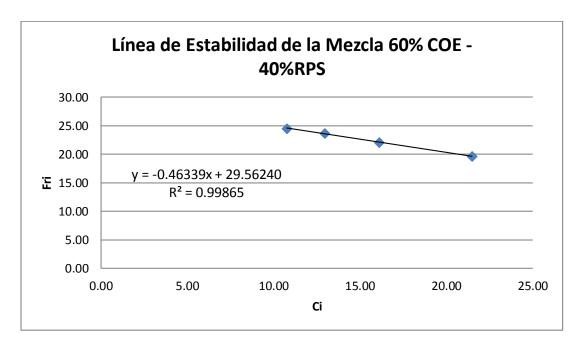




Figura 4.11. Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla 60% COE/40% RPS

El valor experimental del PS es de 75.9.

C. PS obtenido mediante el criterio de compatibilidad:

PS Crudo COE: 81.5

- PS RPS: 68.1

- Relación de mezcla: 60% CRUDO COE - 40% RPS

Aplicando Ec. Nº 22:

$$PS_{mezcla} = \frac{\sum PS_{i} \cdot V_{i}}{\sum V_{i}}$$

$$PS_{mezcla} = \frac{PS_{COE} \cdot 60ml + PS_{RPS} \cdot 40ml}{100ml}$$

$$PS_{mezcla} = \frac{(81.5) \cdot 60ml + (68.1) \cdot 40ml}{100ml}$$

$$PS_{mezcla} = 76.1$$

El valor de PS de la mezcla binaria obtenido aplicando el criterio de compatibilidad es de **76.1.** El error entre los valores hallados es de **0.31%**, demostrándose así que los resultados obtenidos por ambos métodos son prácticamente los mismos.

## 4.7. DETERMINACIÓN DE INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD

## 4.7.1. CÁLCULO PARA MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS

De acuerdo al criterio de compatibilidad y empleando los valores de PS y PI de cada una de las muestras evaluadas, se puede calcular el intervalo de compatibilidad de la siguiente forma:

## Para mezclas binarias

Planteamos, en el punto crítico de precipitación de asfaltenos:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot PS_1 + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot PS_2 = PI_{\text{mayor}} \dots (24)$$

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot PS_1 + \left[1 - \frac{V_1}{V_1 + V_2}\right] \cdot PS_2 = PI_{\text{mayor}} \dots (25)$$

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{PI_{\text{mayor}} - PS_2}{PS_1 - PS_2} = X_1 \dots (26)$$

Donde  $X_1$  es la fracción volumétrica del componente 1 (componente de mayor valor de PS) en el punto crítico de precipitación. Si se incrementa la composición a un valor mayor a  $X_1$ , ocurrirían problemas de incompatibilidad.

## Para mezclas ternarias

Debemos conocer el porcentaje en la composición de uno de los tres componentes que se van a evaluar, para así poder definir el intervalo de mezcla en función de los otros dos componentes:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3} \cdot PS_1 + \frac{V_2}{V_1 + V_2 + V_3} \cdot PS_2 + \frac{V_3}{V_1 + V_2 + V_3} \cdot PS_3 = PI_{\text{mayor}}$$
... (27)

Si definimos como:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = X_1 \; ; \; \frac{V_2}{V_1 + V_2 + V_3} = X_2 \; ; \; \frac{V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = X_3 \quad ... (28)$$

Obtenemos:

$$X_1 \cdot PS_1 + X_2 \cdot PS_2 + X_3 \cdot PS_3 = PI_{\text{mayor}}$$
 ... (29)

Si consideramos que para los componentes se cumple que:

$$PS_1 > PS_2 > PS_3$$

Entonces tenemos tres casos:

Que la composición conocida sea X<sub>1</sub>
 Despejamos el valor de X<sub>2</sub> en el punto crítico:

$$X_{2_{\min}} = \frac{PI_{mayor} - PS_3 - X_1 (PS_1 - PS_3)}{PS_2 - PS_3} \dots (30)$$

Que la composición conocida sea X<sub>2</sub>
 Despejamos el valor de X<sub>1</sub> en el punto crítico:

$$X_{1_{\min}} = \frac{PI_{mayor} - PS_3 - X_2(PS_2 - PS_3)}{PS_1 - PS_3} \dots (31)$$

Que la composición conocida sea X<sub>3</sub>
 Despejamos el valor de X<sub>1</sub> en el punto crítico:

$$X_{1_{\min}} = \frac{PI_{mayor} - PS_2 - X_3 (PS_3 - PS_2)}{PS_1 - PS_2} \dots (32)$$

## 4.7.2. HOJA DE CÁLCULO "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD"

De acuerdo a la ecuación Nº 26, para la obtención de los intervalos de compatibilidad para el caso de las mezclas binarias; así como las ecuaciones Nº 30, 31 y 32 para mezclas ternarias, se elaboró una hoja de cálculo llamada INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD.xlsx, la cual tiene como finalidad la obtención de manera rápida de los intervalos de mezcla, introduciendo como datos iniciales los valores de los parámetros de estabilidad PS, PI y P, obtenidos en la etapa de evaluación de muestras unitarias. A continuación se describirá de manera breve la operación de cálculo de los intervalos de mezclas para dos y tres componentes.

## Hoja "Mezclas Binarias"

 En la parte superior de la hoja, se deben insertar los valores de los parámetros de estabilidad de las muestras que deseemos evaluar.





	CRUDO 🔻	PS 🚚	PI 🔻	P
1	CORVINA	172,0		
2	LORETO	130,0	50,0	2,60
3	SLOP	118,6	47,4	2,50
4	ALBACORA	93,8	33,4	2,81
5	COE	81,5	34,3	2,38
6	RPS	67,9	21,9	3,10
7	TALARA	45,5		

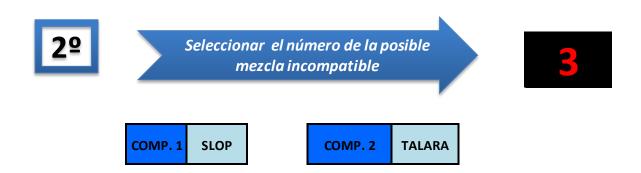
- Completo el cuadro, se procede a ordenar los
  - datos en función del valor de PS de mayor a menor, lo cual se logra dando clic en el filtro "PS" y seleccionando la opción "ordenar de mayor a menor".
- 3. La hoja de cálculo indicará en color amarillo la muestra que presentará posibles problemas de incompatibilidad.
- 4. En la parte superior derecha de la hoja, aparecerán automáticamente las mezclas en las cuales se presentarían los problemas de incompatibilidad, de acuerdo al criterio de compatibilidad (numeral 4.5). Cabe indicar que el(los) componente(s) resaltado(s) en amarillo siempre formará(n) parte de las posibles mezclas incompatibles.

5.	Cada	una de la	s posibles	mezclas
	incom	patibles	presentar	á un
	númei	ro a su lad	o izquierdo.	•

POSIBLES MEZCLAS INCOMPATIBLES						
2	LORETO	TALARA				
3	SLOP	TALARA				

Dicho número es el *número de la mezcla*, valor asignado arbitrariamente durante la elaboración de la hoja de cálculo, el cual servirá para elegir la mezcla de la que se quiere conocer los intervalos de compatibilidad.

6. Seleccionar de la lista desplegable del recuadro negro el número de la mezcla. Automáticamente se seleccionarán los componentes 1 y 2 y se calculará en base a la ecuación Nº 25 el intervalo de compatibilidad requerido.



7. Los valores porcentuales de los intervalos en los que las mezclas son incompatibles aparecerán en la parte inferior de la hoja.

## **MEZCLAS DE 2 HIDROCARBUROS INCOMPATIBLES**

$$X_{1_{\min}} = \frac{PI_{mayor} - PS_{2}}{PS_{1} - PS_{2}}$$

X1	3,0%	Intervalo Incompativilidad	SLOP	% Menor a	3,0%
X2	97,0%	Intervalo Incompativilidad	TALARA	% Mayor a	97,0%

## Hoja "Mezclas Ternarias"

1. En la parte superior de la hoja de cálculo debe seleccionarse el componente cuya composición se conoce dentro de la mezcla ternaria.



Al seleccionar el componente, la hoja de cálculo automáticamente ordenará los demás componentes de acuerdo a su valor de PS (cuadro inferior), y seleccionará las ternas que pudieran ocasionar mezclas incompatibles, de acuerdo al **criterio de compatibilidad**.

15

SLOP

**RPS** 

**TALARA** 

2. Similar al procedimiento para las mezclas binarias, cada posible mezcla ternaria incompatible tendrá un número de mezcla a su lado izquierdo. Se selecciona el número que se desea evaluar, y se selecciona de la lista desplegable del recuadro negro. De forma automática se listaran cada uno de los componentes, en orden de sus valores de PS.



 Finalmente, se digitará en la casilla indicada la composición porcentual del componente conocido.

20,0%

## **MEZCLAS DE 3 HIDROCARBUROS INCOMPATIBLES**

$$X_{1_{\min}} = \frac{PI_{mayor} - PS_2 - X_3 (PS_3 - PS_2)}{PS_1 - PS_2}$$
 Seleccionado

4. En la parte inferior de la hoja de cálculo se podrán apreciar los valores de los intervalos volumétricos en los que los otros dos componentes generarían problemas de incompatibilidad.

