

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRATAMIENTO DE CRUDO PROVENIENTE DE FOSAS DE
DESECHO HACIENDO USO DE TECNOLOGÍAS APLICADAS
PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Sohira J. Rojas V.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRATAMIENTO DE CRUDO PROVENIENTE DE FOSAS DE DESECHO HACIENDO USO DE TECNOLOGÍAS APLICADAS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS PESADOS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yáñez

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Galanda Morfes

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Sohira J. Rojas V.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2006

Caracas, 27 de Junio de 2006

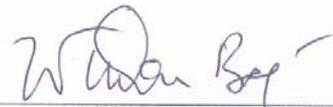
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller: Sohira J. Rojas V., titulado:

“Tratamiento de crudo proveniente de fosas de desecho haciendo uso de tecnologías aplicadas para el mejoramiento de crudos pesados ”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios, conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran APROBADO.



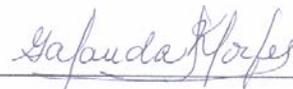
Prof. Luis García
(Jurado Principal)



Prof. Wadou Baré
(Jurado Principal)



Prof. Francisco Yáñez
(Tutor Académico)



Dra. Galanda Morfes
(Tutor Industrial)

DEDICATORIA

A los seres que más amo:

A mis padres, Iraida y José

por darme la vida, amarme y creer en que mi en todo momento,

por luchar cada día para hacer de sus hijos, hombres y mujeres de bien.

*El cumplimiento de esta meta es una muestra de que todos sus esfuerzos y sacrificios
no han sido en vano.*

A mis hermanos, Marlyn, Juan Carlos y Franklin

*por apoyarme y brindarme su cariño, asimismo quiero dejar sentado, que luchen por
cumplir sus sueños, no se rindan, porque vale la pena alcanzarlos, más aún cuando
se superan varios obstáculos.*

*A Marvin, por su apoyo incondicional en los buenos y no tan buenos momentos, por
su amor y su amistad.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios por sobre todas las cosas, por iluminarme en cada paso que doy.

A la Universidad Central de Venezuela, por brindar su infraestructura y el personal capacitado para darme la formación como Ingeniero Químico.

Al Profesor Francisco Yáñez, por aportar sus conocimientos y orientarme satisfactoriamente para el logro de este Trabajo Especial de Grado.

A la Doctora Galanda Morfes, por darme la oportunidad de trabajar a su lado y brindarme en todo momento sus conocimientos, sus consejos, su apoyo y dedicación en miras de la culminación exitosa de este Trabajo Especial de Grado.

A PDVSA – INTEVEP por ofrecer la infraestructura, el personal, los equipos y herramientas necesarias para el buen desempeño de este trabajo.

Al Ingeniero Félix Silva, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por la asesoría, atención y colaboración en todo momento.

A Mariangel Alvarez y a Manuel Chirinos, por el apoyo y las sugerencias técnicas para el cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo.

A mis padres y mis hermanos, quienes han vivido junto a mi todos los días transcurridos, en ausencia de su apoyo, nada de esto hubiera sido posible.

A Marvin Ricaurte, por su ayuda, sus consejos y asesorías en pro de la realización de este trabajo.

A mis amigos y compañeros, Yexsy Hernández, Adriana Gutiérrez, Juan Díaz, Crispina Vásquez, Andrés Jiménez, Irelyn García, Alida Padrón, Daniel Da Costa, Luis Castillo, Genaro Rodríguez, Wilmary López, por los momentos compartidos, por demostrar con el correr del tiempo la grandeza de la amistad y el compañerismo, de cada uno de ellos me queda un aprendizaje como persona y como profesional.

Y a todas aquellas personas, que de alguna manera influenciaron afectiva, moral, técnica y positivamente en la ejecución satisfactoria de este Trabajo Especial de grado.

Rojas V., Sohira J.

**TRATAMIENTO DE CRUDO PROVENIENTE DE FOSAS
DE DESECHO HACIENDO USO DE TECNOLOGÍAS
APLICADAS PARA EL MEJORAMIENTO DE CRUDOS
PESADOS**

Tutor Académico: Prof. Francisco Yánez. Tutor Industrial: Dra. Galanda Morfes

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2006, 105 p.

Palabras Claves: Fosas de crudos, Mejoramiento de crudos, Donantes de Hidrógeno, Tetralina, Decalina, Urea, Emulsiones W/O, Asfaltenos.

Resumen: En las operaciones de perforación y producción que se llevan a cabo en la industria petrolera, se genera una cantidad de desechos que en muchas ocasiones eran depositados en las fosas de perforación y producción, dependiendo de la actividad involucrada. En Venezuela, existen más de 12 mil excavaciones con residuos petroleros que no han recibido un tratamiento adecuado para evitar mayores daños al ambiente y a la salud de los habitantes circunvecinos; por ende, se han convertido en pasivos ambientales para la nación.

Las fosas de desecho están conformadas por tres fases: crudo emulsionado, agua y sólidos sedimentados. Actualmente, el saneamiento de las mismas se realiza de forma parcial ya que sólo se trata el agua y los sedimentos, mientras que el crudo es trasladado a las llamadas macrofosas.

En vista de la problemática que genera la existencia de fosas en el país, el objetivo general que se planteó en el presente trabajo fue definir un tratamiento para el crudo proveniente de la macrofosa ubicada en Morichal – Estado Monagas, partiendo de la tecnología del uso de donantes de hidrógeno empleada para el mejoramiento de crudos pesados vírgenes, estudiando las respectivas modificaciones que se tendrían que implementar para su posible aplicación en el futuro inmediato.

Para alcanzar el objetivo planteado se realizó, en primer lugar, una caracterización fisicoquímica al crudo proveniente de la fosa con el fin de conocer la cantidad de agua libre y emulsionada, su gravedad API, el contenido de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, así como también los valores de azufre, níquel y vanadio presentes en el mismo. Luego, se le aplicó a dicho crudo un tratamiento térmico, tomando valores entre 150 y 350 °C, con intervalos de 50 °C, con finalidad de determinar la temperatura de operación en las experiencias posteriores.

Seguidamente se realizaron las pruebas empleando los diferentes donantes de hidrógeno (decalina, tetralina y urea) sobre el crudo de la fosa, a una temperatura y tiempo de reacción definido, variando las cantidades en peso de los diferentes donantes para evaluar su efecto en cada una de las muestras.

Posteriormente, se seleccionó el donante de hidrógeno con su dosificación respectiva, que mejoró las características físicas y químicas medidas al crudo de la fosa y se llevaron a cabo otras experiencias con el crudo en estudio, a una temperatura definida, variando el tiempo de reacción para apreciar el efecto del mismo en el tratamiento

Basándose en las experiencias llevadas a cabo, se obtuvo como resultado un crudo con 0,6 % p/p de agua emulsionada, un aumento en 4 unidades de la gravedad API del mismo y una remoción significativa de níquel y vanadio, mediante las siguientes condiciones de tratamiento: 10 g de decalina /100 g de crudo a 200 °C y 6 h. Lo que permitió establecer que el uso de donantes de hidrógeno produce el mejoramiento del crudo proveniente de la fosa, resultado que no presenta antecedentes en la bibliografía.

Se recomienda realizar experiencias con donantes de hidrógeno y moléculas modelo de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos para determinar el mecanismo de reacción que ocurre y de esta manera optimizar el tratamiento del crudo de la fosa empleando donantes de hidrógeno.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<i>CAPÍTULO I</i>	
Introducción.....	2
Objetivos.....	4
<i>CAPÍTULO II</i>	
Revisión Bibliográfica.....	6
1- Fosas de Disposición.....	6
2- Sistemas Dispersos y Emulsiones.....	18
3- Clasificación y composición de los Crudos.....	24
4- Mejoramiento de Crudos.....	30
<i>CAPÍTULO III</i>	
Metodología experimental.....	43
1- Caracterización del crudo proveniente de la fosa.....	43
2- Evaluación del comportamiento del crudo proveniente de la fosa a diferentes temperaturas.....	44
3- Tratamiento del crudo proveniente de la fosa usando donantes de hidrógeno (decalina, tetralina y urea).....	45
4- Separación del donante de hidrógeno, agua y sedimentos del crudo mejorado.	46
5- Caracterización fisicoquímica del crudo mejorado.....	46
Plan de experiencias.....	47
<i>CAPÍTULO IV</i>	
Presentación y discusión de resultados.....	50
1- Caracterización del crudo proveniente de la fosa en estudio.....	50
2- Evaluación del comportamiento del crudo proveniente de la fosa a diferentes temperaturas.....	54

3- Tratamiento del crudo proveniente de la fosa usando donantes de hidrógeno (decalina, tetralina y urea).....	56
4- Esquema para el mejoramiento del crudo proveniente de la fosa, adicionando decalina como donante de hidrógeno a escala de laborato.....	73
CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	78
APENDICES	
Apendice N° 1.Evaluación del comportamiento del crudo proveniente de la fosa a diferentes temperaturas.....	82
Apendice N° 2. Tratamiento del crudo proveniente de la fosa usando donantes de hidrógeno.....	86
Apendice N° 3. Tabla de resultados generales del tratamiento del crudo proveniente de la fosa empleando donantes de hidrógeno.....	90

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura N°1. Fosa de Perforación ubicada en el Estado Monagas.....	8
Figura N° 2. Fosa de Producción ubicada en el Estado Monagas.....	9
Figura N° 3. Fosa de Servicio ubicada en el Estado Monagas.....	10
Figura N° 4. Muro Quemador ubicado en el Estado Monagas.....	10
Figura N° 5. Macrofosa ubicada en Morichal, Estado Monagas.....	11
Figura N° 6. Fosa construida bajo normas ambientales, ubicada en el Estado Monagas	12
Figura N° 7. Metodología aplicada por PDVSA para el saneamiento y cegado de fosas.....	16
Figura N° 8. Tratamiento del crudo proveniente de las fosas.....	17
Figura N° 9. Esquema de los componentes en un donde existe un fenómeno interfacial.....	19
Figura N° 10. Esquema de una dispersión líquido-líquido: Emulsión.....	20
Figura N° 11. Diferentes tipos de emulsiones entre el agua (W) y el aceite (O).....	21
Figura N° 12. Esquema de la orientación de la molécula de surfactante en la interfase.	23
Figura N° 13. Estructura molecular de asfaltano.....	27
Figura N° 14. Vista tridimensional de la molécula de asfaltano.....	27
Figura N° 15. Floculación/Agregación de las moléculas de asfaltano.....	28

Figura N° 16. Etapas del proceso de desasfaltación.....	32
Figura N° 17. Compuestos nafteno-aromáticos.....	38
Figura N° 18. Variación de la presión en función del tiempo y la temperatura, durante el tratamiento térmico del crudo proveniente de la fosa.....	55
Figura N° 19. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con decalina.....	58
Figura N° 20. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con tetralina y con decalina.....	63
Figura N° 21. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con urea y con decalina.....	67
Figura N° 22. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo de la fosa posterior a su tratamiento con decalina a diferentes tiempos de reacción.....	72
Figura N° 23. Sistema por cargas, a escala de laboratorio, para el mejoramiento del crudo adicionando decalina como donante de hidrógeno.....	74
Figura N° 24. Reactor marca Parr, modelo 4843, empleado en el tratamiento del crudo de la fosa	83

LISTA DE TABLAS

Tabla N°1. Clasificación del crudo según su gravedad API.....	24
Tabla N°2. Programación de pruebas realizadas.....	48
Tabla N° 3. Parámetros fisicoquímicos de interés, medidos para la caracterización del crudo de la fosa.....	50
Tabla N° 4. Análisis SARA del crudo proveniente de la fosa.....	52
Tabla N° 5. Contenido de azufre, níquel y vanadio en la muestra de crudo de fosa evaluada.....	53
Tabla N° 6. Valores del análisis SARA del crudo proveniente de la fosa, antes y después del tratamiento con decalina.....	60
Tabla N° 7. Contenido de metales en el crudo de fosa antes y después del tratamiento con decalina.....	61
Tabla N° 8. Comparación de los resultados del análisis SARA del crudo proveniente de la fosa tratado con tetralina, con decalina y el blanco de reacción.....	64
Tabla N° 9. Comparación de los valores de contenido de metales entre el crudo proveniente de la fosa y una vez sometido al tratamiento con tetralina y con decalina..	65
Tabla N° 10. Comparación de los resultados del SARA del crudo proveniente de la fosa con el tratado con urea y con decalina.....	69
Tabla N° 11. Comparación en el contenido de metales en el crudo de la fosa original y el tratado con urea y con decalina.....	70

Tabla N° 12. Parámetros físicos del tratamiento del crudo de la fosa con los diferentes donantes de hidrógeno.....	91
Tabla N° 13. Parámetros físicos del tratamiento del crudo de la fosa con decalina a diferentes tiempos de reacción.....	92

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Durante las operaciones de perforación y producción que se llevan a cabo en la industria petrolera, se genera una cantidad de desechos que en muchos casos eran dispuestos en las llamadas fosas de perforación o producción, dependiendo de la actividad involucrada. La disminución de estos residuos por aplicación de mejores tecnologías en dichas operaciones o el tratamiento a tiempo real de los mismos, reduciría el número y dimensiones de las fosas existentes.

En Venezuela, existen más de 12 mil fosas de residuos que no han recibido un tratamiento adecuado para evitar mayores daños al ambiente y a la salud de los habitantes circunvecinos; por ende, se han convertido en pasivos ambientales para la industria petrolera y para la nación.

Las fosas de desecho están conformadas por tres fases: crudo emulsionado, agua y sólidos sedimentados. Actualmente, el saneamiento de las mismas se realiza de forma parcial ya que sólo se trata el agua y los sedimentos, mientras que el crudo es trasladado a las llamadas macrofosas.

A pesar de los estudios realizados en el tratamiento del crudo proveniente de las fosas por vías convencionales, se ha convertido en un cuello de botella el rompimiento de la emulsión formada en este tipo de desecho, a lo que se adiciona el envejecimiento del crudo, el cual favorece la oxidación y polimerización del mismo; lo que trae consigo la formación de una emulsión muy estable entre el crudo y el agua.

En vista de la problemática que genera la existencia de fosas en el país, el presente trabajo tiene como finalidad aplicar un proceso usado para el tratamiento y

mejoramiento de crudos pesados vírgenes, empleando donantes de hidrógeno, que permita el tratamiento efectivo del crudo proveniente de la macrofosa ubicada en Morichal, Estado Monagas y de esta forma proponer una vía tecnológica que no se había aplicado antes para el tratamiento de estos desechos.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- ◆ Definir un tratamiento para el crudo proveniente de la macrofosa ubicada en Morichal – Estado Monagas, partiendo de la tecnología del uso de donantes de hidrógeno empleada para el mejoramiento de crudos pesados vírgenes, estudiando las respectivas modificaciones que se tendrían que implementar para su posible aplicación en el futuro inmediato.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ◆ Evaluar el efecto de la adición de diferentes donantes de hidrógeno al crudo proveniente de la fosa, como posible tecnología viable para el tratamiento y mejoramiento de este desecho.
- ◆ Establecer las condiciones de reacción (temperatura, cantidad en peso) óptimas para el donante de hidrógeno que mejore notablemente el crudo proveniente de la fosa.
- ◆ Proponer un sistema a escala banco (laboratorio), que permita el tratamiento del crudo proveniente de la fosa, a través de la adición de donantes de hidrógeno.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica que se presenta en los párrafos siguientes está enfocada a conocer el concepto de las fosas de disposición, los sistemas dispersos, la clasificación y composición de los crudos y las tecnologías disponibles para su tratamiento y/o mejoramiento..

1.- FOSAS DE DISPOSICIÓN

Las fosas son todas aquellas excavaciones que se realizan en el terreno para depositar los residuos generados de la actividad petrolera. Estos depósitos de desechos están situados en los alrededores de los taladros, donde desde hace más de seis décadas, se desvía y se almacena temporalmente el petróleo, agua y otros desechos identificados como "ripios" del proceso de producción.^[Morfes G., 2004]

De acuerdo al tipo de residuo que se produzca en las operaciones de perforación o producción, existe una clasificación para las fosas.

1.1.-Tipos de fosas de disposición

Las características y generalidades de cada una de las clases de fosas que existen, se presentan a continuación:

1.1.1. - Fosas de Perforación

Son excavaciones en el suelo, acondicionadas para almacenar fluidos y ripios provenientes del proceso de perforación de pozos petroleros.

Los principales residuos contenidos en estas fosas son los siguientes:

- ◆ Aguas del proceso de perforación y producción, que incluyen aguas de refrigeración de motores y agua de lavado con hidrocarburos y detergentes.
- ◆ Productos químicos como cemento, bentonita, barita, diluentes, reductores de la pérdida de fluidos que incluyen metales pesados, hidrocarburos, compuestos orgánicos, sólidos y álcalis.
- ◆ Antiespumantes, isótopos radiactivos.
- ◆ Lubricantes (aceite de engrasar, grasa).
- ◆ Separadores (detergentes tensoactivos).
- ◆ Lechadas de cemento, agua de cemento (sales, potenciadores de viscosidad que contienen metales pesados y sales con pH elevado).
- ◆ Lodo de base acuosa y salmuera (lodo entero, materia biodegradable, aceite mineral), que contienen metales, sales inorgánicas, biocidas, que aumentan la demanda biológica de oxígeno.
- ◆ Lodos de perforación de base aceite, que contienen además metales pesados, productos químicos del petróleo, tensoactivos entre otros.
- ◆ Rípios de base acuosa y base aceite, incluyendo sólidos de formación, lodo de base acuosa, aceite mineral, que contienen metales pesados, sales inorgánicas, sólidos, compuestos orgánicos.

