



INSTITUTO SUPERIOR MINERO-METALURGICO
FACULTAD METALURGIA Y ELECTROMECHANICA
CARRERA METALURGIA



República de Cuba



República de Guinea Ecuatorial

Trabajo de Diploma

En Opción al Título de Ingeniero Metalúrgico

Título: Determinación de la Composición Química y las propiedades reológicas del Lodo petrolizado.

Autor: Celedonio Nsue Esono Okomo

Tutores: DrC. Eulicer Fernández Maresma.

MsC. Rafael Castillo Díaz.

Curso 2008/2009

Año del 50 Aniversario del Triunfo de la Revolución.

Moa, Cuba

Agradecimientos

Solo cuando dispones de aliento, calor, mano amiga que se tiende e intelectos solidarios al que puedes acudir se hace posible vencer escollos y expresar sentimiento. Para mí, Aliento, Calor, Mano e Intelecto tiene muchos nombres, algunos son:

Al Gobierno de Guinea Ecuatorial y su Presidente, a la Revolución Cubana y su Líder por darme la oportunidad de formarme.

A mi Madre LUCIA OKOMO por su incansable apoyo moral, económico y físico en mi formación, al colectivo de Profesores que de una forma directa e indirectamente han sido parte de mi formación.

Agradezco de una forma especial a mis tutores: Eulicer Fernández, Rafael Castillo Díaz y al consultor Andrés Durán Reyes y cómo no a la profesora Mardeisy Almenares Reinoso.

A estos y los no nombrados Muchísimas Gracias.

Dedicatoria

Dedico este trabajo de Diploma a mis queridos tíos: Juan Martín Esono Maye, Agustina Mokuy Maye y a Jesusa Efua Maye por sus deseos de verme llegar a la casa con un título Universitario que desgraciadamente ya no podrán disfrutar de mi título.

Pensamiento.

Debemos emplear todas nuestras energías, todos nuestros esfuerzos, todo nuestro tiempo para poder decir en la voz de millones o cientos o de miles de millones: ¡Vale la pena haber nacido! ¡Vale la pena haber vivido!

Fidel Castro

RESUMEN.

En este trabajo se realiza una revisión bibliográfica de los métodos que existen actualmente para tratar los residuos sólidos que se depositan en los fondos de los tanques de almacenamiento de combustibles. Se determina la composición química del residual conociendo los elementos químicos disueltos en él, se determina las propiedades físicas, realizando los análisis del contenido de carbón conradson, punto de inflamación, cenizas, asfaltenos y la reología de este, concluyendo que la utilización de la temperatura en la reología constituye un factor fundamental para la realización del mismo; entre los elementos químicos encontrados en el residual, predomina el contenido de Fe (31, 52 %); el contenido promedio de asfaltenos en el residual es de 43, 45 %; el de cenizas 12, 22 %; de carbón conradson 32, 69 % y el del punto de inflamación 113, 6 %. La temperatura en la reología disminuye la viscosidad de los lodos petrolizados, facilitando su extracción de los tanques de almacenamiento. Aplicando un método de beneficio, se logra una extracción adicional de hidrocarburos de los lodos petrolizados, recuperando un total de 288, 6 barriles cada tiempo de limpieza, con un monto 18 759 USD. La fase orgánica de los residuales líquidos extraídos se recupera mediante sedimentación y reintroducción en el proceso. Se propone la utilización del proceso de biorremediación para tratar los residuales sólidos, el cual puede incrementar su eficiencia con la utilización de surfatantes químicos o biológicos y agentes oxidantes.

Palabras Claves: Residual, Petróleo, Lodo, Asfaltenos,

ABSTRACT.

In this work a bibliographical revision of the methods that exist at the moment to treat the solid residue that are deposited in the bottom of fuel storage tanks is done. The chemical composition of the residue is determined knowing the dissolved chemical elements in it, the physical properties are determined, by doing the analyses of the content of Conradson carbon, of flash point, of the ashes, of the asphalt and its rheology, concluding that the use of temperature in the rheology constitutes a fundamental factor for the accomplishment of the same one; amongst the chemical elements found in the residue, the content of Fe (31, 52 %) predominates; the average content of asphalt in the residue is of 43, 45 %; that of ashes is 12, 22 %; of Conradson carbon is 32, 69 % and that of the flash point is 113, 6 %. The temperature in the rheology diminishes the viscosity of petrolized muds, facilitating its extraction from the storage tanks. Applying a benefit method, an additional hydrocarbon extraction of petrolized muds is obtained, recovering a total of 288, 6 barrels every cleaning time, with a value of 18 759 USD. The organic phase of the extracted residual liquids is recovered by means of sedimentation and reintroducción in the process. The use of the biorremediación process is proposed to treat the residual solids, whose efficiency can be increased with the use of chemical or biological surfactant and oxidating agents.

Key words: Residue, Petroleum, Mud, Asphalt,

Índice

INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO 1 MARCO TEORICO DE LA INVESTIGACION.	12
1.1 INTRODUCCIÓN.	12
1.2 ESTADO DEL ARTE.	12
1.3 GENERALIDADES DE LOS RESIDUALES DEL PETRÓLEO.....	24
1.3.1 Formación de los residuales petrolizados.	24
1.3.2 Tipos de residuales o lodos petrolizados.	25
1.4 COMPOSICIÓN GENERAL DE LOS RESIDUALES PETROLIZADOS.	25
1.5 INSTALACIONES DE LA EMPRESA PUERTO MOA CONSTA DE:	26
1.5.1 Recepción del combustible:	27
1.5.2 Almacenamiento del combustible:	27
1.5.3 Descarga del combustible:	27
1.5.4 Situación futura de la Base de Combustible.	28
1.5.5 Descripción del flujo tecnológico.	28
1.6 CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	30
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y METODOS DE LA INVESTIGACION.....	314
2.1 INTRODUCCIÓN	314
2.2 PROCEDIMIENTO DEL MUESTREO.....	314
2.2.1 Características tecnológicas del tanque # 5 de almacenamiento del residual petrolizado.	325
2.2.2 Calculo del volumen del lodo petrolizado o desecho orgánico.	325
2.3 MÉTODO, NORMA Y EQUIPO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	336
2.3.1 Análisis de las propiedades químicas del residual:	336
2.4 MÉTODOS, NORMAS Y EQUIPOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS.....	336
2.4.1 Análisis del contenido cenizas.	347
2.4.2 Análisis del contenido de carbón conradson.	347
2.4.3 Análisis del contenido de asfáltenos.	358
2.4.4 Análisis del punto de inflamación.	358
2.5 PRINCIPIO DE FLUIDOS EN LA DESCARGA (SALIDA) DE UN TANQUE CON UNA TUBERÍA RECTA HORIZONTAL.	369
2.5.1 Efecto de la temperatura.....	30
2.5.2 Funcionamiento del reómetro.	392
2.5.3 Metodología de toma de datos.	414
2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	425
2.6.1 Temperatura ejercida sobre el residual petrolizado (T).	447
2.6.2 El Caudal del residual petrolizado (Q).	447

2.6.3	<i>Esfuerzo cortante en el residual (τ).</i>	447
2.6.4	<i>Viscosidad del residual a la salida del reómetro (μ).</i>	447
2.7	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	469
CAPÍTULO 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.		40
3.1	INTRODUCCIÓN	40
3.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
3.2.1	<i>Especificaciones de las características físicas.</i>	481
3.2.2	<i>Especificaciones de las características químicas.</i>	515
3.3	RESULTADOS DEL CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS.....	536
3.4	RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS REOLÓGICO.	536
3.5	PROPUESTA PARA EL TRATAMIENTO DE ESTE RESIDUAL PETROLIZADO EXTRAÍDO DURANTE EL PERIODO DE ALMACENAMIENTO DEL PETRÓLEO.	581
3.6	PROPUESTAS DE CÓMO MINIMIZAR LA APARICIÓN DE ESTOS RESIDUALES DURANTE EL PERIODO DE ALMACENAMIENTO DEL PETRÓLEO.	581
3.7	VALORACIÓN ECONÓMICA.....	592
3.7.1	<i>Costo promedio del barril de petróleo en el mercado internacional.</i>	603
3.7.2	<i>Ahorro del Petróleo por concepto de reincorporación del residual al flujo productivo.</i>	603
3.8	VALORACIÓN DEL IMPACTO MEDIO AMBIENTAL.	603
3.8.1	<i>Identificación de los peligros que producen los residuales petrolizados.</i>	625
3.9	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	635
CONCLUSIONES GENERALES.		647
RECOMENDACIONES.		658
BIBLIOGRAFÍA.		669
ANEXO 1.....		ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.3
ANEXO 2.....		ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.4

Introducción

La necesidad de la industria del territorio de poseer un reservorio de recursos energéticos para un periodo de tiempo determinado, de varios días o semanas, para garantizar la producción de níquel de forma continua, es necesario poseer una infraestructura que le permita su transporte hasta el lugar de almacenamiento, su distribución y su utilización por parte de las entidades. Ahora bien, la industria del petróleo como la del gas, están sometidas a riesgos de toda especie, cuyo origen puede ser debido a deficiencias técnicas, como las averías de las máquinas en las refinerías, a bordo de los buques o en los oleoductos; a causas naturales imprevisibles, como la incertidumbre en la prospección de los yacimientos, las tormentas en el mar y en tierra o los incendios; y también a problemas políticos, económicos y comerciales, como las crisis que afectan periódicamente las relaciones entre países productores y países consumidores.

Actualmente la producción de níquel y cobalto constituye unas de las mayores posibilidades para el desarrollo de la economía cubana debido a las grandes reservas de dichos minerales, su precio cobró un gran auge en el mercado internacional a partir del año 2000, constituyo la primera fuente de exportación del país y se encuentra enfrascada en un proceso de ampliación de sus capacidades y modernización de sus tecnologías, aunque en los momentos actuales existe una crisis mundial la cual ha afectado a dicha industria, deprimiendo el precio del níquel y el cobalto en el mercado mundial, por esta dos razones es necesario aumentar la eficiencia de dicha industria, desarrollando tecnologías, accesorios, en general soluciones para su desarrollo industrial, lo que permitirá ir incrementando su papel protagonista en la economía nacional.

El petróleo crudo se deposita en grandes tanques de acero, cada uno de los cuales tiene capacidad para algunos centenares de barriles, en el caso del Puerto de Moa estos pueden almacenar 10 000 toneladas. El petróleo esta compuestos por

hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos que poseen diferentes temperaturas de ebullición. Las sustancias más ligeras se convierte en un vapor que se recoge y se condensa al aumentar la temperatura, La temperatura permanece fija mientras se está evaporando dicha sustancia, pero tan pronto como toda ella ha sido transformada en vapor, la temperatura comienza a elevarse hasta alcanzar el punto de ebullición de la que hierve a temperatura más baja. De esta forma se logra ir separando los distintos hidrocarburos que componen el petróleo.

El tratamiento de los residuales de la industria de refinación del petróleo, comprende la disposición de los lodos acumulados en el fondo de los tanques de almacenamiento de combustibles, así como de los lodos que se encuentran en los separadores API (clasificador de los Hidrocarburos). Estos desechos contienen hidrocarburos que pudieran ser recuperados y reutilizados en la industria de refinación, además de contener contaminantes peligrosos al medio como metales pesados, hidrocarburos poliaromáticos de carácter cancerígeno, entre otros.