	Para la mezcla de 3 componentes, con	20,0%	de contenido de	LORETO tenem	os:
ſ	Intervalo de incompatibilidad	SLOP	Porcentaje menor a	3.0%	
ı	Tittel valo de incompatibilidad	JLOI	i orcentaje menor a	3,070	
	Intervalo de incompatibilidad	TALARA	Porcentaje mayor a	77,0%	

#### 4.7.3. RESULTADOS

En la siguiente tabla se encuentran los valores obtenidos de los intervalos en los cuales las **mezclas binarias** son compatibles:

MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 1 (%V/V)	MUESTRA 2 (%V/V)
	Crudo Loreto	COMPA	TIBLES
	Slop	COMPA	TIBLES
Crudo Corvina	Crudo COE	COMPA	TIBLES
OOI VIIIa	RPS	COMPA	TIBLES
	Crudo Talara	COMPA	TIBLES
	Slop	COMPATIBLES	
Cwyda I arata	Crudo COE	COMPATIBLES	
Crudo Loreto	RPS	COMPATIBLES	
	Crudo Talara	>5	<95
	Crudo COE	COMPATIBLES	
Slop	RPS	COMPA	TIBLES
	Crudo Talara	>3	<97
Crudo COE	RPS	COMPA	TIBLES
Crudo COE	Crudo Talara	COMPA	TIBLES
RPS	Crudo Talara	COMPA	TIBLES

**Tabla 4.7.** Intervalos de compatibilidad para mezclas binarias obtenidos mediante el criterio de compatibilidad

De acuerdo a los valores obtenidos, se tendrían dos casos de incompatibilidad. El primero para una mezcla de los crudos Loreto y Talara, en los que la composición de crudo Loreto debe ser mayor al 5% v/v para que la mezcla sea compatible. El segundo caso, es para la mezcla de Crudo Talara y Slop, en la cual la composición de Slop debe ser mayor al 3% v/v para evitar la precipitación de asfaltenos.

Para el caso de las **mezclas de tres componentes**, son muchas las opciones que se pueden generar, considerando que para el cálculo se debe definir la composición de uno de los componentes. La hoja de cálculo elaborada permite la determinación de cada una de las alternativas que muestren problemas de incompatibilidad. Se muestra a continuación los resultados de la evaluación para mezclas ternarias seleccionadas, de acuerdo al interés de análisis de Refinería Talara.

RESULTADOS DE EVALUACIÓN DE COMPATIBILIDAD DE CRUDOS REFINERÍA TALARA					
MEZCLAS TERNARIAS SELECCIONADAS					
COMPONENTE COMPONENTE COMPONENTE 2 COMPONENTE 2 (%V/V) COMPONENTE 2 (%V/V)					
		CORVINA	COMPA	TIBLES	
		LORETO	<94.5	>4.5	
1% SLOP	TALARA	ALBACORA	<95.6	>3.4	
		COE	<94.8	>4.2	
		RPS	<92.8	>6.2	
10% LORETO			<85.4	>4.6	
20% LORETO	TALARA	SLOP	<77	>3	
30% LORETO	IALAKA	SLUP	<68.5	>1.5	
40% LORETO			COMPA	TIBLES	

**Tabla 4.8.** Intervalos de compatibilidad para mezclas ternarias seleccionadas obtenidos mediante el criterio de compatibilidad

## 4.8. VALIDACIÓN DE HOJA DE CALCULO

Ya desarrollada la metodología para la determinación de los intervalos de compatibilidad para las mezclas ternarias, se realizará un proceso de validación de los resultados obtenidos de manera experimental para una mezcla de **tres componentes**, y los valores obtenidos empleando la hoja de cálculo "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD".

## A. MEZCLA SELECCIONADA: Crudo Talara/Crudo COE/Slop

Se seleccionó una mezcla ternaria, la cual fue recomendada por el área de Ingeniería de Procesos de Refinería Talara, debido al especial interés en la evaluación experimental de su intervalo de compatibilidad por lo cotidiano de su procesamiento.

Para la construcción de la curva y de acuerdo a lo definido para mezclas ternarias, se debe conocer la composición de uno de los componentes, que para el presente caso será el **Slop**, cuya composición volumétrica será de 1%. Cabe notar que el porcentaje volumétrico de inclusión de Slop como parte de la carga a la Unidad de Destilación Primaria (UDP), se encuentra entre 1% y 2%.

B. MÉTODO EXPERIMENTAL: para la construcción de la curva de estabilidad, se consideraron las siguientes composiciones para cada uno de los puntos a graficar:

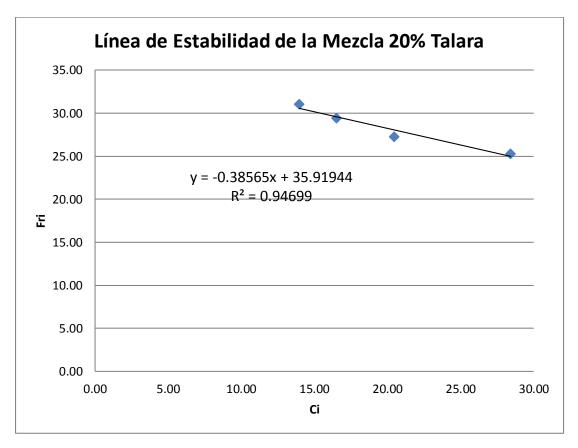
Mezcla	Componente 1	Componente 2	Componente 3
IVICZCIA	SLOP	COE	Crudo Talara
Mezcla 1	1%	79%	20%
Mezcla 2	1%	59%	40%
Mezcla 3	1%	39%	60%
Mezcla 4	1%	19%	80%

**Tabla 4.9.** Mezclas y composiciones para validación experimental de intervalos de compatibilidad

De acuerdo al procedimiento experimental descrito en el numeral 3.7, para cada una de las mezclas se obtuvieron los parámetros de estabilidad:

# **MEZCLA 1: 20% TALARA - 79%COE - 1% SLOP**

N∘	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,004	2,246	2,0	5,9	28,43	25,32
2	2,008	2,251	3,0	8,0	20,46	27,27
3	2,006	2,248	4,0	9,6	16,53	29,41
4	2,007	2,250	5,0	11,1	13,97	31,06



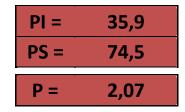
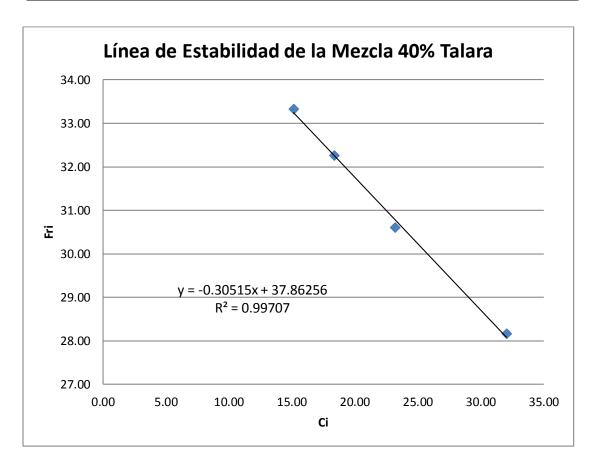


Figura 4.12. Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla 20% TALARA-79%COE-1% Slop

# **MEZCLA 2: 40% TALARA - 59%COE - 1% SLOP**

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,005	2,275	2,0	5,1	32,04	28,17
2	2,004	2,273	3,0	6,8	23,20	30,61
3	2,007	2,277	4,0	8,4	18,36	32,26
4	2,002	2,271	5,0	10,0	15,14	33,33



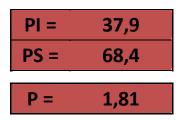
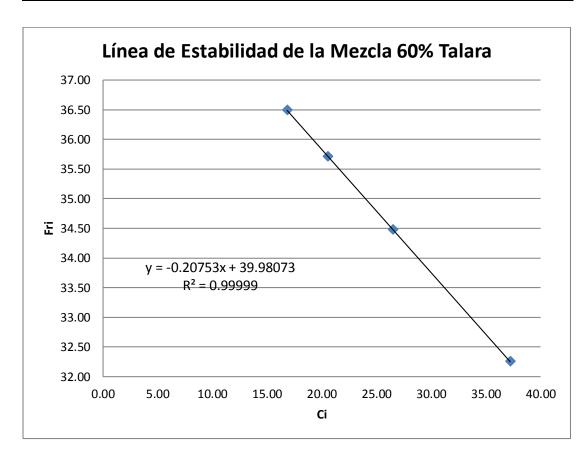


Figura 4.13. Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla 40% TALARA-59%COE-1% Slop

# **MEZCLA 3: 60% TALARA - 39%COE - 1% SLOP**

Nº	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,010	2,308	2,0	4,2	37,23	32,26
2	2,005	2,302	3,0	5,7	26,46	34,48
3	2,004	2,301	4,0	7,2	20,55	35,71
4	2,006	2,304	5,0	8,7	16,81	36,50



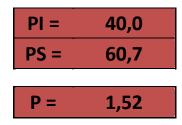
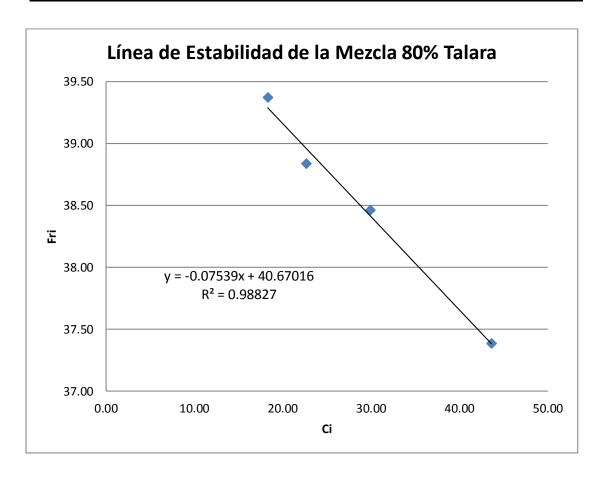


Figura 4.14. Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla 60% TALARA-39%COE-1% Slop

# **MEZCLA 4: 80% TALARA - 19%COE - 1% SLOP**

N∘	Wo	Vo	Vs	Vt	Ci	Fri
1	2,007	2,333	2,0	3,4	43,61	37,38
2	2,006	2,332	3,0	4,8	29,90	38,46
3	2,007	2,333	4,0	6,3	22,65	38,83
4	2,001	2,326	5,0	7,7	18,32	39,37



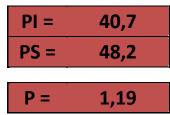


Figura 4.15. Cálculo de parámetros de estabilidad – Mezcla 80% TALARA-19%COE-1% Slop

Luego de obtener los datos experimentales de los valores de los parámetros de estabilidad, se construyó la curva de estabilidad para la mezcla:

Mezcla	PS	PI	Р
Mezcla 1	74,5	36,0	2,07
Mezcla 2	68,4	37,8	1,81
Mezcla 3	60,5	40,1	1,51
Mezcla 4	48,2	40,5	1,19