- ◆ Agentes contra incendios (gases halogenados, agua tratada).^[Morfes G., 2004]

En la figura N° 1 se muestra una imagen típica de fosas de perforación.



Figura N° 1. Fosa de Perforación ubicada en el Estado Monagas

1.1.2.- Fosas de Producción

Estas fosas son excavaciones en el suelo construidas con muros de contención, donde se almacena crudo emulsionado, sedimentos y agua salada, procedente de los procesos de deshidratación del crudo.

Adicionalmente, en las fosas de producción se puede encontrar:

- ◆ Lodos petrolizados.
- ◆ Aceites usados y lodos contaminados con hidrocarburos, siendo las principales fuentes generadoras de estos residuos los fondos de tanques de almacenamiento de crudo.
- ◆ Separadores gas-crudo.
- ◆ Deshidratadores.

- ◆ Separadores API, entre otros. [Morfes G., 2004]

En la figura N° 2 se presenta una imagen de una fosa de producción



Figura N° 2. Fosa de Producción ubicada en el Estado Monagas

1.1.3.- Fosas de Servicio

Están representadas por todos aquellos depósitos de desechos de productos químicos y materiales usados en las actividades de perforación y producción, su extensión es menor que las fosas de perforación y producción. Entre los desechos que se pueden encontrar en estas fosas se tienen:

- ◆ Aguas residuales domésticas.
- ◆ Chatarra, materiales de limpieza, embalajes, protectores de roscas.
- ◆ Baterías.
- ◆ Productos químicos y sus bidones (tóxicos y ácidos). [Morfes G., 2004]

En la figura N° 3, se visualiza una imagen de las fosas de servicio



Figura N° 3. Fosa de Servicio ubicada en el Estado Monagas

1.1.4.- Muros Quemadores

Los muros quemadores son excavaciones o construcciones de unos 4x4 m², ubicados cerca de los pozos perforados, comunicados con éstos a través de tuberías. Se emplean para coleccionar el crudo en los sitios donde todavía no hay disponibles estaciones de flujo. Luego este crudo es sometido a combustión para sanear la fosa y los gases generados van a la atmósfera. A continuación se muestra una imagen típica de un muro quemador.^[Morfes G., 2004]



Figura N° 4. Muro Quemador ubicado en el Estado Monagas

1.1.5.- Macrofosas

Estas fosas son excavaciones que surgen como producto de la mudanza del crudo emulsionado que se separa del agua y los sedimentos que se encuentran en las fosas de perforación y producción. Algunas de estas macrofosas llegan a tener 55.000 m² aproximadamente de superficie.^[Morfes G., 2004] En la figura N° 5, se muestra la imagen de una macrofosa.



Figura N° 5. Macrofosa ubicada en Morichal, Estado Monagas

1.1.6.- Fosas construidas bajo normas ambientales

Son excavaciones construidas bajo normas ambientales, con revestimientos que impiden la lixiviación del crudo a través del suelo, estas fosas pueden contener fluidos de perforación o de producción, dependiendo de la actividad involucrada. En la figura N° 6, se presenta una imagen de este tipo de fosas.^[Morfes G., 2004]



Figura N° 6. Fosas construida bajo normas ambientales, ubicada en el Estado Monagas

Debido al número y volumen de residuos contenidos en las fosas existentes en el país, PDVSA por ser la empresa generadora y dueña de estos pasivos ambientales, en convenio con otros Institutos de Investigación y Universidades ha venido estableciendo una serie de estrategias para el saneamiento y cegado de las mismas.

1.2.- Estrategias establecidas para el saneamiento y cegado de fosas de acuerdo a trabajos realizados por PDVSA

Como parte de las estrategias para el tratamiento de las fosas que ha venido ejecutando PDVSA, en el año 1999 se realizó el saneamiento y cegado de 30 fosas de perforación en el Distrito San Tomé. Las principales actividades que se plantearon durante este saneamiento se mencionan a continuación:

- ◆ Levantamiento topográfico (dimensiones de las fosas y cantidad de materiales contenidos en éstas).
- ◆ Remoción y transporte a macrofosa o centro de acopio de la capa superficial de aceite y crudo.

- ◆ Tratamiento de las aguas.
- ◆ Análisis de aguas tratadas: una vez tratadas las aguas contenidas en las fosas deben ser caracterizadas y cumplir los parámetros en las normas para el control de la calidad de los cuerpos de agua (Decreto 883).
- ◆ Aspersión de las aguas tratadas al suelo adyacente a la fosa, una vez obtenido el permiso del Ministerio del Ambiente.
- ◆ Caracterización de los sedimentos con el objetivo de aplicar un tratamiento idóneo de acuerdo a sus características fisicoquímicas y disponerlos de acuerdo a las normas ambientales vigentes.^[Morfes G., 2004]

Ahora bien, una vez establecidas las estrategias para el tratamiento de las fosas se plantean las tecnologías correspondientes a la separación de sólidos y líquidos de las fosas.

1.3.- Tecnologías empleadas para la separación de sólidos y líquidos provenientes de las fosas

Se pueden distinguir tres líneas fundamentales del tratamiento tecnológico que se le han dado a los desechos provenientes de las fosas, estos son:

Recuperación: el objetivo de esta actividad es hacer una “limpieza del desecho”. Esto involucra las siguientes etapas:

- ◆ *Recolección y/o recuperación desde el lugar de origen hasta el sitio de tratamiento, incluyendo su transporte:* esto implica una extracción por vía mecánica del desecho y el transporte se realiza de acuerdo con las características del fluido.

- ◆ *Reducción de viscosidad:* la finalidad de esta etapa se refiere al mejoramiento en el manejo del desecho para la ejecución de las siguientes etapas, esto se puede lograr por tratamiento térmico con calentadores y/o con solventes.

- ◆ *Tratamiento químico:* el cual está referido a dos tipos de operaciones básicas:
 - (a) Tratamiento por lavado de desecho, el cual tiene como objetivo recolectar en la fase acuosa, gran parte de los contaminantes que se encuentran en el crudo, como por ej. sólidos, sales, etc. Esto se puede lograr añadiendo aditivos tales como: controladores de pH, floculantes, humectantes, densificantes, entre otros.

 - (b) Tratamiento con desemulsificante, luego de la operación de lavado, por lo general persisten emulsiones, las cuales deben ser “desestabilizadas” por la adición del desemulsificante adecuado.

- ◆ *Separación de fases:* ésta se fundamenta en la separación centrífuga o gravitacional en tanques. Esta etapa asegura el subsiguiente transporte de las fases a un destino definido.

La tecnología de recuperación de crudo de fosas se basa en la extracción de éste mediante técnicas de disminución de viscosidad del mismo por medios térmicos y químicos, posterior a su extracción de la fosa, seguido de separación de fases por equipos mecánicos (centrífugas, decantadores, hidrociclones). En gran medida, el éxito de la recuperación está basado en la adecuada selección de sustancias químicas que favorecen la posterior separación de las fases.

Re-uso de desechos: en este caso se aplican tecnologías que están orientadas a la transformación química como componente de combustible.

Disposición de desechos: en este caso existen tecnologías que permiten la disposición segura de los desechos. En lo que se refiere al tratamiento del agua y de los sedimentos se puede mencionar las siguientes tecnologías: inyección en yacimientos para el primer caso y biotratamiento, incineración, solidificación-estabilización para el segundo.

Existe una metodología básica, que actualmente se emplea para la separación del agua y de los sedimentos del crudo proveniente de la fosa.

Cabe destacar, que no se tiene así una metodología para el tratamiento del crudo proveniente de éstas. En la figura N° 7 se visualiza un esquema donde se especifican los tratamientos actuales para cada una de las fases presentes en las fosas. Es relevante mencionar, que para el caso del crudo, en el esquema se encuentra resaltado, ya que el tratamiento aplicado a éste no siempre genera un crudo mejorado que permita su disposición final ^[Morfes G., 2004].

Proceso de saneamiento de fosas

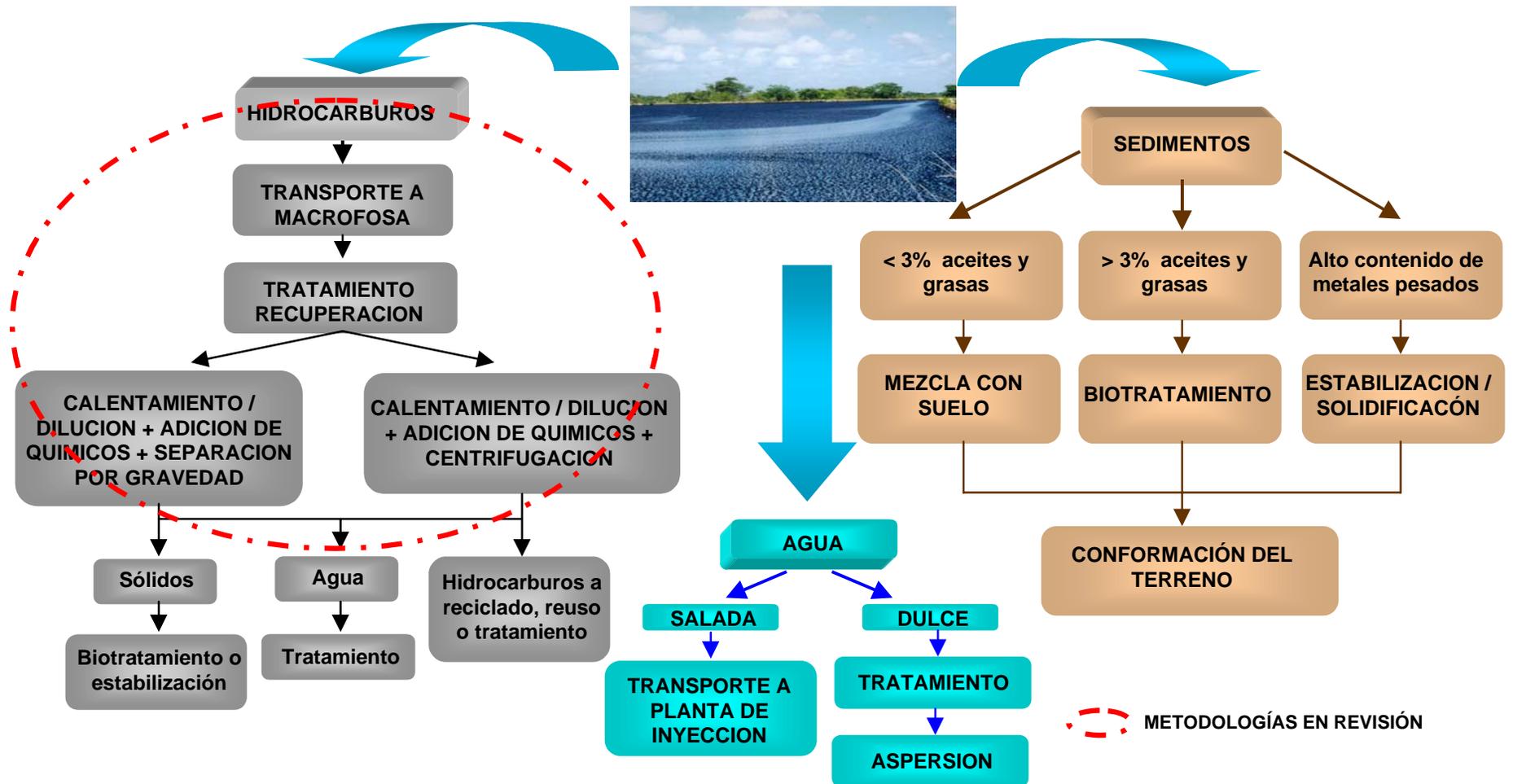


Figura N° 7. Metodología aplicada por PDVSA para el saneamiento y cegado de fosas. [Morfes G., 2004]

1.4.- Tratamiento del crudo proveniente de las fosas

Los procesos convencionales para el tratamiento de crudo de fosas, incluyen tres etapas básicas: dilución y tratamiento químico, calentamiento y separación química, tal como se muestra en la figura N° 8.

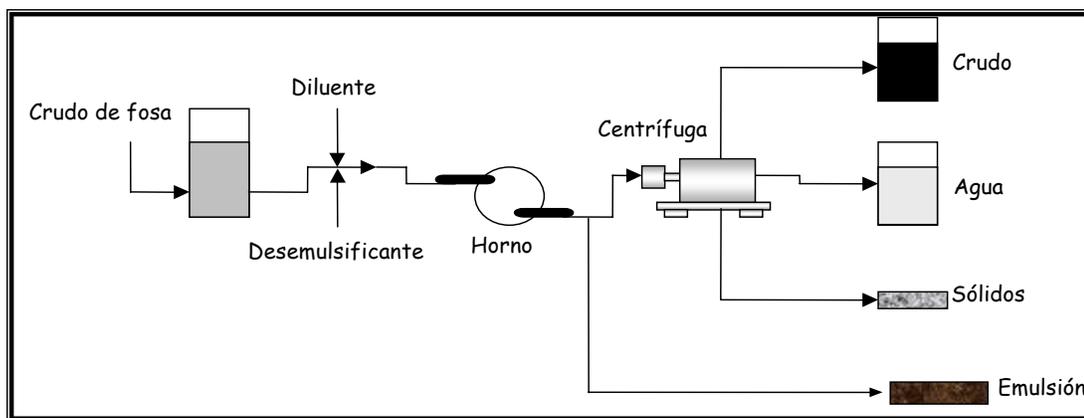


Figura N° 8. Tratamiento del crudo proveniente de las fosas [Morfes G., 2004]

En el año 2002 PDVSA –INTEVEP llevó a cabo una investigación titulada, “Selección de un producto desemulsificante para el tratamiento del fluido contenido en el Canal de Bachaquero” donde se aplica una metodología desarrollada por INTEVEP denominada *Proceso de Inversión de Fases (PIP)*, para la recuperación de crudos en las macrofosas de producción.

El objetivo de la tecnología (*PIP*) es generar una emulsión inversa del tipo crudo en agua (O/W), a partir de la emulsión inicial agua en crudo (W/O). Esta emulsión inversa, es poco estable, menos viscosa y puede ser estabilizada por agentes naturales activados convenientemente o por la adición de surfactantes sintéticos muy hidrofílicos.

Para invertir y luego separar las fases agua - aceite se manipulan convenientemente variables de formulación y composición, tales como la salinidad, el balance hidrofílico-lipofílico, el pH del agua, la relación agua - aceite, entre otros.

Los crudos contenidos en las fosas estudiadas tienen gravedad específica cuyos valores varían entre 13 y 23 °API, lo que indica un rango considerable de aplicabilidad del proceso. La emulsión inicial recibió una dosis de demulsificante comercial previamente seleccionado.

En función de las características del aceite y del agua se definieron vías para el estudio del comportamiento de fases. Por ejemplo, para las fosas con crudos ácidos (más de 2 mg de KOH/g de muestra), como la de Orocuál y Bachaquero Sur, se utilizó álcali para activar los ácidos e inducir la inversión.^[Morfes G., 2004]

Sin embargo, este proceso no se llevó a escala piloto por ser dependiente de la composición del crudo a tratar, lo cual varía con el tiempo.

En los párrafos anteriores se ha mencionado que los crudos presentes en las fosas al estar en contacto con el agua y los sedimentos con el tiempo tienden a envejecer y formar sistemas dispersos, es por ello que a continuación se presenta un breve análisis de la fenomenología de dichos sistemas.

2.- SISTEMAS DISPERSOS Y EMULSIONES

2.1.- Fenómenos interfaciales

Un fenómeno interfacial es aquel que se produce en el límite entre dos fases inmiscibles, conocido como interfase. La propiedad más relevante de la interfase es su área.

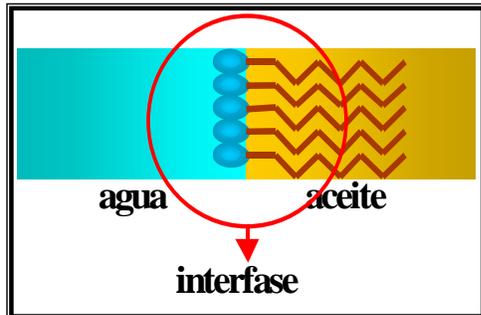


Figura N° 9. Esquema de los componentes en un sistema donde existe un fenómeno interfacial.

Se llama dispersión a un sistema polifásico en el cual una fase se encuentra esparcida en pequeñas gotas (fase dispersa) dentro de otra (fase continua). Existen varios tipos de sistemas dispersos y cada uno tiene una denominación particular, entre los cuales se tienen:

Sólido en gas	—————>	Humo
Líquido en gas	—————>	Neblina
Gas en líquido o sólido	—————>	Espuma
Sólido en líquido	—————>	Suspensión
Líquido en líquido	—————>	Emulsión

Se considerarán para efectos de estudio los sistemas dispersos líquido - líquido.

Se entiende como fase dispersa una cierta cantidad de materia gaseosa, líquida o sólida, que se llama burbuja, gota o partícula si es de tamaño macroscópico. Si la fase dispersa es de tamaño inferior al micrómetro pero netamente superior al tamaño de la molécula, las dispersiones se llaman *coloides*.

En el campo de los coloides se encuentran las macromoléculas (coloides liofílicos), las suspensiones sólidas (soles) y los agregados de surfactante (micelas).^[Salager J., 1999; Salager J., 2002]

2.2.- Emulsiones

Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra, y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante, llamado emulsionante.