El desarrollo de una tecnología eficiente para el tratamiento de estos desechos, debiera incluir la recuperación del valor energético de estos residuales y su reintroducción en el proceso productivo. El estudio de la variante tecnológica más adecuada depende de las características del residuo sólido a tratar, las condiciones del sitio contaminado, así como del costo de la propuesta tecnológica realizada.

La biorremediación es una de las tecnologías que pudiera utilizarse para tratar estos desechos, por el bajo costo de su implementación, y por la completa destrucción de los contaminantes, o su transformación a compuestos como ácidos grasos, aldehídos, cetonas, que no son dañinos al medio. Sin embargo, la presencia de compuestos persistentes en suelos o matrices acuosas, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos o los bifenilos policlorados, han conducido al desarrollo de varias tecnologías para incrementar la biodegradabilidad de estos contaminantes

La formación de depósitos orgánicos (DO) han sido motivo de preocupación permanente para los ingenieros que trabajan en reservorios, producción, refino, transporte y especialistas en asfaltos. El daño producido por los DO a reservorios, los taponamientos en tubing y oleoductos, las pérdidas de capacidad en tanques y la incompatibilidad entre asfaltos son algunos de los problemas que a diario los especialistas han debido superar.

En la actualidad no se ha logrado obtener un estudio satisfactorio para evitar la formación de residuales almacenados en la transportación, descarga, obstrucción en las líneas de trasiego y las pérdidas en las capacidades de diseño en los sistemas de almacenamientos.

Este es un problema no resuelto en la base de combustibles de la Empresa Puerto Moa.

Como Objeto de Estudio se plantea:

Residual de petróleo depositado en el fondo de los tanques de almacenamiento en la base de combustibles de la Empresa Puerto Moa.

Problema de la Investigación:

Desconocimiento de las composiciones químicas y propiedades físicas del lodo petrolizado depositado en el fondo de los tanques de la Empresa Puerto Moa, que provocan pérdidas en las capacidades de almacenamientos y la limitación de operación en los sistemas de trasiego.

Objetivo del Trabajo:

Determinar la composición química y las propiedades físicas del lodo petrolizado precipitado del petróleo almacenado en los tanques de la base de combustibles en la Empresa Puerto Moa para su reincorporación al flujo productivo.

Hipótesis:

Si se logra caracterizar el lodo petrolizado desde el punto de vista químico-físico, mediante técnicas analíticas, entonces es posible proponer soluciones para su reincorporación al flujo productivo o dada su gran complejidad permita su extracción utilizando algún método de beneficio.

Objetivos Específicos:

1. Caracterizar químicamente el lodo petrolizado del tanque N° 5 para su posible utilización.
2. Realizar el análisis reológico del lodo petrolizado sedimentado del tanque para su caracterización.

Tareas de trabajo:

1. Establecimiento del estado del arte relacionado con el objeto de estudio.
2. Determinación de la composición química del lodo petrolizado.
3. Determinación de las propiedades físicas del lodo petrolizado.
4. Proponer tratamiento al lodo petrolizado.
5. Análisis económicos y medio ambientales preliminar de la investigación.

Capítulo 1 MARCO TEORICO DE LA INVESTIGACION.

1.1 Introducción.

El presente capítulo explora las causas termodinámicas, cinéticas y fluidodinámicas que, combinadas pueden generar lodos petrolizados o depósitos orgánicos en pozos, instalaciones de tratamientos (almacenamientos) y oleoductos. Abordando las causas de la formación de depósitos de parafinas, asfaltenos y mixtos.

Desde el punto de vista de su composición, un depósito orgánico cae en algún punto entre una parafina blanda de color blanco hasta un “asfalto” brillante negro con o sin retención de petróleo, agua, arena, limo, sales y óxidos.

En tal sentido el **objetivo** del capítulo es: Establecer los aspectos teóricos más importantes relacionados con el residual del petróleo en reservorios a través del marco teórico de la investigación.

1.2 Estado del Arte.

Se realiza un análisis de las diferentes publicaciones expuestas en la bibliografía especializada en la temática, con el fin de disponer de los elementos teóricos básicos esenciales para el desarrollo del trabajo.

Los residuales comúnmente llamados lodos, se han convertido en un grave problema debido a que las regulaciones ambientales existentes los clasifican como un residuo peligroso, con las correspondientes dificultades en el método de su deposición y tratamiento, generalmente costosos, sin embargo, mediante apropiados sistemas tecnológicos, pueden ser convertidos en materiales de valor energético o pueden ser dispuestos de manera conveniente.

Los hidrocarburos acumulados en el fondo de estos tanques sufren un envejecimiento que es gobernado por tres procesos

- Físicos, tales como evaporación, disolución y emulsificación.

- Químicos, como oxidación química o fotoquímica.
- Biológicos, como la degradación aeróbica y anaeróbica.
- Dichos procesos alteran algunas de las propiedades de los hidrocarburos presentes en estos residuales tales como la densidad, viscosidad y el contenido de carbón, originando la precipitación de éstos hacia el fondo de los tanques en los cuales predominan las fracciones de punto de ebullición superior a 350 °C. Además, el oxígeno atmosférico reacciona con los compuestos no saturados dando origen a gomas y ácidos que coprecipitan con otras impurezas formando emulsiones en el agua. La presencia de complejos metálicos, nitrógeno, oxígeno y azufre contribuye a esto. **Jonson, Jr. et al., (1993).**

Los depósitos de parafinas que se acumulan en líneas consisten en muy pequeños cristales que tienden a aglomerarse y formar partículas granulares del tamaño de granos de sal. La parafina también contiene gomas, resinas, material asfáltico, crudo, arena-limo y en ocasiones agua. La solubilidad de las parafinas es mayor en crudos que contienen mayores fracciones livianas y directamente proporcionales a la temperatura. La deposición de parafina es más severa con el incremento de la diferencia de temperatura entre el punto de enturbiamiento del crudo y la temperatura de la pared metálica (o de la pared del depósito de parafina). **Riestle, (1932).**

La clasificación de los asfáltenos y las resinas de los petróleos es la siguiente:

1. Resinas neutrales insolubles en fracciones alcalinas y ácidos completamente miscibles en aceites de petróleo incluyendo sus fracciones ligeras.
2. Asfáltenos insolubles en fracciones gasolina ligeras y éteres de petróleo y que a diferencia de las resinas precipita en exceso de éter.
3. Ácidos asfaltogénicos definidos como soluble en soluciones de fracciones alcalinas y en algunos solventes como el Benceno y el Tolueno.

Recientemente los asfaltenos han sido definidos como la parte precipitada por la adición de solventes parafínicos de bajo punto de fusión. Siempre que este precipitado provenga de sustancias carbonosas tales como carbón, petróleo o esquitos de petróleo. **Marcusson, (1945).**

En uno de los primeros trabajos relativos a la deposición de asfaltenos, a la luz de los conocimientos de la época sobre estructura coloidal, explicaron las causas de los severos depósitos que se producen durante la depleción del mismo y antes que el fluido de reservorio alcance el punto de burbuja. La causa, según los autores, es la abundancia de componentes livianos en el crudo (40 % de gasolina) que actúan como depeptizantes (precipitantes) de los asfaltenos, solo en la región monofásica. Existe abundante información sobre la causalidad de depósitos orgánicos, tanto de parafinas como de asfaltenos: modelos termodinámicos y coloidales, correlaciones, ensayos de laboratorio y a escala, estudios sobre eficiencia de solventes y ensayos sobre inhibidores de deposición. Sin embargo, en conocimiento del autor, es limitado el análisis de la simultaneidad de los fenómenos que conducen a la formación de los depósitos orgánicos de naturaleza mixta. **Hasket y Tartera, (1965).**

Se distinguió entre soluciones moleculares y coloidales que las parafinas se encuentran en su estado original en el primer grupo de hidrocarburos de alto peso molecular disueltos en hidrocarburos de bajo peso molecular. Por su parte, los asfaltenos son “soluciones” o dispersiones coloidales de hidrocarburos de muy alto peso molecular en el crudo que se desempeña como solvente, disueltas o dispersas, parafinas o asfaltenos se presentan íntimamente asociadas/os al petróleo en tanto el fluido de reservorio se encuentre en estado monofásico. En el punto de burbuja, el fluido del reservorio pasa del estado monofásico, al bifásico, este cambio termodinámico parece ser el factor condicionante aunque no determinante para la formación de los depósitos orgánicos.

En general, la formación de cualquier depósito, sea este de naturaleza orgánica o inorgánica (incrustación) debe satisfacer tres condiciones (Termodinámica, Cinética y Fluidodinámica). **Graham, (1861).**

Como se conoce en la práctica los yacimientos petrolíferos en explotación no tienen por lo regular un petróleo crudo puramente naftenico, parafínico o aromáticos, lo que ha llevado a una clasificación aceptada donde sus características los dividen en **(Pontikos, 1984):**

- Parafínicos: Alto contenido de alcanos y no poseen resinas ni asfáltenos en cantidades importantes.
- Parafínicos – Nafténicos: Similares contenidos de alcanos, cicloalcanos con bajos aromáticos y arenos así como pobre contenido de resinas y asfáltenos.
- Nafténicos: Alto contenido de cicloalcanos en todas las fracciones y presentan cantidades limitadas de resinas y asfáltenos.
- Parafínicos – Nafténicos – Aromáticos: Cantidades pequeñas de parafinas 1,5 %, resinas y asfáltenos pueden alcanzar hasta el 10 %.
- Nafténicos – Aromáticos: Contenido predominantes de cicloalcanos y árenos, los alcanos solo se presentan en las fracciones ligeras en pequeñas cantidades mientras que las resinas y asfáltenos pueden alcanzar valores desde 10 % hasta valores superiores al 20 %.
- Aromáticos: Se distinguen por su alta densidad y por elevado contenido de árenos en todas las fracciones del petróleo.

La presencia de estos compuestos combinados, ha dado como resultado la aparición de deposiciones de asfáltenos y parafinas, la elevación del punto de cristalización de los petróleos y el surgimiento, resurgimiento o actualización conceptos tales como inestabilidad, incompatibilidad (que aunque se conocen desde la década de los 70 no se tenían en cuenta hasta la presente década) y otros relacionados con el uso de los petróleos (como crudos o productos pesados de la refinación). **Furh y Catharea, (1991).**

Aunque los problemas relacionados con los asfáltenos y las parafinas están presentes hoy en día en todas las ramas de la esfera petrolera y los consumidores energéticos dependientes del petróleo. Su aparición comenzó en los pozos de extracción de petróleo donde las deposiciones de los asfáltenos y de las parafinas cristalizadas (gradual y hasta dramáticamente según las características del petróleo), comenzaron primero a reducir la capacidad de la producción de petróleo y más tarde bloquear los conductos y tuberías dentro y fuera de los pozos de petróleo. **Bycosin A.B, (1998).**

La termodinámica define el sentido y equilibrio de las reacciones y la cinética estudia los términos que determinan la velocidad de reacción. Por su parte, la fluidodinámica, luego de haberse satisfecho las condiciones termodinámicas y cinéticas, ayuda a describir los sitios preferenciales de flujo en donde se alojarán los depósitos. Similares conductas termodinámicas y cinéticas pueden presentar diferentes condiciones fluidodinámicas, por ejemplo, distintos sistemas de extracción produciendo de un mismo reservorio y con gradientes térmicos similares pueden presentar DO (Depósitos Orgánicos) en algunos pozos y no en otros. Las parafinas halladas en los DO originalmente se encuentran en solución, mientras que los asfaltenos lo hacen como una suspensión coloidal en la cual las resinas rodean a las moléculas de asfaltenos conformando una micela y siendo responsables de la peptización (equilibrio de solubilidad). **Rodríguez y Aray, (1995).**

Los asfaltenos son compuestos heterocíclicos que se encuentran suspendidos en estado coloidal en un solvente formado por parafinas saturadas, compuestos aromáticos y resinas. EL estado coloidal es una forma de suspensión estable solución coloidal, al menos bajo ciertas condiciones termodinámicas, el límite superior en el tamaño de una partícula coloidal es el punto en el cual el movimiento browniano, que tiende a mantener la solución en estado disperso es superado por la fuerza gravitacional que tiende a decantar la partícula, el límite inferior es más difuso.

