

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE MEZCLAS DE CRUDOS Y SU
RELACIÓN CON LA COMPATIBILIDAD**

**MARISOL CASTRO GONZÁLEZ
ALEJANDRA MACÍAS COLMENARES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2.004**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE MEZCLAS DE CRUDOS Y SU
RELACIÓN CON LA COMPATIBILIDAD**

**MARISOL CASTRO GONZÁLEZ
ALEJANDRA MACÍAS COLMENARES**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR
CRISÓSTOMO BARAJAS FERREIRA
Ing. Químico. Ph.D.**

**CODIRECTORES
LUIS GERMÁN GARZÓN MARENCO
Ing. Químico. M. Sc.**

**URIEL NAVARRO URIBE
Químico. Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2.004

AGRADECIMIENTOS

En la realización y feliz culminación de éste trabajo han participado, de diversas formas, muchas personas, a todas ellas nuestro eterno sentimiento de gratitud. Con especial mención:

En primer lugar a nuestras familias, sin su paciencia, sin su apoyo y sin su comprensión hubiera sido imposible alcanzar éste objetivo.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ing. Química y sus profesores por la formación técnica e integral que nos brindaron.

A la División de Investigaciones UIS, por su apoyo en la gestión para el desarrollo de este proyecto.

Especial agradecimiento al Instituto Colombiano del Petróleo y a la Unidad de Laboratorios y Servicios y a su director Ing. Jorge Herrera por el apoyo económico y logístico.

A nuestros Codirectores: M.Sc Luis Germán Garzón Marengo, por la oportunidad brindada, por su colaboración e invaluable aportes; Ph.D. Uriel Navarro Uribe, por sus brillantes ideas, tiempo, motivación y colaboración desinteresada y al M.Sc Crisóstomo Barajas Ferreira, por su confianza, colaboración y apoyo.

A nuestros amigos y compañeros del Grupo de “Procesos no Catalíticos” del ICP: Ph.D. Jesús Alirio Carrillo, por la oportunidad brindada y sus conocimientos. A Claudia Bolaños, Héctor Picón y Francisco Pantoja por

hacernos parte de su grupo de trabajo y muy especialmente a Wilson Rozo, por compartir con nosotras su conocimiento y experiencia.

Al equipo de trabajo de Plantas Piloto ICP, Sixto Arturo Espinoza, Javier Dueñas, Alexander Otero, Rubén Pombo, Ferney Barreto y Julián García por su soporte técnico y amistad.

Al personal de la Unidad de Laboratorios y Servicios del ICP, en especial mención a Joel Millan, María Eugenia Niño, Sergio Remolina y Gabriel Rodríguez del laboratorio de Evaluación de Crudos. A Maribel Castañeda y Lilia Rodríguez del laboratorio de Reología y Fenómenos Interfaciales. A Nidia Patricia Acevedo, José Darío Reyes y Francisco Zapata del laboratorio de Daños a la Formación. A Berta Elena Gallego y Fausto Prada del laboratorio de Cromatografía. A Miguel Patiño y Laura Cristina Aguilar del laboratorio de Espectroscopia y al personal del Centro de Recepción de Muestras (CRM).

A nuestros amigos y compañeros en la carrera de Ingeniería Química, con especial mención: Diego Alonso Arcila, Laura Milena Corredor, Andrea Carolina Valderrama, Diyanira Castillo, Nigireth Paola Suárez, Olga Ramírez, Juliana Gómez, Rene Fernando Cuestas, Cesar Rodríguez, Andrea Rodríguez y a todos los demás compañeros de nivel por aquellas innumerables jornadas de estudio y por enseñarnos el valor de la amistad.

A todos ellos y aquellas personas que escapan de nuestra memoria, pero de alguna manera fueron importantes, un millón de gracias.

DEDICATORIA

A Dios, infinitas gracias por mi vida y esta oportunidad, todo es muestra de su gran amor.

A mi madre Roselia Gonzalez de Castro, por su amor amistad, colaboración, apoyo incondicional, por ser una fuerza interna que me motiva todos mis días a salir a adelante, con todo mi amor.

A mi padre Belisario Castro Porras, por su amor, ejemplo, apoyo incondicional, con todo mi respeto y admiración.

A mi hermanito Daniel, por su colaboración y amor, espero que esta meta alcanzada sea para ti un buen ejemplo que estés dispuesto a seguir.

A Oscar Florez por su colaboración incondicional durante esta etapa de mi vida, toda mi gratitud para tí.

A mi gran amiga y hermanita Azucena por su amistad y amor, a mi gran tesoro Luis Felipe, su nacimiento enterneció mi alma.

A mi amiga Alejandra, su familia Gilma, Ramón y Julián por su confianza y apoyo, formar parte de su familia es un gran orgullo.

A ti aunque no estés a mi lado, una primera meta para compartir.

Y a la vida a pesar de todo.

MARISOL CASTRO GONZÁLEZ

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 PROPIEDADES DE LOS CRUDOS	3
1.1.1 Composición Química	3
1.1.2 Clasificación de Crudos	7
1.2 AGREGACIÓN Y PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS	10
1.3 ESTABILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE CRUDOS	12
1.3.1 Parámetro de Solubilidad de Hildebrand	13
1.3.2 Parámetros de Estabilidad	16
2. EXPERIMENTAL	23
2.1 SELECCIÓN DE LOS CRUDOS DE ESTUDIO	24
2.1.1 Crudo Castilla	24
2.1.2 Crudo Caño Limón	24
2.1.3 Crudo Cupiagua	25
2.1.4 Crudo Cusiana	25
2.1.5 Crudo Mezcla U-250	25
2.2 TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE CRUDOS	25
2.3 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS	26
2.4 MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE CRUDOS	27
2.4.1 Procedimiento Manual	30
2.4.2 Procedimiento Automático	32
2.4.3 Procedimiento para Muestras sin Asfaltenos	35
2.5 PREPARACIÓN DE MEZCLAS	37

2.6 MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS DE CRUDOS	39
2.7 CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE CRUDOS A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD	39
2.8 DETERMINACIÓN DEL ONSET DE PRECIPITACIÓN POR NEAR INFRARED	40
2.9 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA ESTABILIDAD DE MEZCLAS	43
2.9.1 Observación de Agregados de Asfaltenos	44
2.9.2 Determinación de Sedimentos Totales	45
2.10 DESTILACIÓN DE MEZCLAS A DOS CONDICIONES DE ESTABILIDAD	47
2.10.1 Destilación Atmosférica ASTM D 2892	47
2.10.2 Destilación al Vacío ASTM D5236	48
2.11 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS POR DESTILACIÓN	49
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	50
3.1 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS	50
3.2 PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE CRUDOS	54
3.2.1 Procedimiento Manual	54
3.2.2 Procedimiento Automático	57
3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ESTABILIDAD CON DIFERENTES REACTIVOS	61
3.3.1 Equivalencia entre Escalas de Estabilidad	61
3.4 PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS DE CRUDOS CASTILLA Y CUPIAGUA	64
3.5 CRITERIO DE COMPATIBILIDAD	66
3.6 CALCULO DEL INTERVALO DE COMPATIBILIDAD ENTRE CRUDOS	67

3.7 ANÁLISIS DE MEZCLAS CASTILLA-CUPIAGUA A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD	70
3.8 ANÁLISIS DE MEZCLAS CAÑO LIMÓN-CUPIAGUA A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD	74
3.9 ESTUDIO REOLÓGICO DE LAS MEZCLAS A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD	77
3.9.1 MEZCLAS CASTILLA-CUPIAGUA	77
3.9.2 MEZCLAS CAÑO LIMÓN-CUPIAGUA	80
3.10 “ONSET” DE PRECIPITACIÓN POR NEAR INFRARED	82
3.10.1 Mezcla Castilla-Cupiagua	82
3.10.2 Mezcla Caño Limón-Cupiagua	83
3.11 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA ESTABILIDAD DE MEZCLAS	84
3.12 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA SEDIMENTACIÓN DE MEZCLAS	89
3.13 DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA Y AL VACÍO A DOS CONDICIONES DE ESTABILIDAD	91
CONCLUSIONES	95
RECOMENDACIONES	97
BIBLIOGRAFÍA	98
ANEXOS	93

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Clasificación de Crudos según composición	8
Tabla 2. Clasificación de Crudos según Gravedad API	8
Tabla 3. Clasificación de Crudos según el Factor K	9
Tabla 4. Pruebas de Caracterización a los Crudos	27
Tabla 5. Mezclas estándar para la determinación de Po/FRmax	34
Tabla 6. Agitación utilizada para preparación de mezclas de Crudos	38
Tabla 7. Cortes de Destilación Atmosférica	49
Tabla 8. Cortes de Destilación al Vacío	49
Tabla 9. Caracterización de las fracciones obtenidas por Destilación	49
Tabla 10. Caracterización de Crudos	50
Tabla 11. Fracciones SARA de Crudos (% m)	52
Tabla 12. Clasificación SOL-GEL	54
Tabla 13. Clasificación a partir del Factor Is de Crudos	54
Tabla 14. Concentraciones de muestra en análisis de Estabilidad Manual	55
Tabla 15. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Manual	56
Tabla 16. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Automático a Diferentes Temperaturas	58
Tabla 17. Parámetros de Estabilidad medidos y calculados por equivalencia entre escalas de estabilidad	63

Tabla 18. Parámetros de Estabilidad, Mezclas de Crudos Castilla-Cupiagua	64
Tabla 19. Resultados de Compatibilidad, Procedimiento Manual	68
Tabla 20. Resultados de Compatibilidad, Procedimiento Automático	68
Tabla 21. Caracterización de Mezclas Castilla-Cupiagua	70
Tabla 22. Fracciones SARA, Mezclas Castilla-Cupiagua	73
Tabla 23. Caracterización, Mezclas Caño Limón-Cupiagua	75
Tabla 24. Fracciones SARA, Mezclas Caño Limón-Cupiagua	77
Tabla 25. Cortes de Destilación de Mezcla Castilla-Cupiagua a dos condiciones de Estabilidad	91
Tabla 26. Fondos de Destilación Atmosférica y Vacío de Mezcla Castilla-Cupiagua a dos condiciones de Estabilidad	92
Tabla 27. Fracciones SARA de los fondos de destilación	92
Tabla 28. Parámetros de Estabilidad de fondos de Destilación.	94
Tabla 29. Parámetros de Solubilidad de Hildebrand	93
Tabla 30. Procedimientos de Destilación Simulada.	93
Tabla 31. Mezclas de Crudos estudiadas en el microscopio	114
Tabla 32. Destilación Simulada de Crudos	115
Tabla 33. Destilación Simulada, Mezclas Castilla-Cupiagua	115
Tabla 34. Destilación Simulada, Mezclas Caño Limón-Cupiagua	116
Tabla 35. Determinación del Onset de precipitación, Mezcla Castilla-Cupiagua	117
Tabla 36. Determinación del Onset de precipitación, Mezcla Caño Limón-Cupiagua	117
Tabla 37. Sedimentos Totales en Mezclas Castilla-Cupiagua	118
Tabla 38. Sedimentos Totales en Mezclas Caño Limón-Cupiagua	118

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Moléculas de Saturados	4
Figura 2. Moléculas de Aromáticos	5
Figura 3. Molécula de Resina	
Figura 4. Molécula de Asfalteno	6
Figura 5. Modelo de Asfalteno, Crudo Maya, México	7
Figura 6. Modelo de Asfalteno, Crudo Furrial , Venezuela	7
Figura 7. Diagrama Ternario de Clasificación de Crudos según Composición	7
Figura 8. Polímero de Asfaltenos	10
Figura 9. Agregados de Asfaltenos Peptizados por las Resinas	11
Figura 10. Precipitación de Asfaltenos	11
Figura 11. Aglomeración y Precipitación de Asfaltenos	12
Figura 12. Solventes y No Solventes para el crudo Souedie	15
Figura 13. Línea de Estabilidad de un Crudo	19
Figura 14. Metodología Experimental	23
Figura 15. Metodología de medición de Parámetros de Estabilidad	28
Figura 16. Parámetros de Solubilidad de los Reactivos de Medición de Estabilidad	29
Figura 17. Detección de la Precipitación de Asfaltenos	31
Figura 18. Analizador SHELL/ZEMATRA	32
Figura 19. Detección del Onset de Floculación en el Analizador ZEMATRA	33
Figura 20. Línea de Estabilidad en el Equipo Zematra.	35

Figura 21. Vista de Asfaltenos en el Microscopio	36
Figura 22. Equipo Near Infrared	40
Figura 23. Celda Near Infrared	41
Figura 24. Detección del Onset de Floculación en la Celda NIR	42
Figura 25. Microscopio Leitz Diaplan	44
Figura 26. Montaje de Filtración en Caliente	46
Figura 27. Esquema de Destilación de Crudos	48
Figura 28. Destilación Simulada de Crudos	51
Figura 29. Fracciones SARA de Crudos	52
Figura 30. Estructuras tipo GEL y tipo SOL	54
Figura 31. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Manual	56
Figura 32. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Castilla	59
Figura 33. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Mezcla U-250	60
Figura 34. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Caño Limón	60
Figura 35. Reserva de Estabilidad con diferentes reactivos	61
Figura 36. Equivalencia entre Escalas de Estabilidad	62
Figura 37. Poder de Solvencia Disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos tolueno/heptano)	65
Figura 38. Poder de Solvencia disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos o-xileno/i-octano)	65
Figura 39. Poder de Solvencia Disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos 1-metil naftaleno/hexadecano)	66
Figura 40. Densidad y gravedad API, Mezclas Castilla-Cupiagua	71

Figura 41. Insolubles en n-C ₇ y n-C ₅ y Contenido de Carbón Conradson, Mezclas Castilla-Cupiagua	71
Figura 42. Viscosidad Cinemática, Mezclas Castilla-Cupiagua	72
Figura 43. Destilación Simulada, Mezclas Castilla-Cupiagua	72
Figura 44. Fracciones SARA, Mezclas Castilla-Cupiagua	73
Figura 45. Densidad y gravedad API. Mezclas Caño Limón-Cupiagua	75
Figura 46. Contenido de Insolubles en n-C ₇ y n-C ₅ y Carbón Conradson. Mezclas Caño Limón-Cupiagua	76
Figura 47. Viscosidad Cinemática, Mezclas Caño Limón-Cupiagua a diferentes condiciones de estabilidad	76
Figura 48. Comportamiento Reológico, Crudo Castilla	77
Figura 49. Comportamiento Reológico, Crudo Cupiagua	78
Figura 50. Alineación de parafinas con el potencial de flujo	79
Figura 51. Mezclas Castilla- Cupiagua, Comportamiento Reológico @ 20°C	79
Figura 52. Comportamiento Reológico, Crudo Caño Limón	80
Figura 53. Mezcla 49% Cupiagua-51% Caño Limón, Comportamiento Reológico	81
Figura 54. Mezcla 55% Cupiagua-45% Caño Limón, Comportamiento Reológico	81
Figura 55. Mezcla 65% Cupiagua-35% Caño Limón, Comportamiento Reológico	81
Figura 56. “Onset” de Precipitación, Mezcla Castilla-Cupiagua	82
Figura 57. “Onset” de Precipitación, Mezcla Caño Limón-Cupiagua	83
Figura 58. Mezclas Castilla-Cupiagua, Primera Observación	84
Figura 59. Mezclas Castilla-Cupiagua, Segunda	85

Observación	
Figura 60. Mezclas Castilla-Cupiagua, Tercera Observación	86
Figura 61. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Primera Observación	87
Figura 62. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Segunda Observación	88
Figura 63. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Tercera Observación	89
Figura 64. Mezclas Castilla -Cupiagua, Orden de adición invertido	89
Figura 65. Sedimentos Totales en Mezclas Castilla-Cupiagua	90
Figura 66. Sedimentos Totales en Mezclas Caño Limón-Cupiagua	90
Figura 67. Rendimientos de Destilación de Mezclas Castilla-Cupiagua	92
Figura 68. Fracciones SARA de los fondos de Destilación	93
Figura 69. Parámetros de Solubilidad de Hildebrand para Solventes Alifáticos	103
Figura 70. Tipos de Fluidos según Comportamiento Reológico	106
Figura 71. Viscosímetro	106
Figura 72. Esquema de Separación SARA	111

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND DE HIDROCARBUROS PUROS	103
ANEXO B. MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE CRUDOS Y SUS FRACCIONES	104
ANEXO C. MEZCLAS DE CRUDOS PREPARADAS PARA EVALUAR EL EFECTO DEL TIEMPO EN LA ESTABILIDAD	114
ANEXO D. DESTILACIONES SIMULADAS	115
ANEXO E. RESULTADOS DEL NIR	117
ANEXO F. SEDIMENTOS EN LAS MEZCLAS	118

TITULO

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE MEZCLAS DE CRUDOS Y SU RELACIÓN CON LA COMPATIBILIDAD*

AUTORES

MARISOL CASTRO GONZÁLEZ
ALEJANDRA MACIAS COLMENARES**

PALABRAS CLAVES

Mezclas de crudos, precipitación de asfaltenos, criterio de compatibilidad, estabilidad, parámetros de estabilidad.

DESCRIPCIÓN

La precipitación de asfaltenos genera depósitos sólidos que ocasionan problemas operacionales en transporte almacenamiento y refinación de crudos.

Este fenómeno se presenta cuando se procesan crudos incompatibles que generan mezclas inestables. Para evitar este problema y garantizar la preparación de mezclas estables, se desarrolló un criterio de compatibilidad basado en la medición de los parámetros de estabilidad *PS* y *PI* de cada crudo, que permite calcular el intervalo de proporciones volumétricas en el que una mezcla de crudos es estable. La efectividad de este criterio se comprobó con otras técnicas en las que se observó la precipitación de asfaltenos, como microscopia, infrarrojo cercano y determinación de sedimentos totales.

La relación entre las condiciones de estabilidad coloidal de asfaltenos y las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos se estudió con cinco crudos de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de ECOPETROL, que por sus propiedades fisicoquímicas representan la gran variedad de crudos que pueden conformar las dietas de una refinería colombiana.

Los resultados de este trabajo mostraron que el contenido de asfaltenos y la gravedad API no son criterios para predecir la estabilidad de un crudo, Este concepto esta asociado con el balance químico entre los asfaltenos y la fase de maltenos del crudo. Igualmente, se observó, que la condición de estabilidad no tiene influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas crudos estudiadas, pero sí en su comportamiento reológico que cambia de Newtoniano a Dilatante en las concentraciones de inestabilidad.

El examen periódico a una serie de mezclas permitió concluir que el tiempo disminuye su estabilidad. Por lo tanto, se debe incluir un factor de seguridad al aplicar el criterio de compatibilidad para la preparación de mezclas que van a ser almacenadas.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas.
Ingeniería Química.
Director: Crisóstomo Barajas Ferreira.

TITLE

STUDY OF BEHAVIOR OF THE PHYSICOCHEMICAL AND RHEOLOGY PROPERTIES OF CRUDE OIL MIXTURES AND ITS RELATION WITH THE COMPATIBILITY*

AUTHORS

MARISOL CASTRO GONZÁLEZ
ALEJANDRA MACIAS COLMENARES**

KEY WORDS

Crude oil mixture, precipitation of asphaltenes, compatibility criterion, stability, stability parameter.

ABSTRACT

The precipitation of asphaltenes generates solid deposits that cause operational problems in terms of transportation, storage and refining of crude oils.

This phenomenon takes place when incompatible crude oils, that generate unstable mixtures, are processed. In order to avoid this problem and assurance the preparation of stable mixtures, a compatibility criterion was developed based on the measuring of the PS and PI stability parameters of each crude oil, that allows calculating the interval of volumetric proportions in which a crude oil mixture is stable. The effectiveness of this criterion was proved by using other techniques such as the microscopy, the near infrared and the determination of the total sediments in which the precipitation of asphaltenes was observed.

The relation between the conditions of the colloidal stability of asphaltenes and the physicochemical and rheology properties of crude oil mixtures was studied with five crude oils that are basic and of high availability in the processes of refining at ECOPETROL and that due to their physicochemical properties represent the great variety of crude oil that can constitute the diets of a Colombian refinery.

The results of this project showed that the content of asphaltenes and the API gravity are not criterions to predict the stability of a crude oil. This concept is associated with the chemical balance between the asphaltenes and the phase of maltenes of the crude oil. It was observed equally, that the condition of stability does not have an influence on the physicochemical properties of the crude oil mixtures that were studied, but it does in their rheology behavior that changes from Newtonian to Dilated in the concentration of instability.

* Degree thesis

** Faculty of Physicochemical Engineerings.
Chemical Engineering.
Director: Crisóstomo Barajas Ferreira.

INTRODUCCIÓN

La precipitación de asfaltenos durante el transporte, almacenamiento y refinación de crudos, genera depósitos sólidos en los diferentes equipos ocasionando diariamente serios problemas operacionales como: pérdidas de energía por la disminución de la transferencia de calor a través de superficies con suciedad; daño en reactores por envenenamiento de catalizadores; obstrucción de flujo, caídas de presión, taponamiento en equipos y separación de fases en tanques de almacenamiento.

Algunas refinerías son conscientes, que este fenómeno se presenta cuando se procesan crudos incompatibles que generan mezclas inestables (presencia de asfaltenos precipitados). Sin embargo, ninguna refinería puede ser económicamente viable sin realizar las mezclas necesarias para obtener un crudo con las características deseadas y manejar las existencias de materia prima que llegan al mismo tiempo a un limitado número de tanques de almacenamiento.

Las empresas petroleras líderes en la industria del petróleo han entendido el impacto de este fenómeno en sus operaciones y han desarrollado modelos que les permite predecir y evitar este tipo de problemas. Otras refinerías por un procedimiento de ensayo y error han encontrado la forma de disminuir y evitar ciertos tipos de crudos en sus dietas.

En la actualidad los diferentes esquemas de preparación de dietas de crudos de la Gerencia Complejo Barrancabermeja, GCB, y la Gerencia Refinería de Cartagena, GRC, reciben mezclas de crudos desde los campos de producción y estaciones de bombeo sin considerar criterios de compatibilidad y parámetros de estabilidad, corriendo el riesgo de generar mezclas de

crudos inestables, que afectan las operaciones y producen considerables pérdidas económicas por parada y reparación de equipos.

En este trabajo se estudió la relación entre las condiciones de estabilidad coloidal de asfaltenos y las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos. Paralelamente, se desarrolló un criterio de compatibilidad para la preparación de mezclas estables, basado en parámetros de estabilidad ó *“modelo de compatibilidad de crudos”* cuya aplicación minimiza los problemas generados por la precipitación de asfaltenos.

Esta investigación se realizó con cinco crudos de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de ECOPETROL, que por sus propiedades fisicoquímicas representan la gran variedad de crudos que pueden conformar las dietas de una refinería colombiana.

Este es el primer estudio que se realiza en ECOPETROL para involucrar el concepto de estabilidad en la preparación de dietas de crudos, el cual sin lugar a dudas es de gran importancia en el proyecto de optimización de las refinerías que se esta desarrollando actualmente en esta empresa.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 PROPIEDADES DE LOS CRUDOS

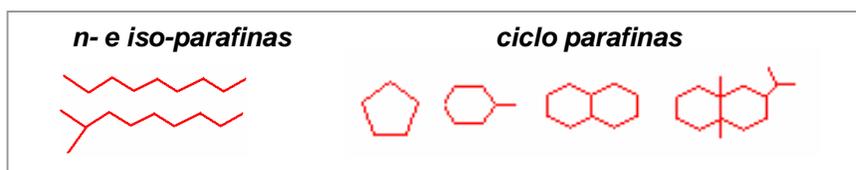
La formación del petróleo ocurre en dos etapas: acumulación del material orgánico y transformación de este por la acción combinada de temperatura y presión. Por tal motivo, la composición química de un crudo, depende, del tipo de material orgánico (*tipo de Querógeno*) y del grado al cual estos materiales han sido convertidos por la acción del tiempo, condiciones del yacimiento y microorganismos (*maduración*). El petróleo que es utilizado hoy en la producción de combustibles, es el producto de materia orgánica depositada hace 200 o 330 millones de años, donde los crudos de una misma área geográfica pueden diferir en propiedades químicas y físicas debido a una diferente maduración. Más aún; el crudo de una misma fuente puede tener diferente grado de maduración dependiendo de la profundidad del yacimiento, es decir, de las condiciones de presión, temperatura y actividad bacteriana ⁽²⁸⁾.

1.1.1 Composición Química. Los crudos están constituidos por miles de diferentes moléculas de hidrocarburos. Sin embargo, las proporciones de los elementos que las forman varían dentro de un intervalo relativamente estrecho, donde el contenido de carbono es de 83 a 87 %m, el contenido de hidrógeno varía entre 10 y 14 %m, con pequeñas concentraciones de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales, principalmente, Na, Ni, V y Ca ⁽²⁶⁾.

Los millones de diferentes moléculas de hidrocarburos que conforman el petróleo son agrupadas en cuatro familias: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos ^(1, 6, 18, 31).

§ **Hidrocarburos Saturados.** Comprenden los hidrocarburos alifáticos (parafinas) y nafténicos (cicloparafinas). Las parafinas, son moléculas no polares, de cadenas lineales y ramificadas. Las cicloparafinas, tienen uno o más anillos, principalmente de 6 átomos de carbono enlazados normalmente con cadenas alquílicas (*Figura 1*).

Figura 1. Moléculas de Saturados

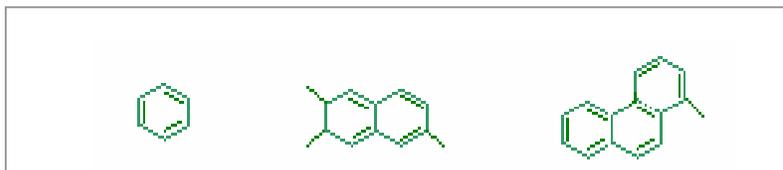


La proporción de saturados en un crudo normalmente decrece con el incremento del peso molecular de las fracciones, así, los saturados están generalmente en las fracciones más livianas del crudo. Las ceras son un subgrupo de los saturados que consisten básicamente en cadenas rectas de alcanos en el intervalo C_{20} a C_{30} y se caracterizan por precipitar como partículas sólidas a bajas temperaturas ⁽¹⁾.

§ **Hidrocarburos Aromáticos.** Son moléculas altamente insaturadas y polares que se caracterizan por tener en su estructura al menos un anillo bencénico. Al igual que los hidrocarburos nafténicos, a los anillos aromáticos pueden unirse cadenas laterales parafínicas y formar estructuras mixtas, las cuales presentan propiedades físicas y químicas propias de ambos compuestos ^(6, 13).

Los aromáticos son frecuentemente clasificados en mono-, di-, tri- y poliaromáticos dependiendo del número de anillos bencénicos presentes en la molécula (*Figura 2*).

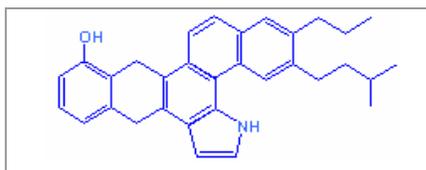
Figura 2. Moléculas de Aromáticos



§ **Resinas.** Están conformadas por estructuras aromáticas, nafténicas y alquílicas, con presencia de heteroátomos (principalmente nitrógeno, azufre y oxígeno) que le dan cierto carácter polar. Por definición según solubilidad, las resinas constituyen la fracción del crudo que es soluble en alcanos livianos como el pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido ⁽²⁶⁾.

Las resinas tienen una estructura similar a los asfaltenos, pero con menor peso molecular (<1000g/mol) (Figura 3). Son los componentes con mayor poder de adsorción y actúan como agentes dispersantes, peptizadores y estabilizadores de los asfaltenos. En estado puro, son líquidos pesados o sólidos pegajosos de color rojizo y son tan volátiles como los demás hidrocarburos del mismo tamaño molecular.

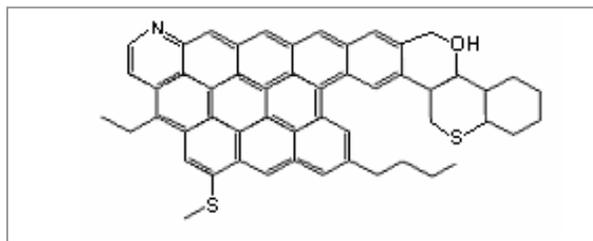
Figura 3. Molécula de Resina



§ **Asfaltenos.** Al igual que las parafinas son definidos según su solubilidad, constituyen la fracción del crudo que precipita en alcanos livianos como pentano, hexano o heptano, pero que es soluble en solventes aromáticos como tolueno y benceno ^(18, 25).

Los asfaltenos son los componentes negros del petróleo y están constituidos por cicloparafinas, e hidrocarburos aromáticos condensados de grandes pesos moleculares con cadenas laterales. Son las moléculas con mayor número de sitios polares debido a la alta presencia de heteroátomos (O, S y N) y a una complejidad de constituyentes organometálicos de Ni, V y Fe (Figuras 4, 5 y 6) ^(1, 5, 25).

Figura 4. Molécula de Asfalteno

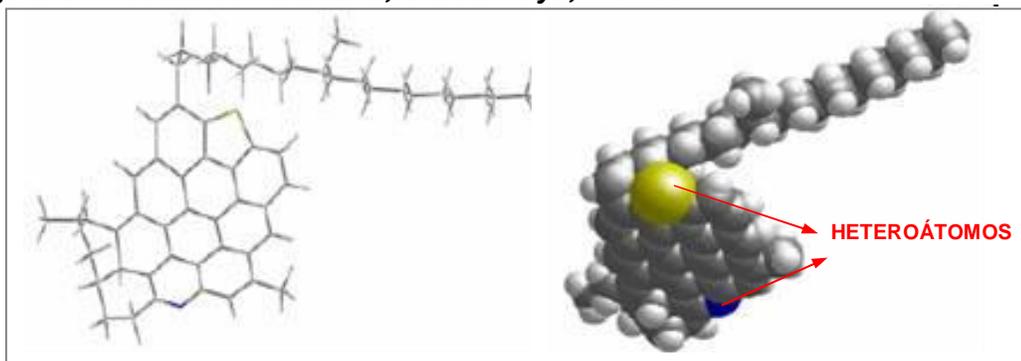


La estructura molecular de los asfaltenos ha sido objeto de muchas investigaciones ^(17, 22, 19) basadas en métodos físicos como: Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear (NMR), Resonancia Electrón Spin (ESR), Rayos X, Espectroscopia de Masa y químicos como: Hidrogenación, Oxidación, etc., de las que se puede concluir que los asfaltenos son asociaciones de poliaromáticos sustituidas con cadenas alquílicas de variados tamaños.

El peso molecular de los asfaltenos ha sido difícil de medir debido a la tendencia que tienen de asociarse entre ellos mismos, pero se considera que está en el intervalo de 500-2000 g/mol con un tamaño molecular de 12 a 24 Å ⁽¹⁾.

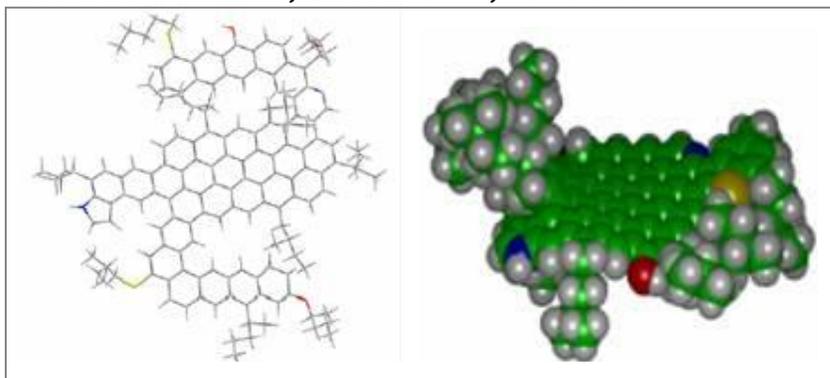
Dos modelos de moléculas de asfaltenos son mostrados en las siguientes figuras.

Figura 5. Modelo de Asfalteno, Crudo Maya, México



ZAJAC, SETHI and JOSEPH /94.

Figura 6. Modelo de Asfalteno, Crudo Furrial, Venezuela



STRAUSZ, O; PENG,P and MURGICH,J. /2002

1.1.2 Clasificación de Crudos. Los crudos son generalmente clasificados en seis grupos dependiendo de la cantidad relativa de compuestos aromáticos, nafténicos y parafínicos presentes en estos ⁽¹⁴⁾ (Tabla 1).