La noción de estabilidad es por supuesto relativa, pero se refiere a una casi ausencia de cambio durante un periodo de tiempo suficientemente largo para el propósito de la aplicación práctica, lo cual puede variar de algunos minutos a algunos años.

En ausencia de surfactante, la dispersión líquido-líquido coalesce rápidamente. En presencia de un agente emulsionante, la emulsión puede presentar una cierta segregación gravitacional pero la coalescencia de las gotas es notablemente retardada, aún cuando se tocan.^[Sharamm L., 1992; Salager J., 1999]

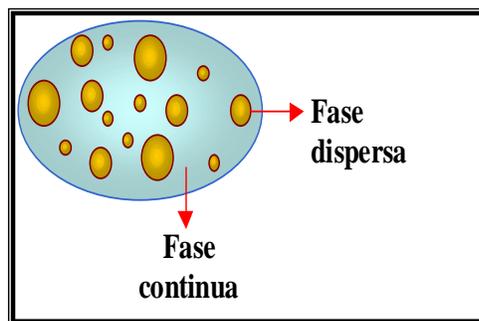


Figura N° 10. Esquema de una dispersión líquido-líquido: Emulsión

2.2.1.- Tipos de Emulsiones

En la mayoría de los casos en los cuales se forma una emulsión con dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos es una fase acuosa y el otro una fase oleica u orgánica. Se usarán las siguientes abreviaturas W (agua) y O (aceite) para dichas fases.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W), se llamará emulsión O/W (Figura N° 11 (a)), es un tipo de emulsión común para las aplicaciones en general con excepción de la industria petrolera, en la cual se denomina emulsión inversa.

Si la fase dispersa es el agua y la fase continua el aceite, se llama emulsión W/O (Figura N° 11 (b)), una emulsión usual en la industria petrolera.

Pueden existir casos más complejos. Por ejemplo, si las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior gotas más pequeñas de agua, se dice que se tiene una emulsión múltiple de tipo W/O/W (Figura N° 11 (c)) y para el caso en la cual las gotas de agua de una emulsión W/O contienen en su interior gotas más pequeñas de aceite, se tiene una emulsión del tipo O/W/O (Figura N° 11 (d)). Las emulsiones múltiples se encuentran en forma espontánea en ciertas circunstancias, o pueden prepararse para un propósito específico.^[Sharamm L., 1992; Salager J., 1999] En la siguiente figura se observan los diferentes tipos de emulsiones.

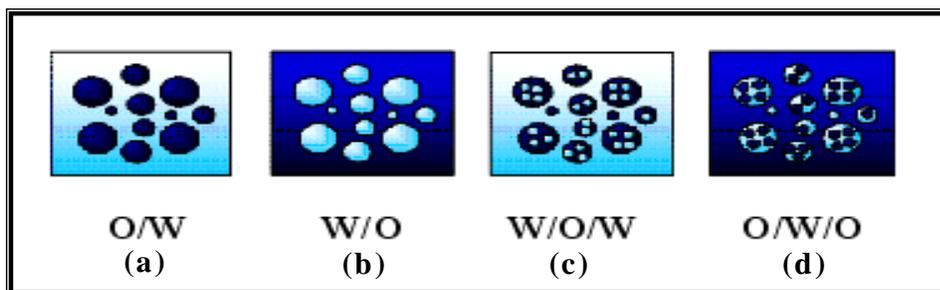


Figura N° 11. Diferentes tipos de emulsiones entre el agua (W) y el aceite (O)

Las emulsiones también se pueden clasificar de acuerdo al tamaño de las gotas dispersas; considerándose como macroemulsión cuando el rango de las gotas es de 10 a 150 micras y como microemulsión o micela cuando el tamaño de gotas varía de 0,5 a 10 micras. [Sharamm L., 1992]

2.2.2.- Papel de los surfactantes en las emulsiones

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar; como tales tienen un carácter anfífilo, ya que al mismo tiempo tienen afinidad por las sustancias polares y por las sustancias apolares. El grupo polar de los surfactantes es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P; los grupos polares más comunes son los grupos: carboxilato, sulfonato, amonio, y fosfato. En cuanto al grupo apolar es en general una cadena hidrocarbonada de tipo alquilo ó alquil-arilo con típicamente 12 a 20 átomos de carbono.

Los surfactantes son capaces de ubicarse en una interfase a través del fenómeno llamado adsorción y forman una película interfacial alrededor de las gotas. Las moléculas de surfactantes se alinean ellas mismas en la interfase. La estructura química de características polares o también llamada hidrofílica se ubica en la fase acuosa, y la no polar también denominada hidrofóbica se orienta hacia la fase oleica. Esta película formada por el surfactante estabiliza la emulsión debido a las siguientes causas:

- ◆ Reduce las fuerzas de tensión superficial que se requiere para la coalescencia de las gotas.

- ◆ Forma una barrera viscosa que inhibe la coalescencia de las gotas.

- ◆ Si el surfactante es polar, alineado en la superficie de las gotas de agua, su carga eléctrica provoca que se repelan unas gotas con otras.

Un segundo mecanismo de estabilización de las emulsiones ocurre cuando los agentes surfactantes son partículas sólidas muy finas. Para ser agentes emulsificantes, las partículas sólidas deben ser más pequeñas que las gotas suspendidas y deben ser humedecidos por el aceite y el agua. Luego estas finas partículas sólidas o coloides (usualmente con surfactantes adheridos a su superficie) se ubican en la superficie de la gota y forman una barrera física. Ejemplos comunes son el sulfuro de hierro y la arcilla.

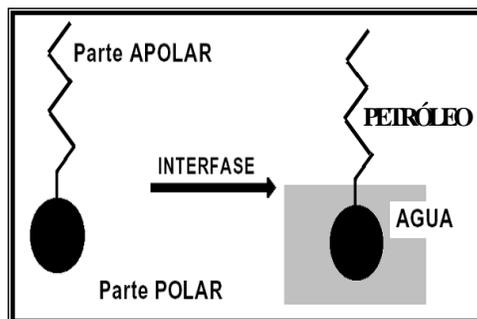


Figura N° 12. Esquema de la orientación de la molécula de surfactante en la interfase.

El tipo de emulsión formada depende fundamentalmente del tipo de agentes emulsificantes. Una regla empírica predice que surfactantes predominantemente solubles en aceite forman emulsiones (W/O) y surfactantes solubles en agua producen emulsiones (O/W).

Los agentes emulsificantes más comunes en la industria petrolera pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- ◆ Compuestos naturales de superficie activa tales como asfaltenos y resinas conteniendo ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos

carboxílicos, compuestos de sulfuro, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.

- ◆ Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, compuestos de corrosión (por ejemplo sulfuro de hierro, óxidos), asfaltenos precipitados. Los fluidos para estimulación de pozos son notablemente efectivos para formar emulsiones muy estables.

- ◆ Químicos añadidos tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes. [Sharamm L., 1992; Salager J., 1999; Salager J., 2002]

Los crudos presentes en las fosas poseen características heterogéneas debido a que en estos reservorios se encuentra una mezcla de residuos de petróleos livianos, medianos y pesados, por ello es necesario conocer la clasificación y composición de los crudos venezolanos.

3.- CLASIFICACIÓN Y COMPOSICIÓN DE LOS CRUDOS

En la siguiente tabla se representa la clasificación de los crudos según la gravedad API que utiliza el Ministerio de Energía y Petróleo. [Rios J. y Fals B., 1990]

Tabla N° 1. Clasificación del crudo según su gravedad API [Rios J. y Fals B., 1990]

<i>Tipo de crudo</i>	<i>Gravedad API^{60 °F}</i>
Crudo liviano	30,0 - 40,1
Crudo mediano	22,2 - 29,9
Crudo pesado	10 - 21,9
Crudo extrapesado	< 9,9

El petróleo es una mezcla muy compleja que contiene cientos de compuestos; los cuales se pueden clasificar en cuatro grupos: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.^[Gary J., 1980]

3.1.- Saturados

Los componentes saturados del crudo están representados principalmente por las parafinas. Estas son cadenas lineales cuyos átomos de carbono se hallan unidos mediante enlaces sencillos y los otros enlaces están saturados con átomos de hidrógeno, y los naftenos que son cadenas cíclicas en los que todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono están saturados con hidrógeno. Estos componentes no reaccionan fácilmente con otros compuestos.^[Gary J., 1980]

3.2.- Aromáticos

Los compuestos aromáticos contienen al menos un anillo bencénico en su estructura, el cual no está saturado pero es muy estable comportándose como un compuesto saturado. Estos compuestos generalmente, presentan un olor aromático distintivo y presentan buenas propiedades como solventes.^[Gary J., 1980]

3.3.- Asfaltenos

Los asfaltenos son mezclas de hidrocarburos y hetero-compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales, solubles en benceno (o tolueno) e insolubles en parafinas de bajo peso molecular (n-pentano, n-hexano) que precipitan del petróleo, crudo pesado y extrapesado.^[Speight J., 1999]

Los asfaltenos tienen un alto carácter aromático y no son fáciles de craquear, por lo que causan muchas dificultades en el procesamiento de los crudos pesados.

Como ejemplo, de la problemática que desencadena la presencia de este tipo de moléculas se puede citar el proceso de hidrocraqueo en la refinación de los crudos pesados y extrapesados.^[Benito y otros, 1995; Benito y otros, 1996]

Una primera hipótesis de la estructura física del petróleo sugiere que los asfaltenos son el centro de micelas formadas por adsorción, o aún por absorción de una parte de la fracción de maltenos, es decir resinas, sobre la superficie o en el interior de las partículas de asfaltenos. Así, muchas de las sustancias con mayores pesos moleculares y con el carácter aromático más pronunciado están situadas mas cerca de los núcleos y están rodeados por los constituyentes más ligeros o de naturaleza menos aromática.^[Vivas M., 2002]

El peso molecular de los asfaltenos es variable, ya que estos tienden a diluirse fácilmente en soluciones con solventes no polares, sin embargo, al usar solventes altamente polares para evitar la asociación, se han obtenido resultados que indican que el peso molecular promedio está en el rango de 2000 ± 500 g/mol.^[Speight J., 1999]

El alto peso molecular promedio de los asfaltenos no es debido ni a complejos de transferencia de carga, ni a adsorción de precipitados en la superficie, sino a dos factores principales: La polimerización de la molécula de asfalteno y a la presencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares originados debido a la polaridad de los heteroátomos presentes en la molécula los cuales son capaces de formar en solventes como tolueno y benceno. Esto se puede comprobar al disolverlos en piridina, que por su carácter básico impide la formación de dichas asociaciones. Esto quiere decir, que el peso molecular de los asfaltenos disminuye cuando aumenta la polaridad del medio.^[Rivero V., 2002]

A continuación se presentan en las figuras N° 13 y N° 14 la estructura molecular del asfalteno y su representación tridimensional.

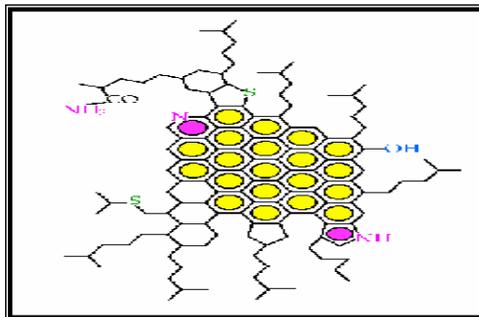


Figura N° 13. Estructura molecular de asfalteno [Speight J., 1999]

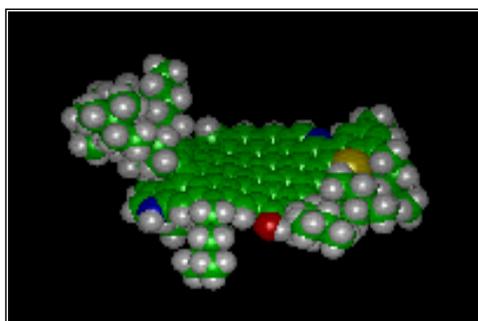


Figura N° 14. Vista tridimensional de la molécula de asfalteno [Speight J., 1999]

En los asfaltenos las funciones del oxígeno son considerablemente diferentes a las funciones del nitrógeno y azufre ya que estos se presentan en menor grado y el oxígeno tiene mayor tendencia a hidrogenarse. [Speight J., 1999]

Los crudos pesados y extrapesados contienen una alta proporción de asfaltenos (10-30 % p/p), los cuales son responsables de muchos problemas asociados a la producción, transporte y procesamiento del petróleo, ya que su precipitación puede ocasionar daños a la formación y taponamiento de columnas de separación, formación de coque y desactivación de catalizadores. [Speight y otros, 1984; Benito y otros, 1996]

Los asfaltenos sufren por calentamiento transformaciones importantes. Por ejemplo, si son calentados sin control pueden sufrir una deshidratación, seguida de una poli-condensación y generar coque. [Ovalles y otros, 2001] La primera etapa consiste en

una pérdida de solubilidad en aromáticos (100°C) por re-arreglos internos y polimerización, luego estos comienzan a descomponerse y alrededor de 350-450°C tienen una máxima pérdida de compuestos livianos. En la última etapa se forman los productos insolubles en sulfuro de carbono, al transformarse en coque. A mayor temperatura los asfaltenos se transforman en coque por craqueo térmico y polimerización.^[Rivero V., 2002]

Aunque generalmente está sobreentendido que el contenido de asfalto en el crudo se incrementa con la disminución de la gravedad °API, la precipitación de los mismos ha sido también reportada en crudos ligeros. Las incompatibilidades que producen su precipitación pueden ocurrir también, cuando éstos interactúan con las rocas en los pozos, especialmente rocas con funciones acídicas. Existe la posibilidad de interacción del asfalto con la roca en el pozo a través de un simple grupo funcional en el cual los restos de la molécula quedan en la fase líquida.^[Speight J., 1999] En la figura N° 15, se visualiza la floculación de un asfalto, visto desde un plano tridimensional.

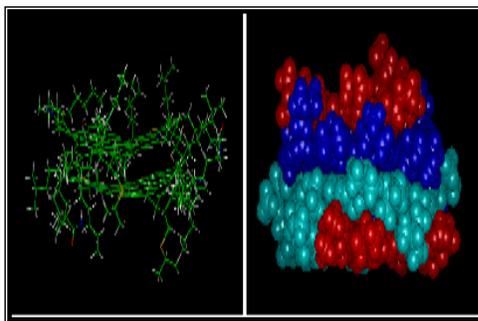


Figura N° 15. Floculación/Agregación de las moléculas de asfalto.^[Speight J., 1999]

3.4.- Resinas

Las resinas están definidas como la fracción del crudo que es insoluble en propano pero soluble en n-heptano, además son lipofílicas y tienen un peso molecular menor al de los asfaltenos. [Vidal C., 2001]

Estos compuestos son relativamente saturados y también disponibles con un alto contenido de estructuras aromáticas. [Vidal C., 2001]

Las resinas, a su vez, se clasifican en Resinas I, que co-precipitan con los asfaltenos debido a la facilidad de estos últimos de formar enlaces de hidrógeno originando agregados resina-asfalteno y Resinas II, que permanecen en disolución. Las resinas que no precipitan son las más polares y además presentan mayor contenido de N y O. Hay pequeñas diferencias estructurales que hacen que las Resinas I promuevan la peptización de los asfaltenos; de lo contrario su naturaleza sería semi-sólida. [Acevedo y otros, 1985]

Los asfaltenos y las resinas son las partes del residuo que contienen principalmente los metales. Desde el punto de vista general, la diferencia entre las resinas y los asfaltenos está en el grado de asociación-polimerización de las moléculas. [Acevedo y otros, 1985]

Los metales como el níquel y el vanadio se encuentran predominantemente en la fracción de asfalteno y en menor cantidad en las fracciones de resinas. Sin embargo, desde el punto de vista estructural, los metales son mucho más difíciles de integrarse en los sistemas asfálticos. [Speight J., 1999]

Ahora bien, debido a la heterogeneidad de los crudos presentes en las fosas sus características son similares a los crudos pesados. Es por esta razón que en los párrafos siguientes se presenta un estudio de tecnologías para el mejoramiento de

crudos pesados que podrían ser aplicadas a la recuperación del crudo contenido en las fosas.

4.- MEJORAMIENTO DE CRUDOS

El mejoramiento de un crudo se fundamenta en la remoción de contaminantes tales como resinas, asfaltenos y heteroátomos (S, N, V o Ni). Además, implica aumentar la relación H/C, disminuir la viscosidad y disminuir el contenido de residuos de manera de incrementar la cantidad y calidad de productos destilados y reducción del carbón residual.^[Ovalles y otros, 2001]

El tratamiento térmico de los hidrocarburos se lleva a cabo desde condiciones relativamente suaves para reducir la viscosidad hasta las condiciones de la ultrapirólisis que produce una conversión completa a olefinas y productos ligeros. La severidad del proceso está dada por la combinación del tiempo de reacción y la temperatura, para alcanzar un determinado grado de conversión; sin embargo, la misma está limitada principalmente por la formación de coque, y por los cambios progresivos en la composición química que modifican, en particular, el estado de “peptización” de los asfaltenos, el cual incrementa la inestabilidad de los residuos.^[Vivas M., 2002]

El papel del vapor en el mejoramiento de crudos, generalmente ha sido relacionado a fenómenos físicos, esto es, llevar energía térmica al yacimiento para calentar el hidrocarburo, logrando una reducción de la viscosidad, mejorando de este modo las propiedades del fluido. No obstante, se ha establecido el hecho de que los procesos de inyección de vapor también están acompañados de reacciones químicas.^[Vivas M., 2002]

En la siguiente sección se describen algunas de las técnicas que han sido usadas en el mejoramiento de crudos pesados y extrapesados.