Los crudos con alta relación resina-asfalteno, en la práctica están menos sujetos a potencial deposición que aquellos con grandes cantidades de compuestos saturados en relación a aromáticos, la micela es una estructura eléctricamente estable que puede ser alterada por el potencial eléctrico generado debido al flujo de petróleo en reservorio y tubulares, dado que asfaltenos y resinas no son compuestos individuales con pesos moleculares propios, sino agrupaciones que presentan cierta distribución de pesos moleculares y propiedades grupales importantes nos detendremos en algunas. Las resinas pueden ser altamente polares (ácidos nafténicos, quinolinas y piridinas son algunos de sus componentes), o bien fácilmente polarizables (tiofenos, alquilfenoles), el balance de sus componentes puede hacerles adquirir carácter ácido, básico o neutro. **Bycosin A.B, (1998).**

Normalmente al estudiar los asfáltenos se separan del petróleo o de sus residuos por sedimentación empleando alcanos normales C5 – C8, estos asfáltenos sedimentados al ser calentados a temperaturas entre 200 - 290 °C pasan de sustancias sólidas amorfas a sustancias plástico viscosas, sin embargo, ya desde los 115 °C los asfáltenos aislados comienzan a aparecer como sólido desmenuzado y amorfos que comienzan a transformarse en residuos carbonosos, pero estos a medida que se eleva la temperatura se ablandan y se descomponen a sustancias plástico viscosas proceso que se acelera si los asfáltenos están aglutinados y en presencia de resinas. **Neste, (1995).**

Este aspecto (con frecuencia desconocido u olvidado), es de suma importancia para comprender por qué el petróleo aparentemente estable bajo la óptica de determinados tipos de análisis de evaluación de estabilidad, provocan deposiciones en calentadores de petróleo (generalmente aglutinados por las resinas), quemadores, hogares de caldera y hornos. La descomposición térmica de los asfáltenos es acompañada con el desprendimiento de gas desde los 200 – 600 °C. Las complejas macromoléculas de los asfáltenos están compuestas de heteroelementos en los siguientes rangos o valores en la tabla 1.

Tabla 1. 1: componentes de las moléculas de Asfáltenos

Elemento	Concentración
Carbono	75 a 85 %
Hidrogeno	7, 4 a 8, 8 %.
Azufre	0, 3 a 10, 3 %.
Nitrógeno	0, 6 a 3, 3 %.
Oxigeno	0, 3 a 4, 9 %.
Níquel	1, 0 a 100 ppm.
Vanadio	3, 0 a 300 ppm.

NOTA: Hoy en día se acepta que la tercera parte del azufre del petróleo esta asociado a las moléculas de asfáltenos, también se acepta que todo el Vanadio que contienen los combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos) esta asociado a los asfáltenos. **Morais, (1995).**

La estructura de las moléculas de asfáltenos ha sido adquirida fundamentalmente por difracción de Rayos X. En su estructura básica la molécula de asfáltenos consiste de 3 – 5 capas de anillos de condensados de aromáticos en forma de racimo o grupo. Una estructura caracterizada por sistemas policíclicos bidimensionales anisotrópicas que forman planos: “capaz”, “racimos” o “laminas”. El diámetro de estas capaz puede estar entre los 6 – 15 Å, separadas entre sí por espacios de 3, 6 – 3, 8 Å alcanzando todas un espesor o ancho de 10 – 16 Å. La presencia de los heteroelementos tales como O₂, S, N, etc., esparcidos en la matriz aromática crean sitios defectuosos o brechas donde el Vanadio y Níquel son atrapados. La asociación total del Vanadio a las moléculas de asfáltenos, explica porque todos los fuel oil que se consumen actualmente cuyos contenidos de asfáltenos no son inferiores al 6 % en peso, aun cuando son de viscosidad relativamente bajas o relativamente ligeros, presentan contenidos de Vanadio altos que a través del tiempo se han ido elevando con el consiguiente crecimiento de los efectos de “corrosión en caliente”.

Las hendiduras o fallas en los enlaces, ataduras o posiciones cruzadas entre las cadenas de las hojas de asfáltenos afectadas por un tratamiento químico, pueden reducir su peso molecular en determinados tipos de asfáltenos hasta la mitad del valor inicial. La cromatografía especializada ha permitido clasificar los asfáltenos en dos tipos:

- Asfáltenos de moderado peso molecular los cuales aparecen en forma de polvo carmelita oscuro cuando es aislado o separado del combustible.
- Asfáltenos de alto peso molecular los cuales aparecen como polvo negro cuando son aislados o separados del combustible (responsable de las anomalías de la combustión en calderas, hornos y especialmente en Motores de Combustión Interna). **Bycosin A.B, (1998).**

En general el contenido de asfáltenos en los combustible pesados (Fuel Oil y/o petróleos crudos) o residuales puede crecer por la acción del calor, la absorción del oxígeno y la luz. Todos estos factores de una forma u otra contribuyen y favorecen la formación de aglomeración de las micelas de asfáltenos dispersas y la formación de nuevos asfáltenos a expensas de los componentes del propio combustible en especial de las resinas.

En algunos lugares del mundo se han formulado combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos) a base Fuel Oil de diferentes calidades y/o crudos y Fuel Oil, y, en la mayoría de los casos se ha manifestado una tendencia a la incompatibilidad de esa mezcla. La incompatibilidad aun suele ser desconocida y sin tenerla en cuenta con frecuencia e incluso se ha llegado a cometer el error de evaluar la estabilidad e incompatibilidad de los combustibles (Fuel Oil y/o petróleos crudos) de manera puntual sin tener en cuenta que ambas pueden demorar más o menos tiempo en manifestarse o en ser descubierta, porque la variación o ruptura del equilibrio coloidal es un proceso que tiene una cinética de formación, agudización y manifestación. Sin embargo en la práctica se carece de estudios suficientes que relacionen esta cinética de ruptura del

equilibrio coloidal en las condiciones reales con las condiciones de laboratorio y los diferentes métodos de ensayo utilizados. **Espinosa y Martínez, (1993).**

Los asfáltenos y las parafinas (estas últimas generalmente asociadas a los asfáltenos) son causantes de cambios en las propiedades (densidad, viscosidad y otras), de los combustible pesados, cuando estos cambios se producen en un mismo tipo de combustible con el paso del tiempo se le denomina “Inestabilidad”, más cuando estos cambios se producen al mezclar dos combustible pesados (Fuel Oil y/o petróleos crudos) estables o no se le denomina “Incompatibilidad”. Para comprender con claridad ambos conceptos es necesario conocer y tener siempre en cuenta que los asfáltenos se encuentra en los combustibles (Fuel Oil y/o petróleos crudos) en un estado coloidal liófilo. **Neste, (1995).**

Existen criterios acerca de que los combustible con bajos contenidos de asfáltenos suelen ser generalmente estables debido a que el contenido de aromáticos, maltenos y resinas siempre será suficiente para mantener peptizados a los asfáltenos, mientras que se considera más cercana de la inestabilidad o insuficiente peptizado los combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos) de mayores contenidos de asfáltenos. Sin embargo, lo cierto es que no existen reglas al respecto, ya que además de las diferentes composiciones que pueden encontrarse en los combustibles, influyen también las condiciones en que estos combustibles (Fuel Oil y/o petróleos crudos), se extraen, manipulan, almacenan o se preparan para su consumo. En cuanto a los combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos), producto de la refinación se plantea que los fondos de destilación atmosférica y vacío suelen ser coloidalmente estables, mientras que los residuos o fondos del visbreaking pueden variar en su grado de estabilidad de manera increíble.

La incompatibilidad surge (no con poca frecuencia), de la mezcla de dos o más combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos) de diferente procedencia, la causa básica de la incompatibilidad esta determinada fundamentalmente porque al mezclar dos

combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos), (aunque estos hayan sido estables en si mismos), el equilibrio entre maltenos, resinas, aromáticos y asfáltenos suele alterarse y perder su capacidad de peptización de los asfáltenos, comenzando la desestabilización y ruptura del estado coloidal que altera las propiedades del nuevo combustible y hace coalescer y precipitar los asfáltenos. Pudiera pensarse que mezclar combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos), con altos contenidos de asfáltenos aunque sean estables en si mismo, con combustible (Fuel Oil y/o petróleos crudos), con bajos asfáltenos, se puede dar una mezcla donde se logre el balance que logre la peptización adecuada. **Epri, (1988).**

La estructura de las moléculas de asfaltenos ha sido adquirida fundamentalmente por difracción de Rayos X. La estructura molecular de asfáltenos consta de (3 a 5) capas de anillos de condensados aromáticos en forma de racimo o grupo. Tales como; carbono del (75 al 85 %), hidrogeno del (7, 4 al 8, 8 %), azufre del (0, 3 al 10, 3 %), nitrógeno del (0, 6 al 3, 3 %), oxigeno del (0, 3 al 4, 9 %), y otros. **Delgado, (2007).**

Por otra parte, se encuentra la problemática de que, las teorías para la determinación de las viscosidades, propiedades reológicas y de transporte de líquidos y mezclas no conducen a un método teórico de estimación, sino a técnicas empíricas basadas en la evaluación de algunas constantes; a partir de la estructura o propiedades físicas del líquido que se trate. Los métodos se basan en el estudio y correlación de datos experimentales. **Acosta, (1984).**

Con este objetivo se han desarrollado diversas tecnologías como la separación de estos sólidos de la fase acuosa mediante un sistema en YEE. Este sistema se ha aplicado a fondos de tanques que son relativamente de fácil bombeo, generándose un sólido de fácil deposición. Para lograr un recobrado adicional de productos útiles se emplea una extracción con solventes, y los sólidos generados se tratan mediante biorremediación. Ver figura, 1.1.

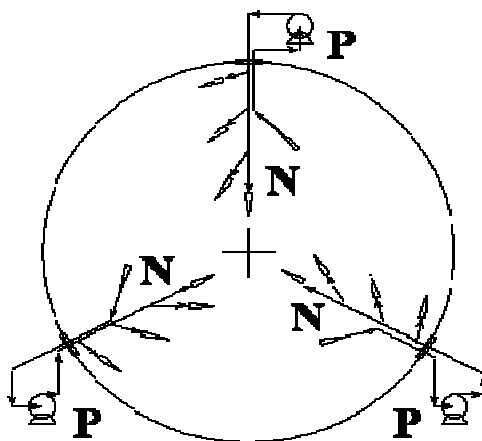


Figura 1.1. Instalación del sistema en YEE, para la extracción del residual petrolizado.