Figura 7. Diagrama Ternario de Clasificación de Crudos según Composición

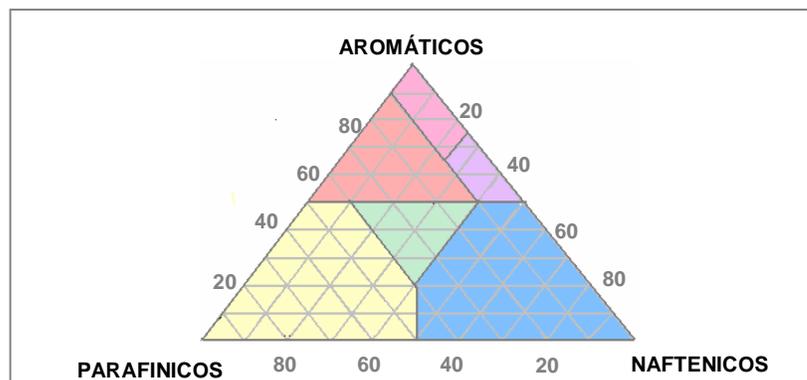


Tabla 1. Clasificación de Crudos según composición

 Parafínico	parafínicos + naftenos >50% Parafínicos > naftenos Parafínicos > 40%	 Aromático - Nafténico	naftenos >25% aromáticos > 50% parafínicos < 10%
 Nafténico	parafínicos + naftenos >50% naftenos > parafínicos naftenos > 40%	 Aromático intermedio	aromáticos > 50% parafínicos > 10%
 Parafínico-Nafténico	aromáticos < 50% parafínicos <40% naftenos < 40%	 Aromático-Asfáltico	naftenos > 25% parafínicos < 10%

Según su Gravedad API ($^{\circ}$ API), los crudos se clasifican en livianos, intermedios, pesados y extrapesados ⁽¹⁵⁾.

Tabla 2. Clasificación de Crudos según Gravedad API

CRUDO	Densidad (g/cm ³)	$^{\circ}$ API
Extrapesado	>1,000	<10,0
Pesado	1,000 – 0,934	10,0 – 20,0
Mediano	0,934 – 0,8762	20,0 – 30,0
Livianos	< 0,8762	> 30,0

Otro método para clasificar los crudos es según su *factor de caracterización K* (Tabla 3). En éste método, los crudos se agrupan por familias y su clasificación depende del factor *K* de la gasolina y del destilado lubricante del crudo¹. Un crudo *Parafínico-intermedio, PI*, significa que tanto la gasolina, como las fracciones livianas son de carácter parafínico, mientras que la fracción de destilado lubricante es de carácter intermedio. Los crudos parafínicos tienen un factor *K* mayor a 12,2, los crudos intermedios entre 11,45 y 12,2 y en los crudos pesados donde predominan las estructuras nafténicas y aromáticas *K* es menor a 11,5 ⁽²⁶⁾.

¹ La determinación del factor *K* es detallada en el anexo B.

Tabla 3. Clasificación de Crudos según el Factor K

Crudo	Fracción	Factor K
Parafínico (P)	Gasolina	> 12
	Destilado Lubricante	> 12,2
Parafínico - Intermedio (PI)	Gasolina	> 12
	Destilado Lubricante	11,4 - 12
Intermedio – Parafínico (IP)	Gasolina	11,5 - 12
	Destilado Lubricante	> 12 ,2
Intermedio (I)	Gasolina	11,5 – 12
	Destilado Lubricante	11,4 - 12,1
Intermedio – Nafténico (IN)	Gasolina	11,5 – 12
	Destilado Lubricante	< 11,4
Nafténico Intermedio (NI)	Gasolina	< 11,5
	Destilado Lubricante	11,4 - 12,1
Nafténico (N)	Gasolina	< 11,5
	Destilado Lubricante	< 11,4

Entre los crudos parafínicos, se encuentra una subclasificación de *Parafínicos Intermedios*, donde los hidrocarburos presentes en cada una de las fracciones tienen menor carácter parafínico y aparecen estructuras nafténicas, que modifican las propiedades fisicoquímicas del crudo hacia la clasificación de nafténica.

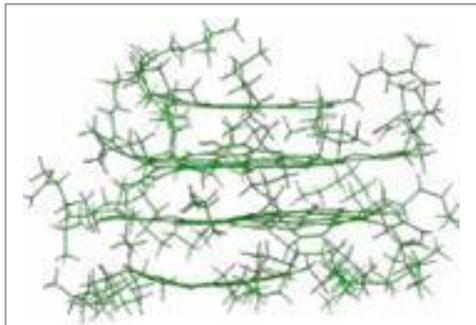
En la clasificación *Intermedia*, existe un balance entre estructuras de carácter parafínico y nafténico. Es importante resaltar, que en cada una de estas fracciones también se encuentran hidrocarburos que tienen en su estructura anillos aromáticos, pero su concentración es relativamente baja, de tal forma que las propiedades del crudo y sus fracciones son definidas por la mayor concentración de los hidrocarburos parafínicos y nafténicos.

En esta clasificación no se incluyen los crudos con tendencia aromática, pues sus valores de Factor K caen dentro de los intervalos mostrados para crudos nafténicos.

1.2 AGREGACIÓN Y PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

El comportamiento de fases de los asfaltenos ha sido tema de discusión en numerosos estudios que convergen a reconocer la complejidad de éste, debido a que los asfaltenos se encuentran como sólidos de aproximadamente 3nm ⁽¹⁾ suspendidos coloidalmente en el crudo. Cada partícula de asfalteno consiste en una o más laminas aromáticas de monómeros de asfaltenos (*Figura 8*) con resinas adsorbidas que actúan como surfactantes para estabilizar la suspensión coloidal ^(1, 18, 19).

Figura 8. Polímero de Asfaltenos

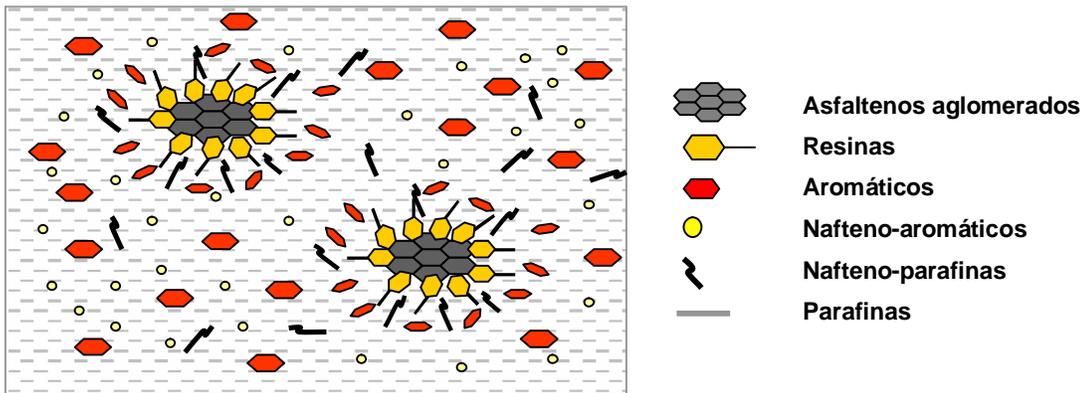


La organización molecular de un crudo depende de fuerzas de Van der Waals, transferencia de cargas y puentes de Hidrogeno. Las fuerzas de Van der Waals se dan entre todo tipo de átomos y son las responsables de la existencia de líquidos y sólidos de hidrocarburos puros donde las otras fuerzas como la electrostática y la de transferencia de carga son escasas o inexistentes ⁽¹⁹⁾.

En los crudos, que están conformados generalmente con un 95% de átomos de C y H, las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas de repulsión son las que determinan sus propiedades. Sin embargo, la presencia de heteroátomos en asfaltenos y resinas introduce la contribución de fuerzas de transferencia de cargas ^(5, 18).

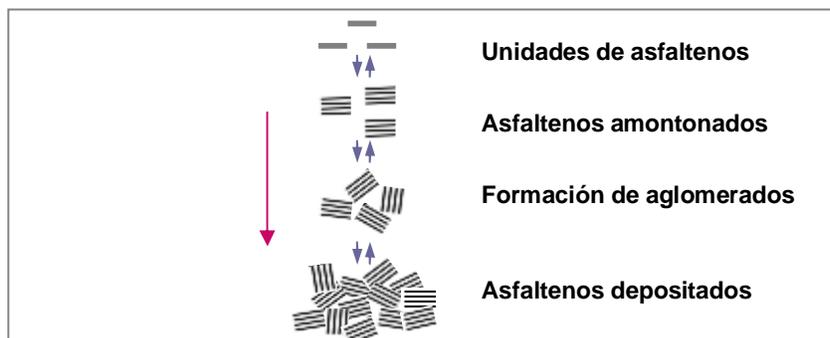
Las resinas están típicamente compuestas por grupos finales altamente polares que frecuentemente contienen heteroátomos y por largos grupos parafínicos no polares. Así, las resinas son atraídas al interior de los agregados de asfaltenos por sus grupos finales, esta atracción es el resultado de puentes de hidrogeno entre los heteroátomos y atracciones dipolo-dipolo dados por la alta polaridad de las moléculas de resinas y asfaltenos. Por lo tanto, la parte parafínica de las resinas se orienta hacia el exterior del agregado creando una capa no polar, la cual debido a fuerzas estéricas de repulsión no permite la agrupación con otros agregados ⁽⁵⁾.

Figura 9. Agregados de Asfaltenos Peptizados por las Resinas



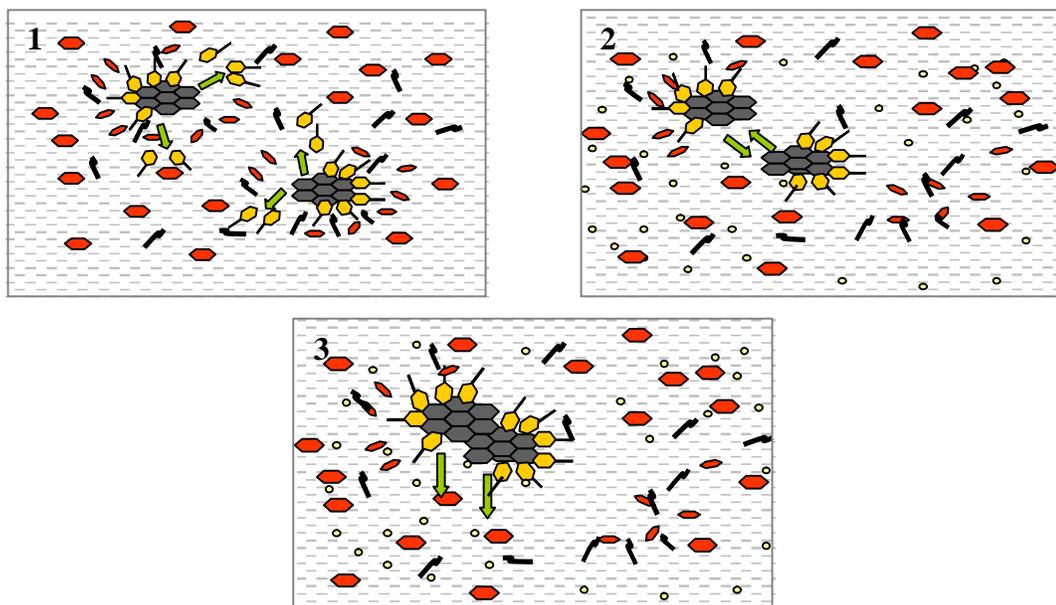
En un sistema coloidal la fase dispersa (asfaltenos) puede permanecer en dicho estado indefinidamente o flocular de una manera reversible o irreversible y precipitar fuera de la suspensión.

Figura 10. Precipitación de Asfaltenos



La solubilidad de los asfaltenos depende de un delicado balance entre estos y las fracciones más ligeras de un crudo. Los aromáticos al ser altamente polares se comportan como solventes de asfaltenos, contrario a las parafinas que son no polares. Cualquier perturbación desfavorable a este balance, puede inducir la precipitación de los asfaltenos (*Figura 10*). Por ejemplo, la adición de un Parafínico liviano a una solución que contiene asfaltenos bajará su poder de solvencia, las resinas actuarán a esta perturbación desorbiéndose de los asfaltenos en un intento por restablecer el equilibrio termodinámico en la solución, incrementándose así la probabilidad para que los asfaltenos se agreguen entre ellos mismos hasta una eventual precipitación ^(1, 10, 11, 16) (*Figura 11*).

Figura 11. Aglomeración y Precipitación de Asfaltenos



1.3 ESTABILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE CRUDOS

Los asfaltenos que precipitan de un petróleo tienden a formar depósitos, que originan ensuciamiento y coque en los equipos de transporte y refinación, por lo que en los últimos años, la industria petrolera se ha interesado en la

solución de estos problemas a partir del estudio de la estabilidad y la compatibilidad de mezclas de hidrocarburos líquidos.

Dentro de este trabajo un crudo es **estable**, cuando los asfaltenos presentes se encuentran suspendidos homogéneamente en la fase líquida y es **inestable**, cuando los asfaltenos se aglomeran y precipitan ^(7, 20).

Algunos estudios han mostrado que al mezclar crudos diferentes (inicialmente estables) se puede generar precipitación de asfaltenos. Este fenómeno es conocido como *incompatibilidad de crudos* ^(24, 27, 30, 31). “Dos o mas crudos son **incompatibles** cuando al ser mezclados se presenta precipitación de asfaltenos”.

La estabilidad de un hidrocarburo se determina a partir de los *parámetros de estabilidad* que se deducen del *parámetro de solubilidad de Hildebrand*.

1.3.1 Parámetro de Solubilidad de Hildebrand, d . Es una medida de la interacción o energía cohesiva entre las moléculas de una sustancia pura que indica su capacidad de solvencia. Este parámetro tiene en cuenta el efecto de tres distintas contribuciones: fuerzas de dispersión, fuerzas dipolares y enlaces de Hidrogeno ^(2, 25).

El parámetro de solubilidad fue definido inicialmente dentro *del Modelo de Solución Regular*²⁽⁹⁾ como:

$$d = \left(\frac{DH^v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Donde, DH^v es la entalpía molar; V , el volumen molar; T , la temperatura y R la constante de los gases.

² HILDEBRAND, J, H; WORD, S.E. *J.Chem. Phys*, 1993. v.1. p 817-822

La densidad de energía cohesiva o presión interna experimentada por las moléculas de un solvente específico está relacionada con el calor de vaporización. Así, la expresión más comúnmente usada para el cálculo de este parámetro en solventes orgánicos es:

$$d_i = \left(\frac{DU_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Donde, d_i , es el parámetro de solubilidad; DU , la energía de vaporización de un gas ideal [cal/gmol] y V_i , el volumen molar. Por regla, para una mezcla de sustancias puras el parámetro de solubilidad puede ser calculado a partir de un promedio volumétrico entre los valores de cada componente.

Aunque el parámetro de solubilidad de muchos líquidos puros a 25 °C es conocido (*Anexo A*), pues la energía de vaporización y el volumen molar pueden ser medidos directamente, no se obtiene de la misma manera para los asfaltenos, ya que no es posible evaporarlos ⁽³¹⁾.

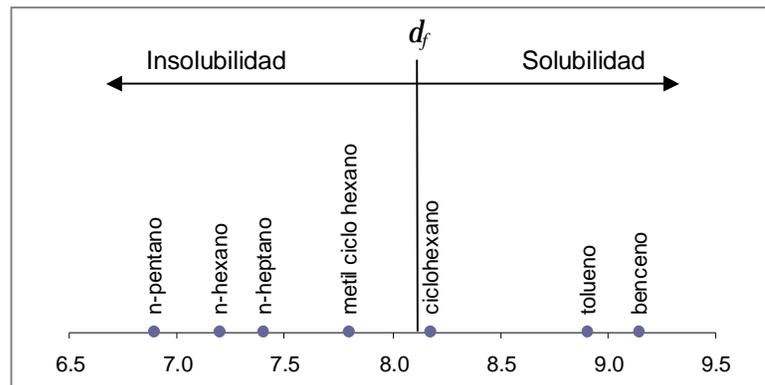
En el año 2000 Whiehe y Kennedy ⁽³¹⁾ plantearon, que una dispersión asfalteno-resina dada, flocula cuando se encuentra en un medio líquido con un parámetro de solubilidad igual o menor a un valor específico. Esta hipótesis se demostró al ordenar una serie de hidrocarburos puros en incremento de parámetro de solubilidad y observar que aquellos con un d menor a cierto valor, precipitan los asfaltenos presentes en un producto y aquellos con un d de mayor valor los disuelven completamente a una concentración dada (*Figura 12*).

A partir de esto se propuso un nuevo parámetro denominado **parámetro de solubilidad de floculación**, d_f , característico de la dispersión resina-asfalteno presente en un producto y que tiene un valor igual al parámetro de

solubilidad, d , del medio líquido en el cual esta dispersión “justo” comienza a precipitar ⁽³¹⁾.

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

Figura 12. Solventes y No Solventes para el Crudo Souedie



Al mezclar separadamente 0,1g de crudo *Souedie* con 25ml de una serie de solventes (*Figura 12*), Wiehe observó que los asfaltenos presentes en este crudo se mantenían dispersos con ciclohexano y otros solventes de mayor d , pero precipitaban cuando se mezclaba con metil-ciclohexano y otros solventes de menor d , entonces el *parámetro de solubilidad de floculación*, d_f , del crudo tiene un valor entre $7,80 \text{ [cal/ml]}^{1/2}$ (metil ciclo hexano) y $8,19 \text{ [cal/ml]}^{1/2}$ (ciclohexano).

El parámetro de solubilidad de floculación, d_f , de un crudo puede determinarse mezclándolo con un solvente y adicionando un no-solvente de asfaltenos (titulante) en cantidades discretas hasta el “*onset de precipitación*”

(inicio de la precipitación de asfaltenos). El d_f será igual al *parámetro de solubilidad de la mezcla*, d_{mix} , calculado como un promedio volumétrico en este punto.

$$d_f = d_{mix} = \frac{V_T d_T + V_S d_S + V_O d_O}{V_T + V_S + V_O} \quad (3)$$

Donde, V_O , es el volumen de crudo; V_S , el volumen de sustancia solvente; V_T , el volumen de sustancia titulante en el “onset” de precipitación y d_O , d_S , d_T son los parámetros de solubilidad del crudo, solvente y titulante respectivamente.

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

1.3.2 Parámetros de Estabilidad. La estabilidad de un crudo se determina a partir de los parámetros de estabilidad deducidos teóricamente de los parámetros de solubilidad.

El poder de solvencia disponible de un crudo se expresa con el parámetro de estabilidad, PS, (Ecuación 4) dentro de una escala de solvencia entre el parámetro de solubilidad de una sustancia aromática pura con alto poder para solubilizar asfaltenos y el parámetro de solubilidad de una sustancia parafínica que induce su precipitación. Este poder de solvencia depende de las características químicas de los maltenos³ que constituyen el crudo.

³ Maltenos: Fase aceite del crudo, no incluye a los asfaltenos.

El poder de solvencia requerido por los asfaltenos de un crudo para mantenerse disueltos se expresa con el parámetro de estabilidad, PI , (Ecuación 5) que es directamente proporcional al parámetro de solubilidad de floculación del crudo, d_f . El valor de este parámetro depende de la naturaleza química de los asfaltenos y de las resinas asociadas a estos.

$$PS = 100 \frac{(d_o - d_T)}{(d_S - d_T)} \quad (4)$$

$$PI = 100 \frac{(d_f - d_T)}{(d_S - d_T)} \quad (5)$$

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

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

$$d_f = \frac{V_T d_T + V_S d_S + V_o d_o}{V_T + V_S + V_o} \quad \text{“En el onset de precipitación”}^4 \quad (6)$$

Restando d_T a cada lado

$$d_f - d_T = \frac{V_S (d_S - d_T)}{V_T + V_S + V_o} + \frac{V_o (d_o - d_T)}{V_T + V_S + V_o} \quad (7)$$

⁴ “Onset” de precipitación: inicio de la precipitación de asfaltenos.

Dividiendo en $d_s - d_T$

$$\frac{d_f - d_T}{d_s - d_T} = \frac{V_s}{V_T + V_s + V_o} + \frac{V_o(d_o - d_T)}{(d_s - d_T)V_T + V_s + V_o} \quad (8)$$

Multiplicando y dividiendo por $100/(V_s + V_T)$, se obtiene:

$$\frac{d_f - d_T}{d_s - d_T} = \frac{V_s + V_T}{100(V_T + V_s + V_o)} \left[\frac{100 V_s}{V_s + V_T} + \frac{100 V_o(d_o - d_T)}{(V_s + V_T) \cdot (d_s - d_T)} \right] \quad (9)$$

Despejando

$$\frac{100 V_s}{V_s + V_T} = \frac{100 (V_T + V_s + V_o)}{V_s + V_T} \frac{d_f - d_T}{d_s - d_T} - \frac{100 V_o(d_o - d_T)}{(V_s + V_T) \cdot (d_s - d_T)} \quad (10)$$

$$\frac{100 V_s}{V_s + V_T} = \left[\frac{100 V_o}{V_s + V_T} + 100 \right] \frac{d_f - d_T}{d_s - d_T} - \frac{100 V_o(d_o - d_T)}{(V_s + V_T) \cdot (d_s - d_T)} \quad (11)$$

Ordenando

$$\frac{100 V_s}{V_s + V_T} = 100 \frac{(d_f - d_T)}{(d_s - d_T)} + \frac{100 V_o}{V_s + V_T} \cdot \left[\frac{(d_f - d_T) - (d_o - d_T)}{(d_s - d_T)} \right] \quad (12)$$

Reemplazando con las ecuaciones (4) y (5):

$$\frac{100 V_s}{V_s + V_T} = PI + \frac{100 V_o}{V_s + V_T} \cdot \left[\frac{PI - PS}{100} \right] \quad \text{“Línea de estabilidad del crudo”} \quad (13)$$

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

$$y = \frac{100 V_s}{V_s + V_T} \quad (14)$$

$$x = \frac{100 V_o}{V_s + V_T} \quad (15)$$

$$a = PI \quad (16)$$

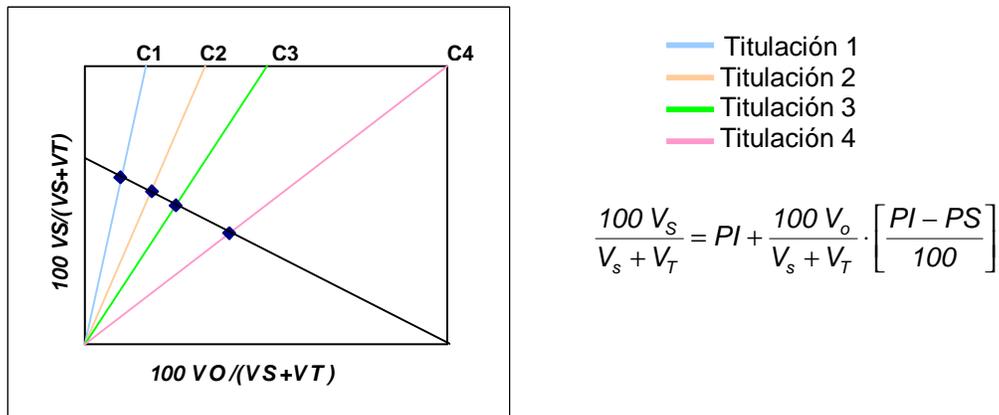
$$b = \left[\frac{PI - PS}{100} \right] \quad (17)$$

Si se preparan varias mezclas de crudo con solvente patrón a diferentes concentraciones, y a cada una se le adiciona volúmenes discretos de titulante patrón hasta el “onset” de precipitación, se obtienen una serie de datos de V_{O_i} , V_{S_i} , V_{T_i} , que permiten calcular la *relación de floculación* y la *concentración de dilución*, para cada titulación, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Relación de Floculación: } FR_i = \frac{100 V_{S_i}}{V_{S_i} + V_{T_i}} \\ \text{Concentración de dilución: } C_i = \frac{100 V_{O_i}}{V_{S_i} + V_{T_i}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} (18) \\ \text{En el "onset" de precipitación} \\ (19) \end{array}$$

La línea que se construye a partir de los valores FR_i vs C_i , corresponde a la línea de estabilidad del crudo (Figura 13).

Figura 13. Línea de Estabilidad de un Crudo



El corte de esta recta con el eje y corresponde al valor del parámetro de estabilidad PI y en el corte de la línea con el eje x, tenemos:

$$0 = PI + 100C^* \cdot \left[\frac{PI - PS}{100} \right] \quad (20)$$

De donde se obtiene el parámetro de estabilidad PS , como:

$$PS = PI \cdot \left[1 + \frac{1}{C^*} \right] \quad (21)$$

§ **Reserva de Estabilidad de un Hidrocarburo.** La estabilidad de un hidrocarburo esta dada por la relación entre el poder de solvencia de sus maltenos, dado por el parámetro PS y el poder de solvencia requerido por sus asfaltenos dado por el parámetro PI . Cuando un producto es estable ($PS/PI > 1$) se dice que existe suficiente poder de solvencia para mantener los asfaltenos en suspensión coloidal. Si la fase aceitosa del producto no tiene suficiente poder de solvencia, el producto será inestable lo cual resulta en asfaltenos precipitados.

§ **Poder de Solvencia Disponible para una Mezcla de Hidrocarburos.** El parámetro de estabilidad, PS , de una mezcla de hidrocarburos puros se calcula como un promedio volumétrico entre los PS de los componentes, de acuerdo a la regla de mezcla de parámetros de solubilidad.

$$PS_{mix} = \frac{\sum PS_i \cdot V_i}{\sum V_i} \quad (22)$$

§ **Parámetros de Estabilidad para Hidrocarburos sin Asfaltenos.** Los productos que no contiene asfaltenos, son casi ó totalmente solubles en el titulante (ej: n-heptano), por lo tanto tienen un PI , igual a 0. El parámetro de estabilidad PS para estos productos se obtiene de forma indirecta al titular una *solución estándar de asfaltenos*⁵ con una mezcla del hidrocarburo y titulante.

⁵ *Solución Estándar de asfaltenos: solución al 1% m/m de asfaltenos en solvente patrón.*

Los asfaltenos extraídos de un crudo en particular, siempre floccularán a un parámetro de solubilidad, d , específico. A partir de esta definición se puede afirmar que el parámetro de solubilidad, d , de una mezcla de *solución estándar de asfaltenos* y titulante en el “onset” de precipitación, es igual, al parámetro de solubilidad, d , en el “onset” de una mezcla de *solución estándar de asfaltenos*, titulante e hidrocarburo problema .

$$d_f = \frac{V_{SE}d_{SE} + V_Td_T}{V_{SE} + V_T} = \frac{V_{SE}d_{SE} + V_Td_T + V_Od_O}{V_{SE} + V_T + V_O} \quad (23)$$

Por lo tanto, el parámetro de estabilidad, PS , calculado como un promedio volumétrico es igual para ambas mezclas. En el “onset” de precipitación de la mezcla de solución estándar con titulante tenemos:

$$PS_{mix} = \frac{V_{SE1}(PS)_{SE} + V_T(PS)_T}{V_{SE1} + V_T} \quad V_T = V_1 \quad (24)$$

Igualmente, en el onset de precipitación de la mezcla de solución estándar, hidrocarburo y C volúmenes de titulante, tenemos:

$$PS_{mix} = \frac{V_{SE2}(PS)_{SE} + V_O(PS)_O + V_T(PS)_T}{V_{SE2} + V_O + V_T} \quad V_T + V_O = V_2 \quad (25)$$

Como $V_T = CV_O$ entonces:

$$V_O = \frac{V_2}{1+C} \quad (26) \quad V_T = \frac{C \cdot V_2}{1+C} \quad (27)$$

Como la solución estándar es predominantemente solvente tiene un $(PS)_{SE} = 100$ y el titulante tiene un $(PS)_T = 0$

Si el volumen de solución estándar es el mismo en ambas titulaciones, por igualación de las *Ecuaciones (25) y (24)* se obtiene:

$$\frac{100V_{SE}}{V_{SE} + V_1} = \frac{100V_{SE} + \left(\frac{V_2}{1+C}\right)(PS)_O}{V_{SE} + V_2} \quad (28)$$

Ordenando

$$(PS)_O = \frac{100V_{SE}(V_{SE} + V_2)(1+C)}{V_2(V_{SE} + V_1)} - \frac{100V_{SE}(1+C)}{V_2} \quad (29)$$

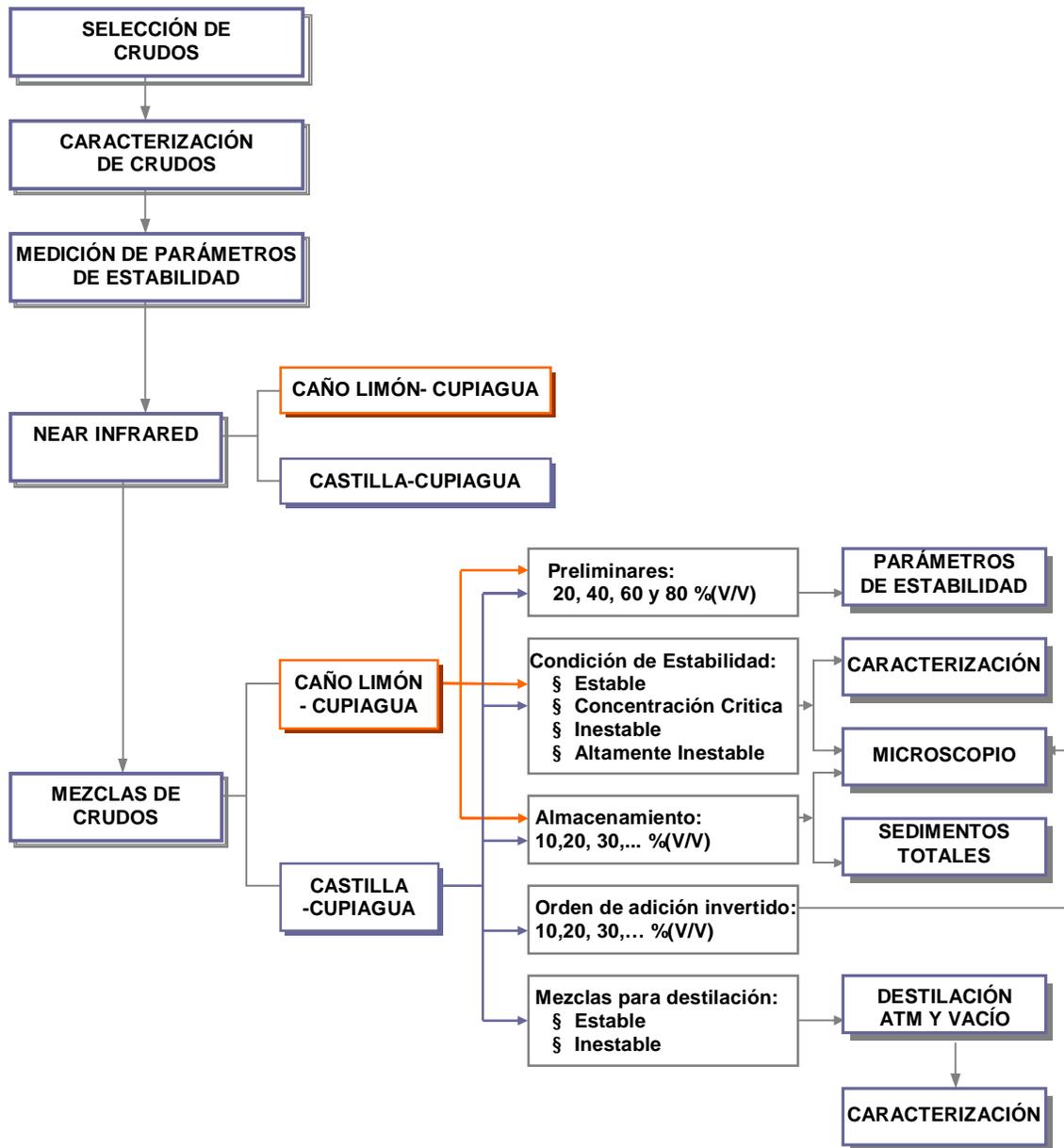
Si el volumen de solución estándar, V_{SE} , es igual a 1, el poder de solvencia del hidrocarburo $(PS)_O$ se expresa por la formula simplificada

$$(PS)_O = \frac{100(1+C) \cdot (V_2 - V_1)}{V_2(1+V_1)} \quad (30)$$

2. EXPERIMENTAL

La metodología experimental desarrollada en este trabajo se esquematiza en el siguiente diagrama de flujo.