4.1.- Técnicas empleadas en el mejoramiento de crudos

4.1.1.- Coquificación y Desasfaltación

Los procesos de rompimiento por vibración térmica son utilizados para promover la ruptura de cadenas largas de hidrocarburos (a partir de C_{12+}); además, estos procesos son acompañados por polimerización de los compuestos insaturados formados. El material polimerizado reacciona nuevamente para formar más productos insaturados, mientras los saturados craquean para formar moléculas más ligeras. Finalmente, las continuas reacciones de polimerización y craqueo térmico culminan en la formación del indeseado coque.^[Marrufo F., 1980]

Estas condiciones de rompimiento por vibración térmica cubren un amplio rango, resultado de combinar bajas temperaturas con largos tiempos de residencia en el reactor, o bien altas temperaturas y cortos tiempos de residencia. La ventaja de utilizar condiciones de baja severidad en combinación con un iniciador de radicales libres o un catalizador heterogéneo de alta actividad y un agente donante de hidrógeno es lograr una disminución de la viscosidad del crudo mientras se minimiza la formación de gases y coque.^[Marrufo F., 1980]

La desasfaltación consiste en separar del crudo un residuo asfáltico, mediante la extracción, empleando para ello un solvente. A través de este proceso se remueven los asfaltenos y resinas presentes en el crudo.^[Briceño M. y otros, 1989]

A continuación se presenta un esquema (Figura N° 16), donde se describe detalladamente el proceso de desasfaltación.

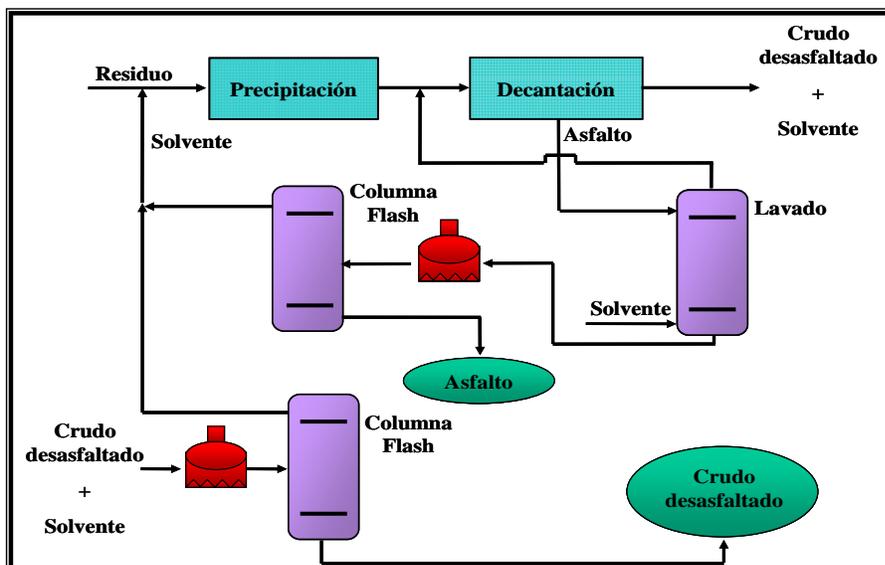
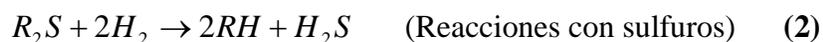


Figura N° 16. Etapas del proceso de desasfaltación. [Briceño M. y otros, 1989]

4.1.2.- Hidrotratamiento

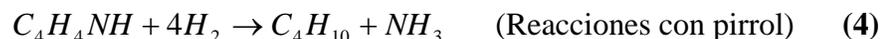
El hidrotratamiento consiste fundamentalmente en la adición de hidrógeno a los componentes de un crudo bajo condiciones de alta presión y temperatura, en presencia de catalizadores para convertir selectivamente los compuestos orgánicos de azufre y nitrógeno en sulfuro de hidrógeno y amoníaco.

Dentro de las reacciones de hidrotratamiento se tienen las de hidrodesulfuración (HDS) las cuales involucran:

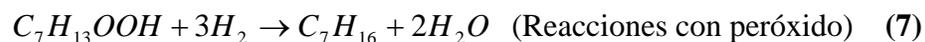
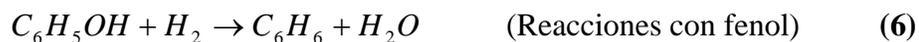




Estas reacciones ocurren con producción de hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno. Durante el hidrotratamiento también se producen reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN), dentro de las que se destacan:



En éstas, los productos son hidrocarburos y amoníaco. Luego, están las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO), entre las que resaltan:



Y finalmente el hidrocraqueo (HC):



El hidrocraqueo incluye todos los procesos predominantemente catalíticos, que tienen lugar en presencia de hidrógeno y en los cuales hay un rompimiento sustancial de las cadenas de hidrocarburos de las moléculas iniciales, lo cual da como resultado una considerable reducción en la masa molar promedio del crudo tratado.

En el caso de los asfaltenos en el crudo, se observa ruptura de los enlaces carbono-metal (desmetalización) y de los heteroátomos presentes. El primer paso en la conversión de asfaltenos durante el hidrocraqueo es la ruptura de los compuestos periféricos constituyentes, los cuales pueden ser cualquier compuesto que contenga

azufre, oxígeno, nitrógeno o metales y las cadenas hidrocarbonadas de menor peso molecular. Los gases (H_2S , CO y CO_2) son productos primarios del rompimiento de compuestos heteroaromáticos térmicamente más inestables.

El paso determinante del proceso, es el rompimiento del enlace carbono-carbono para dar como producto tanto radicales alifáticos como aromáticos. Este primer paso es independiente de la presencia o no de hidrógeno. El radical alifático puede proseguir rápidamente hacia fragmentación para producir gases y destilados. Mientras que el radical aromático puede, por reacciones de condensación generar coque o reaccionar con hidrógeno y producir un enlace carbono-hidrógeno. [Sandford E., 1995]

La mayor diferencia entre el destilado y el residuo hidrotratado es que el primero es en la mayoría de las veces extraído bajo condiciones que minimizan el craqueo y la alimentación contiene una concentración muy pequeña de metales y formadores de residuos de carbón Conradson. [Inukai Y., Arita S. y Hirose H., 1995]

4.2.-Mejoramiento de crudos empleando donantes de hidrógeno

Los problemas más serios y molestos que conlleva el craqueo de las fracciones de crudo pesado son en general, la formación de material carbonoso y el taponamiento de varias partes de los equipos por el craqueo con estos materiales. Además, el problema más importante que causa el craqueo catalítico de las fracciones pesadas de crudo, es una pérdida en la actividad catalítica de los catalizadores usados en los procesos. Más aún, el craqueo de las fracciones pesadas de crudo agudiza el problema en cuanto a un incremento en la cantidad de hidrógeno consumido.

Uno de los métodos para resolver estos problemas es el que comprende el uso de un solvente como donante de hidrógeno. Es bien conocido que compuestos obtenidos por hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos, por ejemplo

tetralina (1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno), son empleados como donantes de hidrógeno. Adicionalmente, el uso de estos solventes no necesariamente requiere el empleo de catalizadores para la hidrogenólisis de las fracciones de crudo pesado, y esta reacción procede bajo una presión de hidrógeno comparativamente baja.

La adición de donantes de hidrógeno aumenta la eficiencia de los procesos térmicos de viscorreducción, de forma tal que se obtienen mejores resultados y sin costos excesivos. ^[Vivas M., 2002]

Por otra parte, debido a que el carbón mineral forma parte de los componentes que le dan viscosidad al crudo, se puede establecer una útil analogía entre los procesos estudiados de licuefacción de carbón y el mejoramiento de crudos pesados. Los donantes de hidrógeno son comúnmente empleados en la licuefacción del carbón, proceso que se detalla a continuación.

Licuefacción del carbón y los donantes de hidrógeno

La licuefacción del carbón procede mediante un paso inicial donde los fragmentos radicales se producen térmicamente a partir del carbón y se estabilizan en moléculas menores que las originales, que pueden ser fundidas, es decir, pasar al estado líquido a temperaturas altas, o al menos son solubles en materiales solventes a elevadas temperaturas. La eficiencia de la licuefacción está determinada por dos factores principales: la pirólisis y la estabilización posterior.

Los carbones fundibles pueden estabilizar sus mismos fragmentos, de forma que los solventes aromáticos dispersan los radicales e incrementan el producto líquido.

Los carbones no fundibles fallan en el proceso de estabilización, requiriendo de condiciones físicas extremas para su licuefacción. La estabilización hidrogenativa es reconocida como la más efectiva para estos procesos, siendo las principales fuentes de hidrógeno el H₂ de la fase gaseosa y el hidrógeno transferible desde un solvente,

bien sea añadido o generado durante el proceso de licuefacción. Cuando un catalizador está presente, este tipo de reacción es acelerada.

Durante el proceso de licuefacción del carbón ocurren los siguientes cambios:

1. Las moléculas de carbón de mayor peso molecular, se rompen y se forman unidades más pequeñas.
2. El carbón pierde compuestos como azufre, nitrógeno y oxígeno, lo cual se traduce en una disminución de grupos funcionales. Esto hace que su estructura sea más semejante a un hidrocarburo.
3. La relación H/C es incrementada.

Los mecanismos propuestos para la licuefacción de carbón en presencia de un solvente tipo donante de hidrógeno son:

(I) Descomposición térmica del carbón hacia radicales libres:



(II) Los radicales libres reaccionan con el solvente donante de hidrógeno:



(III) Catalizadores y materia mineral afectan predominantemente la tasa de rehidrogenación del solvente y de las moléculas solubles derivadas del carbón.

(IV) La desfuncionalización ocurre simultáneamente con la licuefacción.

Un impacto significativo en la tecnología de licuefacción podría alcanzarse, sólo si un proceso de este tipo es más rápido que la tasa de descomposición del carbón hacia radicales libres. Como el paso limitante depende primordialmente de la temperatura y no se afecta por los solventes, las características de éstos no pueden afectar apreciablemente la tasa de descomposición del crudo hacia radicales libres.

Para una estabilización efectiva, la tasa de transferencia de hidrógeno debe equiparar a la de pirólisis. Por tanto, la tasa de licuefacción no puede exceder a la tasa incipiente de formación de radicales libres por descomposición térmica. No obstante, la característica del solvente tiene un efecto drástico en la tasa de recombinación de radicales para formar residuos insolubles.^[Wiehe I. y otros, 1991; Inukai Y., Arita S. y Hirose H., 1995; Sugano M. y otros, 1998]

4.2.1.- Efecto del donante de hidrogeno en el crudo

El mejoramiento de crudos con solventes donantes de hidrógeno consiste en la reacción entre un compuesto orgánico con baja relación H/C, con un solvente que es capaz de transferir parte de sus hidrógenos para así generar un nuevo compuesto con mayor relación atómica H/C, remover metales y reducir el contenido de heteroátomos, para mejorar la calidad del producto y hacer más fáciles los tratamientos subsecuentes.^[Yan T. y Espencheid W., 1983; Ovalles y otros, 2001; Vivas M., 2002]

Los compuestos nafteno-aromáticos de uno o más anillos bencénicos, se deshidrogenan en condiciones de licuefacción del carbón (415-450 ° C) generando hidrógeno el cual se utiliza para el mejoramiento de hidrocarburos.^[Delgado O., 2004]

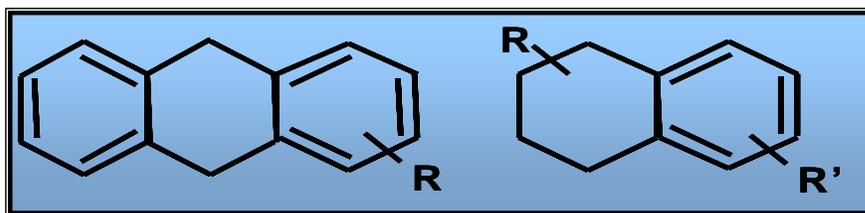
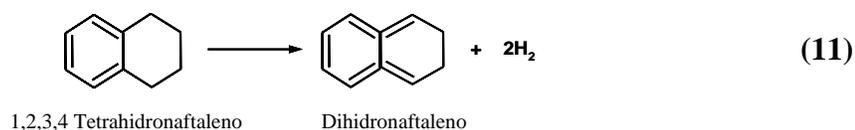


Figura N° 17. Compuestos nafteno-aromáticos

Un ejemplo de la reacción de deshidrogenación se muestra en la siguiente ecuación (11), para el caso del 1,2,3,4 Tetrahidronaftaleno (tetralina).^[Delgado O., 2004]



El mecanismo de transferencia de hidrógeno desde el solvente hacia las estructuras del carbón y su subsecuente fragmentación no han sido establecidas aún, a pesar de los esfuerzos que se han realizado en este aspecto en los últimos años. Muchas discusiones están basadas en la suposición de que el mecanismo principal consiste en el rompimiento térmico de enlaces covalentes de las moléculas, generándose así radicales libres altamente reactivos, seguidos de la reacción de los radicales formados, removiendo así un átomo de hidrógeno del donante. Este mecanismo ha recibido el nombre de “Hydrogen radical transfer” y es el más aceptado, en la actualidad.^[Delgado O., 2004]



La carga y calidad de los productos de hidrogenación dependen de las condiciones de reacción y del contenido de compuestos nafteno-aromáticos presentes.^[Delgado O., 2004]

A continuación se presentan algunos trabajos relacionados con el efecto del donante de hidrógeno en el crudo.

Agüero (1997) al realizar estudios en crudos pesados, establece que al someterlos a las condiciones de inyección de vapor con aditivos donantes de hidrógeno en presencia de arena y metano, monitoreando la densidad, la viscosidad, la cantidad de asfaltenos y un análisis termogravimétrico se obtienen como resultados una disminución de la viscosidad del crudo, así como una reducción de la cantidad de asfaltenos en función del porcentaje de donante. Estas pruebas se realizaron a 280°C y una presión de 1600 lpc.

Neavel (1976) realizó estudios de licuefacción de carbón en solventes donantes y no donantes de hidrógeno a 400 °C y demostró que los radicales libres formados por ruptura pirolítica son estabilizados en la primera etapa de reacción a través de la transferencia autógena de hidrógeno y en las etapas siguientes por la obtención de hidrógeno del solvente donante, que para este caso era tetralina. El autor comprobó en la reacción el paso de la tetralina a dihidronaftaleno (DHN) y seguidamente a naftaleno.

Al realizar la misma experiencia en solventes no donantes (naftaleno, dodecano) la reacción resultó en polimerización de los asfaltenos, lo que indica que los radicales de gran tamaño formados inicialmente reaccionaron entre sí en la etapa de terminación, conduciendo a la formación de compuestos de alto peso molecular.^(ob. cit.)

La nivelación de la cinética entre la liberación de hidrógeno y la aceptación del mismo es crítica para crear las mejores condiciones para la donación de hidrógeno y el mejoramiento del crudo.^(ob. cit.)

En los procesos de hidrogenación de crudos, la mayoría de los donantes más efectivos contienen tres o cuatro grupos básicos de componentes químicos como hidroaromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares (transportadores de hidrógeno), fenoles y compuestos de nitrógeno. La calidad y cantidad de los productos de hidrogenación está directamente relacionada con el contenido de estos compuestos en el crudo mismo.^(ob. cit.)

Cuando se considera al crudo mismo como un donante de hidrógeno para las fracciones insolubles, la fracción que destila entre 225 y 325 °C es la principal fuente. Es particularmente interesante el alto contenido de hidrógeno transferible en fracciones de monoaromáticos y su bajo contenido en fracciones de triaromáticos. Los compuestos aromáticos son transformados a hidroaromáticos por el hidrógeno en la fase de vapor en presencia de catalizadores. En otras palabras, los hidroaromáticos funcionan como un medio de transporte de hidrógeno hacia el crudo.^(ob. cit.)

Kubo, Kato, Yamashita, Sato y Kato H. (1990) patentaron un método para hidrocrqueo de fracciones pesadas de crudo, basado en la coexistencia de un catalizador y un solvente que actúa como donante de hidrógeno (tetralina), mientras se adiciona un gas que contiene hidrógeno al reactor de craqueo para inhibir la formación de sustancias carbonosas. En este caso, la formación de dichas sustancias y precursores es inhibida considerablemente por el uso de un catalizador hidrogenante. Cuando el craqueo es llevado a cabo en presencia del solvente que actúa como donante y el catalizador, esto procede a temperaturas (380-470)°C y presiones relativamente bajas (30-150) Kg/cm² G.

Por otra parte (*Choi, Gross y Milladi, 1986*) describen un método para la viscorreducción de crudo pesado con la presencia de un solvente tipo donante de hidrógeno que posee un contenido de protón aromático de al menos un 20%. La viscorreducción se puede llevar a cabo a condiciones severas (427 ° C) debido a que el uso del solvente disminuye la formación de coque, así como también reduce la

viscosidad del producto. El solvente donante de hidrógeno puede ser obtenido de cortes de refinería, como por ejemplo el obtenido del craqueo catalítico fluidizado (FCC).

Más recientemente (*Kubo, Higashi, Ohmoto y Arao, 1996*) determinaron los efectos de la adición donantes de hidrógeno derivados del petróleo, en una planta piloto equipada para el hidroprocesamiento de residuos de petróleo, utilizando un catalizador comercial para desulfuración (NiCoMo/Al₂O₃).