Formulación de emulsiones petróleo pesado – agua, “dirigido por el Dr. Luís Romo Saltos, (2000) que determinó las concentraciones más efectivas de petróleo y de sustancias tensioactivas para formar emulsiones estables en agua, dentro de las principales conclusiones consta la siguiente, se ha formado emulsión de petróleo pesado dentro del ámbito de índice de gravedad API (clasificador de los Hidrocarburos) de 15 a 20 utilizando sustancias tensioactivas no iónicas al nivel de concentración de 5 %”. Las emulsiones con un 70 % de petróleo pesado y 5 % de sustancia tensioactiva tienen una alta fluidez de 1/10 de la viscosidad del petróleo. **Chematek, (2007).**

Estudian la posibilidad de colocar un imán que atrape a esos sólidos en el centro del oleoducto, a fin de extraerlos fácilmente. En ese sentido, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) se apoya en un sistema para predecir cuándo se precipitarán los asfáltenos en condiciones estáticas y, en base a los resultados, poder determinar la ubicación del imán con la potencia adecuada para producir el campo magnético. Para lograr la formación de gotas y su dispersión en agua, es

necesario comunicarle al sistema cierta cantidad de energía, dada según la siguiente expresión: **(Mena, 1999, y su equipo)**

$$\Delta G_{(fe)} = \sigma \cdot \Delta A - T \cdot \Delta S_{(conf)}$$

Donde:

- $G_{(fe)}$ → Energía de formación de la emulsión, J.
- σ → Tensión interfacial, N/m.
- A → Variación del área interfacial, m²
- $S_{(conf)}$ → Incremento de entropía debido al cambio de configuración, J/K.
- T → Temperatura, K.

Los hidrocarburos acumulados en el fondo de estos tanques, sufren tres procesos: físicos, químicos, biológicos, los cuales actúan en el petróleo durante su almacenamiento, causando la degradación del petróleo e influyendo en sus propiedades. **Jonson, (1993)**. Como se muestra en la figura 1.2. Se puede apreciar la separación del petróleo durante el proceso de almacenamiento.

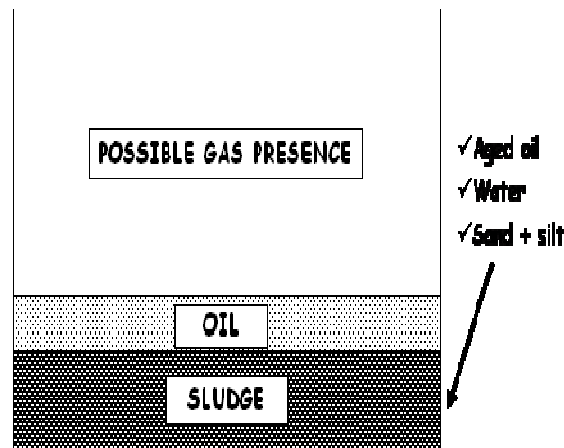


Figura. 1.2. *Procesos de separación del petróleo almacenado.*

La Reología es la rama de la física que tiene por objeto el conocimiento de la deformación o flujo de la materia, es la ciencia del flujo y la deformación. Estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos. El campo de la reología se extiende, desde la mecánica de los fluidos newtonianos hasta la elasticidad de Hooke (**Bingham, 1929**).

1.3 Generalidades de los residuales del petróleo.

1.3.1 Formación de los residuales petrolizados.

Se pudiera decir que la formación de lodos o residuales petrolizados depositados en el fondo de los tanques de almacenamientos de petróleo, es producto a la incompatibilidad y envejecimiento de este combustible que es gobernado por tres tipos de procesos.

- Físicos: (como evaporación, disolución y emulsificación).
- Químicos: (como oxidación química o fotoquímica.)
- Biológicos: (como la degradación aeróbica y anaeróbica).

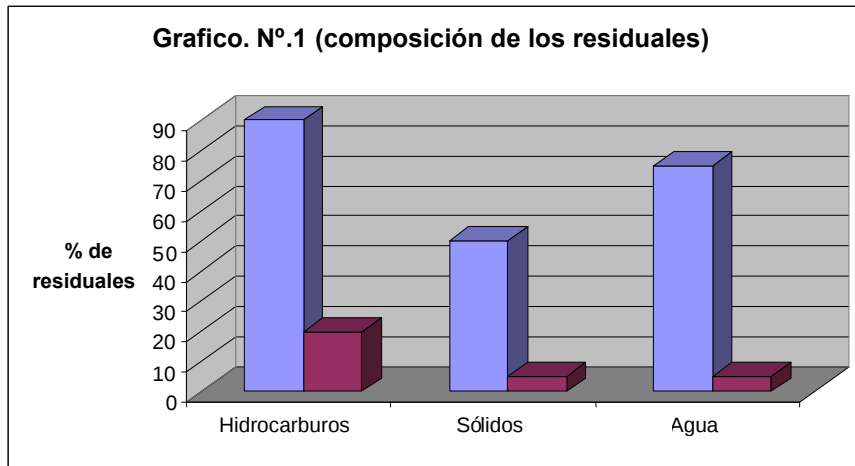
Dichos procesos alteran algunas de las propiedades de los hidrocarburos presentes en estos residuales tales como la densidad, viscosidad y el contenido de carbón, originando la precipitación de éstos hacia el fondo de los tanques. Además, el oxígeno atmosférico reacciona con los compuestos no saturados dando origen a gomas y ácidos que coprecipitan con otras impurezas formando emulsiones en el agua, dando lugar a la presencia de complejos metálicos, nitrógeno, oxígeno y azufre dificultando su trasiego. **Clements (1978).**

1.3.2 Tipos de residuales o lodos petrolizados.

- Los residuales (lodos) acumulados en el fondo de los tanques de almacenar petróleo.
- Los residuales (lodos) que se encuentran en el fondo del separador API.
- Los residuales en suspensión en el proceso de emulsión del petróleo.
- Los residuales (lodos) acumulados en el fondo de los tanques de separación por flotación inducida.(Jonson, 1993).

1.4 Composición general de los residuales petrolizados.

En la composición de estos lodos varía fundamentalmente el contenido de agua e hidrocarburos. Algunas composiciones generales reportadas para estos lodos petrolizados son: 90 % de hidrocarburos, 5 % de agua y 5 % de sólidos, aunque otros presentan composiciones de 20 % hidrocarburos, 50 % de sólidos, y la composición de agua no es limitada aunque tiene un límite práctico de 75 % (**Clements, 1978**). Representado en la gráfica No.1



Grafica 1. 1. Composición general de los residuales petrolizados.

1.5 Instalaciones de la Empresa Puerto Moa consta de:

- Base de Combustible
- Base de Amoniaco.
- Base de Productos Claros.
- Base de transporte.
- Planta de carbón.
- Campo de Boyas.
- Muelles.

La Base de combustible es uno de los servicios que tiene como objetivo este trabajo, y la misma comprende las siguientes etapas:

- Recepción del combustible.
- Almacenamiento del combustible
- Descarga del combustible.

1.5.1 Recepción del combustible:

La recepción del combustible tipo Fuel Oil se hace a través del oleoducto constituido por una línea submarina con DN (diámetro nominal) 600 mm con una longitud aproximada de 1 Km, y una doble en tierra formada por dos líneas paralelas con diámetro DN 500 mm que a la entrada de la Base de Combustible se une en una de igual diámetro, dando paso el mismo a los tanques de almacenaje a través de una línea de DN 400 mm. A su vez el combustible tipo Crudo mejorado 1 400 se recepcionará por el Muelle 1 del Puerto de Moa por una línea con DN 400 mm, la que servirá también para realizar la operación de descarga.

1.5.2 Almacenamiento del combustible:

El sistema de almacenaje del combustible se realiza de la siguiente manera:

- Crudo Mejorado 1 400: Será almacenado en los tanques 385 P-TK-1/2/3 de la Base de Combustible. Estos tanques tienen la capacidad de 20 000 m³ cada uno.
- Fuel Oil: Será almacenado en los tanques 4 y 6 de la Base de combustible. Estos tanques tienen la capacidad de 20 000 m³ cada uno.
- Crudo pesado: Será almacenado en el tanques 5 de la Base de combustible. Este tanque tienen la capacidad de 15 000 m³.

1.5.3 Descarga del combustible:

El petróleo es transportado hasta el Puerto de Moa en buques, teniendo dos puntos de recepción:

- Muelle #1
- Campo de Boya.

Por el muelle # 1 atracan los barcos cisternas, con capacidad para unas 28 000 Tn y por el Campo de Boya atracan los buques tanques con capacidad para unos 60 000 m³. Ambos tipos de embarcaciones tienen instalado un sistema de calentamiento en sus depósitos que mantienen el petróleo a temperatura entre 60 y 70 °C.

La descarga se realizará a través de las bombas que se encuentran ubicadas en la estación de bomba de La Base de Combustible, las bombas del tipo de tornillo serán utilizadas para manejar Crudo y las del tipo centrifugas para el Fuel-Oil y nunca, bajo ningún concepto se deberán utilizar las bombas centrifugas para manipular crudo mejorado.

1.5.4 Situación futura de la Base de Combustible.

La Base de Combustible se prepara para la asimilación de dos tipos de combustibles simultáneamente (fuel- oil y Crudo mejorado), pero por sus diferentes características se recomendará el uso de Campo del Boyas para la recepción de fuel- oil, y el Muelle 1 para la recepción del Crudo mejorado, y sólo por avería, se justificaría el uso del cambio de recepción.

1.5.5 Descripción del flujo tecnológico.

El sistema de descarga del combustible, consta de los siguientes objetos fundamentales

- Obra hidrotecnia: Campo de Boyas.
- Oleoducto: Línea submarina y línea principal de tierra.
- Tanques de almacenajes
- Muelle 1
- Línea Muelle 1 hasta la Base de Combustible.

El Campo de Boyas está formado por 4 anclas, de las cuales 3 se mantendrán ubicadas y fijas en el fondo marino y una no permanente depositada por el propio buque, operación esta que se ejecuta para asegurar la descarga del combustible. Estas anclas mediante cadenas de acero y 4 boyas metálicas con señalización marítima, posibilitan 4 puntos de amarre en la superficie del mar.

Otras dos Boyas mantendrán localizable el extremo de dos mangueras de goma flexible, diámetro 250 mm, que el buque con sus medios de izajes levantará y conectará a su sistema de bombeo de abordó para descargar a una presión de 10 bar y 50 °C de temperatura del petróleo, de tal manera se considera que los buques tanques de 60 000 tn, trasiegan un combustible con un flujo promedio de descarga

de 2 000 – 2 700 t/h. El oleoducto de tierra esta formado por dos líneas paralelas de diámetro DN 500 mm, con un largo aproximado de 2 400 m, el material de la tuberías es de acero al carbono desnuda interiormente y con recubrimiento exterior con pintura de poliuretano.

Antes de entrar a la base de combustible, ambas tuberías se funden en una sola de diámetro DN 500 mm, que se extiende hasta la red de tubería de diámetro DN 400 mm que entra a los tanques.

1.6 Conclusiones del capítulo I.

- 1 Los lodos petrolizados sedimentados en el fondo de los tanques de almacenamientos en la Empresa Puerto Moa se encuentran pocos estudiados
- 2 El estado técnico del tanque es un factor que acelera la formación de los lodos.
- 3 Los lodos analizados se encuentran formados por Hidrocarburos, Sólidos y Agua

Capítulo 2 MATERIALES y METODOS DE LA INVESTIGACION.

2.1 Introducción.

El desconocimiento del proceso de formación de los lodos petrolizados o desechos orgánicos a partir de los petróleos utilizados por el sector industrial de nuestro territorio, trae consigo la necesidad de implementar técnicas analíticas que permitan caracterizar o identificar la formación de los mismos y el desarrollo de expresiones o modelos matemáticas que puedan representar o describir el desarrollo de estos fenómenos físicos. Esto posibilitará en gran medida la implementación de nuevas tecnologías que es un tema primordial en el desarrollo actual del sector industrial de nuestro territorio.