Figura 14. Metodología Experimental



2.1 SELECCIÓN DE LOS CRUDOS DE ESTUDIO

Se seleccionaron cinco crudos típicos, de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de crudos de la GCB⁶ y la GRC⁷ de ECOPETROL, que difieren ampliamente en sus características fisicoquímicas.

2.1.1 Crudo Castilla. Es un crudo pesado de 12,4°API, que hace parte del esquema de refinación de crudo mezclado de la refinería de Barrancabermeja, cuya carga está alrededor de 140.000 BPD⁸. Es utilizado para la obtención de destilados, gasóleos (cargas a las unidades de FCC) y fondos para el esquema de fondos del barril de la Unidad de Balance de esta refinería.

En este trabajo se utilizó una muestra del crudo Castilla tomada del *Tanque 101 de la estación Castilla*, el día 1 de abril de 2003.

2.1.2 Crudo Caño Limón. Es un crudo Intermedio Parafínico de 29,3°API. Forma parte importante del esquema de crudo mezclado de la GCB y de la GRC. La producción actual de este crudo es de 120.000 BPD y es transportado desde el campo Caño Limón en la planicie oriental colombiana hasta la GCB y al puerto de Coveñas a través del oleoducto Caño Limón-Coveñas.

La muestra de crudo Caño Limón utilizado en éste estudio se tomó de la GRC el día 4 de febrero del 2003.

⁶ GCB: Gerencia Complejo de Barrancabermeja..

⁷ GRC: Gerencia Refinería de Cartagena.

⁸ BPD: Barriles por día.

2.1.3 Crudo Cupiagua. Es un crudo Parafínico Liviano de 44,7 °API, que llega segregado (separado de otros crudos) a la GCB, como único crudo del esquema parafínico, utilizado para la producción de destilados lubricantes y ceras en las *unidades 150 y 2100* (lado atmosférico) y *la unidad 131* (lado vacío) de la refinería.

La muestra se tomó en la estación Porvenir el día 8 de noviembre de 2002.

2.1.4 Crudo Cusiana. Es un crudo Liviano de 39,5 °API, que llega segregado a la GCB y es procesado en la *unidad 2000 con una capacidad de 65.000 BPD* para la producción de Diesel de bajo azufre utilizado principalmente en la ciudad de Bogotá y crudo reducido que se distribuye directamente a las *unidades de Cracking UOP I, UOP II y Orthoflow*.

El campo Cusiana esta ubicado en el piedemonte llanero colombiano y tiene una producción de 270.000 BDP. La muestra de este crudo fue tomada en la *unidad LACT del CPF Cusiana (Centro de Producción y Facilidades)* el 3 de febrero de 2003.

2.1.5 Crudo Mezcla U-250. Es una mezcla de crudos de 24,5°API, preparada para la *Unidad 250* de la GCB el día 1 de noviembre de 2002. Representa una dieta típica de las *Unidades 200 y 250* para la obtención de destilados, gasóleos (cargas a las Unidades de FCC) y fondos para el esquema de fondos del barril de la Unidad de Balance.

2.2 TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE CRUDOS

En este estudio se estableció un tratamiento especial a cada crudo, para garantizar la invariabilidad de sus propiedades fisicoquímicas y la representabilidad de las muestras, teniendo en cuenta los siguientes criterios:

§ Almacenamiento

- Los crudos Cupiagua y Cusiana por su alto contenido de volátiles fueron guardados después del muestreo en cuarto frío a -8°C para evitar la pérdida de hidrocarburos livianos.
- Los crudos Castilla, Caño Limón y Mezcla U-250 se almacenaron a temperatura ambiente en recipientes herméticos.

§ Homogenización

- El crudo Castilla por ser un crudo pesado y altamente viscoso tiende a formar grumos después de un periodo de almacenamiento, por lo cual fue necesario una homogenización previa a la toma de muestras, que consistía en una agitación vigorosa con calentamiento hasta 50°C . Una vez alcanzada esta temperatura, se suspendía el calentamiento y se mantenía la agitación hasta reestablecer la temperatura ambiente.
- El crudo caño Limón tenía una apariencia no uniforme por la presencia de cristales de parafinas, que tienden a acumularse en algunas zonas del recipiente. Antes de cada muestreo era necesario disolver estos cristales con calentamiento breve a 50°C y agitación suave.
- El crudo Cupiagua antes de cada muestreo se dejaba reposar a temperatura ambiente en recipientes cerrados; alcanzada esta temperatura se agitaba suavemente para disolver los cristales de ceras.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

Las propiedades fisicoquímicas que fueron evaluadas para la clasificación y caracterización de los crudos seleccionados se enuncian la *Tabla 4*.

Los principios teóricos de cada una de estas propiedades al igual que los procedimientos experimentales para la realización de estos análisis se discuten en el *Anexo B*.

Tabla 4. Pruebas de Caracterización a los Crudos

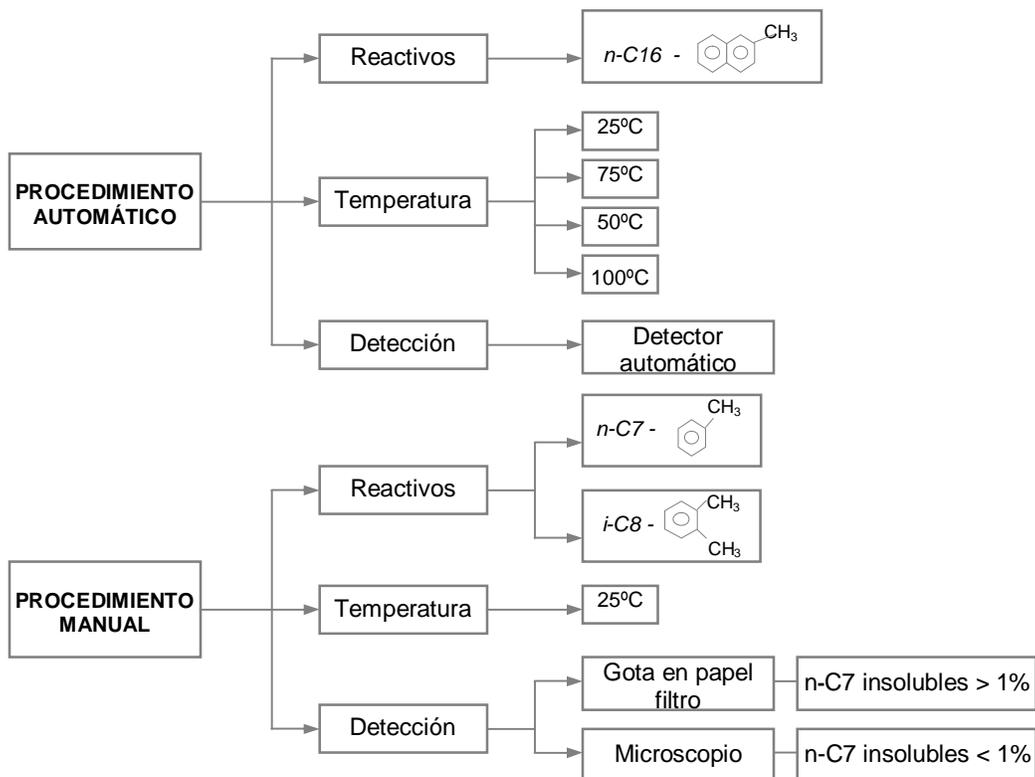
PROPIEDAD	MÉTODO
Densidad y Gravedad API	ASTM D-5002
Viscosidad Dinámica y Cinemática	ICP- PTE.27.006 y ASTM D 445
Destilación Simulada	ASTM D 2887 y SIMDIS HT
Factor de Caracterización <i>K</i>	
Fracciones SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos	ASTM D 4124-91 y ASTM D 2007-93
Fracciones PIANO: Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Oleofinas	ASTM D 6729
Contenido de Insolubles en n-C7 y n-C5	UOP 614 y ASTM D 4055
Contenido de Ceras	UOP 46-85
Contenido de Azufre, Nitrógeno y Metales	ASTM D 4294, ASTM 3228-96, ASTM D 5863 y ASTM 5184
Residuo de Carbón Conradson	ASTM D 4294
Número de Ácido Total	ASTM D 664

2.4 MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE CRUDOS

La estabilidad en crudos, se determinó con un método manual desarrollado y estandarizado durante este trabajo, basado en los principios de medición de parámetros de estabilidad aplicados por Wiehe y Kennedy ^(29, 30, 31); Heithaus ^(7, 8, 23), Van den Berg ^(21, 24, 27) y Kapusta ⁽²⁷⁾; y un método automático diseñado por *SHELL* para evaluar combustóleos y corrientes pesadas de refinería.

La *Figura 15* muestra la programación experimental diseñada para evaluar el efecto de las siguientes variables en la determinación de parámetros de estabilidad:

Figura 15. Metodología de Medición de Parámetros de Estabilidad

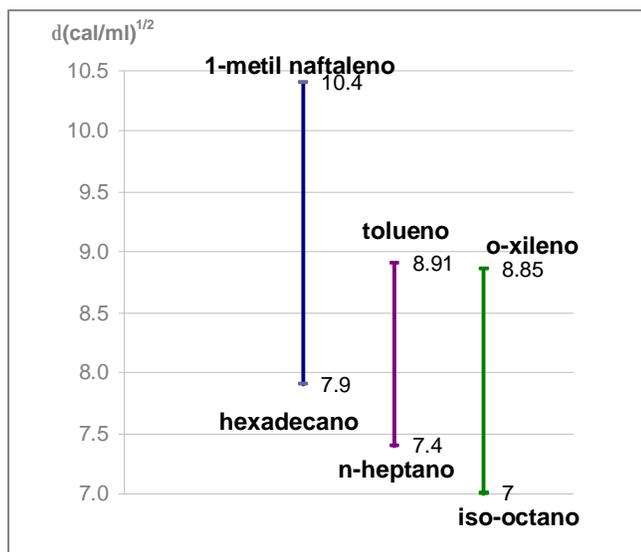


§ **Reactivos.** Se utilizaron tres parejas de reactivos con diferentes escalas de solubilidad, formadas por un solvente aromático y un no-solvente de asfaltenos (alcano) de pesos moleculares similares (Figura 16).

Los asfaltenos por definición son el componente del crudo insoluble en *heptano* y soluble en *tolueno*, por lo cual, estos fueron los reactivos inicialmente considerados para estas pruebas.

Se utilizó *o-xileno* de 97% de pureza como solvente alternativo, por tener una solubilidad similar a la del tolueno y ser un producto ECOPETROL disponible a bajo costo para el ICP. El titulante usado con este solvente fue *iso-octano* por tener un peso molecular similar.

Figura 16. Parámetros de Solubilidad de los Reactivos de Medición de Estabilidad



En el procedimiento automático se utilizó *1-metil naftaleno* como solvente y *hexadecano* (*cetano*) como titulante, ya que estos son los reactivos recomendados por el fabricante del equipo y permiten trabajar a altas temperaturas por tener un alto punto de ebullición (>200°C).

§ **Temperatura.** Se evaluó su influencia en los parámetros de estabilidad realizando pruebas con el procedimiento automático a 25, 50, 75 y 100°C. Las pruebas manuales se ejecutaron a temperatura ambiente.

§ **Agitación.** La agitación favorece la interacción entre reactivos y asfaltenos, por lo que se determinó el tiempo necesario para alcanzar la homogeneidad después de cada adición de titulante.

§ **Detección del “Onset” de Precipitación.** Se realizó utilizando tres medios: gota en papel filtro, observación en microscopio y detector automático de reflexión de luz; para establecer limitaciones y ventajas de acuerdo a la naturaleza de cada muestra.

Los procedimientos experimentales para la determinación de parámetros de estabilidad se describen a continuación:

§ **Preparación de la muestra.** Al iniciar el análisis es importante revisar si la muestra contiene asfaltenos floculados o material insoluble que interfiere en este tipo de pruebas. Una gota de muestra es examinada en un microscopio óptico de 100-200x, si tiene una apariencia homogénea se continúa con el análisis, pero si se observan partículas sólidas es necesario distinguir si son asfaltenos floculados u otro tipo de material.

Para esto se prepara una mezcla a igual proporción de muestra y solvente⁹, que se homogeniza por 30 minutos con agitación. Una gota de esta mezcla se examina en el microscopio; si el material se ha disuelto, la muestra original contiene asfaltenos floculados y se reporta como inestable. De lo contrario este material insoluble (diferente a asfaltenos) debe ser removido para evitar interferencias.

El material insoluble se remueve con una filtración del crudo a través de un doble filtro de fibra de vidrio con una porosidad nominal de 0,5µm, vacío de 40 KPa en el montaje de filtración en caliente descrito en el numeral 2.9.2.

NOTA: “La filtración se realiza a una temperatura de 50°C y a 100°C para los crudos con viscosidad mayor a 700mm²/s (@ 50 °C)”.

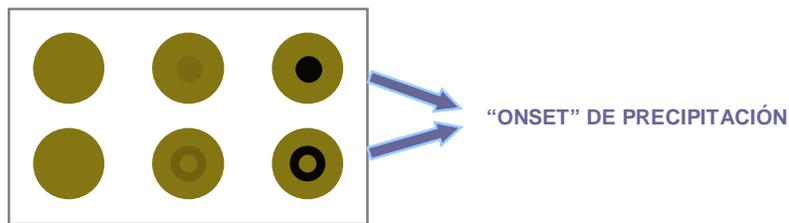
2.4.1 Procedimiento Manual. Tres muestras de 2,00 g de crudo en frascos ámbar de 25ml son diluidas con 2,0; 4,0 y 6,0 ml de solvente respectivamente, agitando constantemente por 10 minutos a la velocidad mínima con la que se observe un vórtice en la superficie. A continuación,

⁹ *Los solventes utilizados en estos análisis son: tolueno, o-xileno y 1-metil naftaleno.*

cada mezcla es titulada con un no-solvente¹⁰ o precipitante de asfaltenos en incrementos de 1ml, agitando por 10 minutos después de cada adición para homogenizar la mezcla y luego inspeccionar si ha ocurrido precipitación de los asfaltenos.

La precipitación de asfaltenos es detectada transfiriendo una gota de la mezcla a un papel filtro de porosidad nominal de 5µm con una varilla de vidrio (0.4cm de diámetro), un círculo oscuro o un anillo concéntrico en el papel filtro seco indica el “onset” de precipitación (*Figura 17*).

Figura 17. Detección de la Precipitación de Asfaltenos.



La titulación es repetida con incrementos de 0,1ml del titulante para afinar el volumen requerido para precipitar los asfaltenos con una precisión de 0,1 ml.

De cada titulación se obtienen los valores de W_{O_i} , V_{S_i} , V_{T_i} , que corresponden al peso de la muestra, al volumen de solvente y al volumen de titulante en el “onset” de precipitación. La *relación de floculación* y la *concentración de dilución* de cada mezcla, se calcula mediante las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Relación de Floculación: } FR_i = \frac{100 V_{S_i}}{V_{S_i} + V_{T_i}} \\ \text{Concentración de dilución: } C_i = \frac{100 V_{O_i}}{V_{S_i} + V_{T_i}} \end{array} \right\} \text{ En el "onset" de precipitación}$$

¹⁰ No solventes: heptano, i-octano y hexadecano.

Los valores de C_i vs FR_i se grafican para obtener la *línea de estabilidad del crudo* (Figura 13) y los parámetros de estabilidad, poder de solvencia disponible PS y poder de solvencia requerido PI se calculan de acuerdo a lo enunciado en la sección 1.3.2.

2.4.2 Procedimiento Automático. El “onset” de precipitación de productos pesados como fondos de vacío, slurry de ruptura catalítica, breas de viscorreductora y combustóleos se determina en un analizador automático de estabilidad SHELL/ZEMATRA (Figura 18).

Figura 18. Analizador SHELL/ZEMATRA

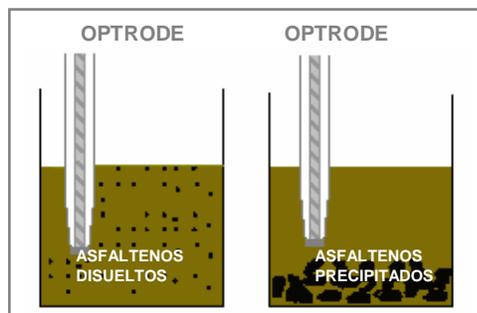


El Analizador SHELL/ZEMATRA consta de dos celdas de reacción de vidrio resistentes a altas temperaturas, con entradas para el sensor óptico (optrode) y el dosificador de titulante (Dosimat) (Figura 18.b). Cada celda está recubierta con una chaqueta térmica que tiene un sistema de control que permite fijar temperaturas hasta 150°C.

La muestra se titula automáticamente con la unidad programada (Dosimat), con volúmenes discretos de cetano (n-hexadecano, grado analítico) y agitación permanente hasta alcanzar la floculación de asfaltenos. Durante el análisis el sensor óptico (optrode) detecta la reflexión de la luz en la muestra que es traducida en una señal de voltaje.

En el “onset” de floculación hay una disminución de la reflexión de la luz debido a que los asfaltenos al precipitar crean una capa oscura en el fondo de la celda (*Figura 19*). El software detecta el “onset” como un aumento súbito en la pendiente de la señal de voltaje.

Figura 19. Detección del Onset de Floculación en el Analizador ZEMATRA.



Al iniciar el análisis se pesa en la celda de reacción la cantidad de muestra establecida por el método que se va a utilizar (*P-value* o *Po/FRmax*) y se adiciona la cantidad de solvente requerida. La celda de reacción se coloca dentro de la chaqueta de calentamiento previamente ajustada a la temperatura del análisis y se selecciona la velocidad de agitación necesaria para que sea visible un vórtice en la superficie de la muestra. El optrodo y el tubo dosificador del Dosimat son colocados dentro de las mangas dispuestas en la cubierta superior de la celda.

§ **Método P-value, SMS 1600-01.** Utilizado para determinar la reserva de estabilidad ($P\text{-value} > 1.00$) de los productos que contienen asfaltenos.

El parámetro P-value se expresa como:

$$P - value = 1 + X_{min} \quad (31)$$

Donde

$$X_{min} = \frac{\text{cantidad mínima de cetano para flocular asfaltenos (ml)}}{\text{cantidad de muestra (g)}} \quad (32)$$

Una muestra de 10g es titulada con cetano a intervalos de 10 minutos a una temperatura determinada. Durante el análisis, se monitorea la mezcla para determinar la presencia de asfaltenos floculados, mientras en la pantalla se registran los parámetros del proceso: voltaje, tiempo, volumen de cetano agregado, pendiente y ruido de la señal de voltaje (mV/min). Al alcanzar el “onset” de floculación el programa finaliza la titulación y reporta el valor del P-value correspondiente.

§ **Método Po/FRmax, SMS 2715.** Es utilizado para medir el *poder de solvencia disponible* de los maltenos de un hidrocarburo, *Po*, y el *poder de solvencia requerido* por los asfaltenos del mismo, *FRmax*.

Este método, requiere la dilución de cuatro cantidades de la muestra en distintas relaciones con 1-metil naftaleno (1-MN) (Tabla 5), para su posterior titulación con cetano hasta el “onset” floculación.

Tabla 5. Mezclas Estándar para la determinación de Po/FRmax.

MEZCLA	Volumen de 1-MN (ml)	Peso de muestra (g)	Dilución Reciproca (Wo/ V _{1-MN})
A	5,0	5,0	1,0
B	3,5	7,0	2,0
C	2,5	7,5	3,0
D	1,5	9,0	6,0

La secuencia recomendada para la realización del análisis es:

Paso 1: Titulación gruesa de las mezclas A y B

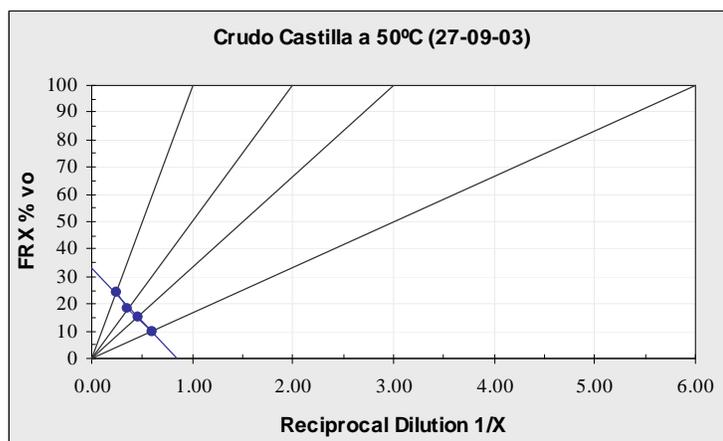
Paso 2: Titulación fina de las mezclas A y B

Paso 3: Titulación fina de las mezclas C y D

El software hace una extrapolación lineal a partir de cada titulación (FR_i y $1/X_i$) (Figura 20), el corte de esta línea con el eje y es el parámetro FR_{max} y el corte con el eje x es $1/X_{min}$. El parámetro Po es calculado como:

$$Po = (1 + 1/X_{min}) \cdot FR_{max} \quad (33)$$

Figura 20. Línea de Estabilidad en el Equipo Zematra.



2.4.3 Procedimiento para Muestras sin Asfaltenos. A partir de la deducción del numeral 1.3.2, se desarrollo un método para determinar el poder de solvencia de hidrocarburos con un contenido de asfaltenos (insolubles en nC₇) menor del 1%/m/m. El método consta de los siguientes pasos:

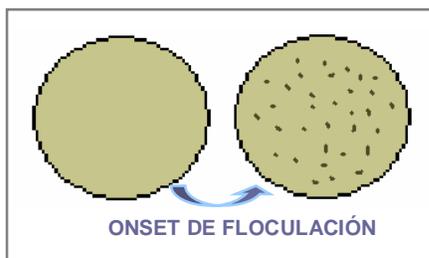
§ **Preparación de la Solución Estándar.** Para este análisis se prepara una solución estándar de asfaltenos al 1% (m/m) en cualquiera de los solventes mencionados (tolueno, o-xileno, 1-metil naftaleno), que debe ser agitada por 24 horas bajo atmósfera inerte (Nitrógeno).

NOTA: “La obtención de los asfaltenos consta de los siguientes pasos: **1.** Preparar una mezcla de n-C7 con un crudo rico es asfaltenos a una relación [40:1]. **2.** Agitar por 45min y dejar reposar por 24 horas. **3.** Filtrar al vacío y

someter el residuo a una extracción Soxhlet por 5 días. 4. Secar los asfaltenos extraídos en un horno a 50°C bajo presión reducida”.

§ **Titulación de la solución estándar.** A tres volúmenes de 1 ml de solución estándar de asfaltenos, se agrega 1,0; 2,0 y 3,0 ml de titulante, se homogeniza por 10 minutos y se inspecciona la floculación de los asfaltenos, mediante la observación de una gota de cada solución en un microscopio *LEICA GALLEN III* con un lente *Achro 10/0.25 (160/0.17)*. La presencia de pequeñas cadenas de color marrón oscuro indica asfaltenos floculados (*Figura 21*). Una vez determinado el volumen requerido para la floculación se repite el análisis para encontrar el volumen correspondiente con una precisión de 0,1 ml.

Figura 21. Vista de Asfaltenos en el Microscopio.



§ **Titulación de la Muestra.** El procedimiento anterior se repite utilizando la muestra problema como titulante. Si después de agregar 3 ml de muestra y realizar cuidadosamente cada paso del procedimiento no se observa floculación de asfaltenos, se prepara una mezcla con la muestra y el no-solvente en una relación volumétrica de 2 o 3 ml de no-solvente por cada 1 ml de muestra.

El poder de solvencia disponible del hidrocarburo se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$PS = \frac{(1 + C)(V_2 - V_1)}{V_2(1 + V_1)} * 100 \quad (34)$$

Donde V_1 corresponde al volumen de titulante requerido para precipitar los asfaltenos de la solución estándar, V_2 al volumen de muestra o mezcla crudo–titulante requerido para precipitar los asfaltenos de la solución estándar y C a la relación volumétrica de la mezcla muestra y titulante ($C = ml$ de titulante/ ml de muestra).

Estas muestras sin asfaltenos o con muy poca cantidad (<1%) tienen un requerimiento de solvencia, PI igual a cero.

2.5 PREPARACIÓN DE MEZCLAS

Las parejas de crudos Castilla-Cupiagua y Caño Limón-Cupiagua fueron escogidas para preparar mezclas modelos a diferentes concentraciones teniendo en cuenta las siguientes variables:

§ **Concentración.** Se prepararon mezclas a diferentes proporciones volumétricas (%V/V). El volumen de crudo requerido para cada mezcla se midió en buretas. El crudo Castilla por su alta viscosidad fue una excepción a este procedimiento, por lo cual se tomó el peso correspondiente al volumen requerido de este crudo para cada mezcla ($m = V \cdot d^{15^\circ C}$).

§ **Temperatura.** Las mezclas se prepararon a temperatura ambiente para simular la preparación normal de mezclas de crudos en los tanques de materias primas de una refinería.

§ **Velocidad de Adición.** El segundo crudo fue adicionado a un caudal calculado de acuerdo al volumen total de la mezcla a preparar según la relación:

$$\frac{\text{caudal de adición [ml / min]}}{\text{ml de mezcla total}} = 0,03 \quad (35)$$

Se escogió esta relación para garantizar un mezclado lento que favorece la interacción de los dos crudos. Una adición rápida puede inducir una prematura precipitación de asfaltenos al generarse una alta concentración de parafinas en el lugar donde cae el segundo crudo (crudo más parafínico).

§ **Agitación.** La agitación adecuada durante la adición del segundo crudo es importante para garantizar la homogeneidad en toda la mezcla. Se estableció que la velocidad de rotación del agitador debe ser tal que forme un vórtice visible en la superficie del líquido. De los ensayos realizados en laboratorio se establecieron las siguientes pautas para la agitación (*Tabla 6*).

Tabla 6. Agitación utilizada para preparación de mezclas de crudos

VOLUMEN	AGITADOR	VELOCIDAD
< 50 ml	Barra magnética de 5 x 25mm.	200 - 250 rpm
50-70 ml	Barra magnética de 10 x 55 mm.	200 – 250 rpm
70-500 ml	Impulsor axial de tipo hélice con tres aspas inclinadas de 5 cm de diámetro	250 - 300 rpm
500-3000 ml	Impulsor axial de tipo hélice con tres aspas inclinadas de 10 cm de diámetro	300 - 450 rpm

La completa homogenización de la mezcla se garantizaba agitando por 10 minutos después de terminar la adición del segundo crudo.

§ **Orden de Mezclado.** Se adicionó siempre el crudo con menor poder de peptización (menor *PS*, más parafínico) sobre el crudo con mayor poder de peptización (mayor *PS*, más aromático), para que los asfaltenos del crudo

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

§ **Almacenamiento de las Mezclas.** Las muestras fueron almacenadas en un horno eléctrico a 40°C que corresponde a la temperatura típica dentro de los tanques de materias primas en la refinería de Barrancabermeja.

2.6 MEDICIÓN DE PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS DE CRUDOS

Los parámetros de estabilidad de mezclas de crudo Castilla y crudo Cupiagua con una concentración desde 0 al 100% de Cupiagua (0, 20, 40, 60, 80 y 100 %V/V) fueron medidos con el procedimiento automático y el procedimiento manual utilizando los tres pares de reactivos mencionados anteriormente. Igualmente, se midieron estos parámetros a mezclas de crudo Caño Limón y crudo Cupiagua al 0, 20, 40, 60, 80 y 100 %V/V con el procedimiento automático.

El propósito de estas mediciones fue determinar el intervalo de concentraciones en el que estas mezclas son estables. Estos resultados se correlacionaron con los parámetros de estabilidad de los crudos puros y se encontró una expresión matemática para predecir el intervalo de compatibilidad de dos o más crudos, a partir de la medición de los parámetros de estabilidad de cada uno.

2.7 CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE CRUDOS A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD

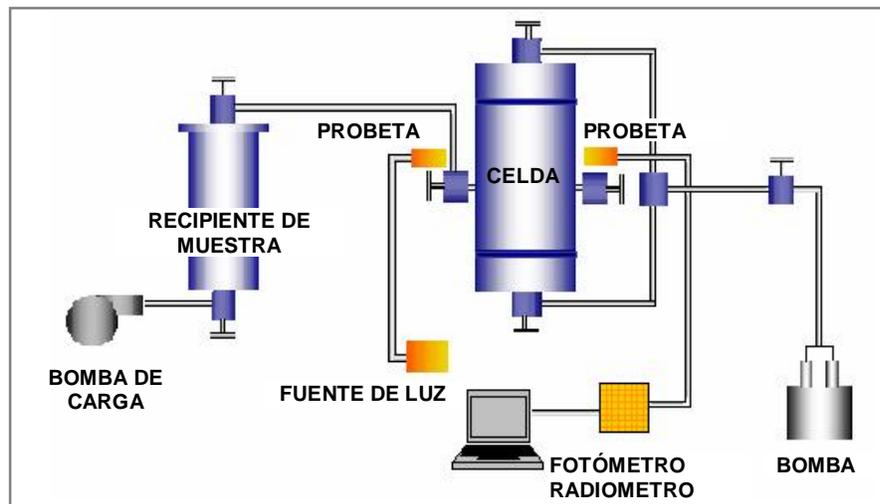
Después de conocer el intervalo de compatibilidad de las parejas de crudos Castilla-Cupiagua y Caño Limón-Cupiagua se prepararon mezclas a cuatro

condiciones específicas de estabilidad: estable, concentración crítica (concentración de mínima estabilidad), inestable y altamente inestable y se evaluaron las mismas propiedades fisicoquímicas que a los crudos originales (Tabla 4) para establecer relaciones entre el estado de peptización de los asfaltenos (estabilidad) y las propiedades fisicoquímicas de mezclas de crudos.

2.8 DETERMINACIÓN DEL ONSET DE PRECIPITACIÓN POR NEAR INFRARED

La concentración crítica o de mínima estabilidad de las mezclas Castilla-Cupiagua y Caño Limón-Cupiagua se determinó en un equipo de Infrarrojo cercano (NIR), disponible en el laboratorio de daños a la formación del ICP (Figura 22).

Figura 22. Equipo Near Infrared

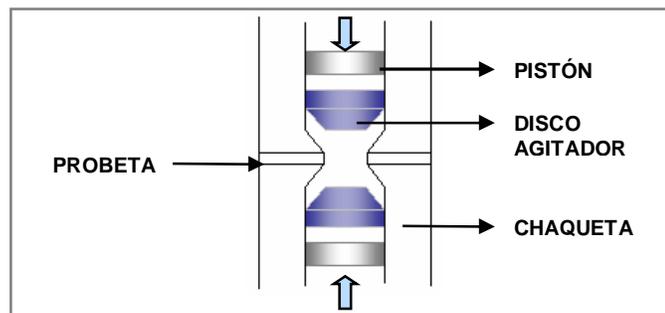


El NIR es normalmente utilizado para evaluar la precipitación de asfaltenos dada por la variación de condiciones termodinámicas en pozos. La importancia de este equipo radica, en que permite modificar variables como temperatura, presión y composición, lo cual nos fue útil para simular el

proceso de mezclado y las condiciones de presión y temperatura en una línea de transporte.

El equipo consta de una celda de alta presión provista de: un sistema de agitación de dos discos para la homogenización de la muestra durante el análisis; dos pistones que ejercen la presión de trabajo y separan la muestra del fluido de presión (agua o aceite mineral) (*Figura 23*); una chaqueta térmica con resistencias eléctricas para mantener la temperatura requerida; y dos probetas de fibra óptica que detectan la precipitación de asfaltenos.

Figura 23. Celda Near Infrared



Las probetas de fibra óptica transmiten la luz a través de la celda. La cantidad de luz que llega al detector es transducida en una señal eléctrica y enviada a un radiómetro/fotómetro (*Figura 22*). El equipo cuenta con dos tipos de detectores de luz: un detector de silicona que detecta la luz en la región visible, usado para pruebas de turbidez y otro detector InGaAs de alta sensibilidad que detecta la luz en la región del infrarrojo cercano mayor a 2000nm. El radiómetro/fotómetro convierte la cantidad de luz que pasa a través de la muestra en una lectura de transmitancia.