Los resultados mostraron que los aditivos HHAP (Producto parcialmente hidrogenado de una fracción pesada altamente aromática de crudo) y HAPP (Fracción pesada altamente aromática antes de hidrogenar para producir HHAP) fueron efectivos para reducir la formación de coque y el consumo de hidrógeno.^(ob. cit.)

La reducción de coque se atribuye en principio a la alta habilidad de los aditivos de barrer con los radicales, puesto que los hidroaromáticos (o aromáticos) funcionan como un medio que transfiere hidrógeno de la fase vapor a la de crudo.^(ob. cit.)

Por otro lado la disminución del consumo de hidrógeno se debe a la supresión de hidrogenación de anillos aromáticos por la adición de HHAP o HAP.^(ob. cit.)

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la descripción del procedimiento experimental que se llevó a cabo para lograr el cumplimiento de los objetivos planteados en el presente trabajo.

1.- CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA

La caracterización del crudo proveniente de la fosa se realizó en el Departamento de Analítica de PDVSA-INTEVEP. Los análisis que se llevaron a cabo para tal caracterización fueron los siguientes:

1.1.- Medición de la gravedad API. Norma ASTM D 1298-99.

1.2.- Medición de la cantidad de agua y sedimentos. Norma ASTM D 4007-02.

1.3.- Medición de la cantidad de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, Análisis SARA. Norma INTEVEP AE-0207, 01.

1.4.- Medición de la cantidad de Azufre (S) presente en el crudo. Norma ASTM D 2622-03.

1.5.- Medición de Niquel (Ni) y Vanadio(V) presente en el crudo. Norma INTEVEP 01717, 87.

Dichos análisis se hicieron con la finalidad de tener una caracterización fisicoquímica del crudo antes de realizar las pruebas de mejoramiento del mismo.

2.- EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA A DIFERENTES TEMPERATURAS

En esta etapa del trabajo experimental se procedió a someter al crudo proveniente de la fosa a un tratamiento térmico, con la finalidad de definir la temperatura donde no existiera craqueo del mismo. Una breve explicación del procedimiento es la siguiente:

Se añadieron 500 g de crudo a un reactor de acero inoxidable tipo batch de 1 l de capacidad, con agitador, marca Parr. Seguidamente, dicho reactor se introdujo en una manta de calentamiento y haciendo las conexiones pertinentes con el panel de control se llevó a cabo el montaje del sistema. Luego, se encendió el agitador a una velocidad de 100 rpm, y se realizó una purga con nitrógeno, se encendió la manta de calentamiento a una temperatura previamente definida. A partir de ese momento, se comenzaron a registrar los cambios de presión dentro del reactor cada 5 min., durante 3 horas aproximadamente.

Luego de transcurrido el tiempo de reacción, se apagó el sistema, se dejó enfriar y se efectuó el desmontaje del mismo. Todo este procedimiento se realizó para cada valor de temperatura, haciendo un barrido entre 150 y 350 °C, en intervalos de 50 °C. Luego, se representaron los datos de los cambios de presión en función del tiempo para cada valor de temperatura y se realizó un análisis cualitativo y/o caracterización físicoquímica a cada una de las muestras; lo cual sirvió para definir la temperatura de operación.

En el apéndice N° 1 se presenta la metodología más detallada de este procedimiento experimental.

3.- TRATAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA USANDO DONANTES DE HIDRÓGENO (TETRALINA, DECALINA Y UREA)

En esta etapa del trabajo experimental se realizaron pruebas suministrando diferentes donantes de hidrógeno (Decalina, Tetralina y Urea), variando la cantidad en peso del compuesto químico por cada 100 g de crudo de la fosa, esto con el fin de seleccionar uno de ellos y la cantidad respectiva que permitiera el mejoramiento de dicho crudo. El desarrollo experimental de esta etapa se describe a continuación.

3.1.- Desarrollo de las pruebas

Se añadieron 100 g de crudo y 5 g de Decalina al reactor de acero inoxidable tipo batch de 1 l de capacidad, con agitador, marca Parr. Seguidamente, dicho reactor se introdujo en la manta de calentamiento y haciendo las conexiones pertinentes con el panel de control se realizó el montaje del sistema. Luego, se puso en funcionamiento el agitador a una velocidad de 100 rpm, se realizó una purga con nitrógeno y se encendió la manta de calentamiento a la temperatura de operación (200 °C). Una vez que se alcanzó el valor de dicha temperatura, se comenzaron a registrar los cambios de presión cada 5 min., durante 6 horas aproximadamente. Transcurrido el tiempo de reacción se apagó el sistema, se dejó enfriar y se efectuó el desmontaje del mismo.

Las pruebas se hicieron para cada cantidad en peso de decalina de 5, 10, 15 y 20 g de donante por cada 100 g de crudo. Posteriormente, se realizó un análisis cualitativo y/o caracterización físicoquímica a cada una de las muestras. Todo este procedimiento se repitió con los otros donantes a evaluar (tetralina, urea).

Cabe destacar, que para el caso donde se empleó la urea como donante de hidrógeno sólo se trabajó a cantidades en peso de 5 y 10 g por cada 100 g de crudo,

debido a que al usar una mayor cantidad en peso, dicho donante se cristalizó, lo cual ocasionó taponamiento en el reactor. Adicionalmente, se tomó como temperatura de trabajo para este donante 120 °C, ya que a la temperatura de 200 °C se produjo una rápida degradación del compuesto sin lograr hacer ningún efecto sobre el crudo.

Luego de realizarse las pruebas con todos los donantes de hidrógeno, se tomó el que produjo un mejoramiento notable sobre el crudo de la fosa, con su dosificación y a la temperatura considerada como óptima de operación. Se repitió la experiencia variando el tiempo de reacción a 6, 9 y 24 h.

En el apéndice N° 2 se presenta la metodología más detallada de este procedimiento experimental.

4.- SEPARACIÓN DEL DONANTE DE HIDRÓGENO, AGUA Y SEDIMENTOS DEL CRUDO MEJORADO

Una vez que se desarrollaron todas las pruebas pertinentes para el tratamiento del crudo, se procedió a la separación del donante de hidrógeno que no reaccionó, así como también del agua y sedimentos presentes en el crudo tratado. Dicha separación se realizó en el Departamento de Analítica de PDVSA-INTEVEP, según el procedimiento denominado “Destilación Especial INTEVEP 4000”.

5.- CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CRUDO MEJORADO

La caracterización del crudo se realizó con el objeto de analizar el efecto de los diferentes donantes de hidrógeno en el crudo proveniente de la fosa. Dicha caracterización se realizó en el Departamento de Analítica de PDVSA-INTEVEP, como se explicó en el punto N° 1 del procedimiento experimental.

PLAN DE EXPERIENCIAS

A continuación se presenta la tabla N° 2; donde se muestra el plan de experiencias que se contemplaron para el tratamiento del crudo proveniente de la fosa.

Las primeras pruebas que se le realizaron al crudo de la fosa consistieron en un tratamiento a diferentes temperaturas, (150, 200, 250, 300 y 350) °C, durante 3 h aproximadamente. Seguidamente, se analizaron los datos de presión que registró el sistema para cada valor de temperatura y se seleccionó la óptima de operación (T_1), para luego realizar las pruebas con los diferentes donantes de hidrógeno, bajo estas condiciones.

Luego se llevó a cabo el tratamiento del crudo usando decalina y tetralina; estos donantes se usaron en cantidades en peso de (5, 10, 15, 20) g por cada 100 g de crudo, a la temperatura de operación (T_1), en el caso de la urea se usaron cantidades en peso de 5 y 10 g por cada 100 g de crudo, a una temperatura (T_2). Todas estas pruebas se llevaron a cabo por un espacio de tiempo de 6 h aproximadamente.

Una vez efectuadas las pruebas con los diferentes donantes, se realizó un análisis cualitativo y/o caracterización fisicoquímica a cada una de las muestras para seleccionar el donante de hidrógeno y la cantidad en peso respectiva que mejoró notablemente las características fisicoquímicas del crudo de la fosa.

Posteriormente se tomó el donante de hidrógeno que mejoró notablemente el crudo de la fosa y a las condiciones de operación óptimas (cantidad en peso y temperatura) se realizaron experiencias variando los tiempos de reacción de 6, 9 y 24 h.

Tabla N° 2. Programación de pruebas a realizadas

Muestra a tratar	Donantes de H ₂	Cantidad en peso del donante de H ₂ (g de donante/100 g de crudo)	Temperatura de tratamiento (°C)	Tiempo de reacción (h)	Número mínimo de ensayos
Crudo proveniente de la fosa	—	—	150, 200, 250, 300, 350	3	5
Crudo proveniente de la fosa	A, B	5, 10, 15, 20	T ₁	6	16
Crudo proveniente de la fosa	C	5, 10	T ₂	6	4
Crudo proveniente de la fosa	D	C ₀	T ₀	6, 9, 24	6

A, B: Decalina, Tetralina

C: Urea

D: Mejor donante de hidrógeno

C₀ (g de donante/100 g de crudo): Dosificación óptima

T₁, T₂ (°C): Temperaturas de operación

T₀ (°C): Temperatura de operación óptima

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos luego del desarrollo experimental y a su vez, la discusión de los mismos.

1.- CARACTERIZACIÓN DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA EN ESTUDIO

1.1.- Caracterización física

A continuación se presentan algunos de los parámetros físicos que se midieron en la caracterización del crudo proveniente de la fosa en estudio.

Tabla N° 3. Parámetros fisicoquímicos de interés, medidos para la caracterización del crudo de la fosa.

Parámetro	Resultado
Agua emulsionada (% p/p)	32,0 – 47,0
Agua libre (% p/p)	5,0 – 7,0
Gravedad API ^{60 °F}	9,1 – 9,3

En la tabla N° 3 se puede apreciar la existencia de un intervalo en los porcentajes de agua emulsionada y agua libre presente en el crudo, lo que refleja variabilidad en el contenido de agua que puede encontrarse en la fosa, que la hace muy heterogénea, siendo ésta una característica típica de este tipo de crudos, provenientes de las fosas de desecho. ^[Morfes G., 2004]

El contenido de agua emulsionada es producto de diferentes factores que tienden a estabilizar la emulsión, entre los que se destacan: (1) el envejecimiento de la emulsión (W/O) por el largo tiempo que han permanecido en contacto el agua y el crudo, y (2) la exposición al aire, esto se debe a que el oxígeno reacciona con los componentes del crudo para formar agentes emulsionantes. La exposición al aire produce oxidación, fotólisis, evaporación de livianos y acción bacteriana que tienden a estabilizar aún más la emulsión [Morfes G., 2004]. Además, en el crudo existe la presencia de surfactantes naturales, que estabilizan e inducen la formación de emulsiones.

Por otro lado, el intervalo de la gravedad API del crudo proveniente de la fosa en estudio es menor a 10 °API, lo que evidencia que el crudo de esta fosa es extrapesado, y por ende requiere de un tratamiento que permita en primer lugar su deshidratación, es decir, remover el contenido de agua hasta llevarlo si es posible, a especificaciones de comercialización y venta (contenido de agua y sedimentos < 1 %p/p), además de lograr el mejoramiento de otras propiedades fisicoquímicas de este tipo de desecho.

Es importante destacar que debido a la variabilidad en la cantidad de agua presente en el crudo de la fosa, se midió el contenido de agua libre y agua emulsionada a cada una de las muestras, antes de aplicar los diferentes tratamientos y se tomó el promedio de dichos valores para reportar las cantidades de agua en el crudo sin tratamiento.

Luego de conocer algunas de las características físicas del crudo proveniente de la fosa, se presenta a continuación los parámetros más resaltantes de la caracterización química.

1.2.- Caracterización química

Tal como se señaló en la revisión bibliográfica, el mejoramiento de un crudo se fundamenta en la remoción de contaminantes tales como asfaltenos y heteroátomos (S, N, V o Ni). Con el fin de conocer el contenido de estos contaminantes en el crudo proveniente de la fosa, se realizó el análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) y la determinación de la cantidad de azufre, níquel y vanadio presente en el mismo.

En la tabla N° 4, se muestran los resultados del análisis SARA, del crudo proveniente de la fosa en estudio.

Tabla N° 4. Análisis SARA del crudo proveniente de la fosa

Compuesto	Resultado \pm error (%p/p)
Saturados	30 ± 2
Aromáticos	42 ± 2
Resinas	16 ± 2
Asfaltenos	12 ± 2

Como se observa en la tabla N° 4, la cantidad de aromáticos se encuentra en mayor proporción en la muestra de crudo evaluada, seguida de la fracción de saturados, luego las resinas y finalmente los asfaltenos. En resumen los grupos de compuestos presentes en el crudo de la fosa pueden representarse en orden decreciente como sigue: aromáticos > saturados > resinas > asfaltenos.

Al ser los asfaltenos grandes estructuras policondensadas que tienden a estabilizar emulsiones, además del hecho de que su composición en el crudo de la fosa sea mayor al 10 % puede ser indicio de que éste sea un factor que permita la estabilidad de la emulsión (W/O) que se encuentra presente en la muestra en estudio.

A continuación se presenta la tabla N° 5, donde se muestra el contenido de azufre, níquel y vanadio presente en el crudo proveniente de la fosa.

Tabla N° 5. Contenido de azufre, níquel y vanadio en la muestra de crudo de fosa evaluada.

Propiedad	Valores presentes en la muestra
Azufre (% p/p)	$3,20 \pm 0,16$
Níquel (ppm)	207 ± 1
Vanadio(ppm)	312 ± 1

En la tabla anterior se evidencia la presencia de los contaminantes azufre, níquel y vanadio en el crudo proveniente de la fosa, por lo que se debe considerar su remoción en la tecnología a ser aplicada para su tratamiento, lo cual implica el mejoramiento del mismo en cuanto a estos parámetros. Este es un punto de gran importancia hoy día, puesto que en los últimos años el nivel de exigencias en los procesos y tecnologías para preservar el ambiente son cada vez mayores.

Una vez presentados los parámetros fisicoquímicos previamente seleccionados para la caracterización del crudo de la fosa, se muestran a continuación los resultados del tratamiento térmico aplicado a dicho crudo. Esto con la finalidad de seleccionar la temperatura óptima de operación para el tratamiento del crudo proveniente de la fosa haciendo uso de donantes de hidrógeno.

2.- EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA A DIFERENTES TEMPERATURAS

Para determinar el rango de temperatura en las cuales se llevaría a cabo el estudio térmico del crudo proveniente de la fosa, se realizó una revisión bibliográfica en esta materia. Se encontraron trabajos realizados con crudos pesados y extrapesados empleando donantes de hidrógeno en los cuales se trabaja en un rango de temperaturas entre 150 y 350 °C. [Neavel R., 1976; Kubo J. y otros, 1990; Agüero A., 1997], no obstante no se hallaron reportes de trabajos realizados con crudos de fosas.

Debido a la similitud de los crudos pesados y extrapesados con los de fosas se tomó este rango de temperatura para iniciar el tratamiento térmico. Es importante acotar, que a temperaturas mayores a 350 °C, el crudo de la fosa se craquea, ya que se evidencia la formación de coque, hecho que refuerza la selección del rango de temperatura de tratamiento.

Para evaluar el efecto de la temperatura en el incremento de la presión de trabajo, se registraron los valores de presión dentro del reactor en función del tiempo a diferentes temperaturas, usando solo la muestra de crudo de fosas. Los resultados se muestran en la figura N° 18.

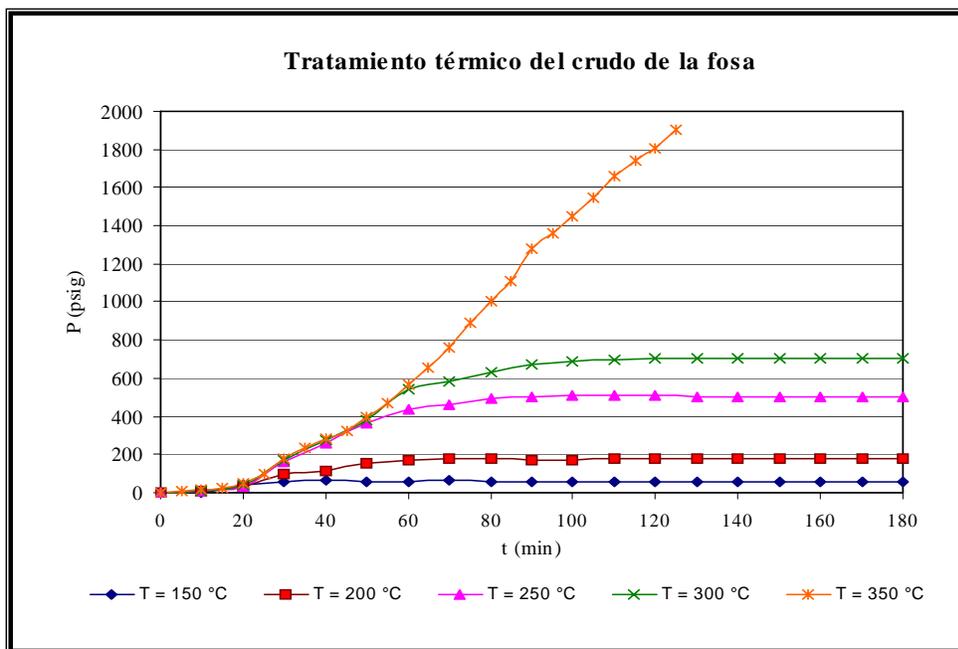


Figura N° 18. Variación de la presión en función del tiempo y la temperatura, durante el tratamiento térmico del crudo proveniente de la fosa

En la figura N° 18, se observa que al incrementar la temperatura, aumenta la presión dentro del reactor, este comportamiento era de esperarse ya que al incrementar la temperatura aumenta el choque entre las moléculas presentes en el crudo y la cantidad de agua evaporada. También, se puede apreciar que la presión durante los primeros 20 min. es menor a 45 psig., esto puede ser consecuencia de que por las condiciones de diseño del Reactor Parr, éste no alcanza la temperatura de trabajo inmediatamente luego de que se pone en funcionamiento, sino que aumenta progresivamente hasta alcanzar la temperatura de reacción.