En este capítulo se plantea como **objetivo:**

Establecer el procedimiento analítico para la determinación de las propiedades química - física de los residuales pretolizados, así como la construcción de modelos matemáticos que describan su comportamiento.

2.2 Procedimiento del muestreo.

Las muestras fueron tomadas en el tanque número cinco (Tk-No.5) de la base de combustibles de la Empresa Puerto Moa, aquellas se tomaron aleatoriamente de diferentes puntos del tanque y se colocaron en tres recipientes plásticos de color negro con una capacidad de cinco litros, las cuales fueron enviadas a diferentes laboratorios como los del Centro de Investigación del Níquel (CEINNIQ), la Empresa productora de Níquel Ernesto Che Guevara y el del ISMM de Moa, donde se le determinaron las propiedades químicas –físicas y mecánicas del mismo.

2.2.1 Características tecnológicas del tanque # 5 de almacenamiento del residual petrolizado.

Código: 385P-TK-5

Propósito: almacenamiento de combustible

Capacidad: 15 000 m³

Cantidad: 1

Altura: 11 000 mm

Diámetro Interior: 44 196 mm

Techo: Cónico

Conicidad del fondo: 1, 5 %

Espesor del tanque: 17, 4 mm

Diámetro del plato: 44 842 mm

Racor de entrada y salida: Diámetro 426 x 9 mm

El tanque No.5 en estos momentos se encuentra en mal estado técnico tras el paso del huracán IKE el cual dejó serios problemas en la cubierta del tanque permitiendo la entrada de agua producto a la inclemencia del tiempo por lo que requiere mantenimiento.

2.2.2 Calculo del volumen del lodo petrolizado o desecho orgánico.

El tanque no es más que un cilindro y el fondo presenta cierta conicidad por lo que el volumen total del residuo depositado en el fondo del tanque se puede determinar por la suma de un cilindro (tanque) más un cono (conicidad del fondo) y puede ser representado de la siguiente forma:

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{cono}} \quad (2.1)$$

Donde el volumen del cilindro se calcula por la siguiente expresión:

$$V_{\text{cilindro}} = \Pi r^2 H \quad (2.2)$$

Donde:

r^2 → Diámetro interior del tanque.

H → Altura de la capa de lodo.

Π → constante aproximadamente igual a 3.14.

El volumen del cono se calcula por la siguiente expresión.

$$V_{cono} = \frac{1}{3} \pi r^2 H \quad (2.3)$$

Donde:

$r^2 \rightarrow$ Diámetro interior del tanque.

$H \rightarrow$ Altura del cono del fondo de tanque.

2.3 Método, norma y equipo para la determinación de la composición química.

Para la caracterización de la muestra es necesario saber cuáles elementos componen la misma.

2.3.1 Análisis de las propiedades químicas del residual:

Para determinar el contenido de los elementos químicos disueltos en el residual, se empleo el método analítico por espectrofotometría de absorción atómica solar, utilizando la norma cubana NC: 33 – 31: 1985. Se pesan 0.5 g de la muestra, luego es tratada con una disolución de HCl y HNO₃ en proporción 3/1, la misma se lleva a sequedad y luego se disuelve con HCL 1:1 y finalmente se determinan los elementos químicos.

2.4 Métodos, normas y equipos para la determinación de las propiedades físicas.

Para la determinación de las propiedades físicas del residuo orgánico es necesario hacer un numero determinados de ensayos como son: contenido de cenizas, punto de inflamación, carbón conradson, cantidad de asfáltenos, poder calórico, por ciento de agua y reología (comportamiento físico de las muestra durante el transporte por tuberías). Los cuales llevan al uso de unas cuantas normas que rigen los procesos y un equipamiento en específico.

2.4.1 Análisis del contenido cenizas.

Utilizando el método analítico por gravimetría, con el empleo de las normas (NC: 33-16:1986 y la ASTM D- 56), y los equipos de balanza, crisoles de porcelana y plancha. Se toma un papel de filtro del tipo Whatman de 125 mm, luego se coloca el en fondo de un crisol de porcelana, pesando seis gramos(6g) de la muestra aproximadamente, se traslada sobre una plancha con temperatura de 110°C , se enciende las muestra juntamente con el papel mas los 10 ml de (HCL.1+1) y cuando todo el papel se halla quemado, se coloca en una mufla a 900°C por un tiempo de una hora(1hr), se baja, se enfría y finalmente se determina el porcentaje de ceniza por diferencia de pesada.

2.4.2 Análisis del contenido de carbón conradson.

Para determinar el porcentaje de carbón conradson en el residual, se empleo el método analítico de conradson, utilizando la norma NC: 33-16:1985, así como el equipo de conradson. Posteriormente se toma un crisol de porcelana con una capacidad de 50 ml, luego se pesa un gramo (1g) de la muestra (residual) después se coloca en el equipo de carbón conradson por espacio de 30 minutos, y finalmente se enfría, se pesa y se determina el Porcentaje de carbón conradson por diferencia de pesada tal y como se muestra en la ecuación siguiente.

2.4.3 Análisis del contenido de asfáltenos.

Para determinar el contenido de asfáltenos en el residual, se emplea el método analítico por gravimetría, utilizando las normas NC: IP 143/90BSI2000: 199333-16:1984, así como los equipos de reflujo con n-heptano y balanza. Se pesa un gramo (1g) de la muestra (petróleo) en un Beaker de 250 mL, luego se le añaden 100 mL de n-heptano para disolver mejor la muestra y después envasarla en un Matraz aforado de 500 mL, posteriormente se coloca en una plancha de calentamiento y en la parte superior se le conecta un serpentín, donde comienza el proceso de reflujo por espacio de una 1hr, luego se enfría, posteriormente se lava la muestra con 40 mL de n-heptano y después se coloca durante una hora el crisol con el contenido de la muestra en una estufa a 110 °C, culminado este tiempo, se enfría y finalmente se determina el porcentaje de asfaleno por diferencia de pesada.

2.4.4 Análisis del punto de inflamación.

Para determinar el punto de inflamación del residual, se emplea el método analítico del punto de Inflamación, utilizando las normas NEIB01– 12 – 21: 1982 y ASTM D- 93, así como el equipo del punto de inflamación a copa abierta. Se enciende primeramente el equipo (Cleveland – semiautomático), se coloca la muestra en el porta muestra a través de una cápsula de platino que contiene una marca estándar para la cantidad de muestra necesaria a analizar, se enciende el equipo y juntamente con el una plancha de calentamiento durante 5 ó 10 minutos, luego se coloca un termómetro dentro de la muestra para ver la temperatura que está dentro de la muestra, luego con un chispero (encendedor) se comienza a flamear la muestra cada un minuto hasta que aparezcan señales de humo(gases) y en el instante en que se enciende el combustible, se toma la lectura en el termómetro y queda determinado el punto de inflamación para esa muestra, finalmente se apaga el equipo.

2.5 Principio de fluidos en la descarga (salida) de un tanque con una tubería recta horizontal.

La ecuación que describe este principio para un flujo totalmente isotérmico es.

$$W^2 = \left(\frac{1.44 g \cdot A^2}{\bar{v}_1 \cdot \left(\frac{f \cdot L}{D} + 2 \log \cdot \frac{P_1}{P_2} \right)} \right) \cdot \left[\left(\frac{(P_1')^2 - (P_2')^2}{P_1'} \right) \right] \text{----- (2.4)}$$

aunque en nuestro caso no es de interés por el empleo de la misma en tubería larga, ya que la finalidad de esta práctica es definir y trazar la curva reológica o (reograma) de un fluido determinado, mediante una serie de parámetros que se determinarán experimentalmente en el Laboratorio.

Dado que hoy en día no existe una expresión matemática que sea útil para la aplicación práctica y exprese la ley de variación de la densidad en función de la temperatura, partiendo de las características del líquidos (residual de petróleo almacenado) y por los conocimientos empíricos adquiridos, se ha tomado como referencia a un tanque circular recto de almacenamiento de petróleo , con una tubería de sección recta circular, para extraer este residual a una temperatura y presión mayor a la atmosférica, por lo que se determinará el reograma de un fluido estudiando la relación entre la densidad (ρ), en función de la temperatura (T) y la presión (P), de modo que a efectos prácticos el reograma del fluido estudiado está dado por la curva para la $\rho = f(T, P)$.

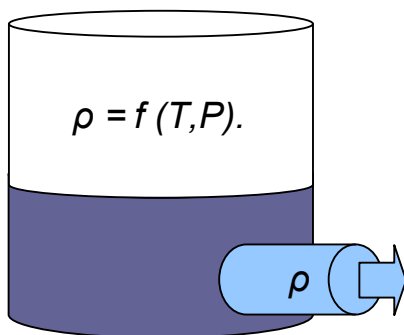


Figura 2.1: Flujo de un fluido no newtoniano, independiente del tiempo, por un tanque circular y diámetro igual a D.

2.5.1 Efecto de la temperatura.

Se han efectuado varios estudios acerca del efecto de la temperatura en la reología del petróleo crudo pesado, uno de ellos es el realizado por el Centro de Investigaciones del Petróleo (Ceinpet) en el 2002, de acuerdo con los resultados obtenidos se confirman que a temperatura ambiente hasta llegar a 70 °C el fluido se comporta como no newtoniano por su baja densidad (ρ) y presentan signos de pseudoplasticidad a bajos gradientes de corte, que influyen en el resultado del índice de flujo ($n < 1$), lo que trae consigo que a medida que (n) disminuya aumenta la pseudoplasticidad.

Dada una tubería de sección recta circular, se determinará el reograma de un fluido estudiando la relación entre la tensión tangencial (τ) y la velocidad de deformación angular ($\dot{\gamma}$) de modo que a efectos prácticos la curva será representada por $\tau = f(\dot{\gamma})$.

En general, para fluidos no newtonianos independientes del tiempo, y exceptuando a los plásticos de Bingham, podemos considerar válida la ecuación de Ostwald -De Waele, La ecuación de Ostwald, al ser genérica, no nos llevaría en el laboratorio a ningún resultado, por lo que buscaremos en el laboratorio una expresión más concreta de dicha ecuación, en la que figuren parámetros que nosotros podamos determinar en el laboratorio. Para ello nos basaremos en los estudios de Rabinowisch-Mooney y Metzner-Reed, los cuales llegaron a unas expresiones válidas para todo fluido no newtoniano independiente del tiempo (relacionado en la figura 2.2), expresiones en las cuales todos los parámetros pueden hallar experimentalmente, excepto dos que determinaremos mediante la representación en papel logarítmico de la función (Laurencio, 2007).

$$\frac{D \cdot \Delta P}{4L} = f\left(\frac{8u}{D}\right) \text{-----} (2.5)$$

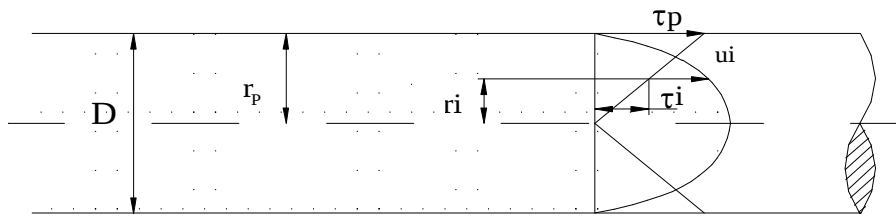


Figura 2.2: Flujo de un fluido no newtoniano, independiente del tiempo, por una tubería de sección circular y diámetro igual a D.