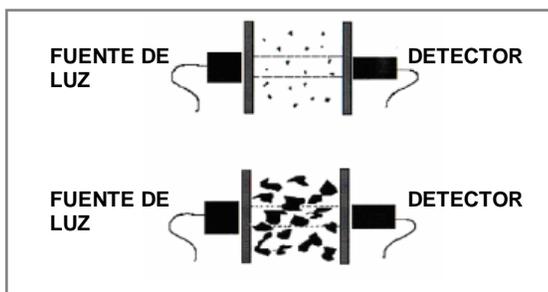
Antes de realizar un análisis en el NIR es necesaria una calibración previa del equipo que consiste en determinar la condición de máxima transmitancia de luz. La lectura registrada a esta condición se fija como el 100% de transmitancia para el análisis. Una vez finalizado este proceso se ajusta la

temperatura y la presión de trabajo en la celda y se carga el crudo desde el cilindro de muestra por medio de una bomba de desplazamiento positivo (Figura 22).

Establecidas las condiciones iniciales de temperatura y presión, se procede con el análisis cambiando progresivamente la variable de interés (temperatura, presión o composición) y registrando el valor de transmitancia en cada paso.

El principio del equipo consiste en medir la intensidad de la luz transmitida en el infrarrojo cercano en cada punto termodinámico del proceso. Cuando existe una disminución del valor de la transmitancia, se considera que los asfaltenos de la muestra han precipitado y obstruido el paso de la luz “onset de precipitación” (Figura 24).

Figura 24. Detección del Onset de Floculación en la Celda NIR



Para cada ensayo se calibró la celda NIR al 100% de transmitancia con crudo Cupiagua (crudo más claro) y se acondicionó la celda a una presión de 165psi y una temperatura de 50°C, condiciones que simulan la entrada del crudo a la unidad de destilación.

§ **Primer ensayo.** Se cargó la celda NIR con un volumen preciso de 10ml de crudo Castilla; se verificó la estabilización de presión y temperatura y

se comenzó el análisis adicionando progresivamente los volúmenes de crudo Cupiagua necesarios para obtener diferentes concentraciones (%V/V) hasta un volumen total de 100ml. Luego de cada adición, la mezcla se dejaba en agitación durante 1 hora, período en el cual se tomaban lecturas cada 15 minutos. Una lectura repetida consecutivamente se consideraba el valor de transmitancia correcto.

La concentración del “onset” de precipitación o concentración de mínima estabilidad fue definida como el ultimo %V/V antes de observar una disminución de la transmitancia en la curva *%Transmitancia vs %V/V Cupiagua*.

§ **Segundo Ensayo.** Se cargó la celda NIR con un volumen preciso de 20 de crudo Caño Limón y se ajustó a 50 °C y 165 psi. La adición progresiva del crudo Cupiagua se realizó a intervalos de tiempo de una hora hasta la detección del “onset” de precipitación.

2.9 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA ESTABILIDAD DE MEZCLAS

Investigaciones recientes ^(12, 13, 18, 24) sobre precipitación de asfaltenos y ceras en crudos, reconocen que estos fenómenos pueden ser afectados significativamente por el tiempo y condiciones de almacenamiento. Los crudos son líquidos molecularmente complejos con una constante dinámica química, donde es posible que las mediciones de ciertas propiedades no sean reproducibles después de un periodo.

Por esta razón se propuso como parte de este trabajo un procedimiento experimental para evaluar el efecto que tiene el tiempo de almacenamiento en la estabilidad, haciendo un seguimiento periódico a mezclas de crudos

Castilla-Cupiagua y Caño Limón-Cupiagua a diferentes concentraciones (Anexo C).

Adicionalmente, se evaluó un tercer grupo de mezclas preparadas adicionando el crudo con mayor *PS* (crudo Castilla) sobre el crudo con menor *PS* (crudo Cupiagua) (Anexo C), para comprobar que con este orden de adición, los asfaltenos del segundo crudo precipitan al encontrar un medio con un poder de solvencia menor al poder de solvencia requerido por estos.

2.9.1 Observación de Agregados de Asfaltenos. Con el microscopio Leitz Diaplan utilizado de acuerdo con la metodología ICP PTE.27.021 se realizó una observación del tamaño de los agregados de asfaltenos presentes en las mezclas cada semana durante un mes y se determinó como se afecta el intervalo de compatibilidad con el tiempo, es decir, como una mezcla estable puede dejar de serlo al formarse agregados de asfaltenos de gran tamaño que precipitan.

Figura 25. Microscopio Leitz Diaplan



El microscopio Leitz Diaplan (Figura 25) provisto con una cámara filmadora, un monitor y un lente $L40/0.60$ permite distinguir partículas desde $1\mu\text{m}$, gotas de agua emulsionada dentro del crudo, parafinas, cristales de ceras,

asfaltenos y agregados de asfaltenos. El ocular del microscopio tiene una regla de trazos con divisiones para determinar el tamaño de las partículas observadas que debe calibrarse con una placa micrométrica de vidrio.

Este equipo permite trabajar muestras oscuras que no se observan en otro tipo de microscopio y cuenta con un sistema de regulación de temperatura, que permite evaluar el comportamiento de los cristales de ceras y de los agregados de asfaltenos presentes en la muestra.

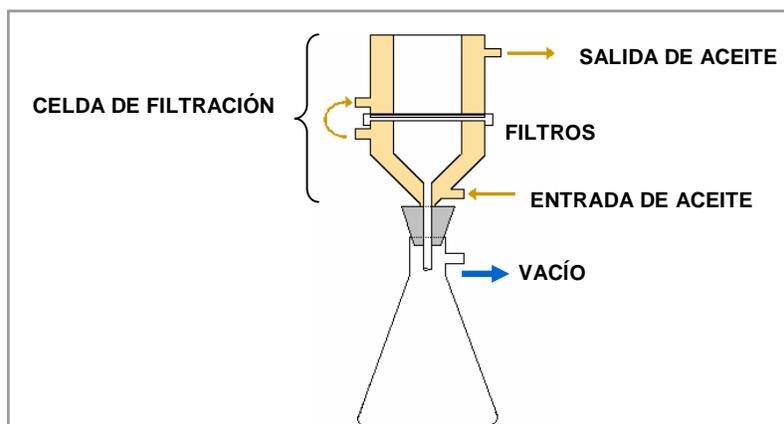
Las observaciones se realizaron a 50°C, porque a temperaturas menores se observan que algunos cristales de ceras rodean asfaltenos dispersos aparentando ser agregados de asfaltenos de mayor tamaño.

Para determinar el tamaño aproximado de los agregados de asfaltenos en el momento de la precipitación, una mezcla cercana a la concentración de mínima estabilidad, se tituló con cetano en el equipo Zematra (programa P-Value) hasta el onset de floculación. El tamaño de los agregados presentes fue medido observando una gota de esta solución en el microscopio. Las mezclas que presentaban agregados de igual o mayor tamaño eran consideradas *inestables*.

2.9.2 Determinación de Sedimentos Totales. El ensuciamiento producido al almacenar mezclas de crudos se evaluó de forma indirecta al medir la cantidad de sedimentos totales y su aumento progresivo con el tiempo en las mezclas estables e inestables enunciadas anteriormente (*Anexo C*).

El porcentaje de sedimentos totales presentes en una mezcla se midió semanalmente durante un mes. Para realizar estas pruebas se construyó el montaje de *filtración en caliente* de acuerdo con las normas IP 375/99, ISO 10307-1: 1993 + TC1: 1997 y ASTM D 4870-96.

Figura 26. Montaje de Filtración en Caliente



Los sedimentos totales corresponden al contenido de material orgánico e inorgánico que es separado de una muestra al filtrarse por un filtro específico y que es insoluble en un solvente predominantemente parafínico. Los sedimentos totales están constituidos por sales, asfaltenos floculados, carbenos y carboides.

Una alicota de crudo a 100 °C es filtrada a través de dos filtros de fibra de vidrio con una porosidad nominal de 1,6µm, en una celda de filtración provista con una chaqueta de calentamiento que mantiene la muestra y los filtros a una temperatura de 100°C. La filtración se realiza a una presión de vacío de 40 KPa.

El material retenido es lavado manteniendo el mismo vacío con 70 ml de una solución n-C₇: tolueno a una relación 85:15 (V/V). Los filtros son secados en un horno a 110 °C para ser posteriormente pesados.

El porcentaje de sedimentos totales, S, se calcula con la siguiente ecuación:

$$S = \frac{(m_5 - m_4) - (m_3 - m_2)}{10 \cdot m_1} \quad (36)$$

Donde:

m_1 : masa de muestra (g).

m_2 : masa del filtro inferior antes de la filtración (mg).

m_3 : masa del filtro inferior después de la filtración (mg).

m_4 : masa del filtro superior antes de la filtración (mg).

m_5 : masa del filtro superior después de la filtración (mg).

2.10 DESTILACIÓN DE MEZCLAS A DOS CONDICIONES DE ESTABILIDAD

Dos mezclas de crudos Castilla-Cupiagua, a diferentes condiciones de estabilidad (estable e inestable) fueron sometidas a una destilación atmosférica y de vacío a nivel de laboratorio, para evaluar el efecto de la estabilidad en los rendimientos y en las propiedades de los fondos de vacío.

La destilación es un método para separar fracciones de diferentes pesos moleculares de un crudo según intervalos de puntos de ebullición. Las unidades de destilación atmosférica y de vacío tienen un gran número de platos teóricos en donde se obtienen las fracciones a diferentes alturas de la torre. Las cantidades que se obtienen de cada fracción (rendimientos) dependen de la naturaleza del crudo, la cual se refleja en el perfil de puntos de ebullición.

2.10.1 Destilación Atmosférica ASTM D 2892. Una muestra previamente pesada del crudo se destila hasta una temperatura máxima de 400°C AET (Temperatura Atmosférica Equivalente) en una columna de fraccionamiento que tiene una eficiencia a reflujo total de 14 a 18 platos teóricos. Los rendimientos en masa de la destilación son calculados a partir de la masa de todas las fracciones incluidos el corte de gas licuado y el residuo. Los rendimientos en volumen son calculados a partir de la masa y la densidad de

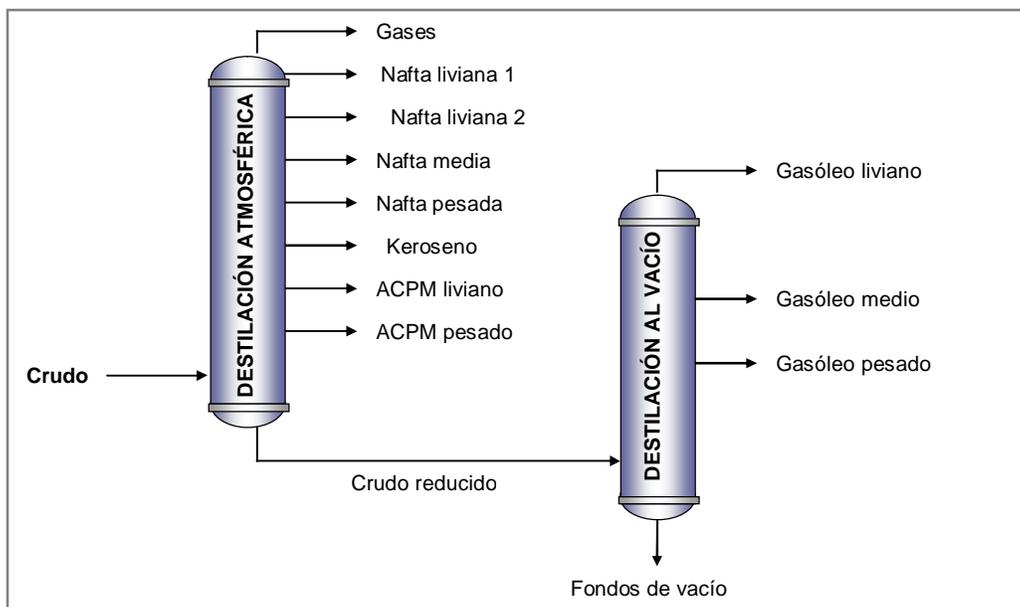
cada fracción. Con estos datos se determina la curva TBP en porcentaje de masa o volumen vs temperatura atmosférica equivalente (AET) de destilación.

2.10.2 Destilación al Vacío ASTM D5236. Esta destilación es aplicada a mezclas pesadas de hidrocarburos con un punto inicial de ebullición mayor a 150°C como crudos pesados, destilados del petróleo, residuos y mezclas sintéticas. La muestra es destilada a una presión entre 0,1 y 50 mmHg a una velocidad de destilación específica.

La temperatura máxima de corte de esta unidad es 565,5°C AET, pero depende de la tolerancia de calor de la muestra.

Las destilaciones atmosféricas se realizaron con 12 litros de cada mezcla en la unidad de destilación *FISCHER DESTILAT*. El crudo reducido obtenido de estas destilaciones se cargó en la unidad de destilación combinada *GECIL PROCESS* de 3 litros de capacidad (*Figura 27*).

Figura 27. Esquema de Destilación de Crudos



Las *Tablas 7 y 8* presentan los cortes seleccionados para el fraccionamiento de las mezclas de crudos fueron:

Tabla 7. Cortes de Destilación Atmosférica

FRACCIÓN	CORTE (AET) °C
Gases	C1 - C4
Nafta liviana 1	15 - 60
Nafta liviana 2	60 - 107,2
Nafta media	107,2 - 151,6
Nafta pesada	151,6 - 198,9
Keroseno	198,9 - 248,8
ACPM liviano	248,8 - 315
ACPM pesado	315 - 371
Crudo reducido	371+

Tabla 8. Cortes de Destilación al Vacío

FRACCIÓN	CORTE (AET) °C
Gasóleo liviano	371 - 426.6
Gasóleo medio	426,6 – 482,2
Gasóleo pesado	482,2 - 530
Fondos de vacío	530 +

2.11 CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS POR DESTILACIÓN

Algunas propiedades de las fracciones obtenidas de la destilación de las mezclas fueron medidas para evaluar posibles variaciones dadas por la condición de estabilidad o inestabilidad de la mezcla cargada (*Tabla 9*).

Tabla 9. Caracterización de las fracciones obtenidas por destilación

Análisis	Nafta Liviana 1	Nafta Liviana 2	Nafta Media	Nafta Pesada	Keroseno	ACPM Liviano	ACPM Pesado	Crudo Reducido	Gasóleo Liviano	Gasóleo Medio	Gasóleo Pesado	Fondos de vacío
Densidad a 15°C y ° API	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Insolubles en n-C ₇								x				x
Insolubles en n- C ₅								x				x
Comportamiento reológico								x				x
Carbón Conradson								x				x
Contenido de Azufre	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Análisis SARA								x				x
Destilación Simulada	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Estabilidad								x				x

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

Los crudos seleccionados por su naturaleza química presentan una amplia variedad en sus propiedades fisicoquímicas:

Tabla 10. Caracterización de Crudos

PROPIEDAD	UNIDAD	CASTILLA	CAÑO LIMÓN	CUPIAGUA	MEZCLA U-250	CUSIANA
PRUEBAS ESTÁNDAR						
Densidad @ 15°C	g/mL	0,9827	0,8799	0,8027	0,9063	0,8273
Gravedad API	°API	12,4	29,3	44,7	24,5	39,5
Factor Kuop		11,42	11,91	11,95	11,80	12,07
Insolubles en n-C ₇	% m	15,31	4,08	0,12	4,41	0,05
Insolubles en n-C ₅	% m	18,01	5,97	1,23	6,82	0,28
Carbón Conradson	% m	15,47	5,39	0,38	6,21	0,64
Ceras	% m	8,31	19,89	11,35	17,34	15,20
Azufre	% m	2,192	0,504	0,062	0,844	0,193
Número de Ácido	mg KOH/g	0,145	0,071	0,055	1,051	<0,05
Nitrógeno Total	mg/kg	5273	2383	624	2363	563
VISCOSIDAD CINEMÁTICA						
Viscosidad @ 40°C	mm ² /s	2044,46	19,39	1,72	39,86	2,70
Viscosidad @ 50°C	mm ² /s	909,18	14,15	1,52	25,59	2,22
Viscosidad @ 100°C	mm ² /s	129,70				
METALES						
Vanadio	ppm	374,6	14,6	0,007	80,5	0,68
Níquel	ppm	89,6	39,3	0,02	30,1	0,14
Hierro	ppm	3,0	3,1	0,13	6,9	1,3
Calcio	ppm	<1,8	0,5	< 0,07	19,4	1,3
Sodio	ppm	23,4	7,6	2,8	15,3	5,1

El crudo Castilla, por su gravedad API y composición es un crudo pesado, Aromático-Asfáltico, altamente viscoso y con un alto contenido de asfaltenos (insolubles en C₇). La concentración de azufre, metales y nitrógeno dan una idea de la cantidad de heteroátomos en las moléculas de resinas y

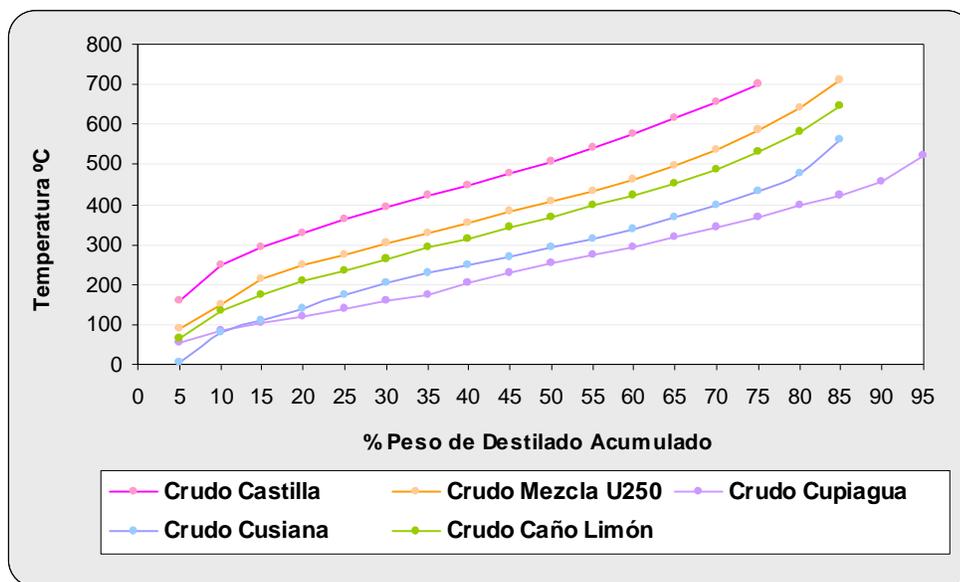
asfaltenos. La existencia de estos heteroátomos favorece la interacción por puentes de hidrogeno y las atracciones dipolo-dipolo entre estas moléculas aumentando la estabilidad coloidal de la dispersión resina-asfaltenos.

El crudo Caño Limón es un crudo Parafínico-Intermedio, con un gran contenido de parafinas de alto peso molecular (%Ceras =19.89). Este carácter parafínico no es favorable para la peptización de asfaltenos.

El crudo Mezcla U-250 según su gravedad API es un crudo Intermedio, de naturaleza nafténica. El alto contenido de Calcio, (presente como naftenato de calcio), corresponde con el contenido de ácidos nafténicos dado por su alto Número de Ácido (NN >1KOH/g).

Los crudos Cupiagua y Cusiana son livianos, con alto contenido de ceras y bajo contenido de asfaltenos (<1%), su naturaleza parafínica indica que estos crudos cuentan con un bajo poder de peptización de asfaltenos.

Figura 28. Destilación Simulada de Crudos



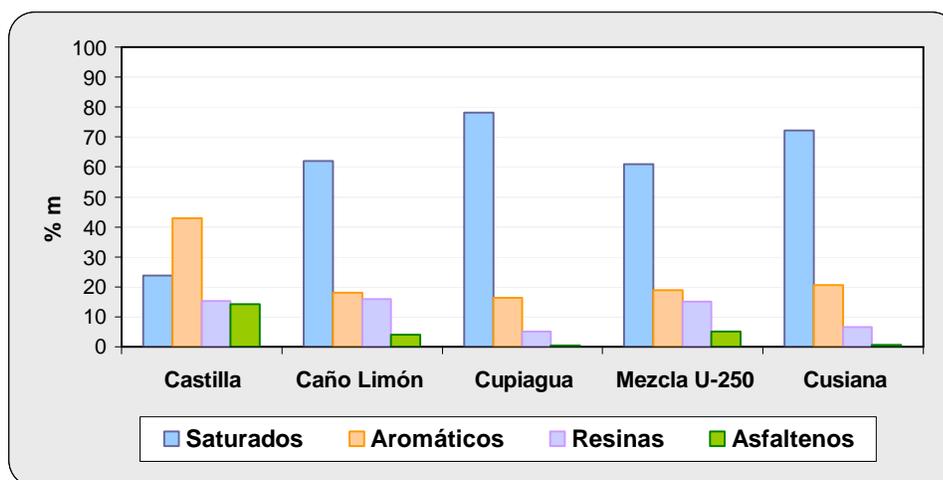
*Los valores de las curvas TBP se presentan en el ANEXO D

La distribución de temperaturas de ebullición de los crudos (*Figura 28*) varía de acuerdo con su grado de maduración y su densidad. Los crudos más livianos y de mayor maduración¹¹ (Cupiagua y Cusiana) tienen un mayor porcentaje de destilado a bajas temperaturas, donde predominan hidrocarburos saturados de alta relación H/C de menores puntos de ebullición. Por el contrario, un crudo más pesado y de menor maduración (Castilla) requiere de altas temperaturas (> a 750°C) para su total destilación y tiene una mayor cantidad de material residual (*Ej.: a 500°C se ha destilado el 95% del crudo Cupiagua y tan solo el 50% del crudo Castilla*).

Tabla 11. Fracciones SARA de Crudos (% m)

FRACCIÓN	CASTILLA	CAÑO LIMÓN	CUPIAGUA	MEZCLA U-250	CUSIANA
Saturados	23,7	61,9	78,1	60,9	72,1
Aromáticos	42,9	18,1	16,3	18,8	20,5
Resinas	15,3	15,9	5,1	15,1	6,6
Asfaltenos	14,2	4,1	0,5	5,2	0,7

Figura 29. Fracciones SARA de Crudos



¹¹ Los crudos maduros tienen bajo contenido de azufre y metales, alto relación H/C y bajo contenido de asfaltenos.

La distribución SARA da una idea general de la composición química de un crudo. La cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos presentes, permite hacer una aproximación del balance químico existente entre maltenos y asfaltenos dispersos en el crudo.

La *Figura 29*, muestra el alto contenido de hidrocarburos aromáticos en el crudo Castilla en comparación con los demás crudos, donde predominan los hidrocarburos saturados. Los resultados del SARA (*Tabla 11*) e Insolubles en C₇ (*Tabla 4*) coinciden en mostrar un alto contenido de asfaltenos en el crudo Castilla y una cantidad mínima en los crudos Cupiagua y Cusiana.

Las cantidades de las fracciones SARA en un crudo están directamente relacionadas con otras propiedades fisicoquímicas. Así, un crudo con alto contenido de asfaltenos tiene una baja °API y gran cantidad de metales y azufre (*Tabla 4*).

Las fracciones SARA de los crudos se correlacionaron con el **factor Is**, utilizado en la caracterización de asfaltos para indicar la solubilidad de la fase dispersa en el medio dispersante y determinar si un hidrocarburo es de tipo gel o tipo sol⁽⁷⁾.

$$Is = (resinas/ asfáltenos) + (aromáticos/saturados)$$

Un hidrocarburo puede presentar una dispersión coloidal tipo sol cuando sus asfaltenos están homogéneamente dispersos en la fase aceite y una estructura tipo gel cuando tienen un altísimo contenido de asfaltenos y/ó estos están formando agregados similares a sólidos suspendidos (*Figura 30*). Esta última estructura suele encontrarse en asfaltos y crudos pesados.

Figura 30. Estructuras tipo GEL y tipo SOL

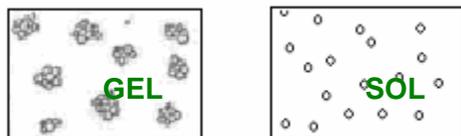


Tabla 12. Clasificación SOL-GEL

Factor Is	CLASIFICACIÓN
<4	GEL
4-9	SOL-GEL
>9	SOL

Tabla 13. Clasificación a partir del Factor Is de Crudos

CRUDO	Is	CLASIFICACIÓN
Castilla	3,0	GEL
Mezcla U-250	3,2	GEL
Caño Limón	4,2	SOL-GEL
Cusiana	9,7	SOL
Cupiagua	10,4	SOL

El bajo Is del Castilla corresponde con el alto contenido de asfaltenos que pueden estar formando agregados dispersos en un medio altamente aromático. Por el contrario, los altos valores de Is de los crudos Cupiagua y Cusiana representan la baja cantidad de asfaltenos dispersos en la fase maltenos como una estructura sol.

3.2 PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE CRUDOS

3.2.1 Procedimiento Manual. Los parámetros de estabilidad de los cinco crudos seleccionados fueron medidos manualmente utilizando dos parejas de reactivos: tolueno/heptano y o-xileno/i-octano.

La repetibilidad y reproducibilidad de estos análisis esta influenciada por diferentes variables:

§ **Concentración de la Muestra, C.** Se observó que concentraciones menores a 0,3 gramos de muestra/ml de solvente requiere una mayor cantidad de titulante para alcanzar el “onset” de precipitación, lo cual

representa un gasto innecesario de reactivos. Igualmente se observó que concentraciones mayores a *1g de muestra/ml de solvente*, la grafica de Relación de Floculación (FR_i) vs. Concentración (C_i) se desvía de la linealidad; debido a que existe una gran probabilidad de oxidación de la muestra al requerir un tiempo mayor para alcanzar una completa disolución. Por lo tanto, se trabajaron concentraciones dentro de este intervalo (0,3-1g/ml).

Tabla 14. Concentraciones de Muestra en Análisis de Estabilidad Manual

Muestra (g)	Solvente (ml)	Concentración (g/ml)
2	2	1
2	4	0,5
2	6	0,33

§ **Velocidad de Adición de Titulante.** Se observó que adiciones rápidas del titulante, producen una precipitación de asfaltenos antes del verdadero “onset”. Igualmente, una adición muy lenta ocasiona perdida de volátiles; por lo cual se estableció una velocidad de adición de *6ml/min* en la titulación gruesa y de *1,2ml/min* en la titulación fina.

§ **Tiempo de Agitación.** El tiempo de agitación entre adiciones de titulante tiene un marcado efecto en la repetibilidad de los resultados, por tal motivo, se debe homogenizar completamente para permitir buena interacción entre los componentes de la mezcla. Como regla general a mayores periodos de homogenización se obtuvieron mejores resultados, se estableció un tiempo de 10 minutos para garantizar una buena repetibilidad.

§ **Interferencia de ceras.** Los cristales de ceras presentes en los crudos son los principales causantes de interferencias en los análisis de estabilidad con gota en papel filtro. Los crudos con alto contenido de ceras forman

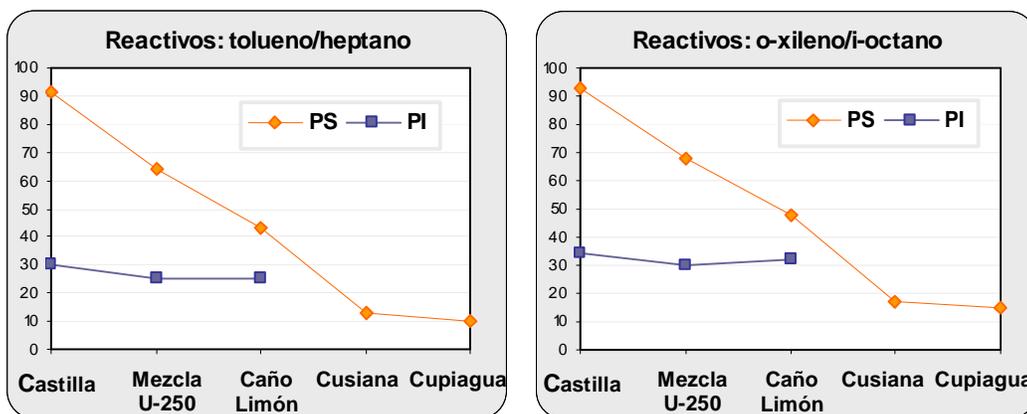
grandes agregados entre ceras y asfaltenos que pueden ser confundidos con asfaltenos precipitados en la detección del “onset”. Se estableció para crudos de este tipo (Caño Limón, Mezcla U-250), un precalentamiento de la muestra a 60°C con agitación hasta observar una disolución de los cristales.

En la *Tabla 15* y *Figura 31* se presentan los parámetros de estabilidad de los crudos determinados con el procedimiento manual:

Tabla 15. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Manual

CRUDO	TOLUENO-HEPTANO			O-XILENO ISO-OCTANO		
	PS	PI	P	PS	PI	P
Castilla	91	30	3,03	93	34	2,74
Mezcla U-250	64	25	2,56	68	30	2,29
Caño Limón	43	25	1,72	48	32	1,50
Cusiana	13			17		
Cupiagua	10			15		

Figura 31. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Manual



El crudo Castilla, a pesar de su gran contenido de asfaltenos, tiene un alto poder de solvencia disponible (*PS*) en comparación con su poder de solvencia requerido (*PI*). Por lo tanto, es un crudo con alta reserva de estabilidad ($P=PS/PI$). Esto significa, que los asfaltenos presentes se encuentran en un medio de alta aromaticidad y que las resinas tienen las características químicas (selectividad, polaridad y geometría molecular)

apropiadas para mantener la dispersión resina-asfaltenos. Este resultado permite concluir, que el alto contenido de asfaltenos de un crudo no es un criterio de inestabilidad.

El crudo Caño Limón tiene un poder de solvencia disponible cercano al poder de solvencia requerido por sus asfaltenos (*Figura 31*), debido a su alto contenido de hidrocarburos parafínicos. Contrario a lo esperado por su bajo contenido de asfaltenos, este es un crudo con baja reserva de estabilidad, donde se puede presentar precipitación de asfaltenos ante cualquier perturbación termodinámica.

Los crudos Cupiagua y Cusiana por su bajo contenido de asfaltenos (<1%) fueron evaluados de acuerdo al “*procedimiento para hidrocarburos sin asfaltenos*”. Estos crudos tienen un poder de solvencia disponible (*PS*) menor al poder de solvencia requerido (*PI*) por los asfaltenos de los demás crudos (*Figura 31*). Estos resultados mostraron posibles incompatibilidades en mezclas realizadas entre Castilla, Mezcla U-250 y Caño Limón con Cupiagua y Cusiana.

Igualmente se observó, que el procedimiento tradicional de preparación de dietas de crudos en refinerías, en donde se busca cierta gravedad API y viscosidad, mezclando crudos pesados con crudos livianos, puede ser contraproducente en cuanto a criterios de estabilidad, pues existe la posibilidad de obtener mezclas inestables en donde ocurra precipitación de asfaltenos por disminución del poder de solvencia de la mezcla final.

3.2.2 Procedimiento Automático. Los parámetros de estabilidad P_o (equivalente a *PS*), FR_{max} (equivalente a *PI*) y *P-ratio* (equivalente a *P*) de crudos fueron medidos a 25, 50, 75 y 100°C utilizando como reactivos 1-metil naftaleno y hexadecano (cetano).

Los procedimientos establecidos para la operación del equipo recomiendan una temperatura de trabajo de 150°C, por estar éste diseñado para analizar combustóleos y fracciones pesadas de refinerías. Sin embargo, en este trabajo por tratarse de crudos se establecieron temperaturas inferiores a 100°C, para evitar perdidas de compuestos volátiles o de bajo punto de ebullición. Además, mediciones a temperaturas más altas no son representativas para propósitos de preparación de mezclas de crudos.

Los crudos Cupiagua y Cusiana fueron evaluados de acuerdo con el “procedimiento para hidrocarburos sin asfaltenos” debido a que el equipo esta diseñado para hidrocarburos con un contenido de asfaltenos mayor al 1%. Los análisis para estos dos crudos se realizaron a temperatura ambiente, pues a temperaturas superiores se pierde gran cantidad de material volátil, lo que hace poco representativos los resultados.