Para las temperaturas de 150 y 200 °C se estabiliza la presión aproximadamente en 70 min, alcanzando valores de 60 y 180 psig respectivamente. Mientras que a 250 y 300 °C la estabilidad se alcanza alrededor de los 100 min, registrando presiones de 500 y 700 psig respectivamente. Es importante resaltar, que para 350 °C la presión dentro del reactor se incrementa de forma tal que no se logra visualizar la estabilidad del sistema, registrando un valor de presión de 1900 psig a

los 125 min. Debido a la presión que se alcanza, se detiene la experiencia, ya que al tener la presencia de un donante de hidrógeno podría aumentarse mucho más este valor, lo que para un proceso a escala piloto es contraproducente, por los niveles de seguridad que habría que implementarse en dicho proceso, lo que finalmente se traduce en aumento en los costos operacionales.

En base a estos resultados y a la comparación cualitativa realizada en todas las muestras, se seleccionó 200 °C como la temperatura de operación para el tratamiento del crudo, debido a que a esta condición se alcanzó un valor bajo de presión y apreciables mejoras en el crudo a nivel cualitativo.

Esta mejora del aspecto cualitativo de la muestra inicialmente tratada, se basa en que se observaron dos fases, una orgánica y una acuosa, y una mayor fluidez en la fase orgánica. En la muestra tratada a 150 °C también se alcanzan presiones de baja severidad, sin embargo no se observó esta separación de fases.

Luego de establecer la temperatura de operación para el tratamiento del crudo de la fosa, se realizó el tratamiento del crudo proveniente de la fosa usando donantes de hidrógeno (decalina, tetralina y urea), cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

3.- TRATAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA USANDO DONANTES DE HIDRÓGENO (DECALINA, TETRALINA Y UREA)

Para definir los donantes de hidrógeno que se emplearon en el tratamiento del crudo proveniente de la fosa se consultó la bibliografía, encontrándose el uso de decalina y tetralina en el tratamiento de crudos pesados y extrapesados.^[Neavel R., 1976; Kubo J. y otros, 1990; Agüero A., 1997] También se pudo conocer que el tiempo óptimo de

operación a emplearse en el desarrollo de las pruebas es de 6 h aproximadamente.^[Kubo J. y otros, 1990; Neavel R., 1976]

A pesar de que no se encontró referencia que evidenciara el uso de la urea en el tratamiento de crudos pesados y extrapesados, se decidió utilizar este compuesto, por sus propiedades para transferir hidrógeno, además de ser un producto de manufactura nacional.

Los resultados más relevantes de las pruebas que se llevaron a cabo con estos aditivos se presentan a continuación. (Los resultados obtenidos una vez empleados todos los donantes de hidrógeno se detallan para cada caso en el apéndice N° 3).

3.1.- Tratamiento del crudo de la fosa empleando decalina

Seguidamente, se presenta la caracterización física y química realizada al crudo de fosa, posterior a su tratamiento con diferentes cantidades en peso de decalina, a $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t= 6\text{ h}$.

3.1.1.- Caracterización física

En la figura N° 19 se visualizan los contenidos de agua libre y agua emulsionada, y la gravedad API que se obtiene en el crudo posterior al tratamiento con decalina.

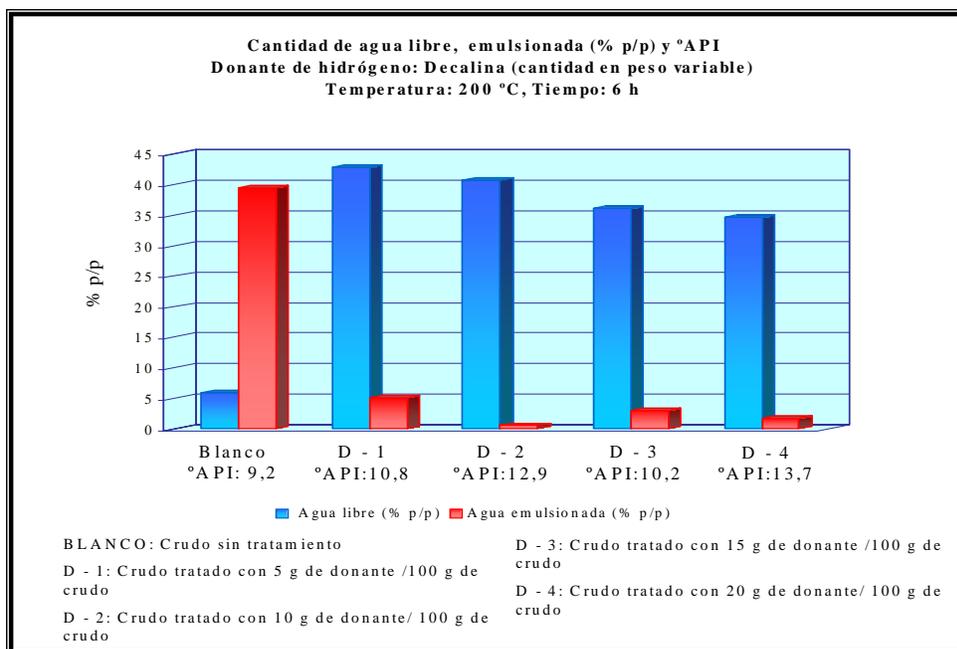


Figura N° 19. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con decalina.

En la figura N° 19, se observa que en el crudo tratado con cada una de las cantidades en peso de decalina se produjo un aumento en el contenido del agua libre a expensas de una disminución en la cantidad de agua emulsionada, con respecto al crudo sin tratamiento. Evidenciando que la decalina produce una desestabilización de la emulsión que permite la deshidratación del crudo proveniente de la fosa, obteniéndose mejores resultados en los casos donde se emplearon 10 g de decalina/100 g de crudo y 20 g de decalina/100 g de crudo donde la cantidad de agua emulsionada es 0,6 % p/p y 1,74 % p/p, respectivamente.

Es importante destacar que el valor 0,6 % p/p de agua emulsionada en el crudo después de ser tratado con 10 g de decalina/100 g de crudo, es menor a 1 % p/p, que es la condición de especificación para comercialización de los crudos, por tanto se puede asegurar que se obtiene un crudo deshidratado y comercializable.

En referencia a la gravedad API, puede observarse que dicho valor aumenta en comparación al crudo sin tratamiento, lo que indica que existe un mejoramiento en la muestra. Este comportamiento puede atribuirse al efecto del donante de hidrógeno sobre la composición del crudo, ya que es conocido que el mejoramiento de crudos con solventes tipo donantes de hidrógeno consiste en la reacción entre un compuesto orgánico con baja relación H/C, con un solvente que es capaz de transferir parte de sus hidrógenos para así generar un nuevo compuesto con mayor relación atómica H/C, mejorándose así la calidad del producto^[Yan T. y Espencheid W., 1983; Vivas M., 2002].

En los casos donde se emplearon 10 g de decalina/100 g de crudo y 20 g de decalina/100 g de crudo, se reportaron cambios más notorios en la gravedad API, de 9,2 a 12,9 y a 13,7 °API, respectivamente; sin embargo, no existe una marcada diferencia entre los valores de 12,9 y 13,7 °API.

En base a estos resultados, se tomó como cantidad en peso óptima para el tratamiento del crudo con decalina 10 g de decalina/100 g de crudo, puesto que obtiene un crudo deshidratado, en especificación de comercialización y se mejora la gravedad API.

3.1.2.- Caracterización química

La caracterización química se realizó para la cantidad en peso de 10 g de donante/100 g de crudo, debido a que fue la que reflejó el mejor resultado en la caracterización física. En la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) del crudo proveniente de la fosa, antes y después del tratamiento con decalina.

Tabla N° 6. Valores del análisis SARA del crudo proveniente de la fosa, antes y después del tratamiento con decalina.

Muestra	Condiciones de operación	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	30 ± 2	42 ± 2	16 ± 2	12 ± 2
10 g de decalina/100 g de crudo	200 °C, 6 h	28 ± 2	41 ± 2	25 ± 2	6 ± 2

En la tabla N° 6 se observa que después del tratamiento con decalina las fracciones de saturados y aromáticos no presentan variaciones apreciables, mientras que para las resinas existe un aumento en el porcentaje y para los asfaltenos una disminución de su proporción. Este comportamiento se explica por la transformación de los asfaltenos a resinas atribuida al efecto del donante de hidrógeno. [Vidal C., 2001]

Como se mencionó anteriormente, los asfaltenos tienden a estabilizar las emulsiones W/O, la disminución de estos compuestos en el crudo proveniente de la fosa después del tratamiento con decalina, permite la posible desestabilización de la interfase, lo que provoca que la emulsión se rompa. En consecuencia, la cantidad de agua emulsionada presente inicialmente en el crudo de la fosa, pasa a formar parte del agua libre del crudo una vez sometido al tratamiento con la decalina. Esta aseveración se corrobora con la disminución de la cantidad de agua emulsionada que presentó el crudo tratado con 10 g de decalina/100 g de crudo con respecto al crudo sin tratamiento.

Asimismo, esta disminución en la cantidad de asfaltenos, trajo consigo el aumento de la gravedad API del crudo. Este hecho coincide con lo reportado en la bibliografía donde la disminución de asfaltenos se refleja en un aumento de la gravedad API del crudo. [Speight J., 1999]

Además de conocer los cambios físicos y químicos del crudo de la fosa una vez que fue tratado con decalina en la proporción de 10 g de donante/100 g de crudo,

también se analizó los cambios que se produjeron con respecto al contenido de metales. Los resultados se presentan en párrafos siguientes.

3.1.3.- Contenido de metales

En la tabla N° 7, se presenta la comparación del contenido de metales en el crudo de la fosa antes y luego del tratamiento con decalina.

Tabla N° 7. Contenido de metales en el crudo de fosa, antes y después del tratamiento con decalina.

Muestra	Condiciones de operación	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	207 ± 1	312 ± 1
10 g de decalina/100 g de crudo	200 °C, 6 h	99 ± 1	214 ± 1

* Se determino el contenido de azufre en la muestra tratada con decalina, sin embargo, no se observo ningún cambio notable con respecto a la original.

En la tabla N° 7, se observa la disminución del contenido de níquel y vanadio en el crudo tratado con decalina, con respecto al crudo sin tratamiento, lo que permite establecer que este donante de hidrógeno ayuda a remover metales del crudo, sobre todo en el caso del níquel que es donde se observa la mayor remoción. La disminución de estos metales en el crudo por el efecto del donante de hidrógeno va de la mano con la disminución de los asfaltenos, ya que en estos compuestos se encuentran predominantemente el níquel y el vanadio, mientras que en las fracciones de resinas están en menor cantidad. [Speight J., 1999]

También, se determinó el contenido de azufre en la muestra tratada con decalina, sin embargo, no se observó ningún cambio notable con respecto a la original.

Luego de conocer el efecto de la decalina sobre el crudo de la fosa, se relizaron experiencias con la tetralina a iguales condiciones de operación, a fin de contrastar los resultados de ambos donantes de hidrógeno y su efecto en el crudo.

3.2.- Comparación de resultados luego del tratamiento con tetralina y decalina de la muestra del crudo de la fosa.

El tratamiento del crudo proveniente de la fosa empleando tetralina como donante de hidrógeno, se realizó variando la cantidad en peso de donante por cada 100 g de crudo, al igual que la decalina, del cual a 10 g de tetralina/100 g de crudo se obtuvieron los resultados más favorables, en cuanto al contenido de agua emulsionada en el crudo y la gravedad API. Si se desea ver todos los resultados de las pruebas que se hicieron empleando tetralina, ver apéndice N° 3.

En esta sección se presentan los resultados del tratamiento al crudo de la fosa empleando la tetralina como donante de hidrógeno haciendo uso de 10 g de donante/100 g a $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y durante $t = 6\text{ h}$. Además de una comparación con los resultados obtenidos utilizando decalina como aditivo de mejoramiento.

3.2.1.- Caracterización física

La figura N° 20, muestra una comparación entre la cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API obtenidas luego del tratamiento con tetralina, y con decalina a iguales condiciones de operación.

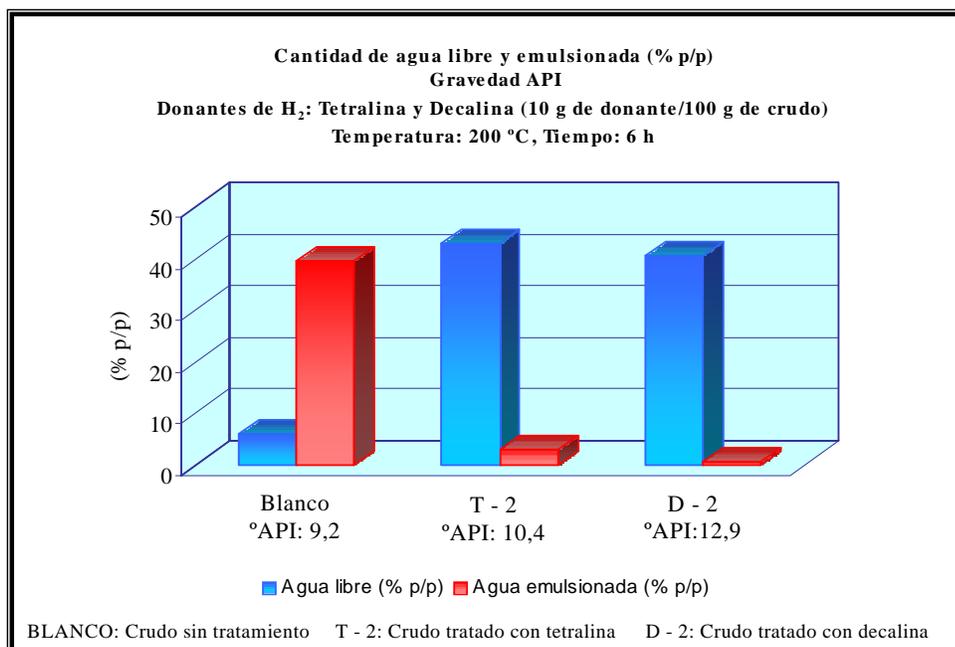


Figura N° 20. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con tetralina y con decalina.

Como se puede observar en la figura N° 20, se aprecia un aumento en la cantidad de agua libre y una disminución del contenido de agua emulsionada luego del tratamiento del crudo de la fosa con tetralina y decalina a iguales condiciones de operación en comparación con el crudo sin tratamiento, reflejando que ambos donantes de hidrógeno producen una desestabilización de la emulsión presente en el crudo proveniente de la fosa, logrando así su deshidratación.

En la figura N° 20, también se aprecia un aumento en la gravedad API de los crudos tratados, lo que refleja que ambos donantes de hidrógeno logran mejorar el crudo de la fosa, evidenciando que en el mejoramiento de crudos con solventes tipo donantes de hidrógeno se produce una reacción entre un compuesto orgánico con baja relación H/C, con un solvente que es capaz de transferir parte de sus hidrógenos para así generar un nuevo compuesto con mayor relación atómica H/C, mejorándose la

calidad del producto^[Yan, T. y Espenscheid W., 1983; Vivas M., 2002], como se detalló en la revisión bibliográfica.

Al contrastar los tratamientos entre ambos donantes de hidrógeno, se visualiza que la decalina produce una mejor deshidratación en el crudo proveniente de la fosa y una mayor gravedad API, lo que permite deducir que la decalina actúa mejor como donante de hidrógeno sobre dicho crudo que la tetralina; para explicar este hecho se realizó una caracterización química. En la siguiente sección se muestran los resultados de dicha caracterización.

3.2.2.- Caracterización química

En la caracterización química realizada al crudo tratado con tetralina y con decalina se determinó el contenido de saturados, aromáticos resinas y asfaltenos (SARA), así como el contenido de níquel y vanadio.

En tabla N°8 se muestra la comparación entre los resultados del análisis SARA del crudo tratado con tetralina, con decalina y el blanco de reacción

Tabla N° 8.Comparación de los resultados del análisis SARA del crudo proveniente de la fosa tratado con tetralina, con decalina y el blanco de reacción.

Muestra	Condiciones de operación	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	30 ± 2	42 ± 2	16 ± 2	12 ± 2
Crudo tratado con Tetralina	10 g de donante/100 g de crudo T: 200 °C, t: 6 h	24± 2	42± 2	27± 2	7± 2
Crudo tratado con Decalina		28 ± 2	41 ± 2	25 ± 2	6 ± 2

En la tabla N° 8, se aprecia que en el tratamiento con decalina y con tetralina se produce un aumento en la fracción de resinas y una disminución en la composición de asfaltenos, mientras que las fracciones de compuestos saturados y aromáticos en

ambos tratamientos, presentan un comportamiento similar al del crudo sin tratamiento. Los resultados de estos últimos compuestos permiten establecer que los donantes de hidrógeno no produjeron cambios apreciables sobre dichos compuestos.