Donde:

t_p : Tensión tangencial en la pared del tubo.

u_i : Velocidad en un punto genérico de radio r_i .

τ_i : Tensión tangencial en un punto genérico de radio r_i .

D: Diámetro de la tubería

r_p : Radio de la tubería.

r_i : Área del Régimen Laminar

El primer término de esta expresión es el valor de la tensión tangencial en la pared de un tubo, para todo fluido no newtoniano, independiente del tiempo y de acuerdo con los estudios de Rabinowisch - Mooney.

$$\tau_p = \frac{D \cdot \Delta p}{4 \cdot L} \text{-----} (2.6)$$

Donde:

t_p : Tensión tangencial en la pared

D: Diámetro de la tubería.

L: Longitud de la tubería.

ΔP : Diferencia de presión entre la entrada y la salida.

El gradiente de velocidad se puede expresar en función de la velocidad media del fluido en la sección recta, u , y del índice de comportamiento al flujo n .

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{8u}{D} \text{-----} (2.7)$$

Todos los parámetros son medibles experimentalmente menos n y k' que salen de representar en papel log - log la función recogida en la expresión.

$$\frac{D \cdot \Delta P}{4L} = f\left(\frac{8u}{D}\right) \text{----- ecuación (2.5)}$$

La función representada es una recta de pendiente n y de ordenada en el origen k' :

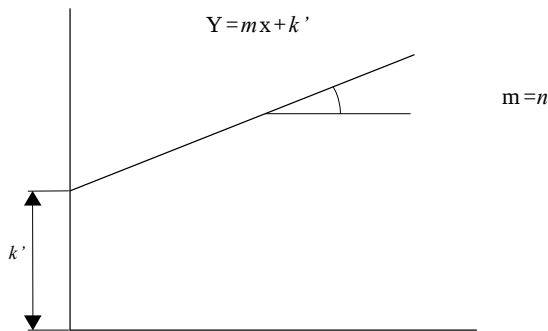


Figura 2.3. Representación de ecuación 2.5.

En caso de representar la recta sobre papel milimetrado, en los ejes de abscisas y ordenadas se colocan los logaritmos de $(8u/D)$ y $\left(\frac{D \cdot \Delta P}{4L}\right)$ respectivamente. Así la lectura sobre el eje de ordenadas será $\log k'$ y no k' .

El valor de la constante k de la expresión de Ostwald se obtiene de la expresión.

$$k = k' \cdot \left(\frac{4n}{3n+1}\right)^n \text{-----} (2.8)$$

2.5.2 Funcionamiento del reómetro.

La práctica se llevará a cabo utilizando un dispositivo hermético de acero inoxidable, en el que se introduce el fluido a estudiar y cuyo aspecto es el que se muestra en la figura 2.4. Este dispositivo se conecta a un compresor de aire con una capacidad de 15 Kg/cm^2 .

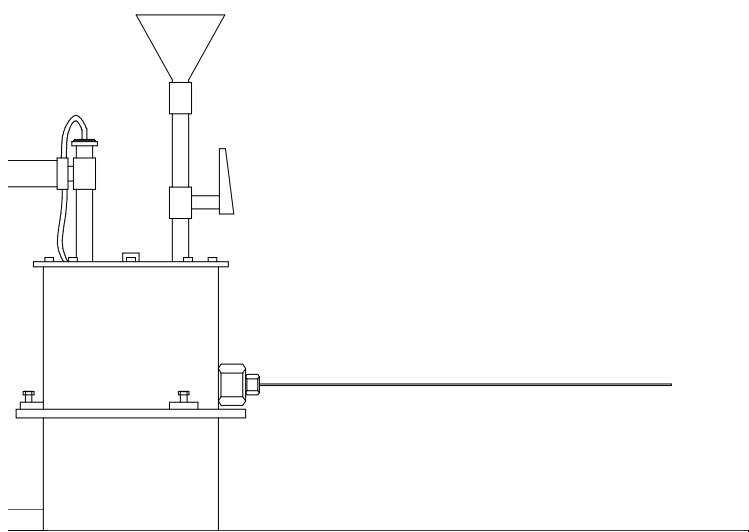


Figura 2.4. Aspecto general del instrumento

El esquema detallado de la instalación aparece en la figura 2.5, donde D^o es un depósito hermético de acero inoxidable en el cual se introduce el fluido problema, a través del embudo E, que está comunicado con el depósito mediante la válvula V3. La presión se transmite al depósito mediante la tubería Tp, gracias a la válvula V1, midiéndose dicha presión con un transductor de presión conectado al indicador digital ID.

El manómetro M1, mide la presión relativa entre 0 y 9 kgf/cm^2 . La presión en el interior del depósito se irá regulando mediante la válvula V1, a base de aumentar o reducir el caudal de aire comprimido que desde el compresor del laboratorio llega a su entrada. Esta presión también se pudiera regular con la instalación de la válvula de escape V2, variando su apertura manteniendo V1 en una posición concreta, pero se hará según el primer método.

En el tubo T de acero inoxidable, de diámetro D y longitud L, se basa el estudio para la determinación del reograma del fluido problema.

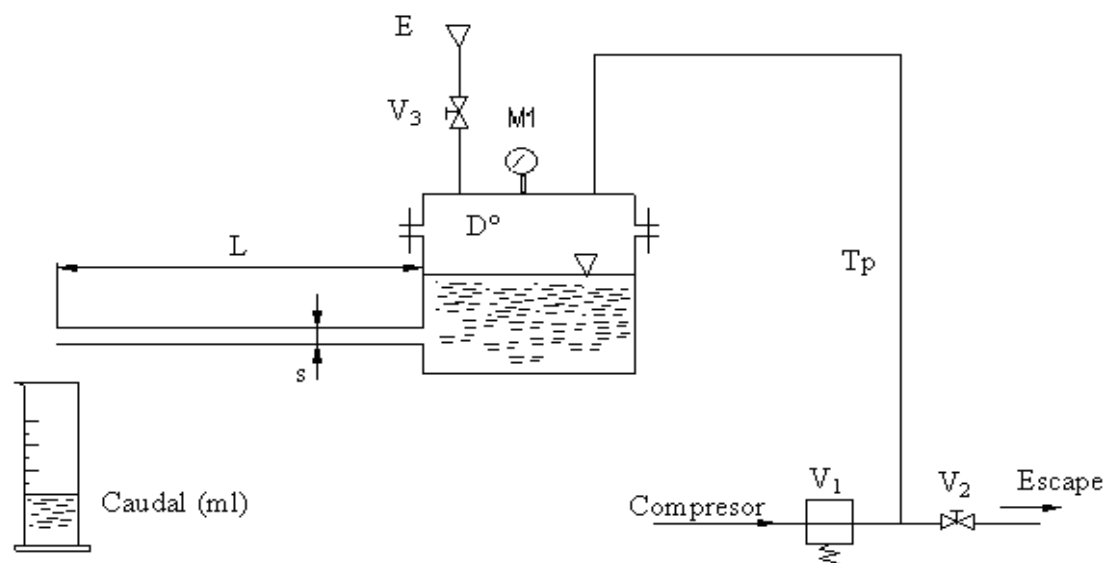


Figura 2.5. Esquema detallado de la instalación.

2.5.3 Metodología de toma de datos.

Se tomarán las lecturas de presión del manómetro M1 al abrir la válvula y al cerrarla, se tomara el volumen en la probeta y el tiempo en ese mismo momento.

$\Delta P(\text{kgf/cm}^2)$	$\Delta P(\text{Mpa})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$V(\text{m}^3)$	$t(\text{s})$	$Q(\text{m}^3/\text{s})$	$\gamma(\text{s}^{-1})$	$\mu(\text{Pa.s})$

Tabla 2.1. Parámetros a controlar durante el experimento.

Conociendo el diámetro del tubo (D), su longitud (L) y como el caudal será igual a:

$$Q = u \cdot S \text{ ----- (2.9)}$$

Donde:

u: Velocidad media.

S: Sección del tubo

La sección del tubo es

$$S = \pi \cdot D^2 / 4 \text{ ----- (2.10)}$$

Sustituyendo la sección del tubo, Se podrá calcular la velocidad por la expresión:

$$u = \frac{Q}{S} = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot D^2} \text{----- (2.11)}$$

Conocida la velocidad se pueden calcular las siguientes relaciones:

$$\frac{D \cdot \Delta P}{4 \cdot L} = Y_i \text{ [kgf/cm}^2\text{]} \text{----- (2.12)}$$

$$\frac{8 \cdot u}{D} = X_i \text{ [s}^{-1}\text{]} \text{----- (2.13)}$$

El término ΔP es la diferencia de presión entre la entrada y la salida del dispositivo (medida en atmósfera)

A continuación se representa $\log(X_i)$ en función de $\log(Y_i)$, ajustando una recta del tipo $y = mx + b$ en el que la pendiente m es n y la ordenada en el origen b es k' , pudiéndose obtener por tanto la ecuación (2.8).

2.6 Diseño de experimentos.

Para la confirmación de la hipótesis científica se escogió un diseño de experimento factorial completo (Gutiérrez y De la Vara, 2003), con dos variables y tres niveles. Este método de planificación estadístico de la investigación, establece el número de ensayos (N) a realizar. El residual se somete a la acción de un proceso de calentamiento a diferentes condiciones de temperaturas, a fin de evaluar la influencia de aquellos factores que pudieran tener un efecto significativo en la calidad de la fluidez del residual en el proceso de transportación. Teniendo en cuenta que no se dispone de elementos, que permita fijar de antemano los valores de aquellas variables que definan la calidad del proceso de extracción del residual petrolizado almacenado, se propone realizar el tratamiento matemático de las variables involucradas en el proceso que después de un estudio preliminar del tema, se considera que son las más importantes:

- **Temperatura.**
- **Esfuerzo cortante.**

- **Caudal.**
- Gradiente de velocidad.
- **Viscosidad.**

Es conocido que el diseño de sistemas de almacenamiento requiere conocer la relación entre los gradientes de presión ($\Delta P / L$), requeridos para lograr flujos volumétricos (Q), en un intervalo de diferentes diámetros (D) del tanque, a distintas temperaturas (T) de operación y diferentes propiedades físicas de los fluidos.

En la Figura 2.6 se muestra el esquema estructural de la interacción de los parámetros principales del proceso de calentamiento en el residual almacenado de petróleo.

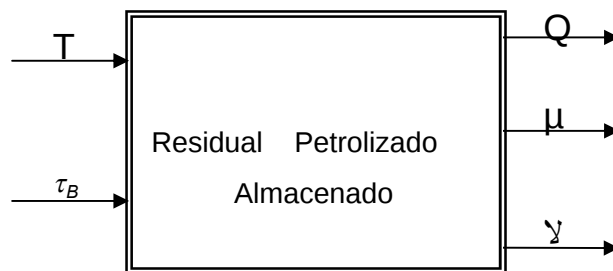


Figura 2.6. Esquema estructural del proceso de calentamiento en el residual almacenado de petróleo.

Los parámetros de entrada del proceso son:

- $T_{ent} \Rightarrow$ Temperatura del residual a la entrada del reómetro.
- $\tau \Rightarrow$ Esfuerzo cortante.