Tabla 16. Parámetros de Estabilidad de Crudos, Procedimiento Automático a Diferentes Temperaturas

CRUDO	PARÁMETROS	TEMPERATURA			
		25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
Castilla	Po	70	71	73	79
	FRmax	33	33	33	33
	P-ratio	2,12	2,15	2,21	2,39
Caño Limón	Po	41	39	39	38
	FRmax	31	31	31	31
	P-ratio	1,32	1,26	1,26	1,23
Mezcla U-250	Po	54	55	57	59
	FRmax	31	31	31	31
	P-ratio	1,74	1,77	1,84	1,90
Cupiagua	Po	22,64			
Cusiana	Po	23,42			

Los resultados de P_o y P -ratio tienen una misma tendencia que los valores de PS y P del procedimiento manual. El crudo Castilla tiene el mayor poder de solvencia disponible y la mayor reserva de estabilidad (mayor PS y mayor P) seguido por los crudos Mezcla U-250 y Caño Limón. Los valores de P_o de Cusiana y Cupiagua, por su naturaleza parafínica, son considerablemente bajos, por lo que, estos crudos pueden presentar grandes problemas de inestabilidad de mezclas.

El poder de solvencia requerido por los asfaltenos de cada crudo (FR_{max}) es el mismo en las diferentes temperaturas analizadas (*Tabla 16*), indicando que a estas temperaturas, las propiedades químicas y físicas de los asfaltenos que determinan su peptizabilidad permanecen invariables. Por el contrario, las propiedades de los maltenos presentan una considerable alteración en el intervalo de temperatura estudiado, lo que se demuestra con el comportamiento *del poder de solvencia disponible* y la reserva estabilidad respecto a la temperatura (*Figuras 32, 33 y 34*).

Figura 32. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Castilla

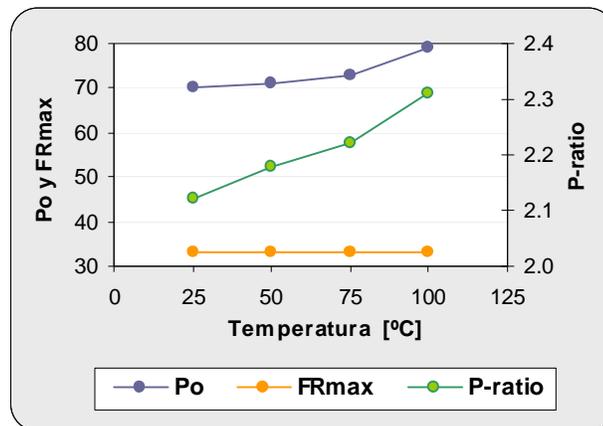
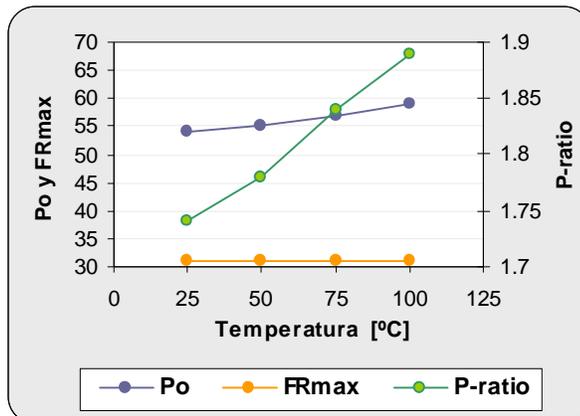


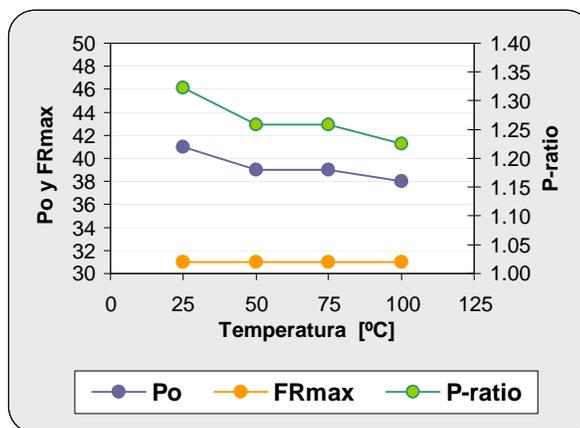
Figura 33. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Mezcla U-250



La solubilidad de los asfaltenos siempre incrementa al aumentar la temperatura, a menos que el crudo este cerca o por encima de su temperatura crítica ⁽²⁹⁾. Este comportamiento se observó en los crudos Castilla y Mezcla U-250 donde los parámetros de estabilidad *Po* y *P-ratio* aumentan al incrementar la temperatura de 25 a 100°C (Figuras 32 y 33).

Al aumentar la temperatura se favorece la dispersión coloidal de los asfaltenos disminuyéndose el tamaño de los agregados y se presenta un aumento de la aromaticidad de la fase aceite del crudo, debido a la pérdida de material volátil compuesto en su mayoría por hidrocarburos parafinicos.

Figura 34. Parámetros de Estabilidad vs Temperatura, Crudo Caño Limón

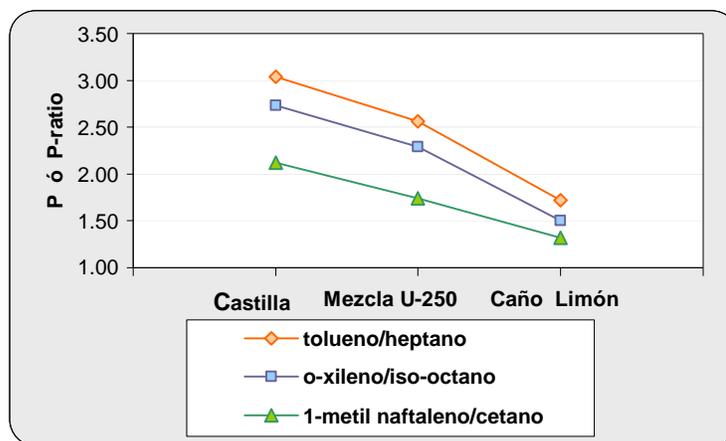


El crudo Caño Limón presentó una disminución de la estabilidad con el incremento de la temperatura, debido posiblemente a que a altas temperaturas se da una mayor disolución de los grandes cristales de ceras presentes en este crudo, generándose un aumento del carácter parafínico de la fase aceite donde los agregados de asfaltenos precipitan más fácilmente. Este fenómeno predomina sobre la pérdida de material volátil.

3.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ESTABILIDAD CON DIFERENTES REACTIVOS

Los parámetros de estabilidad *PS* y *PI* determinados con los diferentes reactivos, mostraron una tendencia similar. Castilla es el crudo más estable (*mayor P*) y con mayor poder de solvencia (*PS*), seguido por los crudo Mezcla U-250 y Caño Limón (*Tablas 15 y 16*)(*Figura 35*).

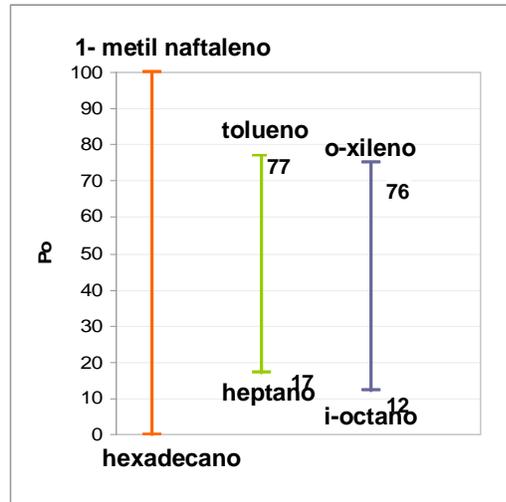
Figura 35. Reserva de estabilidad con diferentes reactivos



3.3.1 Equivalencia entre Escalas de Estabilidad. La escala de estabilidad de cada pareja de reactivos esta compuesta por 100 divisiones, desde un valor cero (*PS* del titulante) hasta un valor 100 (*PS* del solvente).

Para hacer una equivalencia entre estas escalas se calculó el *PS* de todos los reactivos en la escala 1-metil naftaleno-cetano¹² (Figura 36) de acuerdo al procedimiento de *medición de parámetros de estabilidad para hidrocarburos sin asfaltenos*.

Figura 36. Equivalencia entre Escalas de Estabilidad



$$1 \text{ división}_{(TOLUENO-C7)} = (77 - 17) / 100 = 0,6 \text{ divisiones}_{(1-MN-C16)} \quad (37)$$

$$1 \text{ división}_{(O-XILENO-iC8)} = (76 - 12) / 100 = 0,64 \text{ divisiones}_{(1-MN-C16)} \quad (38)$$

Por lo tanto, para convertir un valor de *PS* de una escala a otra se aplica la siguiente expresión:

$$PS_{(1-MN-C16)} = 17 + 0,6 PS_{(TOLUENO-C7)} \quad (39)$$

$$PS_{(1-MN-C16)} = 12 + 0,64 PS_{(O.XILENO / i-C8)} \quad (40)$$

De forma general, para convertir valores medidos con diferentes reactivos a una escala referencia se aplica:

¹² La escala 1-metil naftaleno/cetano es la utilizada por SHELL en la evaluación de crudos y combustóleos.

$$1 \text{ división } i = (PS^{\circ}_{Si} - PS^{\circ}_{Ti}) / 100 \quad (41)$$

$$PS^{\circ} = PS^{\circ}_{Ti} + (1 \text{ división } i) \cdot PS^i \quad (42)$$

$$PS^{\circ} = PS^{\circ}_{Ti} + \left(\frac{PS^{\circ}_{Si} - PS^{\circ}_{Ti}}{100} \right) \cdot PS^i \quad (43)$$

Donde:

PS°_{Si} = Parámetro de estabilidad del solvente i en la escala de referencia

PS°_{Ti} = Parámetro de estabilidad del titulante i en la escala de referencia

PS° = Parámetro de estabilidad del crudo en la escala de referencia

PS^i = Parámetro de estabilidad del crudo en la escala i

La equivalencia entre escalas de estabilidad se comprobó al convertir los valores de Po y FR_{max} determinados automáticamente con 1-metil naftaleno/cetano a las escalas de tolueno/heptano y o-xileno/i-octano (*Ecuaciones 37 y 38*) y compararlos con los resultados experimentales.

Tabla 17. Parámetros de estabilidad medidos y calculados por equivalencia entre escalas de estabilidad

CRUDO	PS		PI		P	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
TOLUENO/HEPTANO						
Castilla	91	88	30	27	3,03	3,31
Mezcla U-250	64	62	25	23	2,56	2,64
Caño Limón	43	40	25	23	1,72	1,71
Cusiana	13	11				
Cupiagua	10	9				
O-XILENO/I-OCTANO						
Castilla	93	91	34	33	2,74	2,76
Mezcla U-250	68	66	30	30	2,29	2,21
Caño Limón	48	45	32	30	1,50	1,53
Cusiana	17	18				
Cupiagua	15	17				

En la tabla se observa que los resultados encontrados con cada pareja de reactivos son cercanos a los calculados por equivalencia de escalas de estabilidad, esto demuestra, que las expresiones matemáticas encontradas

pueden ser usadas para correlacionar resultados obtenidos al evaluar cualquier tipo de crudo con diferentes parejas de reactivos seleccionadas según disponibilidad, economía y seguridad.

3.4 PARÁMETROS DE ESTABILIDAD DE MEZCLAS DE CRUDOS CASTILLA Y CUIAGUA

Estos crudos se seleccionaron para el análisis de mezclas, debido a su gran diferencia en las propiedades fisicoquímicas. Por definición, mientras PS sea mayor a PI un crudo es estable ($PS/PI > 1$). Sin embargo, como el poder solvencia requerido (PI) en el crudo Castilla es mayor al poder de solvencia disponible (PS) del Cupiagua, algunas mezclas de estos dos crudos serán inestables.

Para determinar el intervalo de proporciones volumétricas en el que estos crudos son incompatibles, se evaluó la estabilidad de cuatro mezclas a diferentes concentraciones de crudo Cupiagua (Tabla 18).

Tabla 18. Parámetros de Estabilidad, Mezclas de crudos Castilla-Cupiagua

CUIAGUA (%V/V)	TOLUENO/HEPTANO			O-XILENO/ I-OCTANO		
	PS	PI	P	PS	PI	P
0	91	30	3,03	93	34	2,74
20	80	33	2,43	80	34	2,35
40	66	34	1,94	63	33	1,91
60	46	35	1,33	42	30	1,40
80	Inestable			Inestable		
100	10			15		
CUIAGUA (%V/V)	1-METIL NAFTALENO/HEXADECANO					
	25°C			50°C		
	Po	FRmax	P-ratio	Po	FRmax	P-ratio
0	70	33	2,12	71	33	2,13
20	67	34	2	68	33	2,06
40	57	34	1,7	58	33	1,78
60	43	32	1,3	47	32	1,47
80	Inestable			32	31	1,03
100	23			23		

La mezcla es estable mientras su poder de solvencia sea mayor al poder de solvencia requerido por los asfaltenos del crudo Castilla para mantenerse en dispersión coloidal. Al graficar el poder de solvencia disponible (*PS*) versus el porcentaje de crudo Cupiagua se observó un comportamiento lineal (Figuras 37, 38 y 39). Por lo tanto, la concentración a la cual se tiene una mínima estabilidad ($PS=PI$) se calculó con la intercepción de la línea *PS* vs %V/V Cupiagua con el valor de *PI* del crudo Castilla.

La mezcla Castilla-Cupiagua es estable hasta un valor de *PS* de 30 (*PI* del crudo Castilla) que se obtiene al 79% de Cupiagua (Figura 37). Por lo tanto se predice, que cualquier volumen adicional de Cupiagua provocará la precipitación de asfaltenos.

Figura 37. Poder de Solvencia disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos tolueno/heptano)

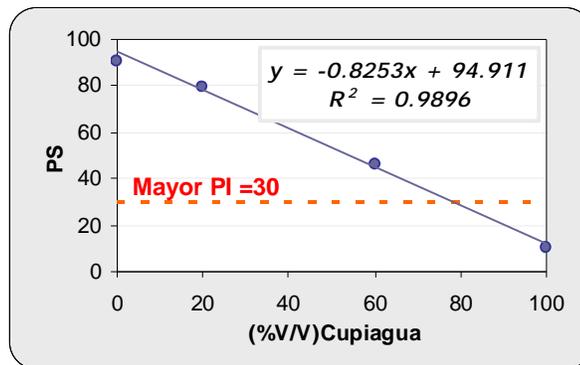
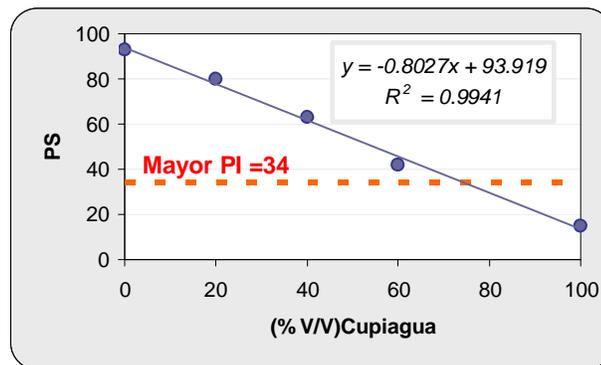
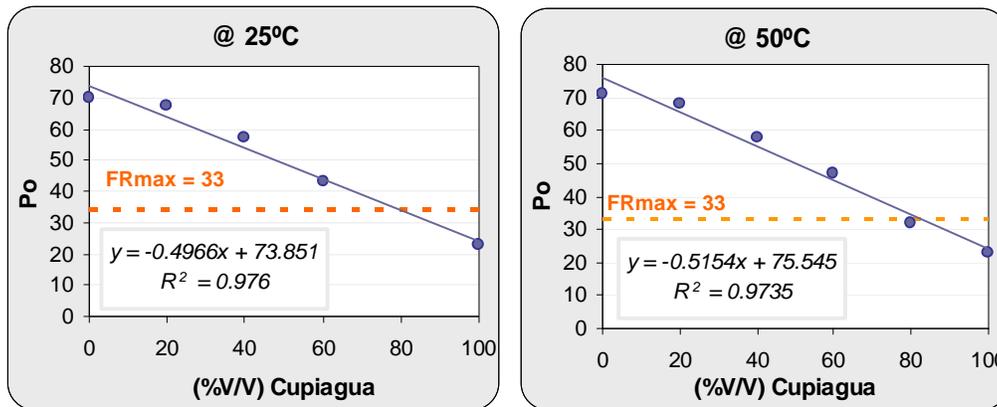


Figura 38. Poder de Solvencia disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos o-xileno/i-octano)



El intervalo de estabilidad encontrado al utilizar o-xileno/i-octano es de 0 a 75% V/V Cupiagua.

Figura 39. Poder de Solvencia Disponible, Mezclas Castilla-Cupiagua (Reactivos 1-metil naftaleno/hexadecano)



El intervalo de estabilidad encontrado al utilizar 1-metil naftaleno/hexadecano es de 0 a 82%V/V Cupiagua a 25°C y de 0 a 83% V/V Cupiagua a@ 50°C (Figura 39).

El intervalo de compatibilidad de la mezcla Castilla-Cupiagua está entre 0 y 83%V/V de Cupiagua de acuerdo con los resultados encontrados al aplicar los métodos manual y automático con los diferentes reactivos.

3.5 CRITERIO DE COMPATIBILIDAD

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

$$PS_{mix} = \frac{\sum PS_i \cdot V_i}{\sum V_i} \quad (44)$$

Una mezcla de crudos es compatible mientras el poder de solvencia disponible en la mezcla sea mayor al poder de solvencia requerido por los asfaltenos. Es decir, el parámetro de estabilidad de la mezcla, PS_{mix} , debe ser mayor al parámetro de estabilidad PI de todos los crudos presentes, por lo tanto, el mayor PI de todos los componentes es el único requerido.

Criterio de Compatibilidad:
$$PS_{mix} = \frac{\sum PS_i \cdot V_i}{\sum V_i} > PI_{mayor} \quad (45)$$

La concentración crítica (concentración de mínima estabilidad) de una mezcla de crudos se encuentra al calcular las proporciones volumétricas donde PS_{mix} es igual a PI_{mayor} .

3.6 CALCULO DEL INTERVALO DE COMPATIBILIDAD ENTRE CRUDOS

El intervalo de compatibilidad de las posibles mezclas entre parejas de los crudos seleccionados, se calculó a partir de los PS y PI evaluados para cada crudo, de la siguiente manera:

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot PS_1 + \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot PS_2 = PI_{mayor} \quad (46)$$

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot PS_1 + \left[1 - \frac{V_1}{V_1 + V_2} \right] \cdot PS_2 = PI_{mayor} \quad (47)$$

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{PI_{mayor} - PS_2}{PS_1 - PS_2} \quad (48)$$

Así, la mezcla de los crudos 1 y 2, es compatible cuando la fracción volumétrica del crudo 1 (crudo con mayor PS) sea superior a $V_1/(V_1+V_2)$ y la fracción del crudo 2 (crudo con menor PS) sea inferior a $1 - [V_1/(V_1+V_2)]$.

Tabla 19. Resultados de Compatibilidad, Procedimiento Manual

CRUDO 1	CRUDO 2	TOLUENO/HEPTANO		O-XILENO/ I-OCTANO	
		CRUDO 1 (%V/V)	CRUDO 2 (%V/V)	CRUDO 1 (%V/V)	CRUDO 2 (%V/V)
Castilla	Mezcla U-250	Compatibles		Compatibles	
	Caño Limón	Compatibles		Compatibles	
	Cusiana	>22	<78	>22	<78
	Cupiagua	>25	<75	>24	<76
Mezcla U-250	Caño Limón	Compatibles		Compatibles	
	Cusiana	>24	<76	>25	<75
	Cupiagua	>28	<72	>28	<72
Caño Limón	Cusiana	>40	<60	>48	<52
	Cupiagua	>45	<55	>52	<48
Cusiana	Cupiagua	Compatibles		Compatibles	

En las *Tablas 19 y 20* se muestra el intervalo de concentraciones volumétricas en el que cada pareja de crudos es estable, calculado a partir del criterio de compatibilidad. Las mezclas compatibles corresponden a las parejas de crudos en los no se presenta precipitación de asfaltenos a ninguna concentración.

Tabla 20. Resultados de Compatibilidad, Procedimiento Automático

MEZCLAS		25°C		50°C		75°C		100°C	
CRUDO 1	CRUDO 2	% C1	% C2	% C1	% C2	% C1	% C2	% C1	% C2
Castilla	Mezcla U-250	Compatibles							
	Caño Limón	Compatibles							
	Cusiana	>21	<79	>20	<80	>19	<81	>17	<83
	Cupiagua	>22	<78	>21	<79	>21	<79	>18	<82
Mezcla U-250	Caño Limón	Compatibles							
	Cusiana	>25	<75	>24	<76	>23	<77	>21	<79
	Cupiagua	>26	<74	>26	<74	>24	<76	>23	<77
Caño Limón	Cusiana	>43	<57	>49	<51	>49	<51	>31	<69
	Cupiagua	>46	<54	>51	<49	>51	<49	>35	<65
Cusiana	Cupiagua	Compatibles							

Para calcular las concentraciones de compatibilidad de una mezcla de más de dos componentes se debe realizar el mismo cálculo que para dos crudos de manera consecutiva, de la siguiente forma:

Para una mezcla de dos crudos, $n = 2$:

$$\text{Si } PI_1 > PI_2 \text{ entonces } Pl_{mayor} = PI_1 \quad (49)$$

$$\text{Si } PI_1 < PI_2 \text{ entonces } Pl_{mayor} = PI_2 \quad (50)$$

Las fracciones volumétricas de los crudos 1 y 2, X_1 y X_2 , se obtienen a partir de la desigualdad

$$X_1 \cdot PS_1 + X_2 \cdot PS_2 \geq Pl_{mayor} \quad (51)$$

Donde $X_2 = 1 - X_1$

$$\text{Resolviendo } X_1 > \frac{Pl_{mayor} - PS_2}{PS_1 - PS_2} = X_{1min} \quad (52)$$

Por lo tanto, esta mezcla es compatible mientras $X_1 > X_{1min}$ es decir $X_1 = [X_{1min}, 1]$ y $X_2 = [0, X_{1min}]$

Para una mezcla de 3 hasta n crudos:

$$\text{Si } PI_{i=n} > Pl_{mayor_{n-1}} \text{ entonces } Pl_{mayor_n} = PI_{i=n} \quad (53)$$

$$\text{Si } PI_{i=n} < Pl_{mayor_{n-1}} \text{ entonces } Pl_{mayor_n} = Pl_{mayor_{n-1}} \quad (54)$$

La mezcla anterior a cada nueva adición, se toma como un crudo único con un $PS_{mix_{n-1}}$ igual al promedio volumétrico entre los PS de sus componentes. Y se debe cumplir que:

$$X_{mix_{n-1}} * P_{Smix_{n-1}} + X_{i=n} * P_{S_{i=n}} \geq P_{Imayor_n} \quad (55)$$

Donde $X_{mix_{n-1}}$ es la fracción de la mezcla anterior en la nueva preparación.

Resolviendo

$$X_{mix_{n-1}} > \frac{P_{Imayor_n} - P_{S_{i=n}}}{P_{Smix_{n-1}} - P_{S_{i=n}}} \quad (56)$$

La proporción del nuevo crudo $X_{i=n}$ para obtener una mezcla compatible debe ser igual a $[0, X_{mix_{n-1}}]$.

3.7 ANÁLISIS DE MEZCLAS CASTILLA-CUPIAGUA A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD

Cinco mezclas de los crudos Castilla-Cupiagua a tres condiciones específicas de estabilidad¹³: estable (50 y 70%V/V Cupiagua), concentración crítica (75 y 80%V/V Cupiagua) e inestable (85% Cupiagua) fueron evaluadas en sus propiedades fisicoquímicas y reológicas.

Tabla 21. Caracterización de Mezclas Castilla-Cupiagua

PROPIEDAD	UNIDAD	(%V/V) CUIAGUA						
		0%	50%	70%	75%	80%	85%	100%
PRUEBAS ESTÁNDAR								
Densidad @ 15°C	g/mL	0,9827	0,8999	0,8673	0,8551	0,848	0,8366	0,8027
Gravedad API	°API	12,4	25,7	31,6	33,9	35,3	37,6	44,7
Insolubles en n-C7	% m	15,31	9,18	5,25	4,63	3,78	2,68	0,12
Insolubles en n-C5	% m	18,01	10,74	6,38	5,41	4,51	3,47	1,23
Carbón Conradson	% m	15,470	8,98	5,82	4,96	4,19	3,16	0,38
Ceras	% m	8,31	11,8	13,1	13,25	14,32	14,8	15,2
Numero de Ácido	mg KOH/g	0,145	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,055
VISCOSIDAD CINEMÁTICA								
Viscosidad @ 40 °C	mm ² /s	2044,46	19,29	6,32	4,914	2,75	1,75	1,72
Viscosidad @ 50 °C	mm ² /s	909,18	14,19	5,12	4,057	2,33	1,56	1,52

¹³ Estas concentraciones fueron seleccionadas a partir de los resultados de compatibilidad expuestos en las Tablas 19 y 20

Las propiedades aditivas como densidad, °API, contenido de insolubles en n-C₇ y n-C₅, porcentaje de ceras y porcentaje de Carbón Conradson tienen un comportamiento lineal respecto a la concentración de la mezcla (Figuras 40 y 41). El concepto de estabilidad no mostró un efecto significativo sobre estas propiedades.

Figura 40. Densidad y gravedad API, Mezclas Castilla-Cupiagua

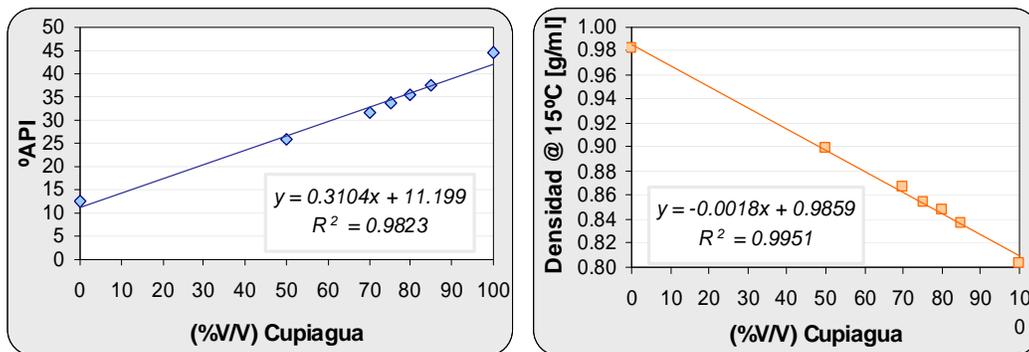
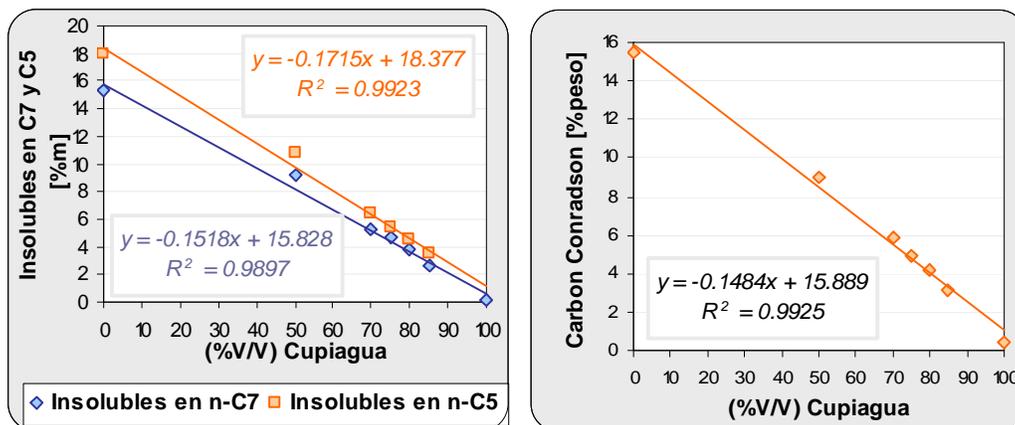
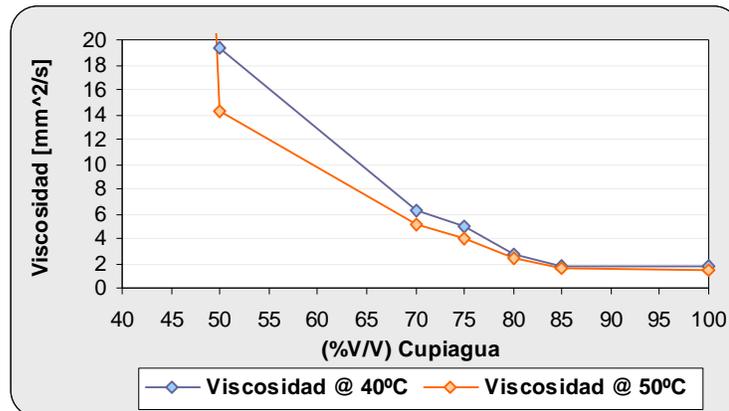


Figura 41. Insolubles en n-C₇ y n-C₅ y Contenido de Carbón Conradson, Mezclas Castilla-Cupiagua



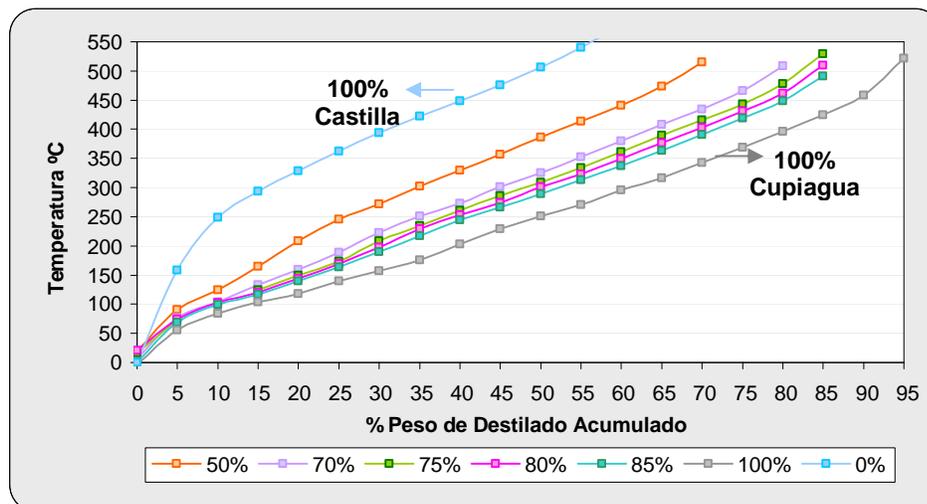
La linealidad encontrada en la °API y la densidad (Figura 40), respecto a la concentración, da certeza de que las mezclas fueron correctamente preparadas al seguir las pautas de mezclado descritas anteriormente.

Figura 42. Viscosidad Cinemática, Mezclas Castilla-Cupiagua



La viscosidad cinemática no tiene un comportamiento lineal respecto a la concentración de la mezcla. En concentraciones cercanas al punto crítico se observa una pérdida de la tendencia, debida posiblemente, al aumento de la resistencia a fluir de la muestra a través del capilar donde se realiza este ensayo por la presencia de partículas de asfaltenos precipitados.

Figura 43. Destilación Simulada, Mezclas Castilla-Cupiagua



*Los valores de las curvas TBP se presentan en el ANEXO D

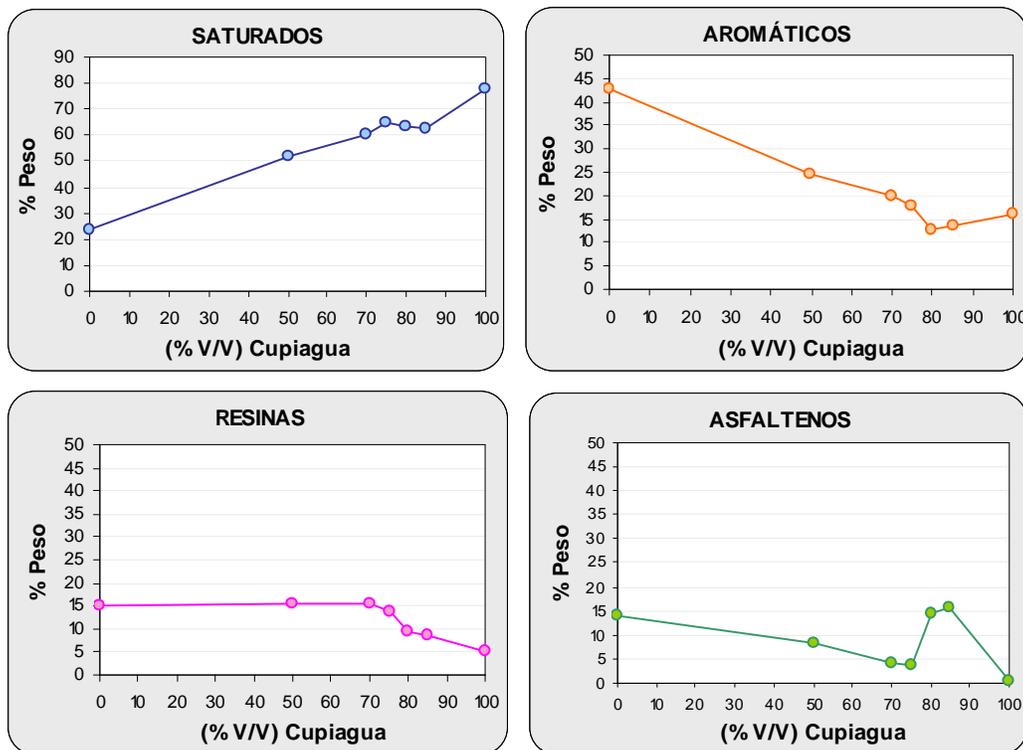
La destilación simulada de las mezclas a diferentes concentraciones de Cupiagua (Figura 43) muestra una variación del porcentaje destilado

respecto a la temperatura, influenciada simplemente por composición. Los porcentajes de destilados obtenidos a cada temperatura son proporcionales al contenido de Cupiagua en cada mezcla. La estabilidad no tiene un efecto directo en estos resultados, posiblemente porque al aumentar la temperatura ocurre una redisolución de los asfaltenos presentes en las mezclas inestables.