Tabla 4.10. Parámetros de estabilidad de mezclas de TALARA/COE con 1% SLOP

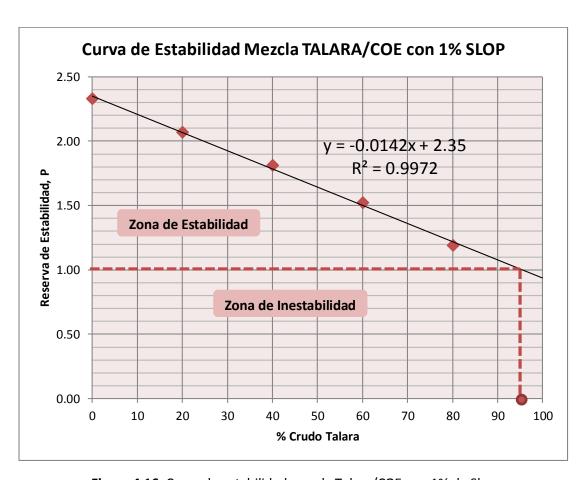
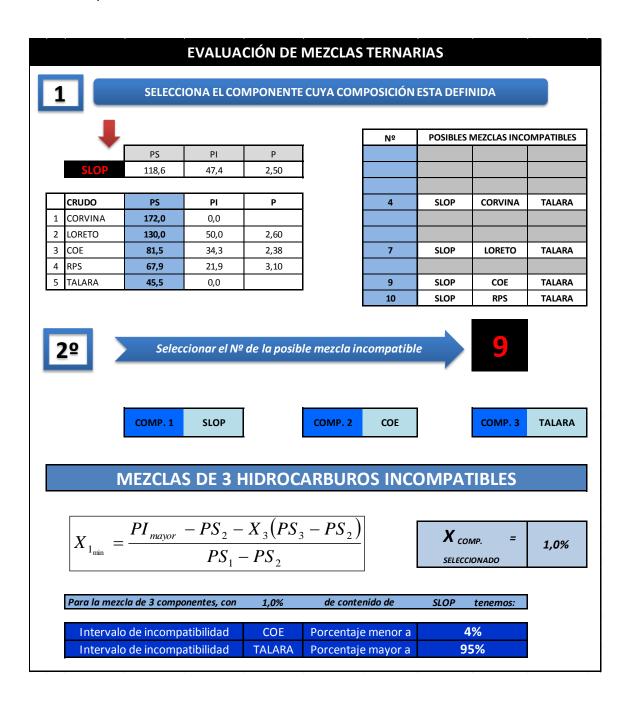


Figura 4.16. Curva de estabilidad mezcla Talara/COE con 1% de Slop

De la figura 4.15 observamos que la mezcla presenta valores de reserva de estabilidad (P) estables (mayor a 1) hasta un máximo de contenido de crudo Talara observado de **95%**.

C. HOJA DE CALCULO INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD: de acuerdo al procedimiento para el uso de la hoja de cálculo "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD" citado en el numeral 4.7.2, se calculó el intervalo de compatibilidad para la mezcla TALARA-COE-SLOP, considerando la composición de SLOP de 1%:



**Figura 4.17.** Determinación de intervalos de mezcla TALARA/COE/Slop usando la hoja de cálculo "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD"

El valor obtenido de hasta **95%** de contenido de crudo Talara en la mezcla coincide plenamente con el valor encontrado en la etapa experimental, considerándose la hoja de cálculo validada.

Cabe notar el efecto de la inclusión de Slop en la mezcla de los crudos Talara y COE, los cuales de acuerdo a la evaluación de mezclas, son compatibles para cualquier composición de mezcla que se tome.

# 4.9. SELECCIÓN DEL MEJOR AGENTE INHIBIDOR Y DOSIFICACIÓN RECOMENDADA

## 4.9.1. SELECCIÓN DEL MEJOR AGENTE INHIBIDOR

Luego de la evaluación cualitativa de los diferentes reactivos inhibidores de precipitación de asfaltenos realizada de acuerdo al procedimiento descrito en el numeral 3.8, se pudo identificar cualitativamente al mejor reactivo inhibidor considerándose para esto aquel con el que se produjo la menor precipitación de asfaltenos.



Figura 4.18. Evaluación cualitativa de reactivos inhibidores de precipitación de asfaltenos

En la figura 4.16 se puede observar de izquierda a derecha los reactivos RIA-1, RIA-2, RIA-3 y RIA-4, de los cuales el reactivo RIA-1 evidencio una mayor precipitación de asfaltenos, por lo cual se le descarta de la selección. Para los demás casos, el nivel de precipitado no fue apreciable mediante la inspección visual de la muestra, por lo que se procedió a decantar cuidadosamente la fase líquida. Luego de la decantación, se obtuvieron los siguientes resultados:

## Muestra RIA-1: Se observó un precipitado de 2.2 ml



Figura 4.19. Precipitado muestra tratada con RIA-1

## Muestra RIA-2: Se observó un precipitado de 1.1 ml



Figura 4.20. Precipitado muestra tratada con RIA-2

## Muestra RIA-3: Se observó un precipitado de 1.6 ml



Figura 4.21. Precipitado muestra tratada con RIA-3

## Muestra RIA-4: Se observó un precipitado de 1.4 ml



Figura 4.22. Precipitado muestra tratada con RIA-4

De acuerdo a los resultados, el mejor reactivo inhibidor es el RIA-2.

# 4.9.2. DETERMINACIÓN DE LA DOSIFICACIÓN ADECUADA DE AGENTE INHIBIDOR

Definido el reactivo inhibidor, se procedió a determinar la mejor dosificación, para los casos en los que se encontró mezclas incompatibles.

## Determinación de dosificación para el Crudo Loreto

Como se desea que los asfaltenos del crudo Loreto se estabilicen, aún en presencia del crudo Talara, se realizó la adición del reactivo inhibidor RIA-2 a dicho crudo con el objetivo de obtener un valor de PI que sea menor al PS del crudo Talara. Para el caso del crudo Loreto se utilizaron dosis de aditivo dentro de la parte intermedia-baja de la escala dada por el fabricante, esto debido a que en la carga total el contenido de asfaltenos es muy pequeño (considerando que los casos de precipitación para la mezcla contemplan un contenido de Crudo Loreto menor al 5%) y que no existen condiciones severas de operación que pudieran favorecer la precipitación. Las dosis que se agregaron fueron de 40, 80, 120 y 160 ppm.

#### A. Evaluación Crudo Loreto – Inhibidor a 40 ppm

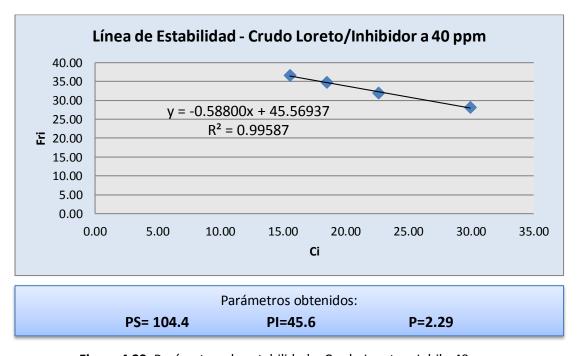


Figura 4.23. Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto + Inhib. 40 ppm

## B. Evaluación Crudo Loreto – Inhibidor a 80 ppm

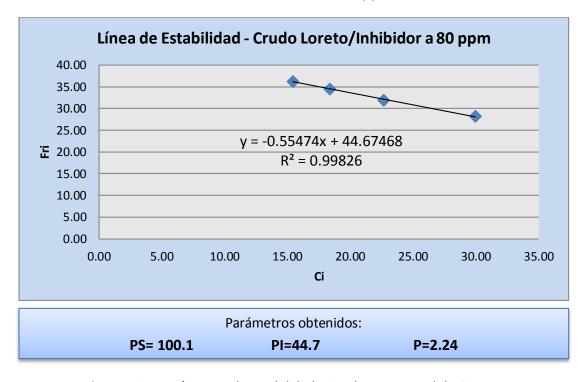


Figura 4.24. Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto + Inhib. 80 ppm

## C. Evaluación Crudo Loreto – Inhibidor a 120 ppm

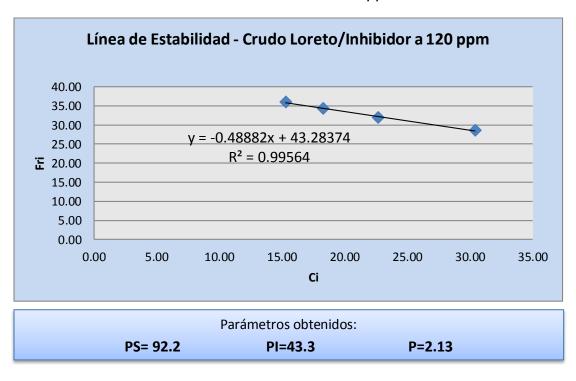


Figura 4.25. Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto + Inhib. 120 ppm

#### Línea de Estabilidad - Crudo Loreto/Inhibidor a 160 ppm 40.00 35.00 30.00 25.00 y = -0.47099x + 42.76596둔 20.00 $R^2 = 0.99812$ 15.00 10.00 5.00 0.00 0.00 5.00 10.00 15.00 20.00 25.00 30.00 35.00 Ci Parámetros obtenidos:

## D. Evaluación Crudo Loreto – Inhibidor a 160 ppm

Figura 4.26. Parámetros de estabilidad – Crudo Loreto + Inhib. 160 ppm

PI=42.8

P=2.10

En resumen, los valores obtenidos de PI son:

PS= 89.9

Dosis de Aditivo (ppm)	40	80	120	160
PI	45.6	44.7	43.3	42.8

**Tabla 4.11.** Parámetros de estabilidad para diferentes dosificaciones de reactivo inhibidor RIA-2 sobre Crudo Loreto

Se puede apreciar que a mayor gasto de reactivo inhibidor, el parámetro PI disminuye, lo cual es indicativo de una reducción en la afinidad de los asfaltenos que se encuentran presentes en el crudo, reduciendo su capacidad de aglomerarse y precipitar.