Como parámetros de salida se destacan los siguientes:

- $Q \Rightarrow$ Caudal a la salida del reómetro.
- $\mu \Rightarrow$ Viscosidad Aparente.
- $\gamma^o \Rightarrow$ Gradiente de velocidad.

2.6.1 Temperatura ejercida sobre el residual petrolizado (T).

Variable cuantitativa, directamente proporcional a las variables (μ) y (Q). Es una influencia a considerar en la propiedad física del residual y en consecuencia sobre el efecto de la viscosidad que se produzca. Es una magnitud que se relaciona con las propiedades físicas-mecánicas a obtener en el residual al incrementarse el calor en todo el sistema.

2.6.2 El Caudal del residual petrolizado (Q).

Es una variable cuantitativa, que determina el flujo de algún líquido por unidad de tiempo, lo que permitirá variar las propiedades físicas del residual.

2.6.3 Esfuerzo cortante en el residual (τ).

Variable que define el comportamiento de la presión, está relacionada con los valores de la viscosidad y gradiente de velocidad, a mayor presión mayor velocidad y menor tiempo de salida del producto a evaluar.

2.6.4 Viscosidad del residual a la salida del reómetro (μ).

Variable cuantitativa, define el comportamiento del residual a la salida del reómetro, esta depende de la temperatura.

La elección de cada uno de los niveles está determinada por el mayor o menor grado de fluidez que se quiere lograr en el residual, o lo que es lo mismo, por la mayor o menor densidad ó viscosidad del líquido a la salida del proceso.

Se realizará el tratamiento matemático de las variables involucradas en el proceso que después de un estudio preliminar, se consideran que las más importantes son las que aparecen reflejadas en la tabla. 2.2.

.El número de experimento cuando intervienen k factores con tres niveles cada uno (-1, Δ y +1), se determina con un arreglo de la función exponencial:

$$N = 2^k \text{ ----- (2.14)}$$

Donde:

N = Número de experimentos.

K = Número de factores.

En este caso, se analizará la influencia de tres factores, de aquí que $k = 3$ luego, el número de experimentos sería:

$$N = 2^3 = 8 \text{ experimentos.}$$

La matriz de planificación de experimentos para la transportación en caliente, se expone en las tablas. 2.2

Niveles	Entrada			Salidas		
	T (°C)	τ (kgf/m ²)	V (mL)			
Nivel superior (+1)	70	7.036	1000			
Nivel medio (Δ)	65	5.914	500			
Nivel inferior (-1)	61	4.538	100			
Número de ensayo	3			$Q(m^3/s)$	$\mu(Pa.s)$	$\gamma^\circ (1/s)$
1	61	3,900	1000			
2	62	4,130	1000			
3	63	4,220	1000			
4	64	4,373	1000			
5	65	4,426	1000			
6	66	4,538	1000			
7	67	4,640	1000			
8	68	4,760	1000			
9	69	4,809	1000			
10	70	4,916	1000			

Tabla 2.2. Diseño de experimento a temperatura de 60 °C

En total, para el desarrollo de los experimentos se utilizaron, una probeta de cristal con capacidad de 1000 ml, un termómetro con una escala de temperatura de 0 a 300 °C, más 5 litros de residual petrolizado (muestras).

2.7 Conclusiones del capítulo.

1. Los métodos y técnicas experimentales utilizadas para el análisis están fundamentadas a partir del problema planteado, así como el efecto de la temperatura sobre el residual petrolizado en sus propiedades reológica.
2. Las ecuaciones desarrolladas caracterizan el modelo matemático de un material que presenta comportamiento no newtoniano y de pseudoplasticidad, como es el caso de la sustancia de objeto de estudio.
3. Se determinaron las variables de entrada y salida para la matriz del experimento para el estudio reológico de la sustancia objeto de estudio.

Capítulo 3 RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1 Introducción

En este capítulo se exponen los resultados analíticos obtenidos mediante los métodos y metodología de cálculo en nuestra investigación, así como la representación graficas a partir de los datos obtenidos.

Finalmente se hace una propuesta de cómo minimizar la aparición de estos residuales durante el periodo de almacenamiento del petróleo, el efecto económico de la investigación y los efectos medios ambientales provocados por estos residuales

El objetivo del capítulo es:

1. Realizar la valoración crítica de los resultados y a través de ella, explicar los fundamentos científicos que dan solución al problema planteado a partir de la interpretación de las regularidades observadas.

3.2 Resultados y discusión.

Resultado del cálculo del volumen total de residual depositado en el tanque # 5 existente en la Empresa Puerto Moa según la ecuación 2.1

$$V = 46,17 \text{ m}^3$$

Esto significa que se está perdiendo un 0,3 % de la capacidad del tanque para almacenar Petróleo por estar ocupado por el Residuo Orgánico.

3.2.1 Especificaciones de las características físicas.

Análisis del porcentaje de asfáltenos, Se realizó por la norma cubana NC: IP143/90BSI 2000: Part143: 199333 – 16: 1984.

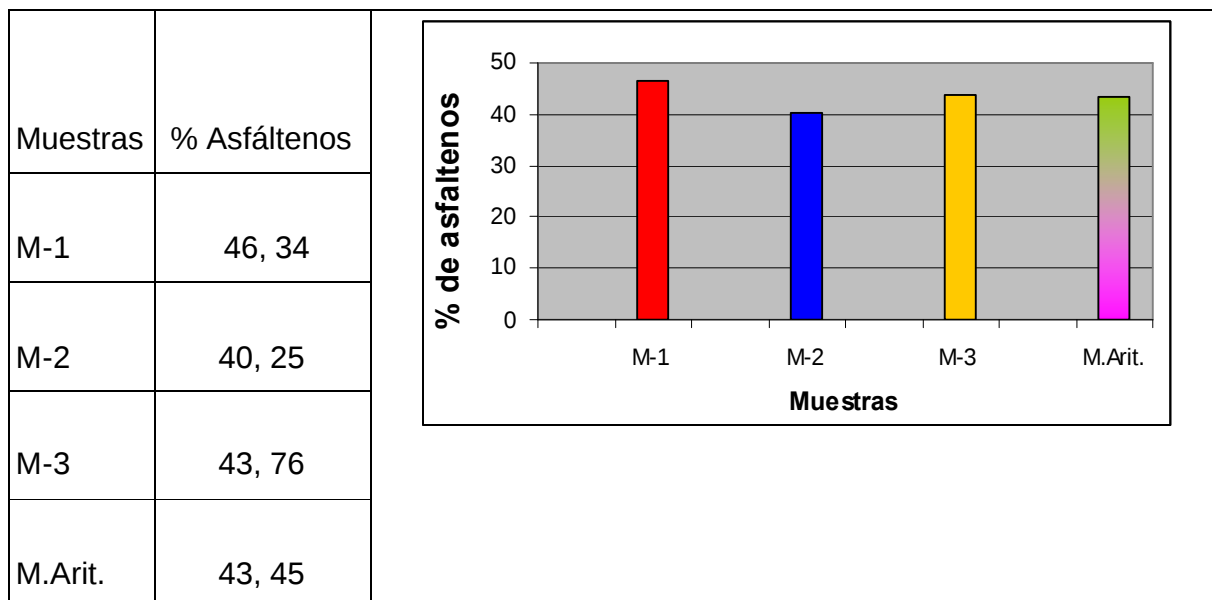


Tabla 3.1 y figura 3.1 Comportamiento de los resultados analíticos del por ciento de asfáltenos.

Donde se observó que la muestra con mayor porcentaje de asfáltenos fue la muestra 1 (46, 34 %), luego la muestra 3 (43, 76 %) y por último muestra 2, la cual reportó el menor valor de (40, 25 %). Sobre la base de estos resultados, se puede decir que el promedio general de asfalteno en este residual es de un (43, 45 %).

Análisis del porcentaje de carbón conradson. Se determinó, a través de la norma cubana (NC: 33 – 31: 1985) y la norma internacional (ASTM D -189).

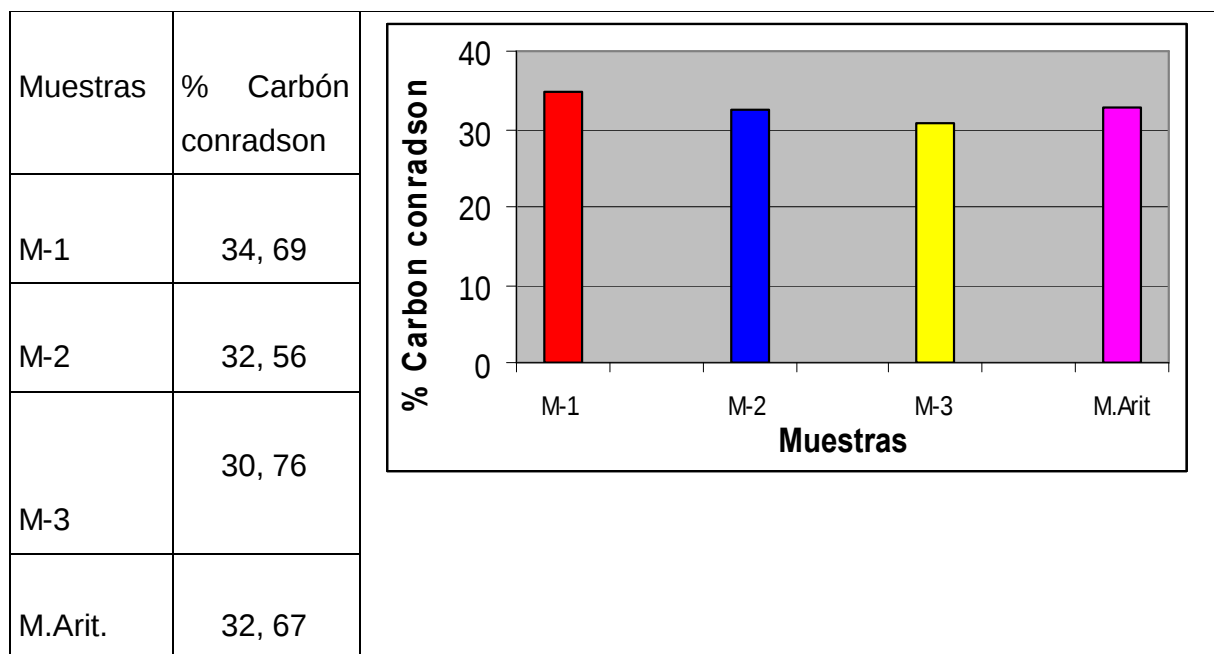


Tabla 3.2 y figura 3.2 Resultados analíticos del porcentaje de carbón conradson.

Donde se observó según los valores del porcentaje de carbón arrojado, la muestra con mayor porcentaje de carbón fue la muestra 1 (34, 29 %), luego la muestra 2 (32, 56 %) y por último muestra 3, la cual reportó el menor valor (30, 76 %), para un promedio de (32, 67 %), demostrando el bajo porcentaje de carbón contenido en el residual.

Análisis del porcentaje de cenizas. Para determinar el contenido de cenizas en el residual, se empleo el método analítico por gravimetría, utilizando la norma cubana (NC: 33-16:1986 y la internacional (ASTM D- 56).