Tabla22. Fracciones SARA, Mezclas Castilla-Cupiagua

Cupiagua (% V/V)	Saturados (% Peso)	Aromáticos (% Peso)	Resinas (% Peso)	Asfaltenos (% Peso)	I _s	CLASIFICACIÓN
0	23,7	42,9	15,3	14,2	2,9	gel
50	51,60	24,50	15,50	8,40	2,3	gel
70	60,20	20,06	15,54	4,20	4,0	sol-gel
75	64,60	18,00	13,80	3,60	4,1	sol-gel
80	63,20	12,70	9,60	14,50	0,9	gel
85	62,50	13,50	8,50	15,50	0,8	gel
100	78,1	16,3	5,1	0,5	10,4	sol

Figura 44. Fracciones SARA, Mezclas Castilla-Cupiagua



La región crítica de estabilidad presenta un incremento del porcentaje de asfaltenos, debido a la presencia de agregados de asfaltenos con resinas y posiblemente aromáticos pesados que quedan absorbidos y no logran separarse durante el desasfaltado con hexano¹⁴.

La clasificación a partir del factor I_s mostró una variación del tipo de estructura coloidal con la concentración de Cupiagua. La mezcla del 50% a pesar de ser estable, es clasificada como gel por su alto contenido de Castilla. Las mezclas de 70 y 75% (cercanas a la inestabilidad) son clasificadas como sol-gel, donde su carácter sol esta dado por el mayor contenido de Cupiagua.

Las mezclas inestables (80 y 85%) son tipo gel, a pesar del alto contenido de Cupiagua (sol), lo que corresponde con la presencia de una fase sólida formada por aglomerados de asfaltenos.

3.8 ANÁLISIS DE MEZCLAS CAÑO LIMÓN-CUPIAGUA A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD

Los crudos Caño Limón y Cupiagua fueron escogidos para análisis de estabilidad de mezclas por su alta incompatibilidad (*Tablas 19 y 20*), a pesar de que estos dos crudos, tienen un bajo contenido de asfaltenos y son similares en su naturaleza parafínica. Las mezclas seleccionadas corresponden a cuatro concentraciones a diferentes condiciones de estabilidad (estable: 30%V/V Cupiagua; concentración crítica: 49 y 55%V/V Cupiagua e inestable: 65%V/V Cupiagua).

¹⁴ *Desasfaltado con hexano: procedimiento de separación de la fracción asfaltenos en el análisis SARA.*

Tabla 23. Caracterización, Mezclas Caño Limón-Cupiagua

PROPIEDAD	UNIDAD	PORCENTAJE VOLUMEN DE CRUDO CUPIAGUA					
		0%	30%	49%	55%	65%	100%
PRUEBAS ESTÁNDAR							
Densidad @ 15°C	g/mL	0,8799	0,8548	0,8435	0,8392	0,8292	0,8027
Gravedad API	°API	29,3	34,0	36,3	37,1	39,1	44,8
Insolubles en n-C7	% m	4,08	3,06	2,19	1,92	1,57	0,12
Insolubles en n-C5	% m	5,97	4,61	3,43	2,94	2,46	1,23
Carbón Conradson	% m	5,390	4,56	3,45	3,35	2,73	0,38
Numero de Ácido	mg KOH/g	0,071	<0,05	0,02	<0,05	<0,05	
VISCOSIDAD CINEMÁTICA							
Viscosidad @ 40°C	mm2/s	19,39	11,854	6,14	7,46	6,55	1,720
Viscosidad @ 50°C	mm2/s	14,15	7,298	5,085	4,446	4,604	1,520

La estabilidad coloidal del sistema no tiene una influencia en las propiedades aditivas como ° API, densidad, porcentaje de insolubles en n-C₇ y n-C₅ y contenido de carbón Conradson (Tabla 23 y Figuras 45 y 46).

Figura 45. Densidad y gravedad API. Mezclas Caño Limón-Cupiagua

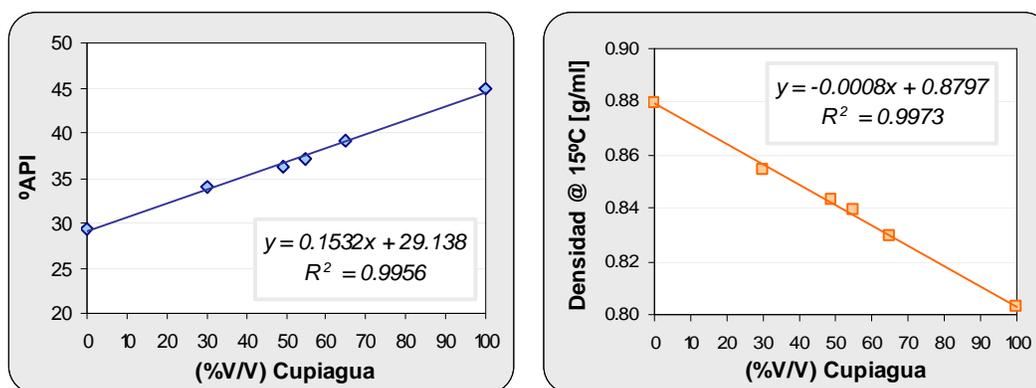


Figura 46. Contenido de Insolubles en n-C₇ y n-C₅ y Carbón Conradson.

Mezclas Caño Limón-Cupiagua

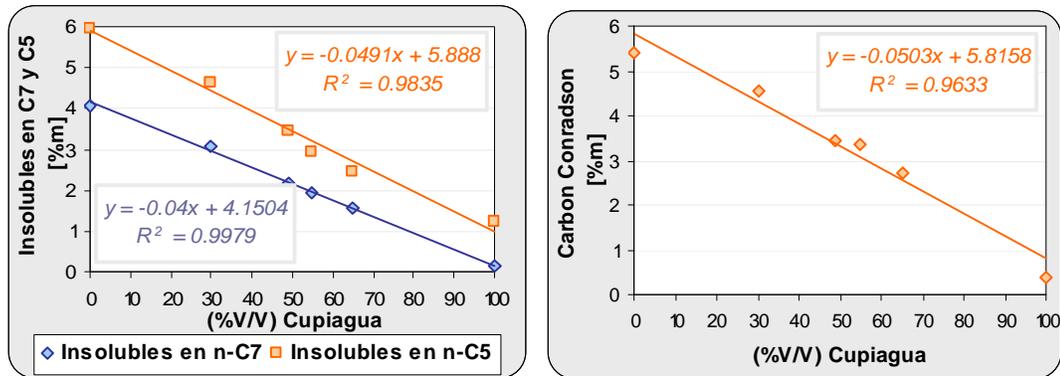
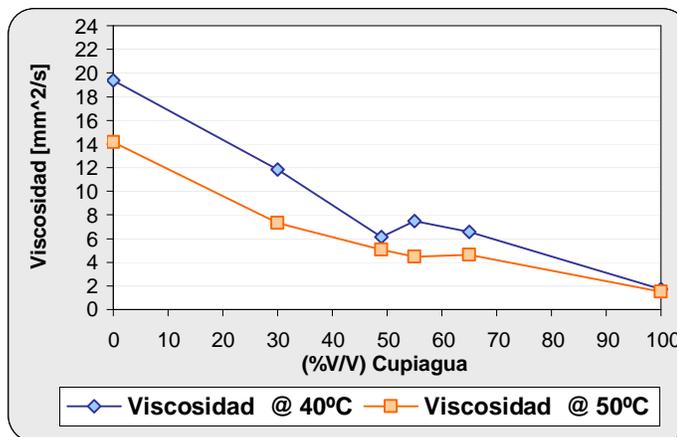


Figura 47. Viscosidad Cinemática, Mezclas Caño Limón-Cupiagua a diferentes condiciones de estabilidad



La viscosidad cinemática disminuye progresivamente con la concentración de Cupiagua en las mezclas. A 40°C se presentó un ligero aumento de la viscosidad en las mezclas inestables (55 y 65%) dado por la presencia de aglomerados de asfaltenos rodeados de ceras que a esta temperatura no alcanzan a disgregarse. A 50°C parte de estas ceras se disuelven permitiendo la separación de los agregados, por lo tanto, no hay una variación notoria de la viscosidad.

Tabla 24. Fracciones SARA, Mezclas Caño Limón-Cupiagua

Cupiagua (% V/V)	Saturados (% Peso)	Aromáticos (% Peso)	Resinas (% Peso)	Asfaltenos (% Peso)	Is	CLASIFICACIÓN
0	61,9	18,1	15,9	4,1	4,17	sol-gel
30	70,2	15,0	11,8	3,0	4,15	sol-gel
49	71,3	15,6	10,2	2,9	3,74	gel
55	69,4	15,4	10,7	4,5	2,60	gel
65	71,3	13,9	8,6	6,1	1,60	gel
100	78,1	16,3	5,1	0,5	10,41	sol

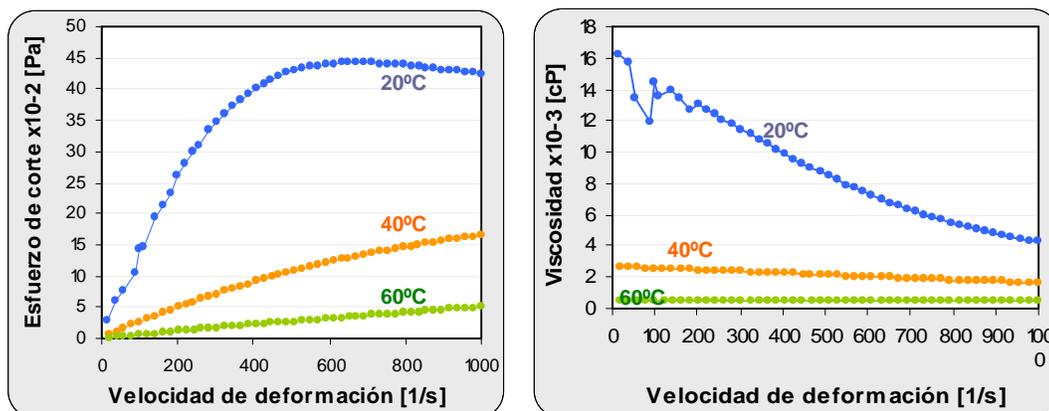
El tipo de estructura coloidal que tienen estas mezclas de acuerdo al factor Is concuerda con su estabilidad; tipo gel para las mezclas inestables donde hay aglomeraciones de asfaltenos que están formando una fase sólida y tipo sol-gel para las mezclas que son consideradas estables.

3.9 ESTUDIO REOLÓGICO DE LAS MEZCLAS A DIFERENTES CONDICIONES DE ESTABILIDAD

3.9.2 MEZCLAS CASTILLA-CUPIAGUA

El comportamiento reológico de los crudos Castilla y Cupiagua se presenta a continuación:

Figura 48. Comportamiento Reológico, Crudo Castilla

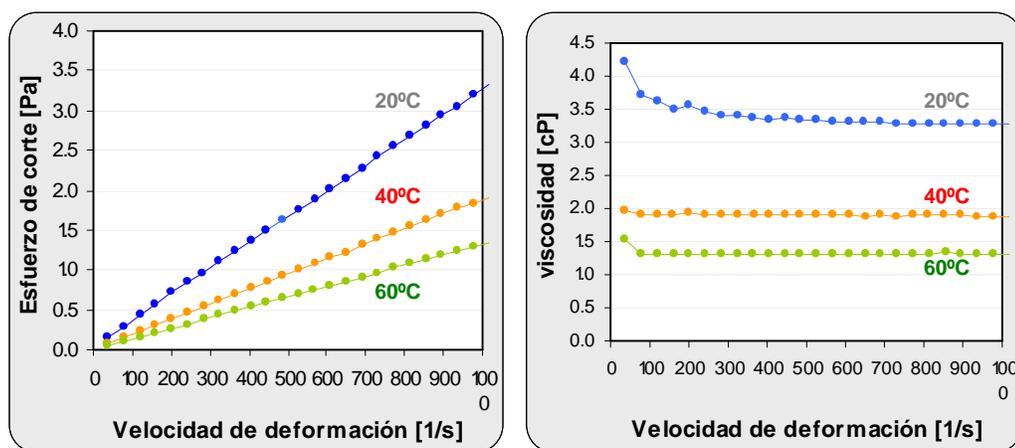


La relación entre el esfuerzo de corte, τ , y la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$, a diferentes temperaturas se describe con las siguientes ecuaciones:

20°C	$\tau = (9 \cdot 10^{-8})^3 - 0,0002\dot{\gamma}^2 + 0,1777\dot{\gamma} - 1,4013$	$R^2 = 0,9986$
40°C	$\tau = 0,0493\dot{\gamma}^{0,858}$	$R^2 = 0,993$
60°C	$\tau = 0,0068\dot{\gamma}^{0,9595}$	$R^2 = 0,9997$

Se observa que a 20°C el Castilla presenta un comportamiento pseudoplástico (Figura 48), descrito por una ecuación polinomial de tercer grado. A 40°C y 60°C cumple la ley de potencias de Ostwald ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$), y continua siendo levemente pseudoplástico ($n < 1$).

Figura 49. Comportamiento Reológico, Crudo Cupiagua



La Figura 49 muestra que el crudo Cupiagua presenta un comportamiento Newtoniano a las tres temperaturas de trabajo. La disminución en los valores iniciales de viscosidad a 20°C (Figura 49) se debe a la alineación de la gran cantidad de cadenas parafínicas presentes en el crudo Cupiagua al aplicarse un esfuerzo de corte inicial, aumentándose así, la facilidad para fluir (Figura 50).

Figura 50. Alineación de parafinas con el potencial de flujo

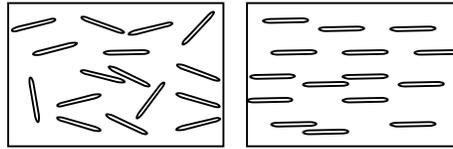
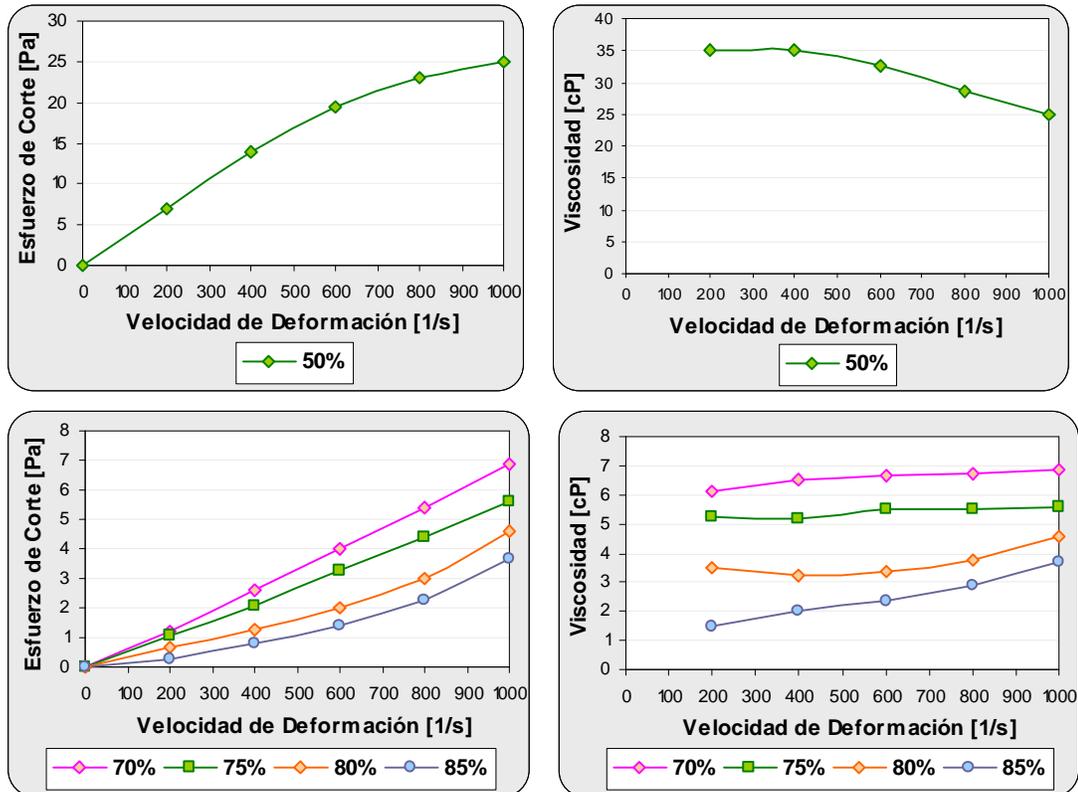


Figura 51. Mezcla Castilla-Cupiagua, Comportamiento Reológico @ 20°C



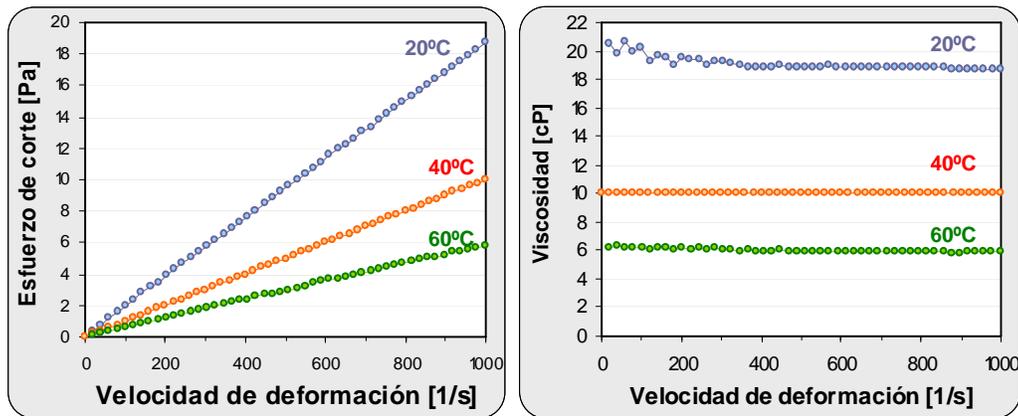
La mezcla estable de 50 (%V/V) Cupiagua es un fluido Seudoplástico. Este comportamiento reológico es dado por la cantidad presente de crudo Castilla. Las mezclas cercanas a la concentración crítica de 70 y 75(%V/V) son Newtonianas, lo cual indica que el fluido solo presenta una fase en su matriz y que gobierna el contenido de crudo Cupiagua. Sin embargo, esta tendencia se pierde en las mezclas inestables de 80 y 85(%V/V), a pesar de la mayor concentración de Cupiagua. Las curvas reológicas correspondientes muestran un comportamiento dilatante, lo cual se explica por la presencia de partículas sólidas de aglomerados de asfaltenos que al aplicar velocidades

de deformación suficientemente grandes quedan retrasados respecto a la fase líquida del crudo, aproximándose más unos a otros y formando aglomerados de mayor tamaño; fenómeno que produce un aumento en la viscosidad. (Figura 51).

3.9.2 MEZCLAS CAÑO LIMÓN-CUPIAGUA

El comportamiento reológico del crudo Caño Limón corresponde al de un fluido newtoniano, con decrecimiento de la viscosidad respecto a la temperatura (Figura 52).

Figura 52. Comportamiento Reológico, Crudo Caño Limón



Las mezclas Caño Limón-Cupiagua presentan un comportamiento dilatante por la presencia de dos fases en la matriz de la muestra: una fase líquida de maltenos y una fase sólida dispersa formada por cristales de ceras y agregados de asfaltenos (Figura 53, 54 y 55).

La no Newtonianidad de las mezclas inestables preparadas a partir de dos crudos Newtonianos, muestra la enorme influencia que tiene la estabilidad en el comportamiento reológico de crudos.

Figura 53. Mezcla 49% Cupiagua-51% Caño Limón, Comportamiento Reológico

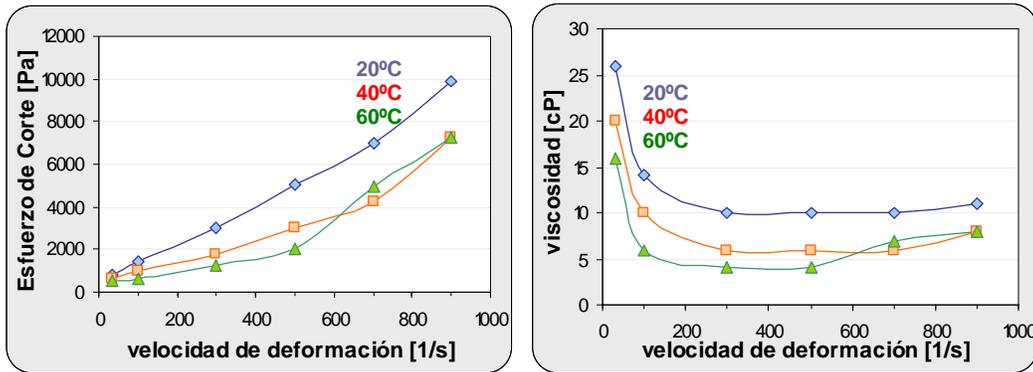


Figura 54. Mezcla 55% Cupiagua-45% Caño Limón, Comportamiento Reológico

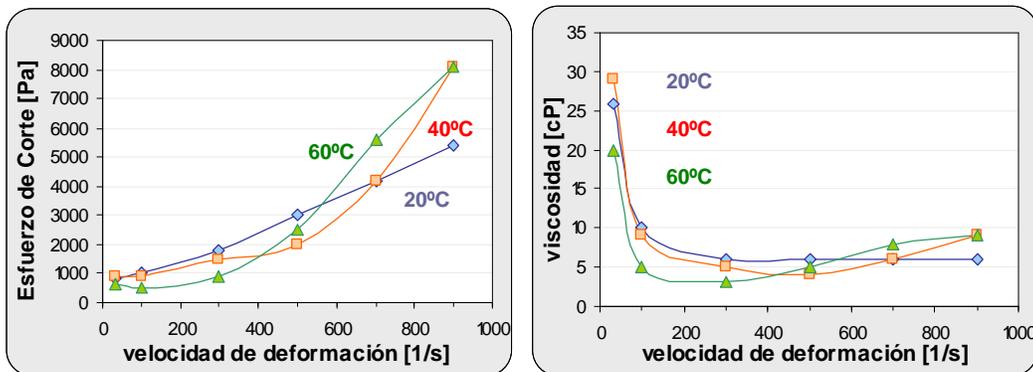
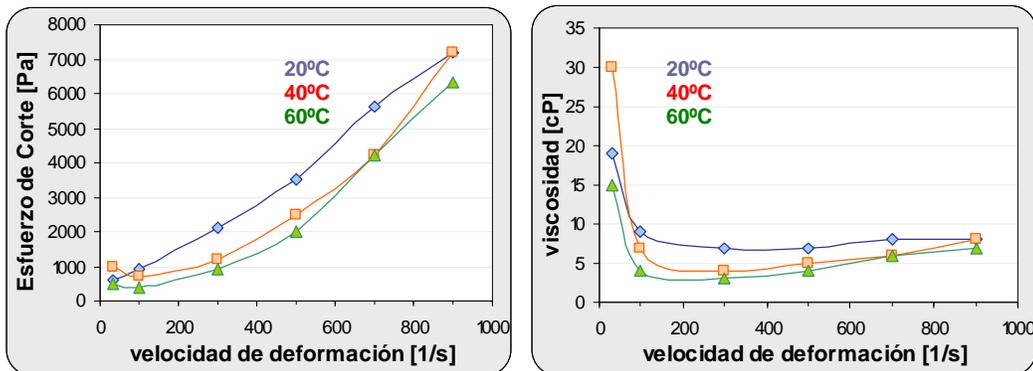


Figura 55. Mezcla 65% Cupiagua-35% Caño Limón, Comportamiento Reológico



A partir de un comportamiento reológico atípico, como en el caso de las mezclas inestables estudiadas, se puede concluir la presencia de una segunda fase en un producto, constituida por agregados de asfaltenos y/o cristales de ceras que pueden generar problemas de transporte, como

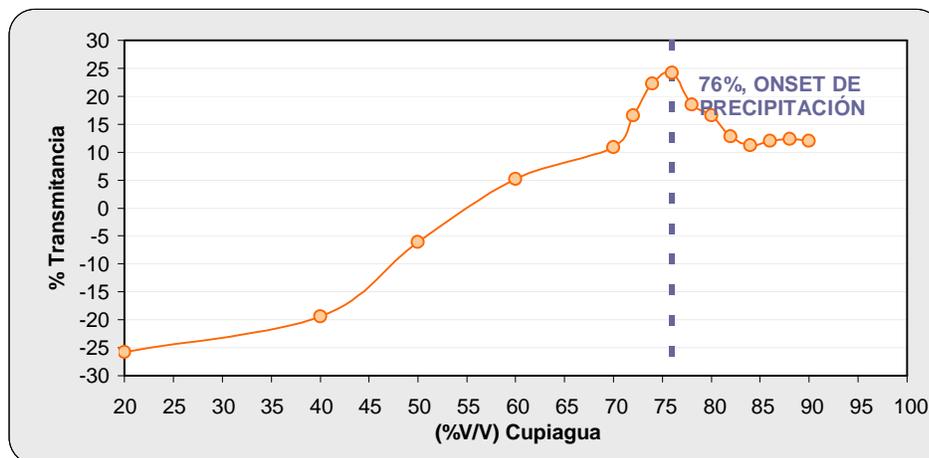
disminución del diámetro efectivo de tuberías, cambio de régimen de flujo y taponamiento.

3.10 “ONSET” DE PRECIPITACIÓN POR NEAR INFRARED

3.10.1 Mezcla Castilla-Cupiagua

En la *Figura 56* se observa que con la adición progresiva de crudo Cupiagua sobre el crudo Castilla, incrementa la transmitancia al darse un aumento en la claridad de la muestra. A un 76 (%V/V) de Cupiagua se presenta una caída de la transmitancia que indica que ha ocurrido la precipitación de asfaltenos. Este fenómeno continua hasta un 84 (%V/V) de Cupiagua. A mayores concentraciones se estabiliza el valor de la transmitancia porque se ha completado la precipitación de los asfaltenos y no se presenta una redisolución de estos.

Figura 56. “Onset” de precipitación, Mezcla Castilla-Cupiagua



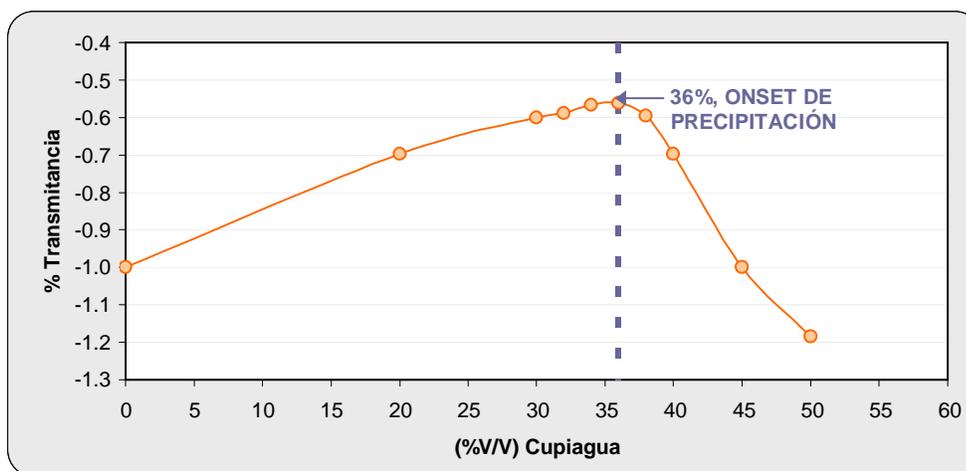
* Los valores de transmitancia para cada concentración están expuestos en el ANEXO E

La simulación del proceso de mezclado realizada a una presión de 165psi en el NIR, permite concluir que el intervalo de compatibilidad de la mezcla Castilla-Cupiagua no es afectado por cambios en presión.

3.10.2 Mezcla Caño Limón-Cupiagua

Igualmente en el mezclado de los crudos Caño Limón y Cupiagua se observó un incremento de la transmitancia al aumentar el contenido de Cupiagua en la mezcla hasta un 36(%V/V) donde comienza la precipitación de asfaltenos (Figura 57).

Figura 57. “Onset” de precipitación, Mezcla Caño Limón-Cupiagua



* Los valores de transmitancia para cada concentración están expuestos en el ANEXO E

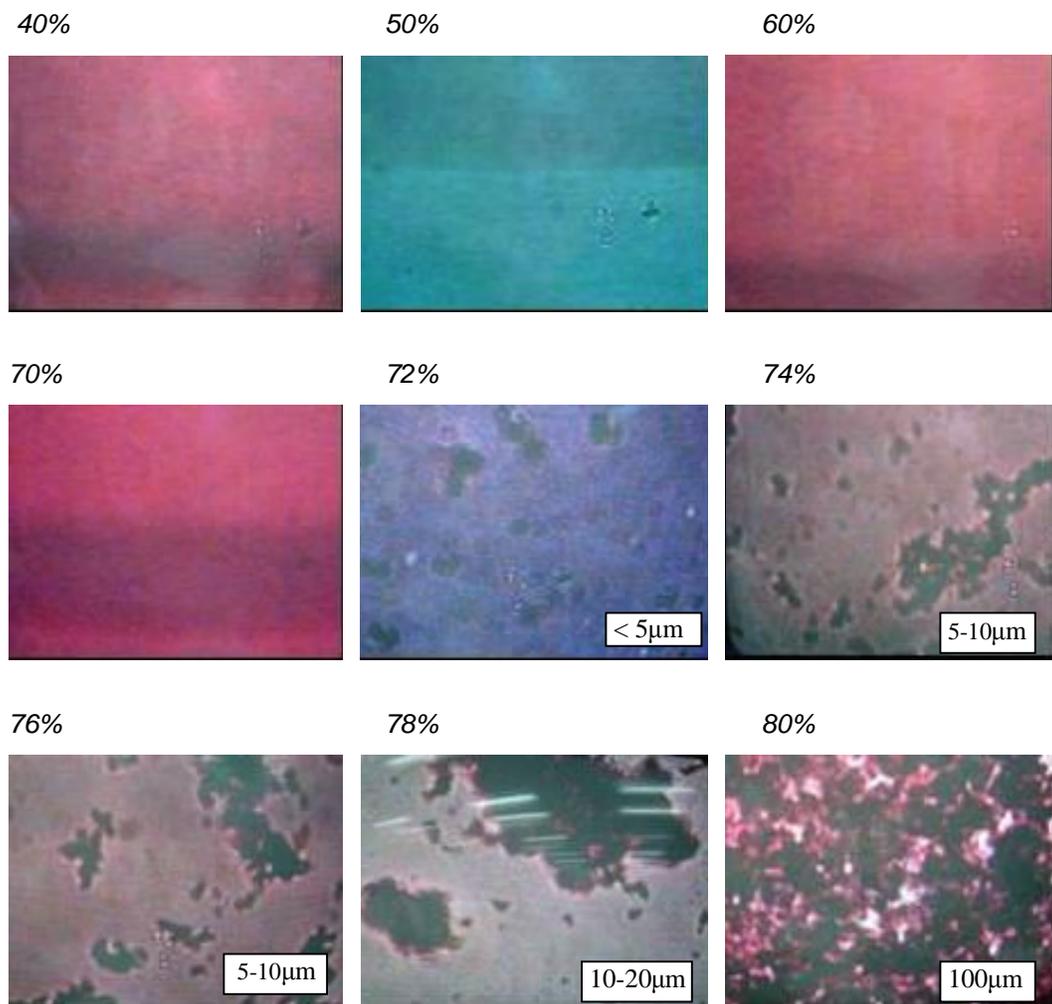
Para esta mezcla se observa una amplia diferencia entre el valor de concentración crítica obtenido por parámetros de estabilidad (49%V/V) y el obtenido a partir del NIR (36%V/V) a 165psi. Este resultado se explica considerando que los asfaltenos del Crudo Caño Limón son más sensibles, por su baja reserva de estabilidad, a cambios de presión y temperatura.