De los resultados se observa también que para alcanzar un valor inferior al valor de PS del Crudo Talara (45.5) y no tener problemas de incompatibilidad, se debe usar una dosificación de entre 40 y 80 ppm, por lo que la dosificación recomendada para la mezcla Talara/Loreto será de **50 ppm**.

## Determinación de dosificación para el Slop

De manera similar al caso anterior, se evaluó el efecto del reactivo inhibidor RIA-2 para estabilizar los asfaltenos de varias muestras de Slop a diferentes concentraciones, y hacer que su valor de PI se sitúe por debajo del valor del PS del Crudo Talara.

Debido al bajo contenido de asfaltenos y al alto valor de PS del Slop, las dosificaciones evaluadas se encuentran en el rango inferior de los valores recomendados por el fabricante; siendo las seleccionadas de 20, 40 y 60 ppm.

## A. Evaluación Slop – Inhibidor a 20 ppm

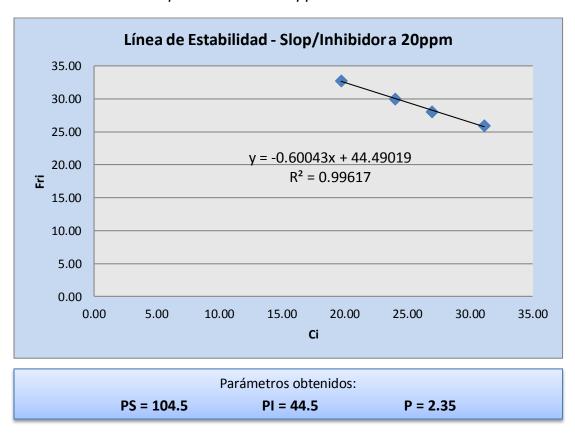


Figura 4.27. Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 20 ppm

## B. Evaluación Slop – Inhibidor a 40 ppm

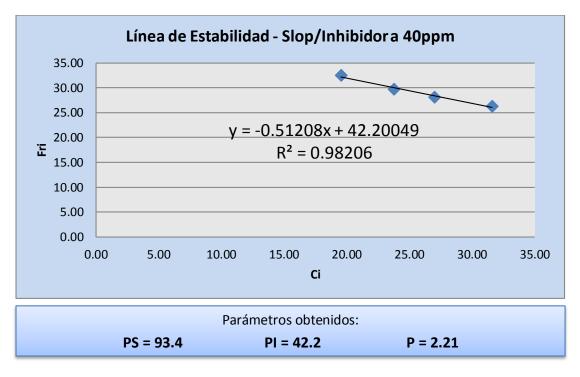


Figura 4.28. Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 40 ppm

## C. Evaluación Slop – Inhibidor a 60 ppm

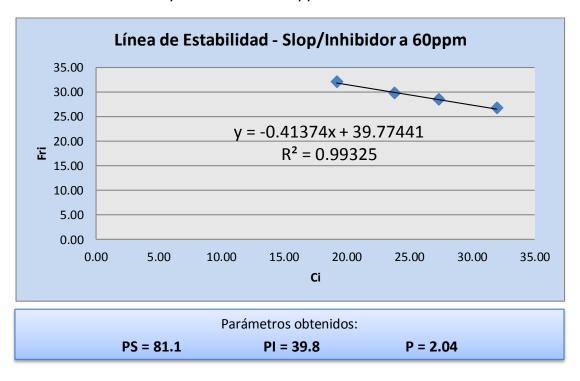


Figura 4.29. Parámetros de estabilidad – Slop + Inhib. 60 ppm

Los valores de PI obtenidos para el caso del Slop son:

Dosis de Aditivo (ppm)	20	40	60
PI	44.5	42.2	39.8

**Tabla 4.12.** Parámetros de estabilidad para diferentes dosificaciones de reactivo inhibidor RIA-2 sobre Slop

De acuerdo a los resultados, una dosificación del agente inhibidor RIA-2 a **20 ppm** logra reducir el valor del PI por debajo del valor del PS del crudo Talara, lo cual asegura que no ocurra la precipitación de asfaltenos para la mezcla Talara/Slop.

## CAPÍTULO V: EVALUACIÓN TÉCNICA

## 5.1.CRITERIOS DE PROCESAMIENTO DE CRUDOS EN REFINERÍA TALARA

En Refinería Talara, las cargas se procesan siguiendo una serie de criterios relacionados a la disponibilidad de materias primas (crudos), condiciones de operación en la planta (control de temperaturas, presiones, niveles y flujos) y las especificaciones de los productos que se obtienen luego del proceso de refinación.

Dentro de las especificaciones para la carga que será enviada a la Unidad de Destilación Primaria (UDP), considerando un flujo de 62 MBPD con una composición base de 30 MBPD de Crudo Talara, tenemos:

PROPIEDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	DETALLE
° API	28.5	35.5	La carga debe presentar una tendencia intermedia para evitar presionamiento del sistema de tope de UDP.
%S, wt.		0.86	Se deben mantener las emisiones gaseosas dentro de los límites permisibles y evitar altas concentraciones de azufrados en la nafta craqueada y el GLP.
Sal, ptb		25	Para poder prevenir la corrosión por formación de ácidos en los sistemas de tope de las unidades de procesos.
V, ppm		116	Se controla para prevenir el envenenamiento del catalizador de FCC.
Ni, ppm		48	Para la prevención del efecto negativo en la selectividad del catalizador de FCC.
Nitrógeno Total, ppm wt.		2500	Debe controlarse para evitar la desactivación parcial del catalizador de FCC.
NN, mg KOH/gr.		0.5	Para la prevención de corrosión nafténica en las unidades de procesos.
POUR Point, ° F		46	Por facilidad de bombeo y transporte.
Kuop	11.6		La carga de naturaleza intermedia.
BSW, %Vol.		0.4	A ser retirado en la desaladora.

Carbón Conradson, % wt.		5.5	Para prevenir la formación de residuos carbonáceos.
Olefinas, %Vol.		0	Indeseables porque valores mayores que cero indicarían crudos reconstituidos.
Asfaltenos %Vol.	4.5 (*)	6	Requerimientos para la obtención de <b>cementos asfálticos</b> .  (*) Por lo menos 30% del crudo importado debe tener esta composición.

Fuente: PETROPERU S.A.

**Tabla 5.1.** Especificaciones de la carga a UDP en Refinería Talara.

## LIMITACIONES EN LA INCLUSIÓN DE LOS COMPONENTES EVALUADOS

Algunos de los componentes evaluados en el presente trabajo presentan limitaciones para su inclusión, las cuales se presentan a continuación:

## A. CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

Los Crudos COE y LORETO presentan una limitación a una máxima concentración de azufre en el crudo mezcla de entre 0.85% – 0.90%.

## B. ALTA VISCOSIDAD DE FONDOS DE VACIO

El Crudo Loreto presenta una limitación por la generación de fondos de vacío de alta viscosidad (máximo: 2500-3000 cSt@212 °F).

# <u>INCLUSION DE CRUDOS RECOMENDADA DE ACUERDO A</u> OPERATIVIDAD DE REFINERÍA TALARA

Crudo	Inclusión Recomendada	Porcentaje de Crudo Talara
Talara	100%	0%
COE	55%	45%
Corvina	20%	80%
Albacora	20%	80%
Loreto	40%	60%

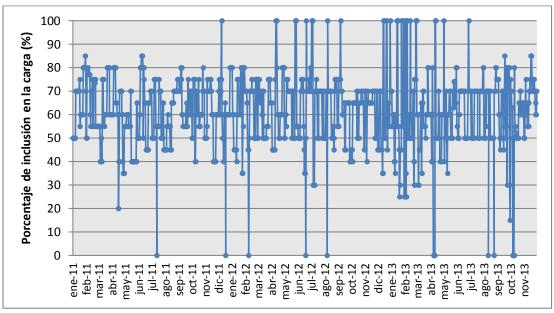
Fuente: PETROPERU S.A.

Tabla 5.2. Inclusión recomendada de crudos procesados en Refinería Talara.

## **5.2. CARGAS PROCESADAS**

A continuación se presenta un resumen histórico de la inclusión de cada uno de los componentes evaluados en las cargas procesadas en Refinería Talara.

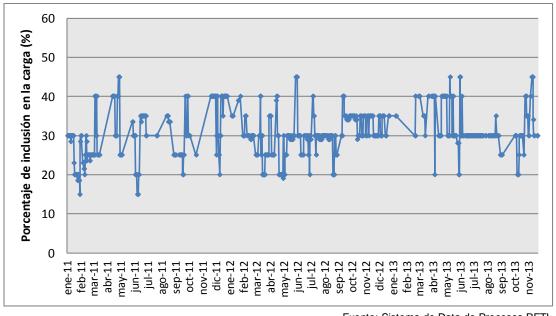
## 5.2.1. Crudo Talara



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.1. Inclusión de Crudo Talara en la carga a UDP – Años 2011-2013

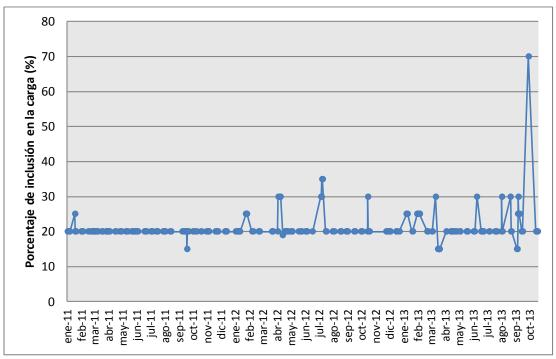
## 5.2.2. Crudo COE



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.2. Inclusión de Crudo COE en la carga a UDP – Años 2011-2013

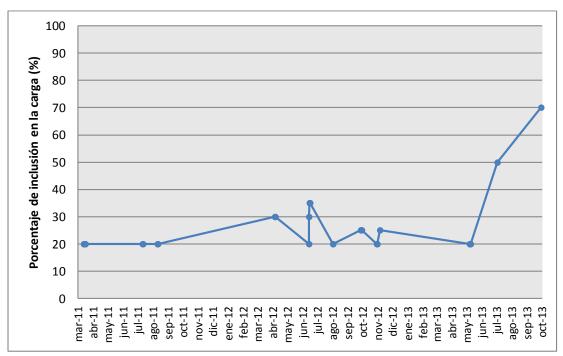
## 5.2.3. Crudo Corvina



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.3. Inclusión de Crudo Corvina en la carga a UDP – Años 2011-2013