Al obtenerse una mayor transformación de asfaltenos en el tratamiento con decalina con respecto a la tetralina, ha de esperarse la existencia de una menor cantidad de agua emulsionada en el crudo producto de la desestabilización de la emulsión, condición que fue corroborada con la disminución de la cantidad de agua emulsionada que presentó el crudo tratado con decalina comparada con el crudo tratado con tetralina, como se observó en la figura N° 20.

Seguidamente se presentan los resultados de contenido de metales una vez tratada la muestra de crudo de fosas con tetralina y decalina.

3.2.3.- Contenido de metales

En la tabla N° 9 se presentan los resultados del contenido de níquel y vanadio luego del tratamiento del crudo de fosas con tetralina y con decalina comparados con el blanco de reacción.

Tabla N° 9. Comparación de los valores de contenido de metales entre el crudo proveniente de la fosa y una vez sometido al tratamiento con tetralina y con decalina

Muestra	Condiciones de operación	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	207 ± 1	312 ± 1
Crudo tratado con Tetralina	10 g de donante/100 g de crudo T: 200 °C, t: 6 h	75 ± 1	265 ± 1
Crudo tratado con Decalina		99 ± 1	214 ± 1

En la tabla N° 9, se observa que para el caso del tratamiento del crudo de fosas con decalina y tetralina se logra disminuir el contenido de níquel y vanadio en

la muestra original. También se puede apreciar que la tetralina tiene mayor tendencia a remover el contenido de níquel, mientras que la decalina remueve ambos metales del crudo.

Adicionalmente, se determinó el contenido de azufre en la muestra tratada con tetralina, sin embargo, no se observó ningún cambio notable con respecto a la original.

Estos resultados reflejan que ambos donantes de hidrógeno logran mejorar el crudo proveniente de la fosa, ya que se logra la remoción de contaminantes tales como asfaltenos y heteroátomos (V o Ni)^[Ovalles y otros, 2001], siendo la decalina la que produce un mejor efecto sobre el crudo proveniente de la fosa.

Una vez conocidos los efectos de la decalina y la tetralina sobre el crudo proveniente de la fosa, se realizaron también experiencias con la urea para evaluar su efecto en dicho crudo.

3.3.- Comparación de tratamientos entre urea y decalina

El tratamiento del crudo proveniente de la fosa empleando urea como donante de hidrógeno, se realizó a una $T = 120\text{ °C}$ durante un $t = 6\text{ h}$ para cantidades en peso de 5 y 10 g urea por cada 100 g de crudo, de los cuales a la dosificación de 10 g de urea/100 g de crudo se obtuvieron los resultados más favorables, en cuanto al contenido de agua emulsionada en el crudo y la gravedad API. Es importante acotar que las pruebas con urea se llevaron a cabo a la temperatura antes mencionada, debido a que a 200 °C se produjo una rápida degradación del compuesto sin que se observaran efectos notables de mejoramiento en la muestra inicial de crudo.

Debido a que el tratamiento con decalina presentó los mejores resultados de mejoramiento sobre el crudo proveniente de la fosa en comparación con la tetralina, se realizaron pruebas con este compuesto a iguales condiciones de operación

empleadas con la urea, a fin de comparar los resultados de los crudos obtenidos posterior a su tratamiento con urea y con decalina. Detalles de los resultados obtenidos en estas pruebas se especifican en el apéndice N° 3.

En la siguiente sección se presentan los resultados del tratamiento al crudo de la fosa empleando la urea como donante de hidrógeno a 10 g de donante/100 g de crudo a 120 °C durante 6 h, y una comparación con los resultados obtenidos para la decalina.

3.3.1.- Caracterización física

A continuación se presenta la figura N° 21, que muestra la cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API una vez tratada la muestra original con urea y decalina a T=120 °C y t = 6 h.

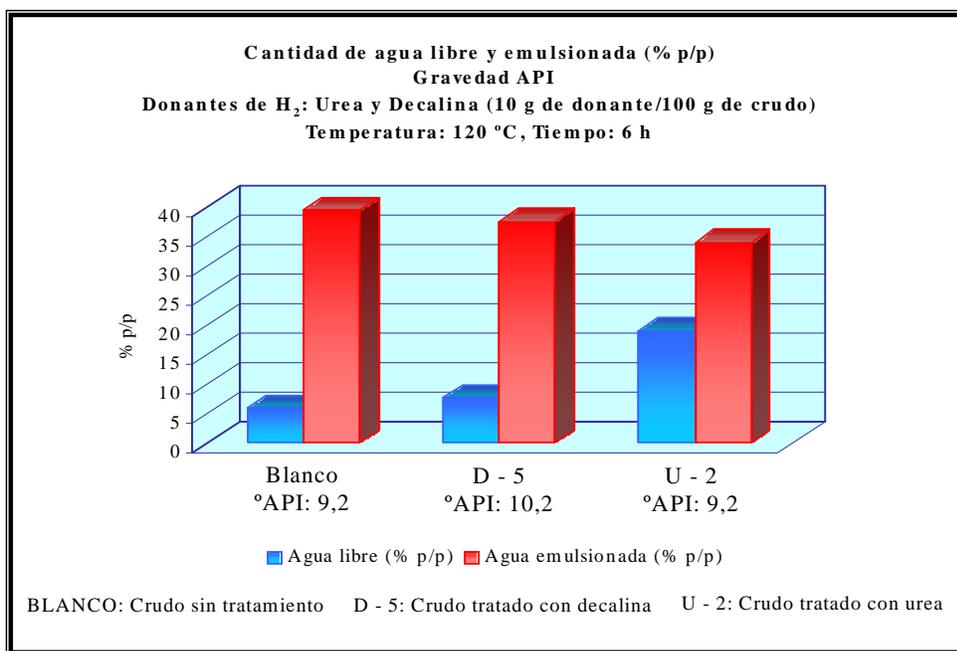


Figura N° 21. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa posterior a su tratamiento con urea y con decalina.

En la figura N°21, se visualiza que en el tratamiento con urea y con decalina se produjo un aumento en el contenido de agua libre y por ende disminución en el contenido de agua emulsionada, en comparación con el crudo sin tratamiento. Siendo el tratamiento con urea el que presentó mayores diferencias con respecto al crudo original, sin embargo, este resultado no es favorable, ya que el contenido de agua emulsionada en el crudo después del tratamiento es mayor al 30 %, como puede observarse en dicha figura.

Al comparar los resultados obtenidos una vez tratado el crudo original con decalina a $T= 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, con respecto al que se realizó a $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, se refleja que la temperatura es un factor determinante en la deshidratación del crudo, ya que a mayor temperatura se obtiene un crudo en especificación, tal como se observó en la figura N° 19.

En cuanto a la gravedad API, en la figura N° 21 se observa un incremento no significativo de esta propiedad una vez tratado el crudo con decalina, puesto que ésta varió de 9,2 a 10,2 °API en comparación con la muestra original, mientras que el crudo tratado con urea no reflejó ningún cambio en el valor de la gravedad API.

En base a estos resultados, al tratar el crudo con urea se logra una leve desestabilización de la emulsión presente en el crudo proveniente de la fosa lo cual permitió cierta deshidratación, sin embargo no se produjo un cambio en la gravedad API. Este hecho evidencia que las condiciones a las que se llevaron a cabo las experiencias no son las óptimas y por ende no se logra un efecto significativo en el mejoramiento de las propiedades del crudo original.

Una vez presentada la caracterización física, seguidamente se muestra la caracterización química del crudo proveniente de la fosa tratado con urea y con decalina.

3.3.2.- Caracterización química

Para la caracterización química de las muestras de crudo tratado con urea y con decalina se realizó el análisis SARA y el contenido de níquel y vanadio.

A continuación se presenta en la tabla N° 10, una comparación de los resultados del SARA de la muestra original y del crudo tratado con urea y decalina.

Tabla N° 10. Comparación de los resultados del SARA del crudo proveniente de la fosa con el tratado con urea y con decalina

Muestra	Condiciones de operación	Saturados (% p/p)	Aromáticos (% p/p)	Resinas (% p/p)	Asfaltenos (% p/p)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	30 ± 2	42 ± 2	16 ± 2	12 ± 2
Crudo tratado con Urea	10 g de donante/100 g de crudo T: 120 °C, t: 6 h	27 ± 2	44 ± 2	21 ± 2	8 ± 2
Crudo tratado con Decalina		28 ± 2	42 ± 2	21 ± 2	9 ± 2

De acuerdo a lo observado en la tabla N° 10, una vez tratada la muestra original con urea y decalina se observa una ligera disminución en la fracción saturados y asfaltenos, al comparar estos valores con los obtenidos para el crudo original. De igual manera se evidencia un incremento en la fracción de resinas, mientras que para el caso de la urea se produjo un incremento en los aromáticos y en el caso de la decalina esta fracción permanece invariable.

En el tratamiento con urea, la disminución en la composición de asfaltenos se reflejó en una desestabilización de la emulsión presente en el crudo, lo que trajo como consecuencia una leve deshidratación.

En lo que se refiere a la gravedad API, en el tratamiento con urea no se corroboró lo establecido en la bibliografía, donde “la disminución de asfaltenos se refleja en un aumento de la gravedad API del crudo” [Speight J., 1999]. Este hecho puede

deberse a que la disminución de asfaltenos se logró a expensas de un aumento en la fracción de aromáticos que se caracterizan por ser compuestos de alto peso molecular.

En el tratamiento con decalina la disminución de asfaltenos se traducen en una disminución del agua emulsionada y un incremento de la gravedad API, lo que concuerda con lo reportado en la bibliografía [Speight J., 1999; Ovalles y otros, 2001].

Seguidamente se presenta una comparación entre los valores obtenidos en el contenido de metales presentes en el crudo original y una vez sometido al tratamiento con urea y con decalina a iguales condiciones de operación

Tabla N° 11. Comparación en el contenido de metales en el crudo de la fosa original y el tratado con urea y con decalina

Muestra	Condiciones de operación	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)
Crudo sin tratamiento	T. Ambiente	207 ± 1	312 ± 1
Crudo tratado con Urea	10 g de donante/100 g de crudo T: 120 °C, t: 6 h	158 ± 1	262 ± 1
Crudo tratado con Decalina		75 ± 1	296 ± 1

En la tabla N° 11 se puede observar que en ambos tratamientos se logra remover níquel y vanadio del crudo, sin embargo, en el tratamiento con urea se produce una remoción significativa tanto de níquel como de vanadio, mientras que en el tratamiento con decalina la remoción de níquel. es mayor.

Pese a que los resultados de deshidratación y gravedad API, son poco favorables para el caso del crudo tratado con urea, la remoción de los metales cuando se emplea este compuesto como donantes de hidrógeno es significativa, sobre todo para el níquel.

Luego de haber analizado los resultados más relevantes con los donantes de hidrógeno empleados, se evidencia que con la decalina se obtuvieron los mejores resultados de mejoramiento de las características del crudo original, para una cantidad de dicho aditivo de 10 g de donante/ 100 g de crudo y a unas condiciones de reacción de $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t= 6\text{ h}$.

Al obtenerse que la decalina fue el donante de hidrógeno que mejoró notablemente las características fisicoquímicas del crudo proveniente de la fosa, se realizaron otras experiencias a la dosificación y temperatura óptimas encontradas. Estas se realizaron manteniendo la cantidad de donante de hidrógeno y la temperatura constante (10 g de decalina /100 g de crudo; $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y variando el tiempo de reacción de 6, 9 y 24 h, con el fin de determinar el efecto del mismo sobre el mejoramiento del crudo de la fosa. Los resultados se presentan en la siguiente sección.

3.4.- Tratamiento del crudo proveniente de la fosa empleando decalina a diferentes tiempos de reacción

En la figura N°22, se presenta el contenido de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo proveniente de la fosa tratado con decalina a diferentes tiempos de reacción.

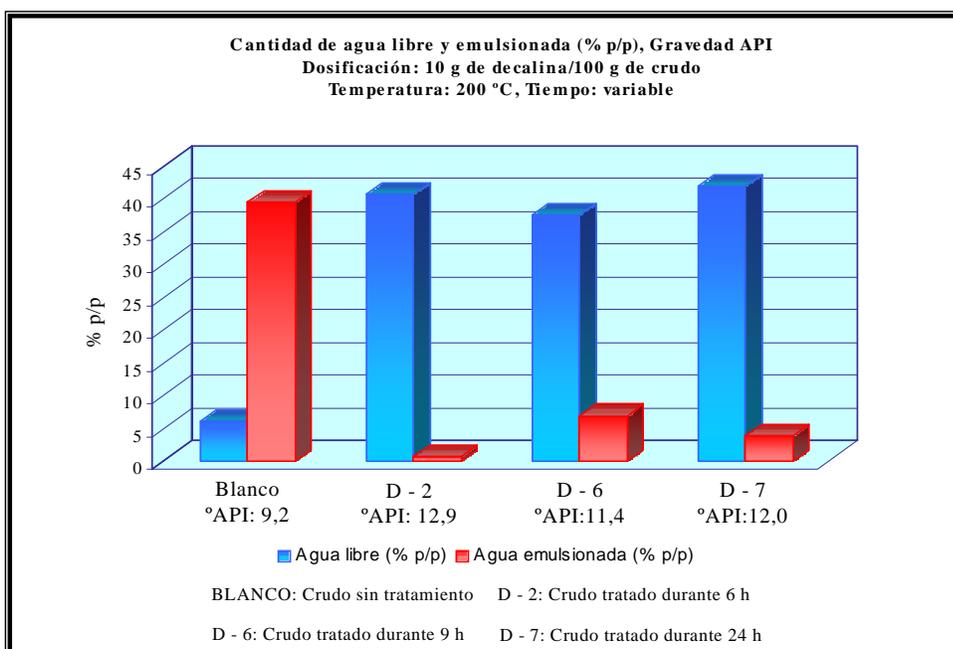


Figura N° 22. Cantidad de agua libre y emulsionada y la gravedad API del crudo de la fosa posterior a su tratamiento con decalina a diferentes tiempos de reacción.

En la figura N°22, se observa que en todos los tiempos de reacción empleados para llevar a cabo el tratamiento con decalina, se produjo un aumento en la cantidad de agua libre y una disminución en el contenido de agua emulsionada, siendo el tratamiento a $t = 6$ h donde se reportó la menor cantidad de agua emulsionada en el crudo.

Se puede apreciar también, que en todos los tiempos empleados para el tratamiento se produjo un aumento en la gravedad API, de lo cual se obtuvo como mejor resultado la reacción que se llevó a cabo durante 6 h.

Estos resultados indican que el tiempo de reacción es un factor determinante en el mejoramiento del crudo de la fosa, a mayor tiempo de reacción se producen reacciones secundarias que forman compuestos policondensados que ayudan a estabilizar la emulsión presente y a disminuir la gravedad API en el crudo. El mejor tiempo de reacción que permite que la decalina logre un efecto significativo en el

crudo de la fosa es el de 6 h, este tiempo coincide con lo reportado en la bibliografía donde se pudo conocer que el tiempo óptimo de operación en el desarrollo de las pruebas empleando donantes de hidrógeno para mejoramiento de crudos vírgenes pesados y extrapesados es de 6 h aproximadamente.^[Neavel R., 1976; Agüero A., 1997]

Luego de haberse obtenido que la decalina es el donante de hidrógeno que a las condiciones óptimas de $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t= 6\text{ h}$ de reacción, produce un mejoramiento notable sobre el crudo proveniente de la fosa en estudio, se propone un sistema por cargas, a escala de laboratorio, para el mejoramiento del crudo adicionando este donante de hidrógeno. En la siguiente sección se presenta un diagrama de bloque en el cual se plantea dicho sistema.

4.- ESQUEMA PARA EL MEJORAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA, ADICIONANDO DECALINA COMO DONANTE DE HIDRÓGENO A ESCALA DE LABORATORIO.

En el siguiente diagrama de bloque, se propone un tratamiento a escala de laboratorio para el mejoramiento del crudo proveniente de la fosa, adicionando decalina como donante de hidrógeno.