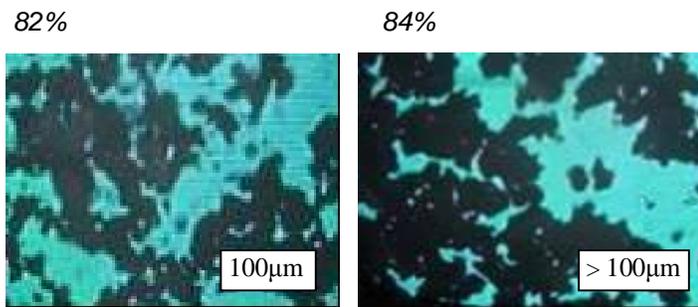
Los resultados permiten concluir que este nuevo método “Near Infrared” puede ser útil y adecuado en el estudio de la influencia de la estabilidad de mezclas de crudos en procesos de transporte y refinación, porque facilita la simulación de las condiciones reales de operación de un oleoducto y de una unidad de destilación de crudo.

3.11 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA ESTABILIDAD DE MEZCLAS

Las siguientes fotografías corresponden a una serie de mezclas Castilla-Cupiagua donde se pueden ver los agregados de asfaltenos y medir el tamaño aproximado de estos a diferentes períodos de almacenamiento. Esta observación permitió verificar si las condiciones de estabilidad de las mezclas corresponden con la predicción del criterio de compatibilidad.

Figura 58. Mezclas Castilla-Cupiagua, Primera Observación

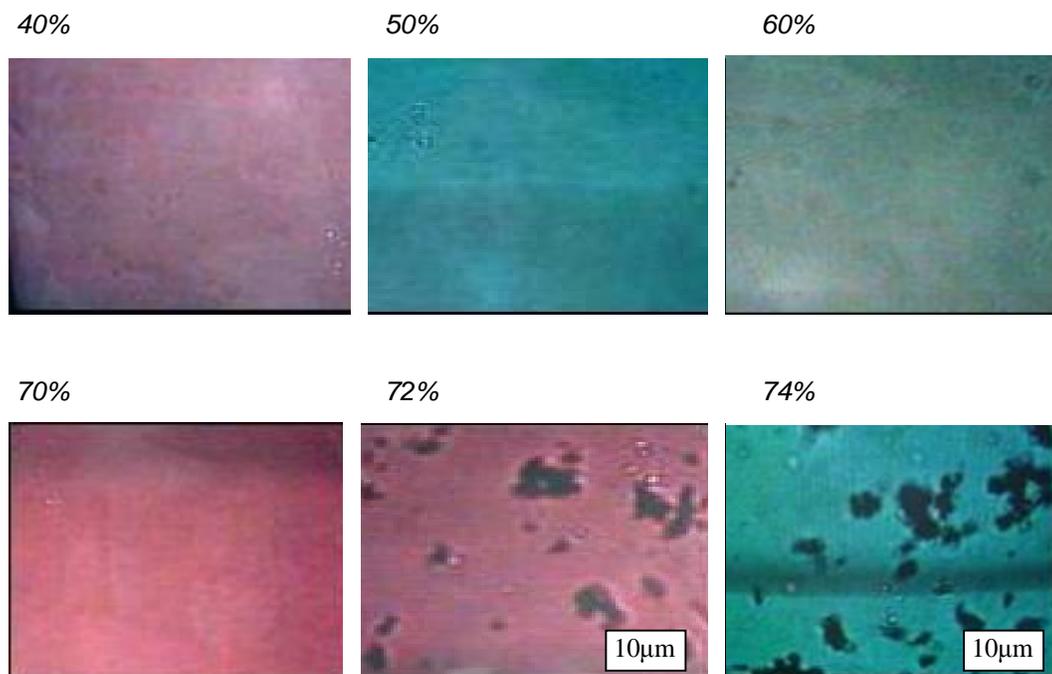




Al siguiente día de preparación de las mezclas, son visibles agregados de asfaltenos de 5 a 20 μm en las mezclas del 72 al 78(%V/V) de Cupiagua (*Figura 58*). Las mezclas inestables ($>80\%V/V$) presentan agregados de aproximadamente 100 μm . Estas observaciones validan los resultados de compatibilidad obtenidos anteriormente.

A la siguiente semana se presentan agregados de mayor tamaño (10 μm) en mezclas de menor concentración (72 y 74%) (*Figura 59*).

Figura 59. Mezclas Castilla-Cupiagua, Segunda Observación



Después de tres semanas, los agregados de la mezcla de 72% alcanzaron tamaños de 20 μm (Figura 60). Estos resultados muestran que en mezclas cercanas a la concentración crítica de estabilidad se presenta precipitación de asfaltenos después de un periodo de almacenamiento.

Figura 60. Mezclas Castilla-Cupiagua, Tercera Observación

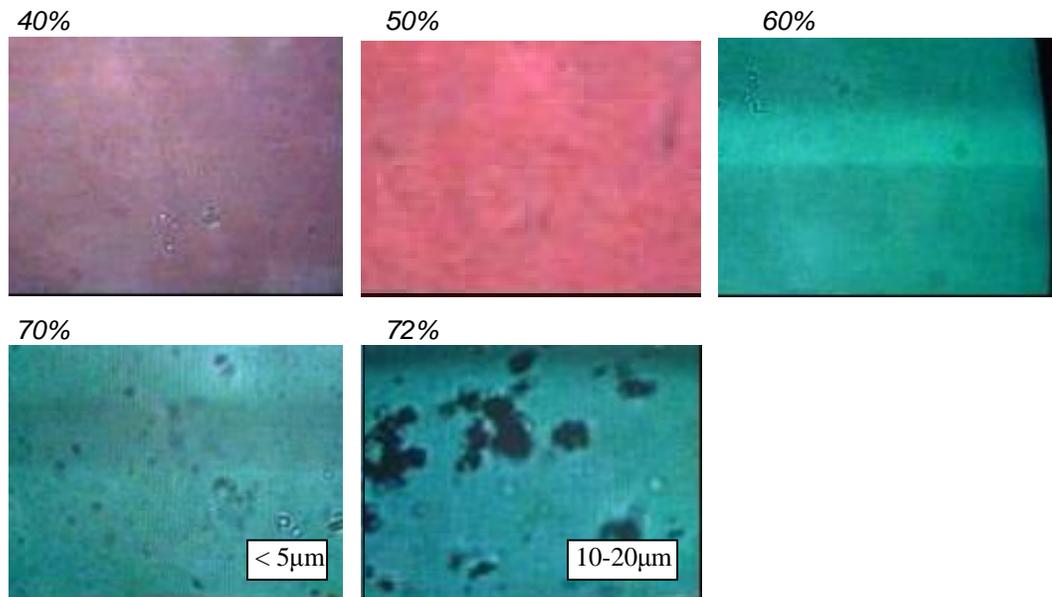
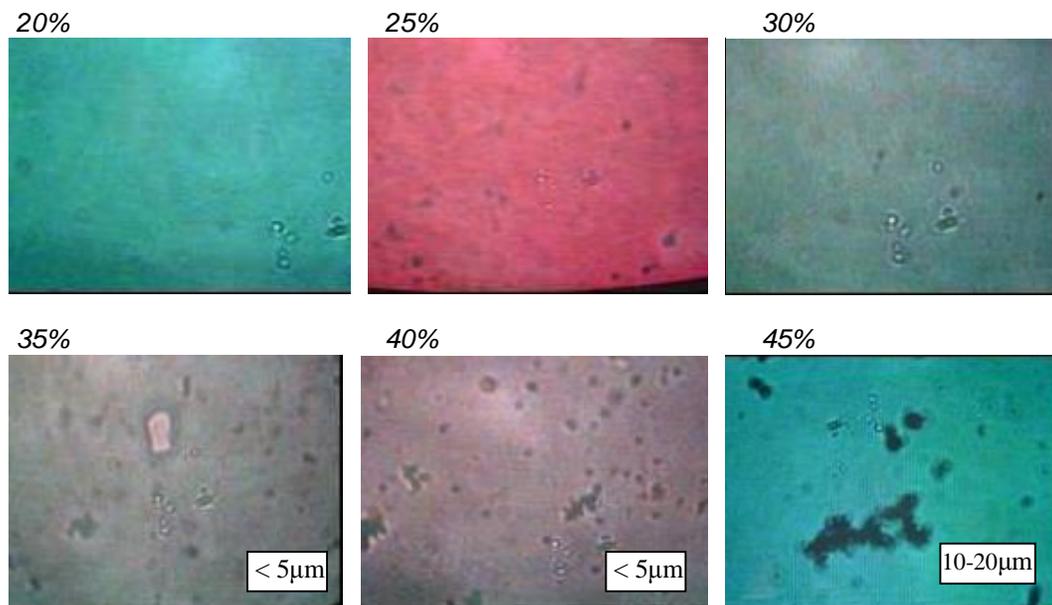
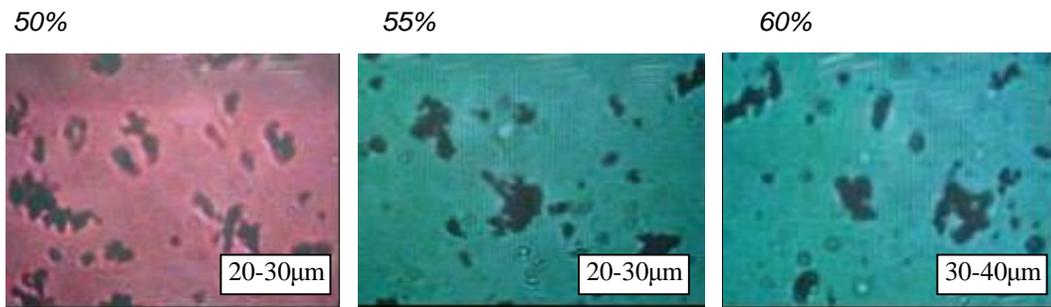


Figura 61. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Primera Observación





Las mezclas inestables de Caño Limón y Cupiagua (*Figura 61*) presentan agregados con un tamaño de 20 a 30 μm . A pesar de que estos agregados son más pequeños que los observados en las mezclas Castilla-Cupiagua, se considera que estos se encuentran precipitados debido a la baja densidad de la fase líquida de la mezcla.

En las siguientes tres semanas, se observó la formación y crecimiento de agregados de asfaltenos en las mezclas cercanas a la concentración crítica de estabilidad (*Figuras 62 y 63*).

Figura 62. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Segunda Observación

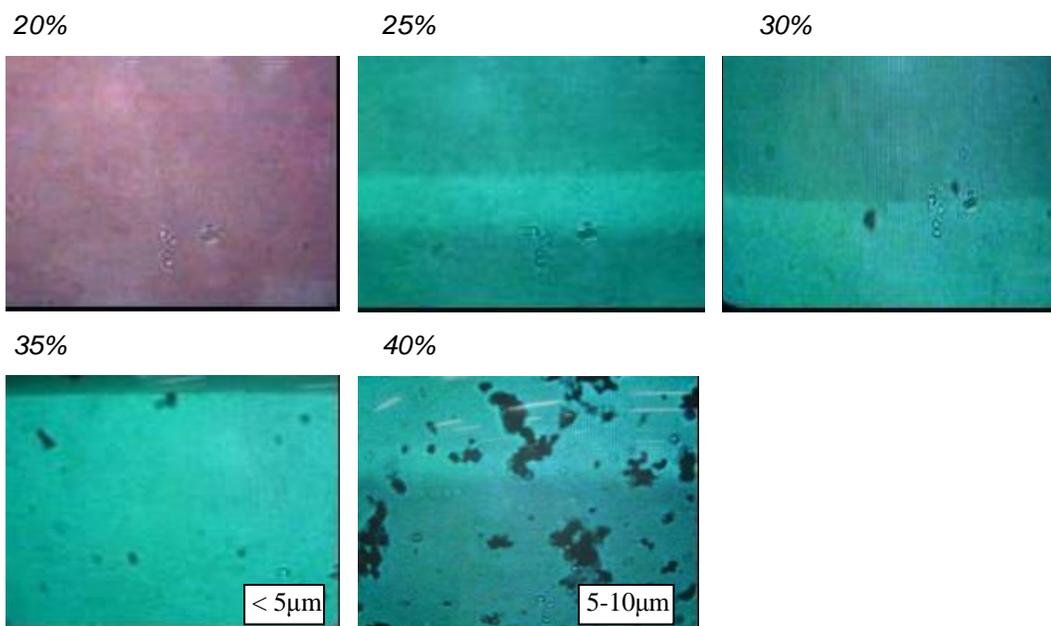
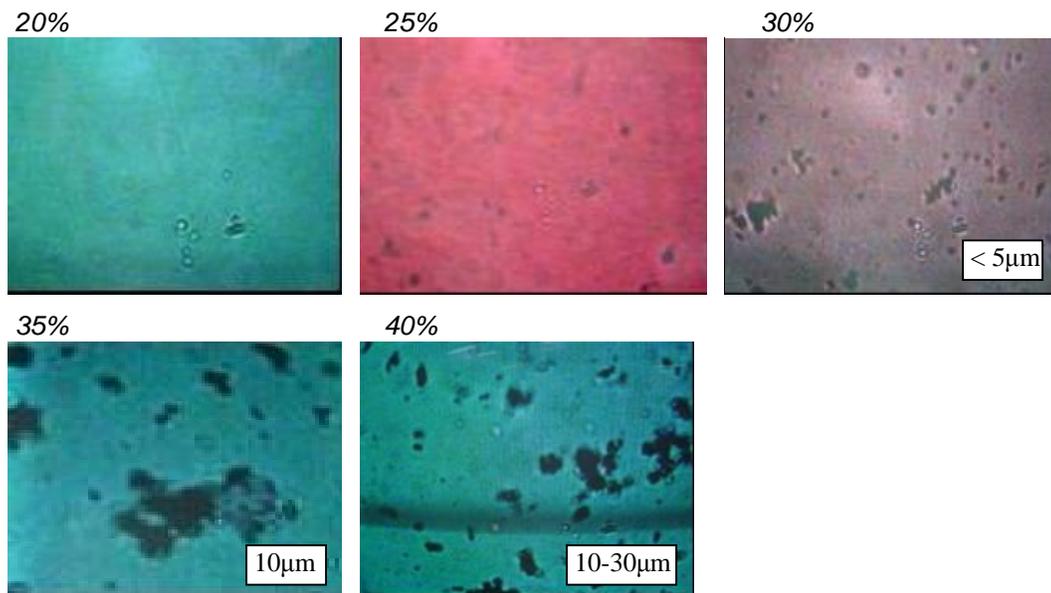


Figura 63. Mezclas Caño Limón-Cupiagua, Tercera Observación

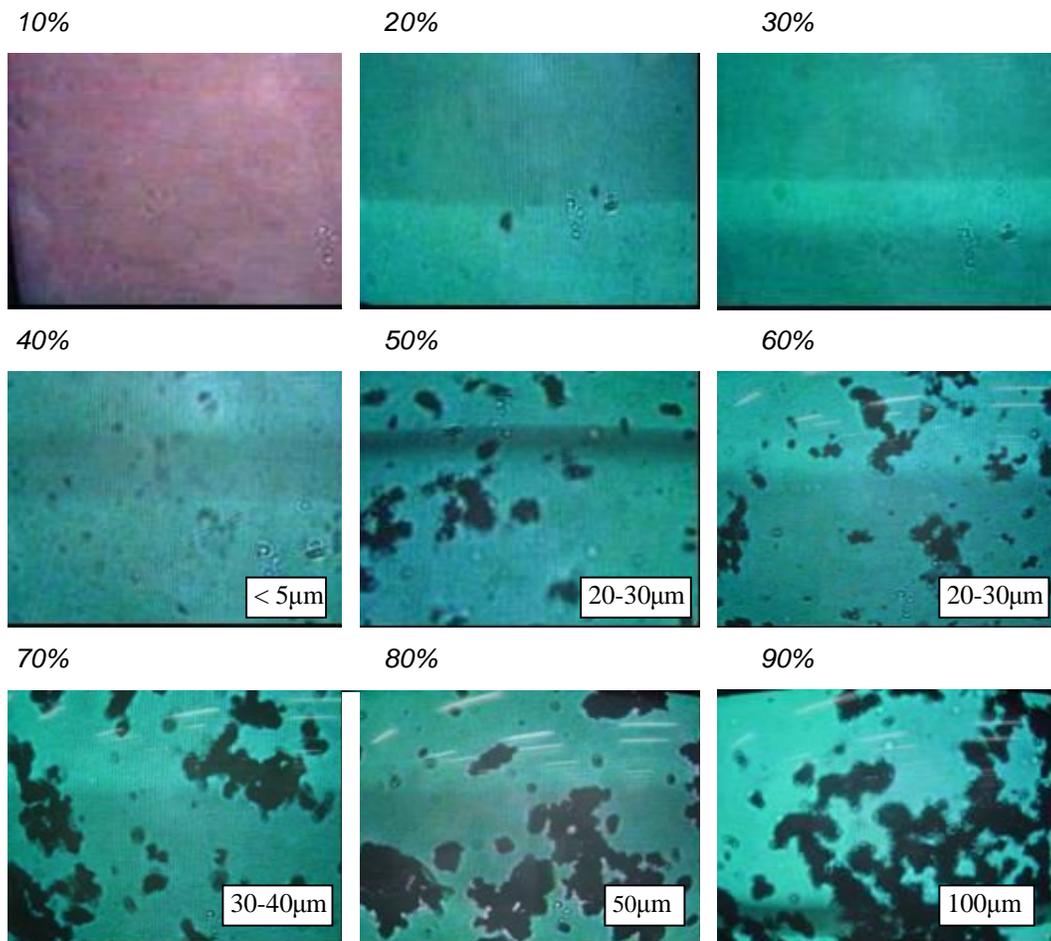


El seguimiento en microscopio de las mezclas Castilla-Cupiagua y Caño Limón-Cupiagua a diferentes concentraciones permitió observar la influencia del tiempo de almacenamiento en la formación y precipitación de agregados de asfaltenos en mezclas cercanas a la concentración crítica de estabilidad y en mezclas inestables.

Investigaciones realizadas por SHELL y EXXON ^(21, 30, 31) encontraron que al mezclar crudos incompatibles en orden ascendente de poder de solvencia (crudo de mayor PS sobre un crudo de menor PS) se presenta inestabilidad (precipitación de asfaltenos) a pesar de que la concentración de la mezcla resultante este dentro del intervalo de estabilidad calculado.

En una serie de mezclas Castilla-Cupiagua preparadas adicionando el crudo de más alto poder de solvencia, PS, sobre el crudo de menor PS, es decir, el crudo Castilla sobre el crudo Cupiagua, se observó, la presencia de agregados asfaltenos de tamaños considerables a menores concentraciones que en las mezclas preparadas con el orden de adición anterior (Figura 64).

Figura 64. Mezclas Castilla -Cupiagua, Orden de adición invertido



3.12 EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO EN LA SEDIMENTACIÓN DE MEZCLAS

La cantidad de sedimentos totales determinados por filtración en caliente, permitió hacer una aproximación al fenómeno de ensuciamiento producido por mezclas inestables de crudos.

Los sedimentos totales determinados para cada concentración fueron superiores a los esperados si la presencia de estos fuera consecuencia solamente de la concentración del crudo más pesado en la mezcla.

En las Figuras 65 y 66 se muestra la disminución de los sedimentos totales al aumentar la concentración de Cupiagua en las mezclas hasta la concentración crítica de estabilidad, donde se observó un aumento de estos por la presencia de aglomerados de asfaltenos que han precipitado.

Igualmente, se observó un incremento de los sedimentos totales presentes en las mezclas al transcurrir el tiempo, lo que corresponde con la formación de nuevos agregados y su aumento de tamaño durante el almacenamiento de las muestras.

Figura 65. Sedimentos Totales en Mezclas Castilla-Cupiagua

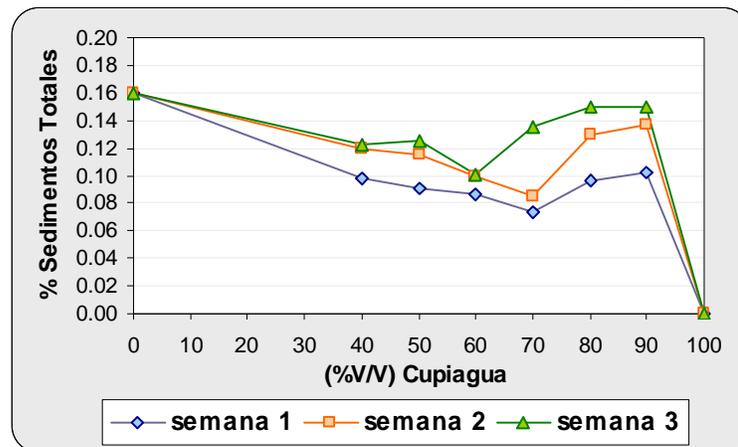
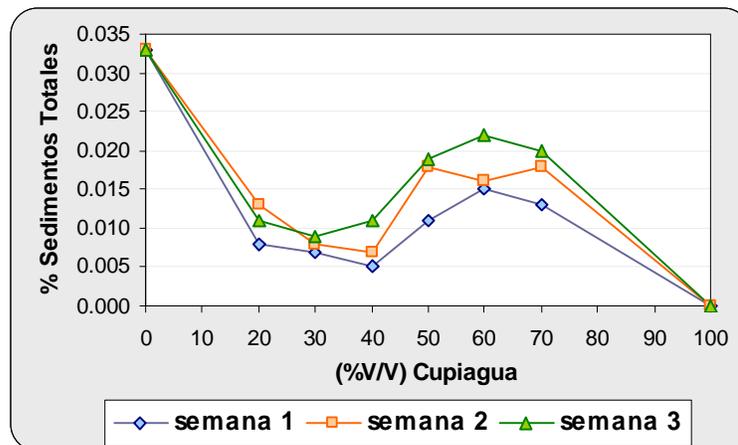


Figura 66. Sedimentos Totales en Mezclas Caño Limón-Cupiagua



3.13 DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA Y AL VACÍO A DOS CONDICIONES DE ESTABILIDAD

Las mezclas Castilla-Cupiagua sometidas a destilación tenían una concentración de 75(%V/V) Cupiagua “mezcla estable” y 85(%V/V) Cupiagua “mezcla inestable”.

Los rendimientos de las fracciones de destilación atmosférica (gases, naftas, queroseno y ACPM) son mayores para la carga con mayor contenido de Cupiagua (*mezcla inestable*), por el contrario, los rendimientos de los gasóleos obtenidos de la destilación al vacío son mayores para la mezcla con menor contenido de Cupiagua (*mezcla estable*) (*Figura 67*). Las cantidades de residuo (crudo reducido y fondos de vacío) son equivalentes a la cantidad de crudo Castilla en el alimento (*Tabla 26*). Estos resultados indican que los rendimientos de una destilación no están influenciados por la estabilidad de la carga, si no, por su °API y composición química general.

Tabla 25. Cortes de Destilación de Mezcla Castilla-Cupiagua a dos Condiciones de Estabilidad

FRACCIÓN	CORTE [°C]	Rendimientos [%peso]		Densidad @ 15°C [g/mL]		Gravedad API [°API]		Azufre [% Peso]	
		Estable	Inestable	Estable	Inestable	Estable	Inestable	Estable	Inestable
Gases	C1-C4	1,7	2,1						
Nafta Liviana 1	15 - 60	3,1	2,9	0,6411	0,6414	88,2	88,1	< 0,015	< 0,015
Nafta Liviana 2	60 - 107,2	7,9	10,4	0,7261	0,724	63,3	63,9	< 0,015	< 0,015
Nafta Media	107,2 -151,6	8,5	8,9	0,7672	0,7644	52,9	53,6	< 0,015	< 0,015
Nafta Pesada	151,6-198,9	6,3	8,4	0,7924	0,7907	47	47,4	< 0,015	< 0,015
Queroseno	198,9-248,8	7,5	8,8	0,8185	0,8172	41,3	41,6	0,031	0,022
ACPM Liviano	248,8-315	14,6	15,0	0,8593	0,8539	33,1	34,1	0,19	0,114
ACPM Pesado	315-371	9,8	10,5	0,8816	0,8718	28,9	30,7	0,492	0,315
Gasóleo Liviano	371-426,6	8,3	7,8	0,892	0,8806	27	29,1	0,653	0,397
Gasóleo Medio	426,6-482,2	8,6	8,6	0,9103	0,894	23,9	26,7	0,833	0,493
Gasóleo Pesado	482,2-530	5,6	4,1	0,9492	0,9268	17,5	21,1	1,298	0,795

Tabla 26. Fondos de Destilación Atmosférica y Vacío de Mezcla Castilla-Cupiagua a dos Condiciones de Estabilidad

PROPIEDAD	Fondo 371+		Fondo 550+	
	Estable	Inestable	Estable	Inestable
Rendimientos	40,5	33	18,1	12,5
Densidad @ 15°C [g/ml]		0,951	1,0656	1,039
Gravedad API [°API]		17,2	1,2	4,6
Insolubles en n-C7 [% Peso]	11,94	8,05	29,54	22,02
Insolubles en n-C5 [% Peso]	15,06	10,3	36,58	28,37
Carbón Conradson [% Peso]	14,15	9,94	32,96	27,47
Azufre [% Peso]	1,82	1,21	2,84	2,41

Los resultados expuestos en la *Tabla 26* muestran que las propiedades de los fondos (insolubles en n-C₇ y n-C₅, azufre y residuo de Carbón Conradson) están básicamente influenciadas por el contenido del crudo Castilla en el alimento.

Figura 67. Rendimientos de Destilación de Mezclas Castilla-Cupiagua

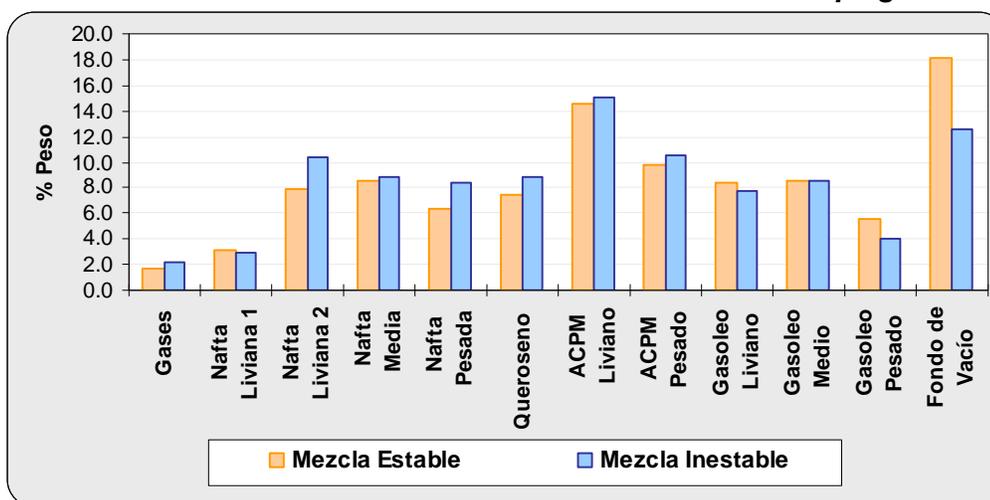
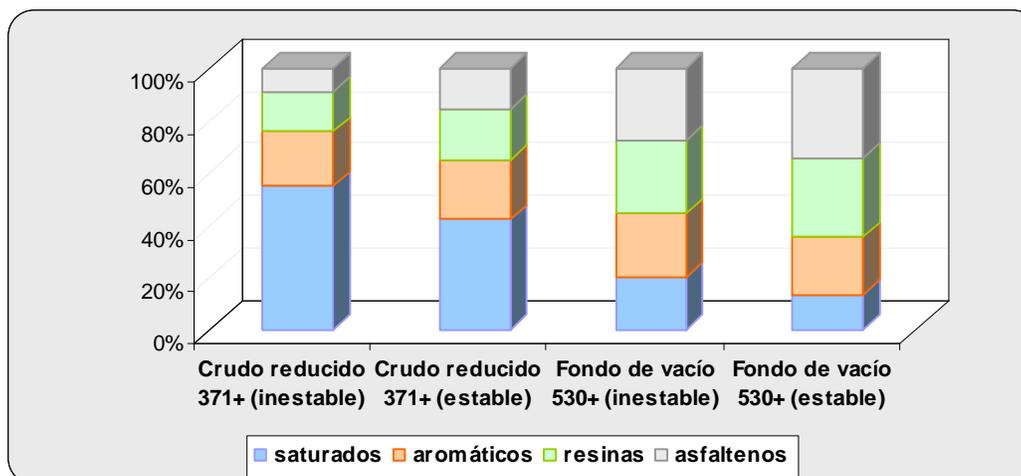


Tabla 27. Fracciones SARA de los fondos de destilación

FRACCIÓN	Saturados (% Peso)	Aromáticos (% Peso)	Resinas (% Peso)	Asfaltenos (% Peso)
Crudo reducido 371+ (estable)	42	22,9	19,5	15,6
Crudo reducido 371+ (inestable)	55	20,8	15,2	9
Fondo de vacío 530+ (estable)	13,2	22,4	30	34,4
Fondo de vacío 530+ (inestable)	20,1	24,1	28,3	27,5

Figura 68. Fracciones SARA de los fondos de destilación



Con el aumento en la severidad térmica, es claro el incremento de las fracciones más pesadas (resinas y asfaltenos) en los residuos.

Al comparar el SARA de los fondos de vacío de las dos mezclas, es evidente, que los fondos de la mezcla inestable tienen una mayor concentración de saturados, pero similar proporción de aromáticos y resinas, por lo tanto la fase maltenos de este tiene un menor *poder de solvencia disponible*. Ahora, como las dos mezclas fueron sometidas a la misma severidad (530°C+), las propiedades químicas de los asfaltenos (provenientes del Castilla) son las mismas para ambos fondos, por lo tanto, *el poder de solvencia requerido* debe ser similar y en consecuencia, la estabilidad de los fondos de vacío de la mezcla inestable es menor.

La estabilidad de los fondos fue evaluada en el equipo SHELL/ZEMATRA a 180°C por ser esta la temperatura mínima donde se alcanzo fluidez de todos los fondos. Los parámetros obtenidos se enuncian en la *Tabla 28*.

Tabla 28. Parámetros de Estabilidad de fondos de Destilación.

FRACCIÓN	Po	FRmax	P-ratio
Crudo reducido 371+ (estable)	76	34	2,23
Crudo reducido 371+ (inestable)	64	34	1,88
Fondo de vacío 530+ (estable)	109	64	1,70
Fondo de vacío 530+ (inestable)	86	63	1,36

Las altas temperaturas alcanzadas en la destilación al vacío, afectan la estructura de los asfaltenos haciendo que estos aumenten su requerimiento de solvencia (valores mayores de FRmax) y aunque el poder de solvencia disponible incrementa por la remoción de material parafínico, los fondos son menos estables con el incremento de la severidad térmica.

CONCLUSIONES

- § El contenido de asfaltenos y la gravedad API no son criterios para predecir la estabilidad de un crudo. Este concepto está asociado con el balance químico existente entre los asfaltenos y la fase de maltenos del crudo.
- § Los intervalos de estabilidad calculados a partir del criterio de compatibilidad son confiables, ya que coinciden con los intervalos determinados por otras técnicas que permiten observar la precipitación de asfaltenos, como microscopia, infrarrojo cercano y determinación de sedimentos totales.
- § Las expresiones matemáticas de equivalencia entre escalas de estabilidad encontradas en éste trabajo, permiten correlacionar los resultados obtenidos con los reactivos tolueno/heptano, o-xileno/i-octano y 1-metilnaftaleno/n-hexadecano, lo que permite reemplazar ésta última pareja, por reactivos más económicos y de mayor disponibilidad.
- § La condición de estabilidad coloidal de los asfaltenos no tiene influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de las mezclas crudos estudiadas, pero sí en su comportamiento reológico que cambia de Newtoniano a Dilatante en las concentraciones de inestabilidad.
- § Al aplicar el criterio de compatibilidad para mezclas que van a ser almacenadas se debe incluir un factor de seguridad, porque el intervalo de estabilidad disminuye con el tiempo de almacenamiento.