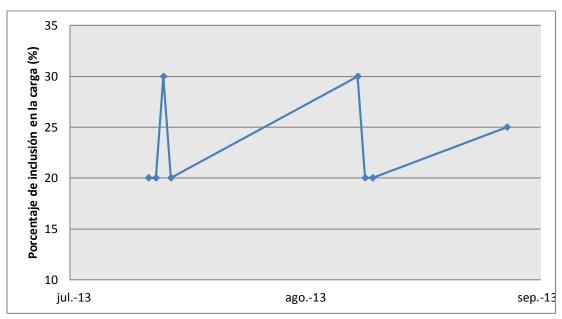
## 5.2.4. Crudo Albacora



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.4. Inclusión de Crudo Albacora en la carga a UDP – Años 2011-2013

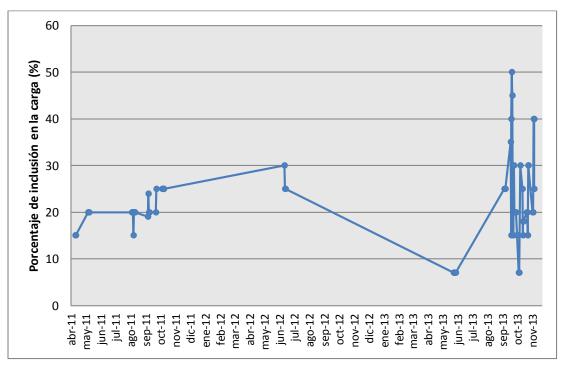
#### 5.2.5. Crudo Loreto



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.5. Inclusión de Crudo Loreto en la carga a UDP – Año 2013

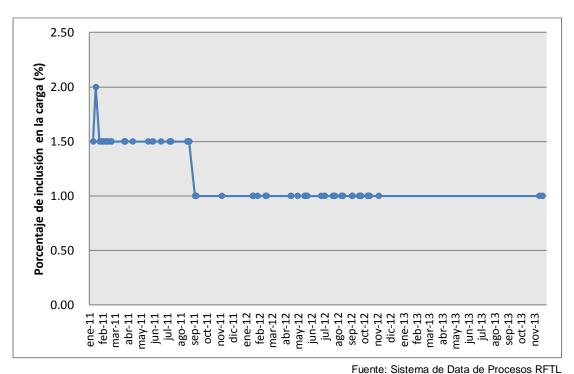
#### 5.2.6. RPS



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 5.6. Inclusión de RPS en la carga a UDP – Años 2011-2013

#### 5.2.7. Slop



1 defile. Obtema de Data de 1 1000303

Figura 5.7. Inclusión de Slop en la carga a UDP – Años 2011-2013

Del análisis de la data histórica se puede observar que para la mayoría de los componentes de carga para UDP evaluados se pueden definir ciertos rangos entre los que estos se usan con frecuencia. El Crudo Talara por ser el crudo local, es el que tiene una presencia predominante en las cargas, llegando incluso a darse el caso de su procesamiento con inclusión del 100% en corridas de evaluación por su elevado rendimiento en destilados medios.

El crudo COE se procesa en un rango de entre 20% y 40%, menor al recomendado de 55%, debido al límite del contenido de azufre que debe presentar la carga.

Los Crudos Corvina y Albacora cumplen con la media de 20% de inclusión para cada caso, siendo la frecuencia de inclusión del Crudo Albacora notablemente menor a comparación del Crudo Corvina.

El Crudo Loreto se ha incluido dentro de las dietas de RFTL solo en el año 2013, porque es un crudo cuya adquisición depende del mercado y del costo oportunidad al momento de la adquisición.

El RPS se ha procesado en el intervalo de 10%-30% mayoritariamente, presentando una apreciable mayor incidencia de su inclusión en la carga en la segunda mitad del año 2013.

Para el caso del Slop, con el paso del tiempo se ha ido reduciendo su inclusión dentro de la carga hasta alcanzar un promedio de 1%.

#### 5.3. APLICACIÓN DE RESULTADOS

Los casos en los que se presenta la incompatibilidad de crudos luego de la evaluación realizada fueron:

#### Mezcla Crudo Talara/Slop:

Compatible para un contenido de Slop en la mezcla **mayor o igual al 3%.** En este caso, de acuerdo a la data histórica de inclusión de Slop en la carga a UDP, el intervalo de procesamiento usual (1%-2%) se encuentra fuera del intervalo de compatibilidad hallado. Ello indica que los asfaltenos contenidos en el Slop estarían precipitando y ocasionando problemas de ensuciamiento posterior a la mezcla de los componentes de la carga.

Para este caso, se podría optar por dos opciones: la primera, incrementar la inclusión de Slop en la carga para que cumpla con el intervalo de compatibilidad, es decir, una composición mayor o igual al 3%. La segunda, la adición del agente inhibidor de precipitación de asfaltenos RIA-02, a una dosis de 20 ppm.

La primera opción presenta una restricción operativa, que indica que inclusiones mayores al 2% de Slop en la carga generan problemas operativos por el incremento de la altura de la interface oleosa/acuosa en el proceso de desalado del crudo llevado a cabo en la Unidad Desaladora D-103A, ocasionando una mala separación de la parte acuosa del crudo y problemas de corrosión en el segundo tren de intercambio, el horno y la columna de UDP.

Una inclusión mayor a 2% de Slop solo sería viable si se evaluara el uso de un agente desemulsificante específico para esta composición de carga. La segunda opción (dosificación de agente químico) será viable de acuerdo al resultado de la evaluación económica, que se verá en el capítulo siguiente.

#### Mezcla Crudo Talara/Crudo Loreto:

Compatible para un contenido de Crudo Loreto en la mezcla **mayor o igual al** 5%.

Debido a que en la data histórica se aprecia una inclusión de Crudo Loreto a la carga a UDP dentro del intervalo para una mezcla compatible, no se pronostican problemas de precipitación de asfaltenos para la mezcla de Crudo Talara y Crudo Loreto.

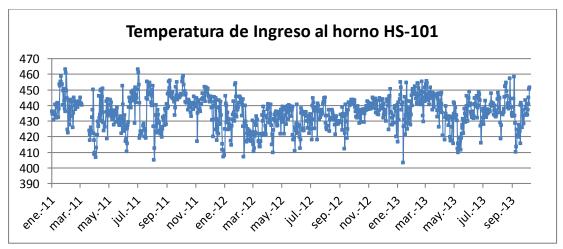
#### CAPÍTULO VI: EVALUACIÓN ECONÓMICA

Los resultados obtenidos como intervalos de compatibilidad para la mezcla de los diferentes componentes de la carga a UDP, así como para la dosificación de agente inhibidor de precipitación de asfaltenos, permiten prevenir la precipitación de asfaltenos, generando así beneficios económicos a Refinería Talara.

# 6.1.EFECTO DE LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EN EL INTERCAMBIO DE CALOR DEL PRECALENTAMIENTO DE LA CARGA

Una de las principales consecuencias de la precipitación de asfaltenos es la reducción de la eficiencia térmica en el intercambio de calor de la carga durante su paso por los intercambiadores de calor previo a su ingreso al horno HS-101 de UDP, debido a que los asfaltenos precipitados provocan una resistencia a la transferencia de calor y la consecuente reducción del coeficiente de transferencia.

Debido a ello se analizaron las temperaturas de ingreso al Horno de UDP, entre los años 2011 y 2013, y observando la variación de las temperaturas para fechas en las cuales se realizaron paradas de mantenimiento y limpieza de intercambiadores. La temperatura de entrada al horno HS-101 se incrementó para esas fechas, y decrece gradualmente con el tiempo. Dicha variación de temperaturas puede ser observada en el gráfico Nº 6.1.



Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Figura 6.1. Variación de temperatura de ingreso al horno HS-101 – Años 2011-2013

Las temperaturas alcanzadas luego de los trabajos de mantenimiento y limpieza se encontraron en un rango de entre 440 °F y 460 °F.

Para los puntos más bajos, el rango de valores de temperatura se sitúa entre los 400 °F y 430 °F.

Dicha reducción de temperatura ocasiona que el horno HS-101 deba entregar un mayor calor a la carga para que alcance la temperatura de ingreso a la columna de UDP (650 °F), por lo que deberá quemar una mayor cantidad de gas combustible, incrementándose el consumo de este.

A continuación se presentan los cálculos para la determinación del costo energético y monetario que implicaría la prevención de la precipitación de asfaltenos en los trenes de intercambio previos al horno HS-101.

#### Datos:

Carga a UDP:	60,000 BPD
Gravedad API de la Carga (promedio):	29.8
Kuop de carga:	11.3
Temperatura promedio ingreso al horno HS-101	440 °F
(sin precipitación de asfaltenos):	
Temperatura promedio ingreso al horno HS-101	
(con precipitación de asfaltenos):	415 °F
Temperatura de salida del horno HS-101	650 °F

Fuente: Sistema de Data de Procesos RFTL

Para cada caso (con y sin precipitación) se calcularon las entalpías de entrada y salida del horno, y el Duty respectivo.

CON ENSUCIAMIENTO										
Flujo	766,994.0	lb/h								
Hentrada	211.2	BTU/lb								
Hsalida	371.3	BTU/lb								
DUTY	MBTU/h									

SIN ENSUCIAMIENTO										
Flujo	766,994.0	LB/h								
Hentrada	226.8	BTU/lb								
Hsalida	371.3	BTU/lb								
DUTY	110,827.0	MBTU/h								

La diferencia entre los dos casos es de 11,997.4 MBTU/h.

Dicha diferencia debe ser cubierta por un excedente de gas combustible que se debe quemar en el horno HS-101 de UDP. Para efectos del cálculo energético, se considerará lo siguiente:

Eficiencia del horno HS-101: 85%

Se utilizará el promedio de la eficiencia del horno trabajando a una carga de 60,000 BDP, dentro de los años 2011-2013.