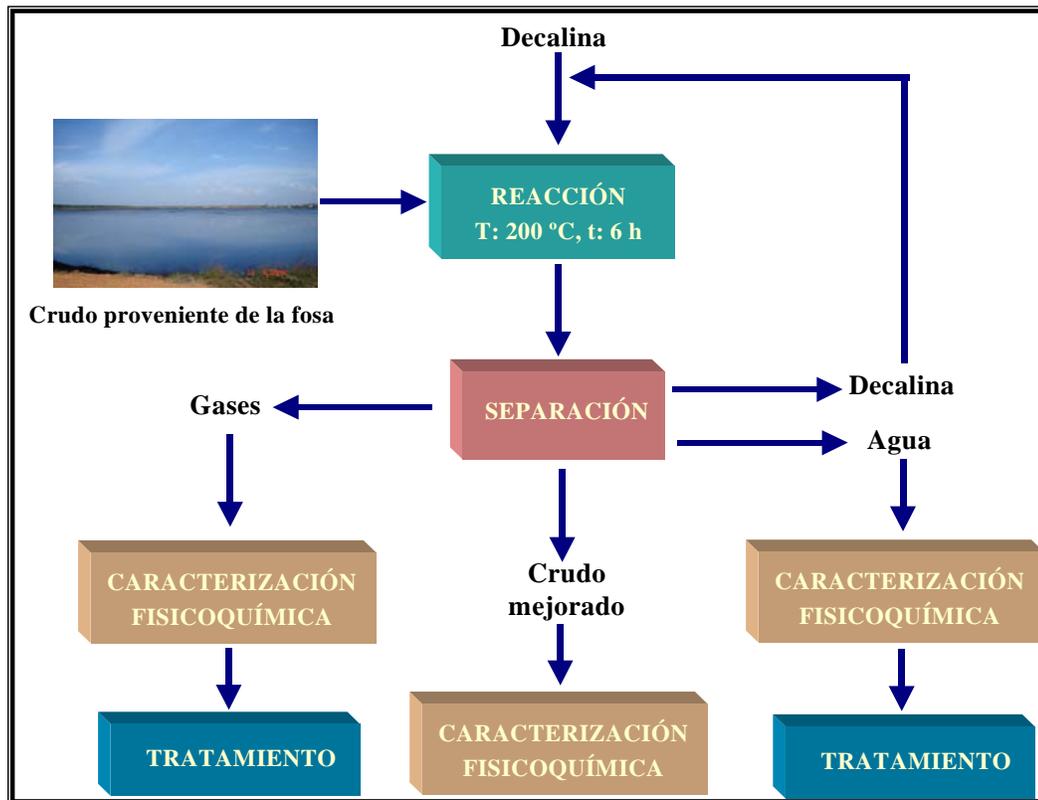


Figura N° 23. Sistema por cargas, a escala de laboratorio, para el mejoramiento del crudo adicionando decalina como donante de hidrógeno.

En el sistema que se presenta en la figura N° 23, el crudo proveniente de la fosa se somete a tratamiento con la decalina, en un reactor por cargas, a la dosificación de 10 g de donante por cada 100 g de crudo a $T= 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante $t= 6\text{ h}$. Luego de transcurrido este tiempo de reacción la mezcla resultante pasa a una etapa de separación (destilación), a través de la cual se produce la separación del crudo del agua, de los gases generados en la reacción, y del donante que puede ser mezclado con la alimentación fresca del mismo.

El agua separada es sometida a una caracterización previa, para así definir su tratamiento y disposición de acuerdo a la normativa ambiental vigente (Decreto 883). Para el caso del crudo mejorado se realiza una caracterización fisicoquímica para verificar que se encuentre dentro de los valores de especificación comercial.

CONCLUSIONES

Una vez finalizado este trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- ◆ El uso de donantes de hidrógeno permitió el mejoramiento del crudo proveniente de la fosa, resultado que no presenta antecedentes en la bibliografía.
- ◆ La temperatura de operación que permite el tratamiento efectivo del crudo proveniente de la fosa, empleando donantes de hidrógeno es de 200 °C.
- ◆ Con el uso de donantes de hidrógeno para el tratamiento del crudo de la fosa se logra la deshidratación del mismo.
- ◆ En el tratamiento del crudo de la fosa empleando donantes de hidrógeno se obtiene un aumento en la gravedad del API del crudo .
- ◆ Los donantes de hidrógeno producen en el crudo de la fosa una remoción significativa de níquel y vanadio.
- ◆ El uso de donantes de hidrógeno en el crudo de la fosa incide en la transformación de fracciones de asfaltenos a resinas.
- ◆ La decalina logró un mejor efecto en las características fisicoquímicas del crudo de la fosa, que los otros donantes de H₂ evaluados.

RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan algunas recomendaciones para lograr la optimización de la aplicación de la tecnología de adición de donantes de hidrógeno para el tratamiento y mejoramiento del crudo de la fosa:

- ◆ Realizar experiencias con donantes de hidrógeno y moléculas modelo de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos para determinar el mecanismo de reacción que ocurre en este tratamiento.
- ◆ Determinar la cantidad mínima de donante de hidrógeno que logre cambios físicos y químicos sobre el crudo de la fosa.
- ◆ Adaptar el tratamiento del crudo proveniente de la fosa con los donantes hidrógeno a un sistema a nivel de laboratorio, que involucre las etapas de reacción, separación y caracterización física, esta forma definir un proceso de tratamiento.
- ◆ Para el tratamiento del crudo de la fosa empleando urea, se sugiere usar un compuesto químico que sirva como medio de transporte de la misma, y que mejore sus propiedades, para lograr un mayor mejoramiento de las propiedades del crudo original.
- ◆ Optimizar el tipo de mezclado para el sistema, que produzca el mejoramiento más eficiente del crudo original proveniente de la fosa y permita la disminución del tiempo de reacción.
- ◆ Realizar pruebas de viscosidad y salinidad al crudo tratado, para complementar la caracterización física del mismo.

- ◆ Cuantificar y caracterizar los gases que se generan durante la reacción, así como también lograr la caracterización del agua separada del proceso, para así completar el balance de materia y energía.
- ◆ Realizar pruebas de este tipo con otros crudos provenientes de otras fosas de desecho evaluar el efecto de los donantes de hidrógeno en cualquier depósito de residuo.
- ◆ Una vez determinados todos los parámetros de operación y visualizado un esquema del proceso, realizar una evaluación técnico económica Clase V, para estimar su viabilidad desde el punto de vista económico.

BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, S. y otros (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. *Fuel*, 64 (12), 1741-1747.

Agüero, A. (1997). Determinación de parámetros cinéticos de las reacciones de los crudos pesados con agentes donantes de hidrógeno. Trabajo de grado de doctorado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Benito, A. M. y otros (1995). Visbreaking of an asphaltenic coal residue. *Fuel*, 74 (6), 922-927.

Benito, A. M. (1996). Upgrading of an asphaltenic coal residue: Thermal hydroprocessing. *Energy & Fuel*, 10 (2), 401-408.

Briceño, M. I. y otros (1989). Tecnologías de emulsiones para la producción y manejo de crudos extrapesados y bitúmenes. *Revista Técnica INTEVEP*, 9 (2), 101-110.

Choi, B. C., Gross, B. Y Milladi, M. (1986). *U.S. Patent N° 4.615.791*

Delgado, O. (2004). Mejoramiento de crudos pesados usando aditivos en condiciones de inyección de vapor. Trabajo de grado de doctorado. Inédito. Universidad Central de Venezuela.

Gary, J. H. (1980). Refino de Petróleo. España. Editorial Reverté S. A. 782 p.

Inukai, Y., Arita, S. y Hirose, H. (1995). Effect of preheat treatment on coal liquefaction. *Energy & Fuels*, 9 (1), 67-70.

Kubo, J. y otros (1996). Heavy oil hydroprocessing with the addition of hydrogen-donating hydrocarbons derived from petroleum. *Energy & Fuels*, 10 (2), 474-481.

Kubo, J. y otros (1990). U.S. Patent N° 4.966.679

Marrufo, F. (1980) Alternativas tecnológicas para el mejoramiento de crudos pesados. I seminario internacional sobre nuevas tendencias en refinación del petróleo. Los Teques: INTEVEP, S.A.

Neavel, R. C. (1976). Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles. *Fuel*, 55 (3), 237-242.

PDVSA - INTEVEP. (2004). Documento Técnico N° SIT-0345. Los Teques: Morfes, G.

Rios, J. y Fals, B. (1990). Diseño y selección de procesos y operación de equipos para tratamiento de crudos y aguas efluentes. CEPET.

Rivero, V. (2002). Uso de nanoparticulas en el mejoramiento de crudos pesados a baja severidad en presencia de un donante de hidrógeno. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

Sanford, E. (1995). Conradson carbon residue conversion during hydrocracking of Athabasca bitumen: Catalyst mechanism and deactivation. *Energy & Fuel*, 9 (3), 549-559.

Sharamm, L. (1992). Petroleum emulsions: Basic principles en emulsions fundamentals and applications in the petroleum industry. Washington: Sharamm Laurier. 406 p.

- Speight, J. G. (1999). The chemical and physical structure of petroleum: Effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, 3-15.
- Speight, J. G., Long, R. B. Y Trowbridge, T. D. (1984) Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks. *Fuel*, 63 (5), 616-620.
- Society of Petroleum Engineers. (2001). Patent N° 69561. U.S.: Ovalles, C. y otros.
- Society of Petroleum Engineers. (2001). Patent N° 69692. U.S.: Ovalles, C. y otros
- Sugano, M., Mashimo, K. y Wainai, T. (1998). Upgrading reactions of coal liquefaction residue with basic coal liquid related model compounds. *Fuel*, 77 (5), 447-451.
- Universidad de los Andes. (1999). Propiedades de las Emulsiones y su Medición, Cuaderno FIRP S747-B. Mérida: Salager, J.
- Universidad de los Andes. (2002). Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos, Cuaderno FIRP S122-N. Mérida: Salager, J.
- Vidal, C. (2001). Caracterización termodinámica (PVT) de fluidos de fondo y superficie provenientes del norte del Estado Monagas. Informe Final de Cursos en Cooperación. Inédito. Universidad Simón Bolívar, Caracas.
- Vivas, M. (2002). Estudio de los cambios en algunas de las propiedades físicas y químicas de los crudos pesados sometidos a la inyección de vapor con solventes donantes de hidrógeno. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

Wiehe, I., Gorbaty, M. y Olmstead, W.(1991) *U.S. Patent* N° 5.006.223.

Yan, T. Y. y Espenscheid, W. F. (1983).Liquefaction of coal in a petroleum fraction under mild conditions. *Fuel Processing Technology*, 7 (2), 121-133.

APÉNDICE N° 1

EVALUACIÓN DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA A DIFERENTES TEMPERATURAS

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA A DIFERENTES TEMPERATURAS

En esta etapa del trabajo experimental se procedió a someter al crudo proveniente de la fosa a un tratamiento térmico, con la finalidad de definir la temperatura donde no existiera craqueo del mismo.

Materiales requeridos

- ◆ Reactor de acero inoxidable tipo batch de 1 L de capacidad, con agitador, manta de calentamiento y panel de control de temperatura, presión y agitación marca Parr, modelo 4843.
- ◆ Balanza digital, con una apreciación de $\pm 10^{-4}$ Kg, marca Mettler PE 16.
- ◆ Nitrógeno gaseoso al 99%. Proveedor BOC GASES C. A.



Figura N° 24. Reactor marca Parr, modelo 4843, empleado en el tratamiento del crudo de la fosa

Desarrollo de las pruebas

1. Se pesaron 500 g de crudo y se añadieron al reactor.
2. Se cerró el reactor y se colocó dentro de la manta de calentamiento, ésta se conectó con el panel de control para encenderla, controlar la temperatura, la agitación y medir la presión.
3. Se verificó que todas las válvulas del reactor quedaran bien cerradas.
4. Luego, se enciende el panel de control y a través del mismo se puso en funcionamiento el agitador a una velocidad de 100 rpm.
5. Seguidamente se conectó una de las válvulas del reactor a un cilindro contenido de nitrógeno y se procedió a realizar la purga con 300 lbs de dicho gas, por un espacio de tiempo de 5 min. aproximadamente, este procedimiento se realizó por triplicado.
6. Luego de purgar el reactor, se encendió la manta de calentamiento y el panel de control se ajustó a una temperatura previamente establecida.
7. Una vez que se realizó el montaje del sistema, se comenzaron a anotar los cambios de presión cada 5 min., durante 3 horas aproximadamente.
8. Se apagó el sistema, se dejó enfriar y se realizó el desmontaje del mismo.

9. Todos los pasos descritos anteriormente se realizaron para cada valor de temperatura, haciendo un barrido entre 150 y 350 °C, en intervalos de 50 °C.

10. Luego, se graficaron los cambios de presión en función del tiempo para cada valor de temperatura.

11. Posteriormente, se realizó un análisis cualitativo y/o caracterización fisicoquímica a cada una de las muestras y se definió la temperatura óptima de operación.

APÉNDICE N° 2

**TRATAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE
LA FOSA EMPLEANDO DONANTES DE H₂.**

TRATAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA FOSA USANDO DONANTES DE HIDRÓGENO (TETRALINA, DECALINA Y UREA).

En esta etapa del trabajo experimental se realizaron pruebas suministrando diferentes donantes de hidrógeno (Decalina, Tetralina y Urea) al crudo proveniente de la fosa, esto con el fin de seleccionar uno de ellos y la cantidad respectiva que permitiera el mejoramiento de dicho crudo. El desarrollo experimental de esta etapa se describe a continuación.

Materiales requeridos

- ◆ Reactor de acero inoxidable tipo batch de 1 L de capacidad, con agitador, manta de calentamiento y panel de control de temperatura, presión y agitación marca Parr, modelo 4843.
- ◆ Balanza digital, con una apreciación de $\pm 10^{-4}$ Kg, marca Mettler PE 16.
- ◆ Nitrógeno gaseoso al 99%. Proveedor BOC GASES C. A.
- ◆ Solventes donantes de hidrógeno: Tetralina al 99 %. Proveedor Aldrich®
Decalina al 99 %. Proveedor Aldrich®
Urea comercial
- ◆ Cilindros graduados.
- ◆ Beakers.

Desarrollo de las pruebas

1. Se pesaron 100 g de crudo y se añadieron al reactor.
2. Se pesaron 5 g de uno de los donantes de hidrógeno (Tetralina, Decalina o Urea) y se añadieron al reactor.

3. Seguidamente, se cerró el reactor y se colocó dentro de la manta de calentamiento, ésta se conectó con el panel de control para encenderla, controlar la temperatura, la agitación y medir la presión.
4. Se verificó que todas las válvulas del reactor estuviesen bien cerradas.
5. Se encendió el panel de control y a través del mismo se puso en funcionamiento el agitador a una velocidad de 100 rpm.
6. Luego, se conectó una de las válvulas del reactor a un cilindro contenido de nitrógeno y se procedió a realizar la purga con 300 lbs. de dicho gas, por un espacio de tiempo de 5 min. aproximadamente, este procedimiento se realizó por triplicado.
7. Una vez realizada la purga en el reactor, se dejó en funcionamiento el agitador, se encendió la manta de calentamiento y en el panel de control se ajustó el sistema a la temperatura de operación ya definida.
8. Luego que el sistema de reacción alcanzó la temperatura de operación, se registraron los cambios de presión cada 5 min., durante 6 horas aproximadamente.
9. Luego de transcurrido el tiempo de reacción, se apagó el sistema y se realizó el desmontaje del mismo.
10. Todos los pasos descritos anteriormente se llevaron a cabo para cada cantidad en peso de tetralina y decalina, haciendo un barrido de 5, 10, 15 y 20 g de donante por cada 100 g de crudo.

11. En el caso de la urea, se repitieron todos los pasos hasta el punto 9 empleando 5 y 10 g de donante por cada 100 g de crudo, y una temperatura diferente a la empleada en los tratamientos con tetralina y decalina.

12. Una vez realizadas las pruebas con cada donante de hidrógeno, se hizo un análisis cualitativo y/o caracterización fisicoquímica a cada una de las muestras, y se definió el donante de hidrógeno y la cantidad en peso respectiva que produjo cambios fisicoquímicos significativos sobre el crudo de la fosa..

13. Con el donante de hidrógeno y su cantidad en peso ya definida, se repitieron los pasos anteriores hasta el punto 9, variando el tiempo de reacción a 6, 9 y 24 h

14. Posteriormente, se realizó un análisis cualitativos y/o caracterización fisicoquímica a las muestras y de esta manera evaluó el efecto de la variación del tiempo de reacción, en el tratamiento del crudo de la fosa con el donante de hidrógeno.

APÉNDICE N° 3

**TABLA DE RESULTADOS GENERALES DEL
TRATAMIENTO DEL CRUDO PROVENIENTE DE LA
FOSA EMPLEANDO DONANTES DE H₂.**

Tabla N° 12. Parámetros físicos del tratamiento del crudo de la fosa con los diferentes donantes de hidrógeno

	Condiciones de operación	Muestra	Agua libre (% p/p)	Agua emulsionada (% p/p)	° API ⁶⁰ °F	Remoción de agua (% p/p)
	T. Ambiente	Crudo sin tratamiento	6	39,5	9,2	0,0
Tetralina	200 °C, 6 h	5 g de donante/100 g de crudo	32,23	12,33	10,3	57,3
		10 g de donante/100 g de crudo	42,9	3,1	10,4	92,0
		15 g de donante/100 g de crudo	41,22	9,64	10,6	76,0
		20 g de donante/100 g de crudo	37,2	2,76	10,9	90,8
Decalina	200 °C, 6 h	5 g de donante/100 g de crudo	42,92	5,19	10,8	87,5
		10 g de donante/100 g de crudo	40,72	0,6	12,9	98,1
		15 g de donante/100 g de crudo	36,18	3,03	10,2	91,5
		20 g de donante/100 g de crudo	34,58	1,74	13,7	93,8
	120 °C, 6 h	10 g de donante/100 g de crudo	7,76	37,69	10,2	8,0
Urea	120 °C, 6 h	5 g de donante/100 g de crudo	12,6	39,01	9,3	11,3
		10 g de donante/100 g de crudo	19,15	34,18	9,2	20,4

Tabla N° 13. Parámetros físicos del tratamiento del crudo de la fosa con decalina a diferentes tiempos de reacción

	Temperatura de operación	Muestra	Tiempo (h)	Agua libre (% p/p)	Agua emulsionada (% p/p)	API⁶⁰ °F	Remoción de agua (% p/p)
	T. Ambiente	Crudo sin tratamiento	0	6	39,5	9,2	0
Decalina	200 °C	10 g de donante/100 g de crudo	6 h	40,72	0,6	12,9	98,1
			9 h	37,48	6,9	11,4	81,7
			24 h	41,89	3,82	12,0	89,6