- § El equipo “*Near Infrared*” utilizado para estudiar la precipitación de asfaltenos a condiciones de pozo, presenta una ventaja sobre otros métodos de evaluación de estabilidad, al permitir simular condiciones reales de operación (presión y temperatura) de un oleoducto y de una unidad de destilación de crudo.

RECOMENDACIONES

- § Incluir los parámetros de estabilidad en los modelos de simulación de preparación de dietas de crudos y de las unidades de destilación.
- § Aplicar el Criterio de Compatibilidad y Estabilidad en otros procesos que involucren mezclas de hidrocarburos, como ruptura catalítica, viscorreducción y preparación de combustóleos.
- § Realizar un estudio de compatibilidad al complejo sistema de crudos que constituyen la materia prima del esquema de refinación de crudo mezclado de la refinería de Barrancabermeja.
- § Utilizar el equipo “Near Infrared” para evaluar las mezclas de crudos y los diferentes sistemas que conforman la preparación de combustóleo de las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena, a las condiciones de presión y temperatura correspondientes.

BIBLIOGRAFÍA

1. ASKE, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, 2002. 49 p. Thesis (Doktor Ingeniør). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.
2. BARTON, A.F.M. Handbook of solubility parameters and others cohesion parameters. Boca Raton : CRC Press, 1991.
3. DANESH, A. PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids : developments in petroleum science. s./ : Elsevier Science, 1998. v.47, p.209-252.
4. FORNÉS, Adriana. Reología de petróleos asfálticos y parafínicos. En : CURSO DE MANEJO INTEGRAL DE ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN, TRANSPORTE Y REFINACIÓN. (1° : 2003 : Bucaramanga). Memorias del curso Manejo Integral de Asfaltenos y Fracciones Pesadas del Petróleo y su Impacto en los Procesos de Producción, Transporte y Refinación. Bucaramanga : UIS-ICP, 2003. 103p.
5. HAMMAMI, Ahmed; FERWORN, Kevin and NIGHSWANDER, John. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes. Petroleum Science and Technology. v.16, 1998. p. 227-246.

6. HATCH, MATAR. Petroleum composition and classification. Hydrocarbon Processing, June 1977. p.189-195.
7. HEITHAUS, J.J. Measurement and significance of asphaltene peptization. J. Inst. Pet. v.48, 1962. p 45-53.
8. _____. Measurement and significance of asphaltene peptization. American Chemical Society, Div. Pet. Chem. Prep. v.5, 1960. p A23-A27.
9. HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J.M. and SCOTT, R.L. Regular solutions. New York : Van Nostrand Reinhold, 1970. p 27.
10. LEONTARITIS, K. J. Asphaltene deposition: a comprehensive description of problem manifestations and modeling approaches. SPE 18892, 1989. p 599-613.
11. _____; CHARLES, R. E. and AMAEFULE, J. O. A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition. SPE 23810, 1994. p 157-164.
12. LIRA, Carlos. Termodinámica de la precipitación. En : CURSO DE MANEJO INTEGRAL DE ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN, TRANSPORTE Y REFINACIÓN. (1° : 2003 : Bucaramanga). Memorias del curso de Manejo Integral de Asfaltenos y Fracciones Pesadas del Petróleo. Bucaramanga : UIS-ICP, 2003. 113 p.
13. LLANO RESTREPO, Mario Andrés. Termodinámica del petróleo y del gas natural. En : CONGRESO COLOMBIANO DE INGENIERÍA QUÍMICA.

(22° : 2003 : Bucaramanga). Memorias del curso Termodinámica del petróleo y del gas natural. Bucaramanga : UIS, 2003.

14. LONG, Robert and SPEIGHT, James. En : LONG,R *et al.* Petroleum chemistry and refining. Wyoming : Western Research Institute, 1999. p.1-38.

15. Mc CAIN, W.D. The properties of petroleum fluids. 2 *ed* . *s.l.* : Penn Well, 1990. p.1-45.

16. MANSOORI, G. A.; JIANG, T. S. and KAWANAKA, S. Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing. The Arabian Journal for Science and Engineering, 1987. v.13.p 18-31.

17. MOSCHOPEDIS, S; FRYER, J. and SPEIGHT, J. Investigation of asphaltene molecular weights. The Science Technology of Fuel. July 1976. p 227-232.

18. MURGICH, Juan. Manejo integral de asfaltenos y parafinas del petróleo y su impacto en producción, transporte y refinación. En : CURSO DE MANEJO INTEGRAL DE ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN, TRANSPORTE Y REFINACIÓN. (1° : 2003 : Bucaramanga). Memorias del curso de Manejo Integral de Asfaltenos y Fracciones Pesadas del Petróleo. Bucaramanga : UIS-ICP, 2003. 136 p.

19. _____ and STRAUZ, Otto. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the Athabasca Oil. Petroleum Science and Technology. 2001, v.19, p 231-243.

20. PAULI, A.T. Asphalt compatibility testing using the automated Heithaus test. Wyoming : Western Research Institute, 1996. p.1276-1281.
21. RESIDUAL FUEL OIL TRAINING. (1^o : 2003 : Bucaramanga). Memories of the Residual Fuel Oil Training course for Ecopetrol by Shell Global Solutions International. Bucaramanga : Ecopetrol, 2003.
22. ROGEL, E. and CARBOGNANI, L. Density estimation of asphaltenes using molecular dynamics simulations. Energy and Fuels. 2003. v.17. p 378-386.
23. SCHABRON, John and PAULI, Adam. Coking indexes using the Heithaus titration and asphaltene solubility. En : National Meeting, American Chemistry Society (217^o :1999 : Anaheim). Memories of the Symposium on Stability and Compatibility of Fuel Oils and Heavy Ends presented before the Division of Petroleum Chemistry. Wyoming : Western Research Institute, 1999. p. 187-198.
24. SCHERMER, W.E.; MELEIN P.M. and VAN DER BERG, F.G.. Simple techniques for evaluation of crude compatibility. Amsterdam : Shell Global Solutions International, 2002. 7p.
25. SHEU. Eric, MULLINS, Oliver. Asphaltenes : fundamentals and applications. New York : Plenum Press, 1993. 245p.
26. SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. New York : Marcel Dekker, 1999.

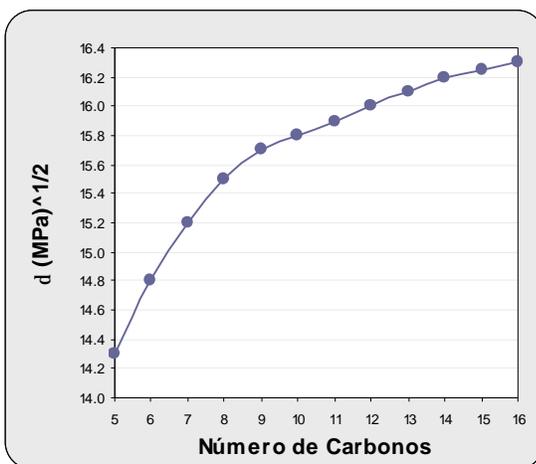
27. VAN DEN BERG *et al.* Fouling and compatibility of crudes as basic for a new crude selection strategy. Amsterdam : Shell Global Solutions International, 2002. 10p.
28. _____ *et al.* Geochemical framework for understanding residue properties. Amsterdam : Shell Global Solutions International, 2002. 10p.
29. WIEHE, Irwin and KENNEDY, Raymond. Application of the oil compatibility model to refinery streams. Energy and Fuels, 2000. v.14. p 60-63.
30. _____. Process for blending petroleum oils to avoid being nearly incompatible. U.S. Patent 5,997,723, 1999.
31. _____. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. Energy and Fuels, 2000. v.14. p 56-59.
32. SMS 1600-01 Determination of State of Peptization of Asphaltenes in Heavy Oil Streams.
33. SMS 2527-94. Determination of Peptizing Power of Distillate Fuel Oils.
34. SMS 2715. Flocculation Ratio and Peptizing Power in Heavy Oil Streams.

ANEXO A. PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE HILDEBRAND DE HIDROCARBUROS PUROS

Tabla 29. Parámetros de Solubilidad de Hildebrand

Solvente	d (cal/ml) ^{1/2}	d (MPa) ^{1/2}
iso-octano	7.0	14.4
n-pentano	6.9	14.3
n-hexano	7.2	14.8
n-heptano	7.4	15.2
n-octano	7.5	15.5
n-nonano	7.6	15.6
n-decano	7.7	15.8
n-undecano	7.7	15.9
n-dodecano	7.8	16
n-tridecano	7.8	16.1
n-tetradecano	7.9	16.2
n-pentadecano	7.9	16.25
n-hexadecano	7.9	16.3
Ciclohexano	8.18	16.8
xileno	8.85	18.2
tolueno	8.91	18.3
benceno	9.15	18.7
naftaleno	9.9	20.3
1-metil naftaleno	10.4	22.2

Figura 69. Parámetros de Solubilidad de Hildebrand para Solventes Alifáticos.



ANEXO B. MÉTODOS PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CRUDOS Y SUS FRACCIONES

Para la caracterización y evaluación de las propiedades físicas, químicas y reológicas de los crudos se utilizaron los siguientes métodos:

1. Densidad a 15°C y Gravedad API. Permite la caracterización preliminar de crudos, se define como la relación entre la masa y el volumen de muestra a una temperatura determinada, generalmente 15°C.

La densidad de los crudos es expresada a nivel industrial como gravedad API que se relaciona con la gravedad específica, *sp.gr.* mediante la siguiente ecuación:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{sp.gr.} - 131.5 \quad (57)$$

Donde, la gravedad específica, es la relación entre la densidad del crudo y la densidad del agua a 60 °F (15.9 °C).

Altos valores de °API indican un material menos denso. Se considera como referencia la ° API del agua que tiene un valor de 10. Los crudos comúnmente tienen °API entre 8 y 45 (gravedad específica de 1,014 a 0,802) ^(13, 14).

En este trabajo las mediciones de densidad se efectuaron en un *densímetro digital PARDMA 48*, mediante la norma ASTM D-5002.

2. Viscosidad Dinámica, h . Se define como:

$$h = \frac{\text{esfuerzo de corte aplicado}}{\text{velocidad de deformación del fluido}} \quad (58)$$

Constituye una medida de la resistencia a fluir o a la deformación que tiene un fluido a una temperatura específica. Se expresa en unidades de $Pa \cdot s$ en el sistema internacional y en el sistema CGS como *Poises* ($dinas/cm^2$) ó *centiPoises* (cP) ⁽⁴⁾.

Esta propiedad depende directamente de la temperatura; en los crudos la viscosidad disminuye cuando la temperatura aumenta, por el contrario, las variaciones de presión, no tienen un efecto apreciable.

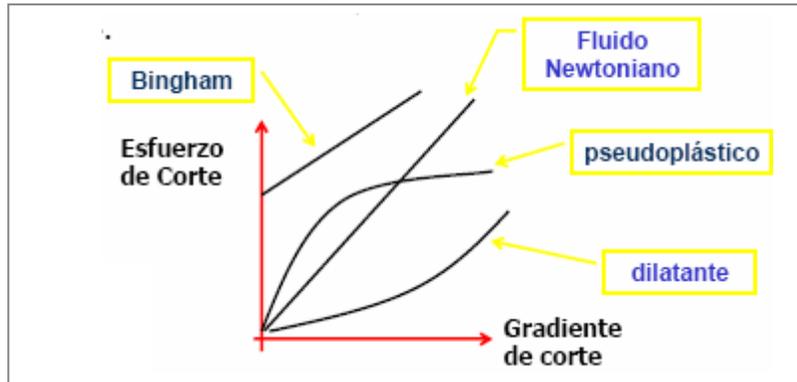
Las mediciones de viscosidad dinámica se realizan en un viscosímetro, en donde se selecciona un rango de velocidades de rotación y se mide la resistencia a fluir que presenta la muestra, es decir, el torque requerido para cada velocidad seleccionada. A partir de algunos factores de la geometría del sensor, la velocidad de rotación y el torque, se calcula la velocidad de deformación y el esfuerzo de corte y se obtiene el valor de viscosidad con la *Ecuación 58*.

La curva de comportamiento reológico es la representación gráfica de los resultados de Esfuerzo de Corte vs Velocidad de Deformación que permite caracterizar el comportamiento newtoniano o no newtoniano de un crudo.

Según la curva de comportamiento reológico los fluidos son clasificados, como se muestra en la *Figura 70*. Un fluido pseudoplástico, muestra un decrecimiento de la viscosidad con el aumento de la velocidad de deformación, por el contrario, los fluidos dilatantes aumentan su viscosidad

respecto a la velocidad de deformación. Los hidrocarburos altamente parafínicos tienen normalmente un comportamiento Bingham, es decir, necesitan de un esfuerzo de corte inicial para comenzar a fluir.

Figura 70. Tipos de Fluidos según Comportamiento Reológico



Para la construcción de curvas reológicas, se utilizó el viscosímetro RS150 sensor DG41 y el viscosímetro VT550, MV1, siguiendo el procedimiento ICP-PTE.27.006.

Estos equipos trabajan con velocidades de deformación de 0 s^{-1} a 2000 s^{-1} y pueden medir valores de viscosidades de 1 a $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a temperaturas entre 50 y $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 71. Viscosímetro



3. Viscosidad Cinemática, m . Se define como la fracción entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido.

$$m = \frac{h}{r} \quad (59)$$

Se expresa en unidades de mm^2/s y en el sistema CGS como *Stokes* ($St = cm^2/s$) ó *centiStoke* (cSt).

Las mediciones de viscosidad cinemática en este trabajo se realizaron en un *capilar Saybolt* donde se determina la resistencia a fluir por acción de la gravedad a una temperatura seleccionada de acuerdo a la norma ASTM D 445.

4. Insolubles en n-heptano (n-C₇). Este valor corresponde teóricamente al porcentaje en peso de asfaltenos en un crudo. Sin embargo, en esta fracción queda retenido material carbonaceo (insoluble en tolueno), compuesto por estructuras más complejas que los asfaltenos llamadas carbenos y carboides.

La determinación de insolubles en n-heptano se realiza de acuerdo con la norma UOP614 y consta de los siguientes pasos:

- § La muestra previamente pesada se mezcla con n-heptano a una relación (100:1) [ml de n-C₇:g de muestra] y se mantiene en agitación con reflujo durante 20min.
- § La solución resultante es filtrada en un filtro-membrana de 0,8 μ m previamente pesado. El filtro es secado y nuevamente pesado y por diferencia se obtiene el peso del material insoluble retenido.

5. Insolubles en n-pentano (n-C₅). El porcentaje de insolubles en n-pentano siempre es mayor que el valor de insolubles en n-C₇, pues, hay una fracción de resinas insoluble en n-C₅, que precipita con los asfaltenos e incrementa éste valor.

Para determinar el % (p/p) de insolubles en n-C₅ en el crudo se sigue la norma ASTM D 4055; la cual es similar a la de insolubles en n-C₇, pero, la mezcla de crudo y solvente se mantiene en agitación a una temperatura de 37,8°C, antes de filtrarse.

6. Residuo de Carbón Conradson, CCR. Determina la tendencia de un producto a generar coque en condiciones específicas de operación. Este análisis es una destilación destructiva de una muestra hasta la obtención de coque (material carbonaceo no volátil) en ausencia de aire.

Mide el contenido de asfalto en un crudo y la cantidad de crudo recuperado que puede obtenerse como producto. Es usado también para predecir el depósito de coque en el catalizador de un proceso de craqueo térmico ⁽¹³⁾. El CCR se puede correlacionar con la viscosidad, contenido de asfaltenos y de azufre entre otros. El porcentaje de residuo de carbón Conradson se realizó de acuerdo con la norma ASTM D4530.

7. Contenido de Azufre. El contenido de azufre y la gravedad API son las propiedades de mayor influencia en el precio de los crudos, donde, puede variar desde 0.05% hasta 6%_m. Los crudos con alto contenido de azufre son llamados “crudos agrios” y requieren un mayor proceso de refinación que los de bajo contenido o “crudos dulces”. En general, los crudos de menor gravedad API tienen los más altos contenidos de azufre, sin embargo existen algunas excepciones a esta regla.

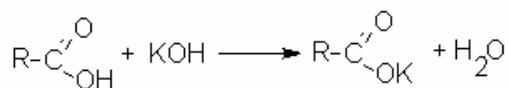
El porcentaje de azufre se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 4294.

8. Contenido de Ceras. Se llama ceras a la fracción del petróleo constituida por cadenas parafínicas de 20 a 60 carbonos que tienen temperaturas de fusión de 36 °C a 100 °C. Las ceras precipitan del crudo al bajar la temperatura, aunque, las que tienen mayores pesos moleculares forman cristales a temperatura ambiente.

Para la medición del contenido de ceras en crudos y fracciones del petróleo, se utilizó la norma UOP 46-85, en la cual, se realiza la precipitación y filtración a -30°C de las ceras del hidrocarburo previamente desasfaltado (remoción de asfaltenos). Las ceras recuperadas son disueltas en una solución caliente de n-hexano, con posterior recuperación del solvente. El límite de detección es de 5 %m.

9. Número de Ácido Total, TAN. Es el mismo número de neutralización (NN) y determina el poder corrosivo del petróleo dado por la cantidad de ácidos nafténicos presentes en este.

Se expresa como la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio (KOH), necesarios para neutralizar un gramo de muestra. La reacción que se presenta es:



El Número de ácido total, TAN, se determina bajo la norma ASTM D 664.

10. Nitrógeno Total. El nitrógeno se concentra en las fracciones pesadas e intermedias de los crudos y tiene un efecto negativo al reducir la actividad de los catalizadores de craqueo catalítico. Para su determinación se utiliza la norma ASTM 3228-96.

11. Contenido de Metales. En los crudos se pueden encontrar numerosos metales, pero los más comunes son el Ni y el V. Los metales tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas del crudo, donde el 90% de su contenido se encuentran en las fracciones 510+°C y actúan como venenos para los catalizadores de craqueo catalítico, también son precursores de coque y promotores de corrosión en equipos y tuberías. Otros metales comunes son el Fe, Cu, Zn, Ca y Na.

La determinación de metales se realiza por absorción atómica de acuerdo con las normas ASTM D 5863 y ASTM 5184.

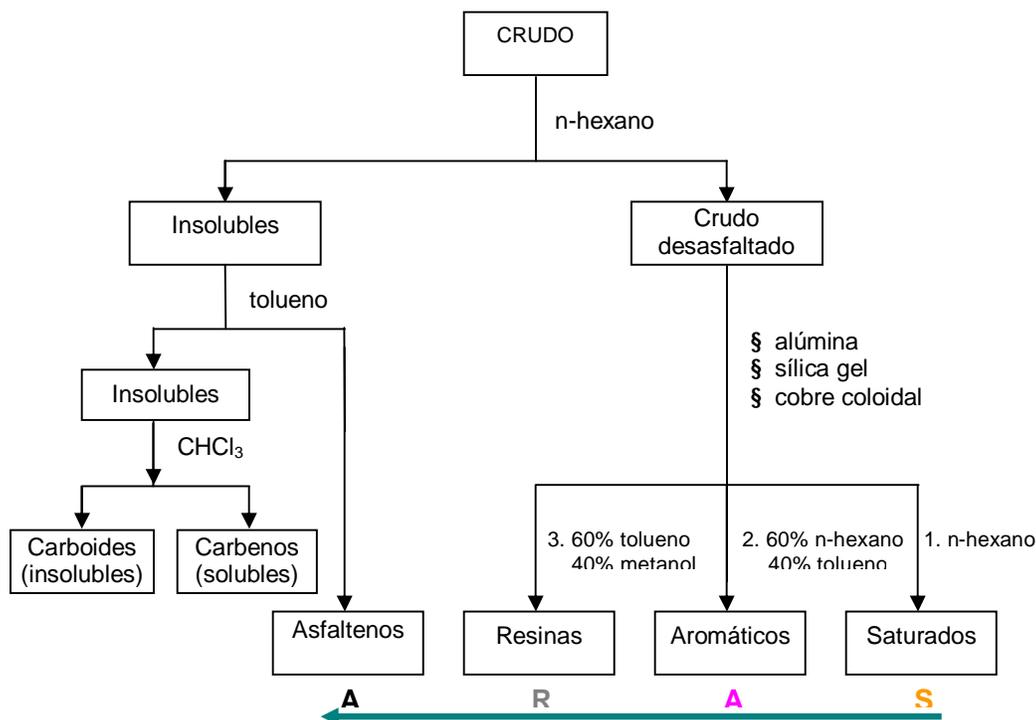
12. Análisis SARA. Es una técnica de cromatografía líquida (LC) usada para la determinación cuantitativa de los grupos *saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos* en un crudo. Los procedimientos estándar están disponibles en las normas ASTM D4124-91 y ASTM D2007-93⁽¹⁾. El esquema de la separación es mostrado en la *Figura 72*.

El primer paso del análisis consiste en el desasfaltado de la muestra¹⁵, mezclando el crudo y n-hexano (n-C₆) con reflujo a una temperatura de 60°C por una hora. La mezcla (n-C₆-crudo) se filtra a través de un filtro Whatman 42. Los asfaltenos retenidos son lavados y sometidos a una extracción Soxhlet, utilizando para esto el filtrado anterior (maltenos+nC₆). Posteriormente, el residuo es sometido a una nueva extracción soxhlet con

¹⁵ *Manual de procedimientos ICP, PTE 09.007*

cloroformo (CHCl_3) y el filtrado que se obtiene es concentrado en un rotaevaporador a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y 474 mbar para obtener la fracción *Asfaltenos*.

Figura 72. Esquema de Separación SARA



La solución (maltenos+n- C_6) es concentrada en un rotaevaporador a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y 335 mbar para continuar con la separación de los maltenos en las fracciones de *Saturados*, *Aromáticos* y *Resinas* en una columna cromatográfica empacada con cobre coloidal, sílica gel y alúmina (Figura 72).

Para eludir los compuestos saturados se adiciona gradualmente n- C_6 (fase móvil) a la columna. Los compuestos aromáticos son separados con una solución 60% n- C_6 -40% tolueno y la resinas se obtienen con la adición de una solución 60% tolueno- 40% metanol. Cada una de las fracciones obtenidas es concentrada en un rotaevaporador a $40\text{ }^\circ\text{C}$ y presión de vacío.

La distribución SARA se calcula como el porcentaje de cada fracción, incluyendo los asfaltenos, respecto al peso original de la muestra. Durante el análisis puede presentarse pérdidas de material en el proceso de evaporación de solventes, por lo que es necesario normalizar los resultados al 100% ajustando los valores de saturados y aromáticos.

13. Análisis PIANO. El análisis PIANO es un método para determinar el contenido de Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos y Oleofinas presentes en la fracción liviana de un crudo (C₁-C₁₂). Es una técnica de cromatografía gaseosa de alta resolución, en la que se usa una columna capilar de 100m de polidimetil siloxano y un detector de ionización de llama.

La muestra es inyectada dentro de una zona de calentamiento; vaporizada y transportada por un gas de arrastre (helio) dentro de la columna, en la que ocurre el fraccionamiento de la muestra en sus componentes, los cuales son arrastrados por el gas hacia el detector. El área bajo la curva “respuesta del detector vs tiempo de retención” se relaciona con la concentración de cada componente.

Los picos individuales pueden ser identificados comparando los tiempos de retención de la muestra con los tiempos de retención de una mezcla estándar analizada en la columna a las mismas condiciones.

El análisis PIANO se realiza de acuerdo a la norma ASTM D 6729.

14. Destilación Simulada por Cromatografía. La destilación simulada por cromatografía de gases ha sido desarrollada para predecir la *distribución de puntos de ebullición real, TBP*, (Curva de porcentaje de destilado vs. temperatura) de crudos y fracciones del petróleo.

Para realizar éste análisis, se utiliza una columna de cromatografía en conjunto con un detector de ionización de llama (FID). Los métodos usados se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 30. Procedimientos de Destilación Simulada.

Método	Aplicación	Intervalo de Temperatura	Reporte
ASTM D3710	Gasolinas-Naftas	< 260 °C	% volumen
ASTM D2887	Gasóleos livianos	< 546 °C	% peso
ASTM D2887 extendido	Gasóleos pesados y crudos	< 615 °C	% peso
SIMDIS HT	Gasóleos pesados y crudos	< 750 °C	% peso

15. Factor de Caracterización K. Determina indirectamente el tipo de hidrocarburo que predomina en un crudo y/o fracción. Es definido como una función de la destilación y de la densidad del hidrocarburo, así:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_{mav}}}{sp.gr.} \quad (60)$$

donde T_{mav} es la temperatura media volumétrica real de ebullición y sp.gr la gravedad específica a 60°F.

ANEXO C. MEZCLAS DE CRUDOS PREPARADAS PARA EVALUAR EL EFECTO DEL TIEMPO EN LA ESTABILIDAD

Tabla 31. Mezclas de Crudos estudiadas en el microscopio

Castilla-Cupiagua (%V/V) Cupiagua	Caño Limón-Cupiagua (%V/V) Cupiagua	Castilla-Cupiagua (diferente orden de adición) (%V/V) Cupiagua
40	20	10
50	25	20
60	30	30
70	35	40
72	40	50
74	45	60
76	50	70
78	55	80
80	60	90
82	65	
84	70	
86		
90		

ANEXO D. DESTILACIONES SIMULADAS

Tabla 32. Destilación Simulada de Crudos

	CASTILLA	CAÑO LIMÓN	CUPIAGUA	MEZCLA U-250	CUSIANA
% Peso	Temperatura °C				
IBP	-34.9	40.1	-3	-40.2	-44.2
5	157.7	64.9	55.5	88.1	6.2
10	248.3	132.4	84.5	149.3	79.8
15	293.5	173.4	103.2	214.9	111.2
20	328.7	209.2	117.9	246.8	138.5
25	362.1	235.8	139.2	275.5	173.5
30	393.6	264	157.1	302.2	203.9
35	422.3	291.7	176.1	327.8	226.8
40	448.6	315.5	203.3	354.2	247.8
45	476.2	342	229.4	380.3	268.7
50	506.3	368.6	251.5	408.2	291.8
55	540.2	397.2	270.9	433.3	313.4
60	577.8	424.6	295.2	462.3	337.3
65	616.6	454.2	316.5	495.8	366.1
70	656.2	489	343.2	534.9	398
75	699.5	530.5	368.5	584	432
80		582.8	396.3	641.2	478.6
85		645.8	424.4	712.5	561.2
90			458.1		
95			521.1		

Tabla 33. Destilación Simulada, Mezclas Castilla-Cupiagua

	(%V/V) CUPIAGUA						
	0%	50%	70%	75%	80%	85%	100%
% Peso	Temperatura °C						
IBP	-34.9	19.1	6.4	16.9	21.2	1.5	-3
5	157.7	90.3	76.4	73.1	74.3	69	55.5
10	248.3	124.9	104.1		102.6	98.9	84.5
15	293.5	164.9	133.1	124.2	120.2	117.2	103.2
20	328.7	208.5	159.5	149.3	143.8	139.4	117.9
25	362.1	245.2	189.1	174	169.2	163.6	139.2
30	393.6	272.1	222.4	208.3	197	189.5	157.1
35	422.3	301.8	250.9	234.8	228.8	217.5	176.1
40	448.6	329.2	272.8	260.7	252.7	244.1	203.3
45	476.2	356.8	301.6	286.3	274	265.8	229.4

	(%V/V) CUPIAGUA						
	0%	50%	70%	75%	80%	85%	100%
% Peso	Temperatura °C						
50	506.3	386.1	325.6	309.3	301.5	288.7	251.5
55	540.2	413.9	352.7	334.2	323.5	313.1	270.9
60	577.8	441.3	380.2	361	349.2	337.7	295.2
65	616.6	473.3	407.6	389.3	376.6	363.9	316.5
70	656.2	514.7	434.6	415.7	402.7	391.1	343.2
75	699.5		466	443.1	431.2	419	368.5
80			508.3	478	462.1	449	396.3
85				529.7	509.6	491.5	424.4
90							458.1
95							521.1
% Recuperado (peso)	77.4	73.8	84	86.8	87.8	89.1	96.1
% Recuperado (volumen)	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 34. Destilación Simulada, Mezclas Caño Limón-Cupiagua

	PORCENTAJE VOLUMEN DE CRUDO CUPIAGUA					
	0%	30%	49%	55%	65%	100%
% Peso	Temperatura °C					
IBP	40.1	53.4	21.7	22.5	21.5	-3
5	64.9	103.3	87.1	86.6	82.8	55.5
10	132.4	136.6	115.1	112.1	103.8	84.5
15	173.4	163.6	139.3	138.3	126	103.2
20	209.2	191.7	165.1	160.5	150	117.9
25	235.8	217	191.7	183.2	172.9	139.2
30	264	239.1	216.6	210.7	195.9	157.1
35	291.7	262.3	238.5	232.6	220.4	176.1
40	315.5	285.2	261.6	253.4	242.4	203.3
45	342	303.5	284.3	272.3	262.9	229.4
50	368.6	325.4	303.3	296.1	284.8	251.5
55	397.2	347.5	326.1	316	303.1	270.9
60	424.6	370.2	349.2	337.8	324.9	295.2
65	454.2	394.5	373	360.1	346.9	316.5
70	489	420.1	398.7	383.8	370.1	343.2
75	530.5	444.4	422.7	409.7	395.4	368.5
80	582.8	473.6	449.8	433.5	421.2	396.3
85	645.8	510.9	483	462.1	447.7	424.4
90		558	529.1	500.7	480.3	458.1

ANEXO E. RESULTADOS DEL NIR

Tabla 35. Determinación del “Onset” de precipitación, Mezcla Castilla-Cupiagua

Medición	Volumen Cupiagua	%(V/V) Cupiagua	Volumen Total	% Transmitancia
0	0	0	10.00	
1	2.50	20	12.50	-25.76
2	6.67	40	16.67	-19.43
3	10.00	50	20.00	-6.12
4	15.00	60	25.00	5.21
5	23.33	70	33.33	10.90
6	25.71	72	35.71	16.59
7	28.46	74	38.46	22.28
8	31.67	76	41.67	24.17
9	35.45	78	45.45	18.49
10	40.00	80	50.00	16.59
11	45.56	82	55.56	12.80
12	52.50	84	62.50	11.25
13	61.43	86	71.43	12.00
14	73.33	88	83.33	12.36
15	90.00	90	100.00	12.06

Tabla 36. Determinación del “Onset” de precipitación, Mezcla Caño Limón-Cupiagua

Medición	Volumen Cupiagua	%(V/V) Cupiagua	Volumen Total	% Transmitancia
0	0.00	0	20.00	-1.000
1	5.00	20	25.00	-0.697
2	8.57	30	28.57	-0.600
3	9.41	32	29.41	-0.589
4	10.30	34	30.30	-0.567
5	11.25	36	31.25	-0.562
6	12.26	38	32.26	-0.596
7	13.33	40	33.33	-0.697
8	16.36	45	36.36	-0.999
9	20.00	50	40.00	-1.185

ANEXO F. SEDIMENTOS TOTALES EN LAS MEZCLAS

Tabla 37. Sedimentos Totales en Mezclas Castilla-Cupiagua

Cupiagua (%V/V)	% Sedimentos Totales		
	Semana 1	Semana 2	Semana 3
0	0.159	0.159	0.159
40	0.098	0.119	0.123
50	0.091	0.115	0.125
60	0.086	0.099	0.101
70	0.073	0.085	0.135
80	0.096	0.130	0.150
90	0.102	0.137	0.149
100	0.000	0.000	0.000

Tabla 38. Sedimentos Totales en Mezclas Caño Limón-Cupiagua

Cupiagua (%V/V)	% Sedimentos Totales		
	Semana 1	Semana 2	Semana 3
0	0.033	0.033	0.033
20	0.008	0.013	0.011
30	0.007	0.008	0.009
40	0.005	0.007	0.011
50	0.011	0.018	0.019
60	0.015	0.016	0.022
70	0.013	0.018	0.02
100	0	0	0