#### Gas Combustible quemado en el horno HS-101: Gas Natural

Se considerará como único gas combustible para quemar en el horno de UDP al gas natural que Refinería Talara compra a la Empresa Eléctrica de Piura S.A. (EEPSA). Dicho combustible es el que se emplea mayoritariamente en la operación del horno HS-101, en combinación con el gas seco proveniente del otras áreas operativas de Refinería Talara.

Poder calorífico del Gas Natural: 960 BTU/pie<sup>3</sup>

Valor promedio del poder calorífico del gas natural, dentro de los años 2011-2013.

Con los datos anteriores, se calcula el consumo de gas adicional debido a la perdida energética por precipitación de asfaltenos:

**Consumo de gas** =  $\Delta$ Duty/(eficiencia\*poder calorífico del gas combustible)

= 10,585.9 MSCF/mes ≈ **10.6 MMSCF/mes** 

El precio del gas natural suministrado por EEPSA para el mes de enero 2014, es de **7.38 US\$/MSCF.** 

Finalmente, el costo del gas natural requerido es de 78,123.96 US\$/mes.

Aproximadamente **1.0 MMUS\$/año**.

No obstante, es importante notar que el ensuciamiento de los intercambiadores de calor no es el único parámetro que incide en la temperatura de precalentamiento:

- Naturaleza de la carga: más liviana, menos fondos, menos precalentamiento.
- Temperaturas más altas de salida de residual primaria para darle carga más caliente a UDV, debido a que su horno se encuentra al límite de diseño.
- Operación con bajas tasas de reflujo por limitaciones en los enfriadores E-105 y E-109
- Sólo se presentan mezclas incompatibles X días al año (mezclas ONO y Slop).

Por todas esas razones, se considera que el efecto del ensuciamiento de los intercambiadores de calor representa un porcentaje de la pérdida de transferencia de energía.

#### 6.2. BENEFICIO ECONÓMICO DE LA INCLUSIÓN DE SLOP EN LA CARGA

El procesamiento de Slop como parte de la carga a UDP genera un beneficio económico en función al costo del volumen de crudo que se procesaría en su lugar. Así, se calculará el beneficio económico que implica su procesamiento, considerando una inclusión de 1% en volumen.

#### Considerando:

- Carga a UDP: 60,000 BPD
- Inclusión de Slop: 1%
- Costo de reprocesamiento en Refinería Talara: 4.00 US\$/Bbl.
- Costo del Crudo Talara: 107.00 US\$/Bbl. (Crudo HCT<sup>6</sup> comprado a la Cía. SAVIA - febrero del 2014).

#### El ahorro está dado por:

Ahorro anual = (Ctalara-(Cslop+Creproc.)) x Inclusión de Slop x Carga UDP x 365

Donde:

C<sub>TALARA</sub>: Costo del Crudo Talara = US\$ 108.00 US\$/Bbl.

C<sub>SLOP</sub>: Costo del Slop = US\$ 97.00 US\$ US\$/Bbl. (refer. precio del Residual N°6)

C<sub>REPROC.</sub>: Costo de reprocesamiento = 4 US\$/Bbl.

Entonces el ahorro generado por la inclusión de Slop será:

Ahorro =  $(108-(97+4)) \times (1\% \times 60,000 \times 365) = 1.5 \text{ MMUS}/año$ 

El monto obtenido es un gran margen de ganancia para Refinería Talara, el cual incluso podría incrementarse considerando una inclusión de Slop mayor al 1% y/o un alza en el precio del Crudo Talara que PETROPERU S.A. compra, lo que estará ligado al precio internacional del crudo en un período de tiempo determinado.

.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> HCT: High Cool Temperature

### 6.3. EVALUACIÓN DE RENTABILIDAD DEL USO DEL INHIBIDOR RIA-2 PARA LA MEZCLA SLOP-TALARA

Considerando la inclusión de 1% en la carga de Slop y una dosificación de 20 ppm del reactivo inhibidor de precipitación de asfaltenos RIA-2 (de acuerdo a la evaluación realizada), el costo de la dosificación de reactivo químico se calcula como sigue:

#### Considerando:

Carga a UDP: 60,000 BPD

Inclusión de Slop: 1%

Dosificación de RIA-2: 20 ppm

Costo del RIA-2 : US\$ 2,000.00/Kg.

#### **CÁLCULO**

#### a) <u>Inversión:</u>

ITEM	DESCRIPCIÓN	COSTO (US\$)
1	Gestión del Proyecto	4,000.00
2	Ingeniería	10,000.00
3	Compras y Contrataciones	335,000.00
4	Construcción	51,000.00
	TOTAL	400,000.00

Tabla 6.1. Costos de inversión para la implementación del tratamiento químico

Entre las compras se considera la adquisición de dos (02) tanques para almacenamiento de productos químicos (ISO TANKS), así como de dos (02) bombas centrifugas para la inyección de agente inhibidor de precipitación de asfaltenos.

#### b) Ganancia o ahorro total (GT):

$$G_T = A_{EE} + A_{SLOP}$$

Donde:

 $A_{EE}$ : Ahorro por mejora de eficiencia energética (MMUS\$/año)

 $G_{PCO}$ : Ahorro generado por la inclusión de Slop (MMUS\$/año)

$$A_{EE} = 1.0 \,\mathrm{MMUS}$$
\$/año

$$A_{SLOP} = 1.5 \,\mathrm{MMUS}$$
\$/año

$$G_T = 2.5 \,\mathrm{MMUS} \,\mathrm{a}\tilde{\mathrm{n}}\mathrm{o}$$

#### c) Gasto por tratamiento de inhibición de precipitación de asfaltenos (I):

$$I = 365*60,000BPD*0.01*\frac{158.987295L}{1bbl}*\frac{20mg}{L}*\frac{1Kg}{1,000,000mg}*\frac{US$2,000.00}{Kg}$$
 
$$I = 1.4 \text{ MMUS$/año}$$

#### d) <u>Evaluación de Rentabilidad: VAN y TIR</u>

En las tablas siguientes, se hace la evaluación de la rentabilidad del proyecto, teniendo dos escenarios: uno base que considera los datos de los puntos a, b y c; y un escenario con un costo de inversión 50% mayor que el escenario base.

#### CÁLCULO DE RENTABILIDAD: ESCENARIO BASE

INV. TO	DTAL	400	KUS\$									
	ΔÑΟ	Inversión	Ingresos	Egresos	Depreciac.	Utilidad	Reparto de	I.R. 30%	Utilidad	Flujo neto	FNF al año 0	PRI (suma = 0)
	71110	11100131011	#Igi cooo	Inhibidor	Вергесіас.	Bruta	Utilid. 10%	1.14. 0070	Neta	de Fondos	Tasa i =	Suma FNF año 0
											15.5%	
2014	0	400							0	-400	-400	
2015	1	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	547	147
2016	2	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	474	621
2017	3	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	410	1,032
2018	4	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	355	1,387
2019	5	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	308	1,694
2020	6	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	266	1,961
2021	7	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	231	2,191
2022	8	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	200	2,391
2023	9	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	173	2,564
2024	10	0	2,500	1,520	40	940	94	254	592	632	150	2,713

158.04%	TIR ddi
9 meses	PRI
2,713.32	VAN

Tabla 6.2. Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE

#### CÁLCULO DE RENTABILIDAD: ESCENARIO BASE CON 50% MAS DE INVERSIÓN

INV. TO	OTAL	600	KUS\$									
				-								
	AÑO	Inversión	Ingresos	Egresos	Depreciac.	Utilidad	Reparto de	I.R. 30%	Utilidad	Flujo neto	FNF al año 0	PRI (suma = 0)
	ANO	IIIV CI SIOII	ligiesos	Inhibidor	Бергесіас.	Bruta	Utilid. 10%	1.17. 50 /6	Neta	de Fondos	Tasa i =	Suma FNF año 0
											15.5%	
												•
2014	0	600							0	-600	-600	
2015	1	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	554	-46
2016	2	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	479	433
2017	3	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	415	848
2018	4	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	359	1,208
2019	5	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	311	1,519
2020	6	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	269	1,788
2021	7	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	233	2,022
2022	8	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	202	2,224
2023	9	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	175	2,398
2024	10	0	2,500	1,520	60	920	92	248	580	640	151	2,550

106.52%	TIR ddi
1 año y 1 mes	PRI
2,549.76	VAN

Tabla 6.3. Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE CON 50% MAS DE INVERSIÓN

	PRI = Periodo de recupero de la inversión
ъ .	TIR = Tasa interna de retorno con tasa de corte de 15.5 % anual
Donde:	VAN = Valor actual neto
	FNF = Flujo Neto de Fondos

Se observa que el tratamiento es económicamente viable, presentando un período de retorno de inversión de 9 meses, un TIR de 158% y un VAN de 2.7 MM US\$, considerando 10 años de tratamiento químico. Para el escenario de un monto de inversión 50% mayor al escenario base, estás cifras disminuyen, pero el proyecto se mantiene rentable.

#### 6.4. POSIBILIDAD DE PROCESAR CRUDOS DE OPORTUNIDAD

Uno de las alternativas que presenta la evaluación de crudos realizada es la determinación de los intervalos de compatibilidad para toda la gama de componentes de la carga a UDP. Ello implicó la evaluación del crudo Loreto, un crudo de alta densidad y viscosidad, cuyo procesamiento se encontraba limitado, entre otros factores, por la incompatibilidad con otros crudos y la consecuente precipitación de sus asfaltenos.

Pero es con la evaluación, que se pudo conocer el rango de compatibilidad de este crudo, el cual solo presenta problemas cuando se combina con crudo Talara en porcentajes menores a 5%.

Esto implica que podría procesarse este crudo, el cual presenta un precio menor en relación a los otros componentes de la carga, generando una ganancia a favor de Refinería Talara. No obstante, la incompatibilidad no es el único factor limitante para este caso particular de crudo, por lo que Refinería Talara deberá contar con la infraestructura necesaria para el procesamiento y tratamiento de productos.

Si se considera que refinería Talara cuente con unidades para el procesamiento de estas cargas constituidas por crudos de oportunidad, tal como se prevé con la implementación y puesta en operación del Proyecto de Modernización de Refinería Talara, los márgenes de ahorro son importantes. Si se considera un beneficio de solamente 1 dólar por barril, considerando una carga con 10% crudo de oportunidad, se consigue un ahorro tal como:

Ahorro = 95,000 BPD\*0.10\*365\*1US\$/bbl = **3.47 MMUS\$/año** 

Lo cual es una ganancia importante, debido a que la inclusión podría llegar a un 100% de la carga (34.7 MMUS\$/año) y que existen importantes diferencias entre los precios de los Crudos de Oportunidad y los que se procesan actualmente en Refinería Talara (de hasta 20-30 US\$/Bbl).

# 6.5. CÁLCULO DE LA RENTABILIDAD PARA EL PROCESAMIENTO DE CRUDOS DE OPORTUNIDAD CON TRATAMIENTO QUIMICO

De acuerdo a los puntos anteriores, es posible efectuar un programa de tratamiento para la prevención del fenómeno de precipitación de asfaltenos, el cual implicará un monto de inversión determinado, que será retornado según el tipo de carga que se requiera tratar y la compatibilidad que presenten sus componentes, de acuerdo a los resultados del presente estudio.

La inversión en tratamiento químico es el costo por la dosificación del aditivo químico al componente de la carga con problemas de compatibilidad. Depende de las características de estabilidad del componente a tratar y su composición dentro de la carga.

#### CONSIDERACIONES

- Se procesará una carga a la unidad de destilación primaria (UDP) de 60,000 BPD (carga promedio).
- Se procesará un crudo de oportunidad, cuya diferencia de precios con el crudo procesado es de US\$ 10/Bbl.
- Este crudo de oportunidad representará un porcentaje del 30% de la carga a UDP, y resto corresponderá al Crudo Talara (ONO).
- La evaluación de compatibilidad para dicho crudo de oportunidad muestra que en mezcla con crudo Talara es compatible solo hasta máximo de 20% en mezcla.
- La evaluación de agentes inhibidores para la mezcla indica que la dosificación idónea debe ser de 30 ppm.
- El precio del agente inhibidor de precipitación de asfaltenos será de US\$
   2,000/Kg.

#### **CÁLCULO**

- a) <u>Inversión</u>: De la tabla N° 6.1., se obtiene una inversión de 400 MUS\$
- b) Ganancia o ahorro total (GT):

$$G_T = A_{EE} + G_{PCO}$$

Donde:

*A<sub>EE</sub>*: Ahorro por mejora de eficien cia energética (MMUS\$/año)

 $G_{PCO}$ : Ganancia por el procesamiento de crudos de oportunidad (MMUS\$/año)

 $A_{FE} = 1.0 \,\mathrm{MMUS}$  /año

 $G_{PCO} = 60,000 \text{BPD} * 0.3 * 365 * 10 \text{US} \text{/bbl} = 65.7 \text{ MMUS} \text{/año}$ 

 $G_T = 66.7 \text{ MMUS}/\text{año}$ 

#### c) Gasto por tratamiento de inhibición de precipitación de asfaltenos (I):

$$I = 365*60,000BPD*0.3*\frac{158.987295L}{1bbl}*\frac{30mg}{L}*\frac{1Kg}{1,000,000mg}*\frac{US$2,000.00}{Kg}$$
 
$$I = 62.7 \text{ MMUS$/año}$$

#### d) <u>Evaluación de Rentabilidad: VAN y TIR</u>

En las tablas siguientes, se hace la evaluación de la rentabilidad del proyecto, teniendo dos escenarios: uno base que considera los datos de los puntos a, b y c; y un escenario con un costo de inversión 50% mayor que el escenario base.

#### CÁLCULO DE RENTABILIDAD: ESCENARIO BASE

INV. TO	OTAL	400	KUS\$									
	AÑO	Inversión	Ingresos	Egresos Inhibidor	Depreciac.	Utilidad Bruta	Reparto de Utilid. 10%	I.R. 30%	Utilidad Neta	Flujo neto de Fondos	FNF al año 0 Tasa i =	PRI (suma = 0) Suma FNF año 0
											15.5%	
2014	0	400							0	-400	-400	
2015	1	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	2,129	1,729
2016	2	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	1,843	3,573
2017	3	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	1,596	5,169
2018	4	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	1,382	6,551
2019	5	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	1,196	7,747
2020	6	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	1,036	8,783
2021	7	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	897	9,680
2022	8	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	776	10,456
2023	9	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	672	11,128
2024	10	0	66,700	62,820	40	3,840	384	1,037	2,419	2,459	582	11,711

614.80%	TIR ddi
3 meses	PRI
11,710.53	VAN

Tabla 6.4. Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE

#### CÁLCULO DE RENTABILIDAD: ESCENARIO BASE CON 50% MAS DE INVERSIÓN

INV. TO	OTAL	600	KUS\$									
	AÑO	Inversión	Ingresos	Egresos Inhibidor	Depreciac.	Utilidad Bruta	Reparto de Utilid. 10%	I.R. 30%	Utilidad Neta	Flujo neto de Fondos	FNF al año 0 Tasa i =	PRI (suma = 0) Suma FNF año 0
											15.5%	
2014	0	600							0	-600	-600	
2015	1	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	2,136	1,536
2016	2	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	1,849	3,385
2017	3	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	1,601	4,985
2018	4	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	1,386	6,371
2019	5	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	1,200	7,571
2020	6	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	1,039	8,610
2021	7	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	900	9,510
2022	8	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	779	10,289
2023	9	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	674	10,963
2024	10	0	66,700	62,820	60	3,820	382	1,031	2,407	2,467	584	11,547

411.10%	TIR ddi
4 meses	PRI
11,546.97	VAN

Tabla 6.5. Cálculo de Rentabilidad: ESCENARIO BASE CON 50% MAS DE INVERSIÓN

	PRI = Periodo de recupero de la inversión
Donde:	TIR = Tasa interna de retorno con tasa de corte de 15.5 % anual
	VAN = Valor actual neto
	FNF = Flujo Neto de Fondos

Se observa que el tratamiento químico para las cargas conteniendo crudos de oportunidad es rentable, obteniendo un período de recuperación de la inversión de 2 meses, un TIR de más de 600% y un VAN de 11.7 MM US\$ para un periodo de 10 años. Incluso con la consideración de una inversión 50% mayor, los valores de las variables mencionadas son positivos.

#### **CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES**

- 7.1. Como resultado de la evaluación de compatibilidad de petróleos crudos para las muestras de los Crudos Talara, COE, Corvina, Albacora, Loreto, RPS y Slop, se encontraron los intervalos de compatibilidad. Sólo se encontraron restricciones para la mezcla de Crudo Talara Slop (contenido de Slop ≥ 3%), y Crudo Talara Crudo Loreto (contenido de Crudo Loreto ≥ 5%).
- 7.2. Los parámetros de estabilidad fueron obtenidos con criterios de repetibilidad y reproducibilidad a partir del desarrollo de la metodología experimental, corroborándose además, el criterio de compatibilidad para el caso de mezclas binarias y ternarias.
- 7.3. Se elaboró y verificó una metodología para la determinación de intervalos de compatibilidad para cada una de las muestras, para los casos de mezclas binarias y ternarias, la cual se encuentra en la hoja de cálculo "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD". Dicha herramienta puede emplearse para la determinación de los intervalos de compatibilidad de nuevas muestras de crudo, de las cuales sólo se debe conocer los valores de sus parámetros de estabilidad.
- 7.4. Con el desarrollo de la evaluación de agentes inhibidores, se logró identificar el mejor aditivo inhibidor de precipitación de asfaltenos, el cual fue el aditivo RIA-2, así como su adecuada dosificación para cada uno de los casos de incompatibilidades. Para la mezcla Crudo Talara Slop se determinó una dosificación idónea de 20 ppm y para la mezcla Crudo Talara Crudo Loreto, de 50 ppm.
- 7.5. Debido a la mayoritaria compatibilidad de las muestras evaluadas, la viabilidad operativa para el procesamiento de las mismas no presento inconvenientes para la aplicación de los intervalos de compatibilidad hallados, salvo para el caso de la mezcla Slop-Talara, ya que el rango de compatibilidad no puede implementarse debido a restricciones operativas en el proceso de desalado del crudo.

- 7.6. La evaluación de la viabilidad económica mostró un ahorro aproximado de 1.0 millones de dólares al año generado por un incremento de la eficiencia energética debido a una mejor transferencia de calor debido a la no precipitación de asfaltenos.
- 7.7. Se encontró que la aplicación de un agente inhibidor es viable económicamente para la mezcla de Crudo Talara y Slop (contenido ≤ 3% de Slop), con un período de recuperación de la inversión menor a un año y valores positivos del VAN y TIR.
- 7.8. El procesamiento de Crudos de Oportunidad con elevadas inclusiones en la carga y diferencias de precios mayores a 10US\$/bbl respecto de los crudos procesados normalmente, puede generar valores de rentabilidad del proyecto considerablemente grandes (mayores a 11 MMUS\$ para los primeros 10 años) y tiempos de retorno de inversión muy cortos, siendo su empleo de gran beneficio para PETROPERU S.A.

#### **CAPÍTULO VIII: RECOMENDACIONES**

- 8.1. Realizar en ensayo de la Prueba de la Mancha cumpliendo fielmente con el procedimiento experimental detallado en el presente trabajo, el cual fue elaborado de acuerdo a las características físico-químicas de los crudos evaluados y a la infraestructura, equipos, instrumentación e insumos con los que cuenta el Laboratorio de Refinería Talara.
- 8.2. Tener los cuidados respectivos para el almacenamiento y uso de muestras y reactivos químicos, especialmente del tolueno, debido a los efectos para la salud que genera su exposición durante períodos de tiempo prolongados.
- 8.3. Considerar para la evaluación de mezclas de más de tres componentes a la mezcla de componentes del tercer, cuarto, quinto, n-ésimo componente como un pseudo tercer componente, del cual se debe determinar sus parámetros de estabilidad. Luego de eso se puede realizar la evaluación de intervalos como si fueran 3 componentes.
- 8.4. Evaluar la adición de algún reactivo desemulsificante adicional para solucionar el problema de la interface oleosa/acuosa en la desaladora para mezclas de Crudo Talara/Slop con un contenido de Slop mayor o igual al 3%.
- 8.5. Realizar el tratamiento químico con el agente inhibidor evaluado para la mezcla Crudo Talara Slop para contenidos de Slop ≤ 3% en volumen. Si se resolviera el problema operativo de la Desaladora ocasionado por el Slop, considerar inclusiones de Slop en mezclas con Crudo Talara por encima del 3%, para evitar precipitación de asfaltenos.
- 8.6. Implementar un catálogo de inhibidores de precipitación de asfaltenos más amplio que los 4 tipos que se evaluaron. Ello dependerá de la respuesta de los proveedores de insumos químicos con que cuenta Refinería Talara, y el tiempo que estos estimen para el envío de sus muestras de ensayo.

- 8.7. Para la evaluación de la dosificación del agente inhibidor, se podrían corroborar los resultados usando un método espectrofotométrico para la determinación de curvas de calibración de los crudos a evaluar, y el posterior análisis de la mayor concentración de asfaltenos para muestras con diferentes dosificaciones.
  - Esta verificación no fue posible ya que Refinería Talara no contaba con el equipo necesario para ello, por encontrarse en mantenimiento durante la etapa del desarrollo experimental.
- 8.8. Evaluar el procesamiento de Crudos de Oportunidad en Refinería Talara, previa caracterización a nivel de laboratorio de sus propiedades físico-químicas y evaluación de su estabilidad para la mezcla con otros crudos.

#### CAPÍTULO IX: BIBLIOGRAFÍA

- [1] ALAYON, M. (2004). Cuaderno FIRP S369-PP ASFALTENOS, Ocurrencia y Floculación. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida – Venezuela.
- [2] CASTRO GONZALES, M., MACÍAS COLMENARES, A. (2004).
   Estudio del comportamiento de las propiedades físico químicas y reológicas de mezclas de crudos y su relación con la compatibilidad, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.
- [3] DELGADO, J. (2006). Cuaderno FIRP S369-A ASFALTENOS, Composición, agregación, precipitación. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos, Mérida – Venezuela.
- [4] GAFANHAO, M. IGLESIAS, E. DELGADO, J. (2008) Determinación del punto de precipitación de los asfaltenos en crudos venezolanos.
   Revista Ciencia e Ingeniería, Vol. 29, N° 3, p 225-232.
- [5] HIDROQUIMICA INDUSTRIAL S.A. (2011). INF-TC-115-2011/HISA
   Pruebas de compatibilidad de crudos procesados en Refinería
   Talara. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÚ S.A.
- [6] HIDROQUIMICA INDUSTRIAL S.A. (2012). INF-TC-119-2012/HISA
   Evaluación de laboratorio de estabilidad de asfaltenos en mezcla de crudos. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÚ S.A.
- 7. [7] NALCO COMPANY. (2008) Caso de Estudio № CH-849 "Asian Refiner Increases Opportunity Crude Processing Using Asphaltene Stabilizer".
- [8] NAVARRO URIBE, U. (2005). La composición química y las propiedades del petróleo crudo y sus fracciones, Barrancabermeja, p 5-8 (2005).
- [9] RATHORE, V. BRAHMA, R. THORAT, T. RAO, P. CHOUDARY, N. (2011). Assessment of crude oil blends, Bharat Petroleum Corporation, PTQ Q4-2011.

- [10] TURNER, MASON & COMPANY. (1997). Capitalizing on Opportunity Crude Oils. Betz/Dearborn HPG Crude Oil Conference. League City, Texas, USA.
- [11] UNIDAD LABORATORIO DE REFINERIA TALARA. (2010). Manual de Métodos de Ensayo ASTM D 4294-10. Versión 04. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÙ S.A.
- 12. [12] UNIDAD LABORATORIO DE REFINERIA TALARA. (2012). Manual de Métodos de Ensayo ASTM D 445-06. Versión 01. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÙ S.A.
- 13. [13] UNIDAD LABORATORIO DE REFINERIA TALARA. (2012). Manual de Métodos de Ensayo ASTM D 4007-11. Versión 01. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÙ S.A.
- 14. [14] UNIDAD LABORATORIO DE REFINERIA TALARA. (2013). Manual de Métodos de Ensayo ASTM D 1298-12b. Versión 02. Propiedad de Petróleos del Perú PETROPERÙ S.A.
- 15. [15] VANHOVE, A. (2006). Paper "Fouling Control in Refinery Process Heat Exchanger Systems by the Use of Chemical Treatment Programs". GE Water & Process Technologies.
- [16] WIEHE, I. A. (2003). Crude Oil Compatibility, Soluble Solutions,
   COQG Meeting, Houston, Texas.
- 17. [17] WIEHE, I. A. KENNEDY, R. J. (2000). **The Oil Compatibility Model and Crude Oil Incompatibility**, Energy & Fuels, 14, p 56-59.

**CAPÍTULO X: ANEXOS** 

# ANEXO Nº 1

# HOJA DE CÁLCULO "INTERVALOS DE COMPATIBILIDAD"

# ANEXO Nº 2

# HOJAS DE ESPECIFICACIONES Y DATOS TÉCNICOS DE REACTIVOS INHIBIDORES DE PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS EVALUADOS

Es un aditivo líquido para el uso en el control de la deposición de fracciones pesadas de hidrocarburos. Es una mezcla de varios agentes surfactantes y penetrantes combinados con solventes. Es un producto soluble en hidrocarburo y dispersable en agua con una formulación especialmente efectiva para prevenir la deposición de asfaltenos en los equipos de procesos.

#### APLICACIÓN:

Es un agente dispersante efectivo para prevenir la deposición y mantener las cadenas de asfaltenos en estado disperso. También puede redispersar los depósitos particularmente de los fondos de los tanques. Los depósitos de parafinas y asfaltenos puede ser removidos por ayuda de RIA-1 gracias al efecto surfactante y poder de penetración.

La dosis de producto recomendada como prevención varía desde 25ppm hasta 100ppm dependiendo del contenido de asfaltenos.

Para limpieza de tanques la dosis continua puede ser de hasta 1000ppm.

#### PROPIEDADES TIPICAS

Apariencia general Líquido Densidad 0.90 gr/cc Viscosidad 448 SSU @ 16oC

#### **SEGURIDAD Y MANIPULEO**

RIA-1 es un químico industrial y debe ser tratado como tal. Evite el contacto con los ojos, piel y ropas. Evite respirar en forma prolongada los vapores. Lave los ojos con abundante agua en caso de contacto.

Refiérase al MSDS para mayores detalles.

#### **PRESENTACION**

Cilindros por 55 galones.

Es un producto dispersante de asfaltenos libre de cenizas. Es un producto diseñado para aplicación en puntos calientes en las unidades de refinación; por ejemplo intercambiadores de calor.

Sus componentes activos interactúan con los asfaltenos para prevenir la aglomeración y deposición en las superficies de los equipos de transferencia de calor.

#### **APLICACIÓN**

RIA-2 debe ser aplicado aguas arriba del punto donde se presenta la precipitación de asfaltenos, a una distancia adecuada para que el producto pueda mezclarse uniformemente en la corriente de proceso. Las dosis pueden variar desde 10ppm a 300ppm dependiendo de la tendencia del ensuciamiento y la severidad de la aplicación.

#### **Propiedades Físicas Típicas**

Aspecto Líquido Densidad 0.93 gr/cc Viscosidad 15.6 CPo @ 15.6oC

#### PRECAUSIONES PARA MANIPULEO:

Ver MSDS del producto para mayor información acerca de las precauciones referentes a la exposición física y los riesgos de salud.

RIA-2 es compatible con elastómeros como Buna N, Neopreno, Hypalon y Viton. Se recomienda su aplicación con líneas y accesorios en acero inoxidable.

#### ENVASE:

Cilindros por 55 galones

Reactivo RIA-3 es un producto dispersante libre de cenizas. Es un producto diseñado para aplicación en puntos calientes en las unidades de refinación. Los componentes activos de RIA-3 interactúan con los asfaltenos para prevenir la aglomeración y deposición en las superficies de los equipos de transferencia de calor.

#### **APLICACIÓN**

Debe ser aplicado aguas arriba del punto donde se presenta la precipitación de asfaltenos, a una distancia adecuada para que el producto pueda mezclarse uniformemente en la corriente de proceso. Las dosis pueden variar desde 10ppm a 300ppm dependiendo de la tendencia del ensuciamiento y la severidad de la aplicación. Para un máximo beneficio del producto se recomienda que la aplicación se realice inmediatamente después de haber efectuado la limpieza.

#### **Propiedades Físicas Típicas**

Aspecto Líquido Densidad 0.96 gr/cc Viscosidad 200 CPo @ 16oC

#### PRECAUSIONES PARA MANIPULEO:

Ver MSDS del producto para mayor información acerca de las precauciones referentes a la exposición física y los riesgos de salud.

RIA-3 es compatible con Teflón y Vino. La aplicación del producto debe efectuarse con líneas en acero inoxidable.

IMPORTANTE: RIA-3 es incompatible con Buna N, neopreno o Hypalon, se de evitar este tipo de materiales en los sistemas de inyección.

#### ENVASE:

Cilindros por 55 galones

RIA-4 es una combinación de derivados succínicos los cuales actúan como dispersantes de asfaltenos, parafinas y goma; al mismo tiempo limpian los depósitos carbonosos para prevenir futura desestabilización.

#### APLICACIÓN:

RIA-4 es aplicable en un amplio rango de mezclas de crudos y no produce emulsión.

La dosis de producto aplicable debe ser evaluada a nivel de laboratorio desde 40ppm hasta 120ppm.

No es recomendable su aplicación con sistemas de poliuretano, plexiglás o vitón. Se recomienda usar en sistema con teflón y líneas de acero inoxidable.

#### PROPIEDADES TIPICAS

Apariencia general Líquido Densidad 0.93 gr/cc Viscosidad 7600 - 8400 CPo @ 40oC

#### **SEGURIDAD Y MANIPULEO**

RIA-4 es un químico industrial y debe ser tratado como tal. Evite el contacto con los ojos, piel y ropas. Evite respirar en forma prolongada los vapores. Lave los ojos con abundante agua en caso de contacto.

Refiérase al MSDS para mayores detalles.

#### **PRESENTACION**

Cilindros por 55 galones.