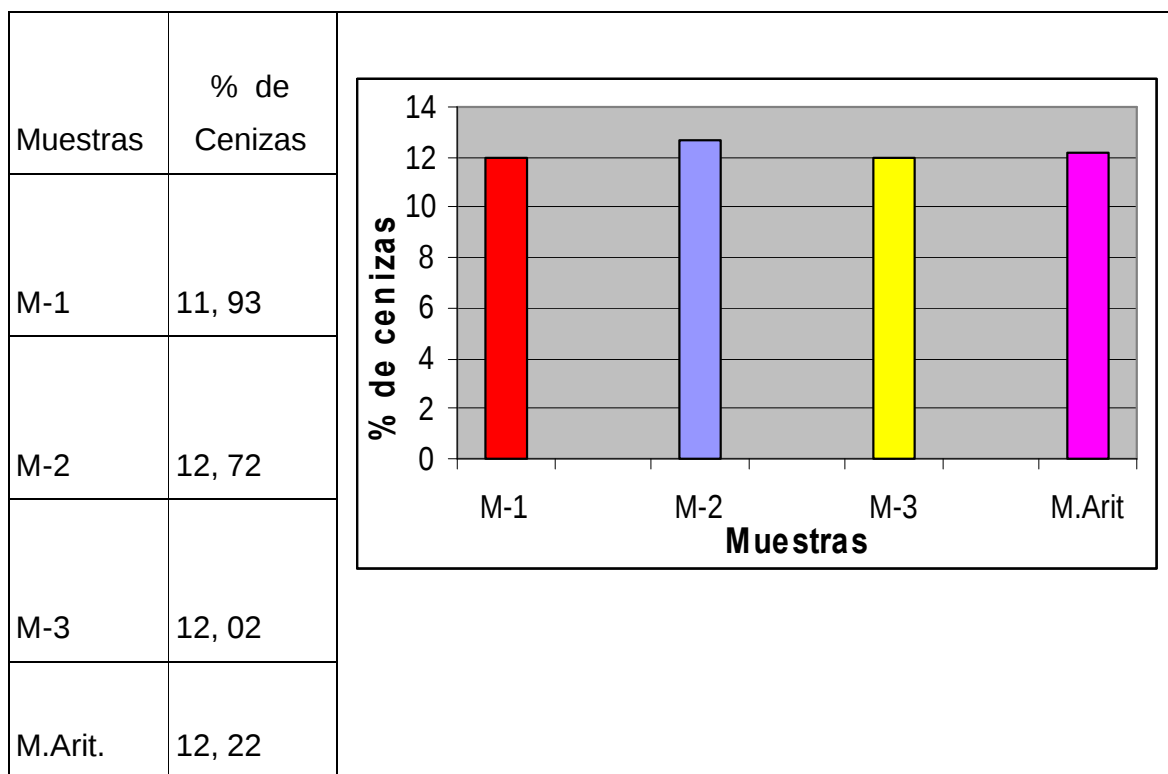


Tabla 3.3 y figura 3.3 Resultados analíticos del porcentaje de ceniza.

Donde se observó según los valores del porcentaje de cenizas arrojado, que la muestra con mayor porcentaje de cenizas fue la muestra 2 (12, 72 %), luego la muestra 3 (12, 02 %) y por último la muestra 1, la cual reportó el menor valor (11, 93 %), para un promedio de (12, 22 %), demostrando el bajo porcentaje de cenizas contenido en el residual

Análisis del punto de inflamación. Se realizó por la Norma Cubana: (NEIB01– 12 – 21: 1982).y la internacional (ASTM D – 93).

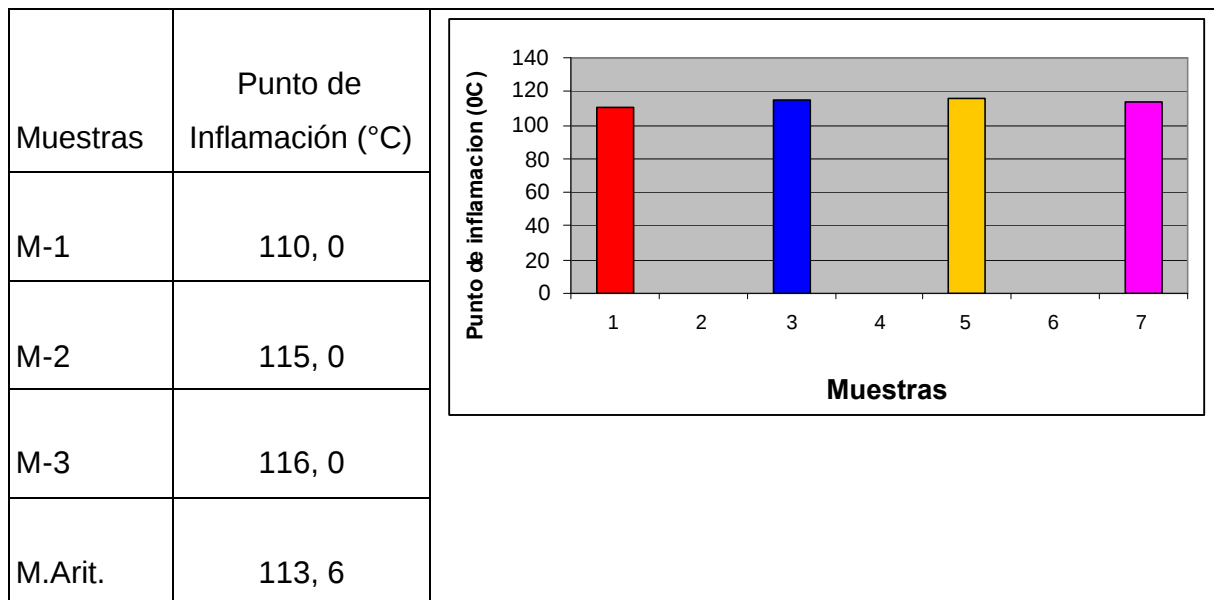


Tabla 3.4 y figura 3.4 Resultados analíticos del punto de inflamación.

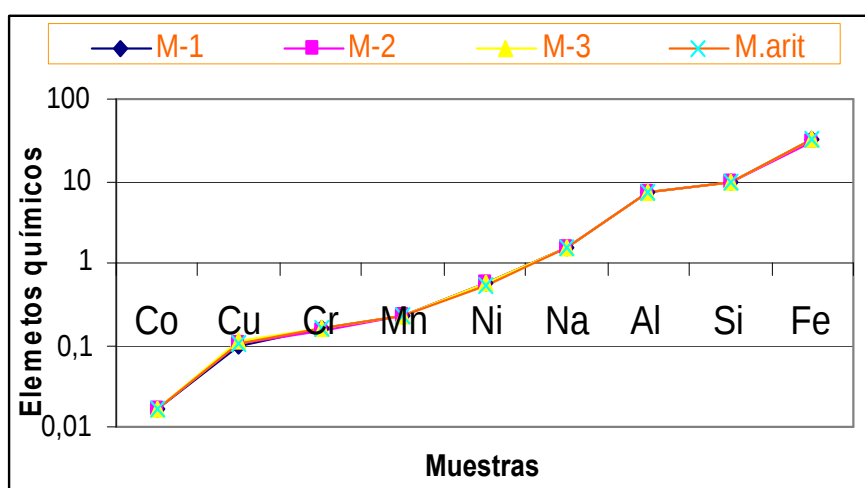
Estos resultados demuestran que la muestra con mayor porcentaje del punto inflamación, es la muestra 3 (116 °C), luego la muestra 2 (115 °C) y por último muestra 1, la cual reportó el menor valor con (110 °C), para un promedio de (113, 6 %), se pudo demostrar que la muestra con el menor valor de temperatura, será el punto de inflamación y esta temperatura se deberá tener muy en cuenta, a la hora de calentar o transportar el residual.

3.2.2 Especificaciones de las características químicas.

Los elementos químicos disueltos en el residual, se pudieron determinar por espectrofotometría de absorción atómica, a través de la norma NC: 33-31:1985.

Tabla 3.5. Resultados analíticos del por ciento de elementos químicos disueltos en el residual.

Elementos	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	Na	Al	Si	Fe
M-1	0,0166	0,1	0,158	0,22	0,559	1, 52	7	9, 46	31, 2
M-2	0,017	0,103	0,15	0,219	0,552	1, 5	7, 09	9, 39	30,92
M-3	0,016	0,109	0,162	0,23	0,548	1, 54	7,1	9, 4	32,45
M.arit.	0,0165	0,104	0,156	0,223	0,536	1, 52	7	9, 42	31,52

**Figura 3.6.** Resultados analíticos del por ciento de elementos químicos disueltos en el residual. Para los niveles de sustancias tóxicas presentes en el residuo según la norma 08/99, CUPET.**Tabla 3.6** Sustancias tóxicas presentes en el residuo sólido petrolizado, ($\mu\text{g/g}$)

Muestras	Pb	Cu	Zn	V	Cr	Ni	Ba
CUPET(1)	150		300		300		20 000

Como se puede observar en la tabla 5, se muestran los promedios de los niveles de concentración del por ciento de elementos químicos disueltos en este residuo (Ni, Co, Cu; Cr, Fe, Mn, Al, Si y Na), los cuales se encuentran por debajo de lo estipulado en

la norma de referencia. Las demás sustancias reportadas con bajas concentraciones, sus valores dependen en gran medida de la composición química de los lodos petrolizados en el proceso de perforación de los pozos de petróleo.

3.3 Resultados del cálculo de los parámetros estadísticos.

A continuación mostramos los resultados del cálculo de las estimaciones de los parámetros estadísticos de la media aritmética, para la determinación de la homogeneidad del residual para unos conjuntos de muestras aleatorias.

3.3.1.- Resultados de la media aritmética.

$$\tilde{X} = \sum_{i=1}^{i=n} \cdot \frac{(X_i)}{n}$$

$$\tilde{X}_{\text{asfaltenos}} = 43.45 \%$$

$$\tilde{X}_{\text{cenizas}} = 12.22 \%$$

$$\tilde{X}_{\text{carbón .corádson}} = 32.67 \%$$

3.4 Resultados de los Cálculos Reológico.

La matriz de planificación de experimentos para la transportación a temperatura ambiente (30 °C), se expone en la tabla. 3.7

Tabla 3.7. Matriz de planificación de experimentos para la transportación.

Niveles	Entrada			Salidas		
	T (°C)	τ_B (kgf/m ²)	V (mL)			
Nivel superior (+1)	30	7, 016	1000			
Número de ensayo				Q(m ³ /s)	μ (Pa.s)	γ^o (1/ s)
1a	30	7, 016	1000			

En el ensayo de transportación del residual a temperatura ambiente, no se pudieron lograr resultados, porque a esa temperatura no hay fluidización del residual.

La matriz de planificación de experimentos para la transportación a altas temperaturas (61 – 70 °C), se expone en la tabla. 3.8

Tabla 3.8. Variables Reológicas

No	T(°C)	tao(Pa)	t(s)	Q(m ³ /s)	μ(Pa.s)	Grv(s-1)
1	61	423,66	21	20,17	343,43	1, 23
2	62	431,01	19	22,68	310,727	1, 38
3	63	439,10	18	24,39	294,37	1, 49
4	64	446,46	17	26,26	278,02	1, 60
5	65	453,81	16	28,36	261,66	1, 73
6	66	464,85	15	30,99	245,31	1, 89
7	67	476,62	14	34,04	228,95	2, 08
8	68	487,65	13	37,51	212,60	2, 29
9	69	502,36	12	41,86	196,25	2, 55
10	70	516,04	11	46,91	179,89	2, 86

De acuerdo a los resultados de los análisis y cálculos reológicos que se muestran en la tabla anterior, se obtuvo las pendientes en dependencia del caudal y la viscosidad como se muestra en la figura 3.7:

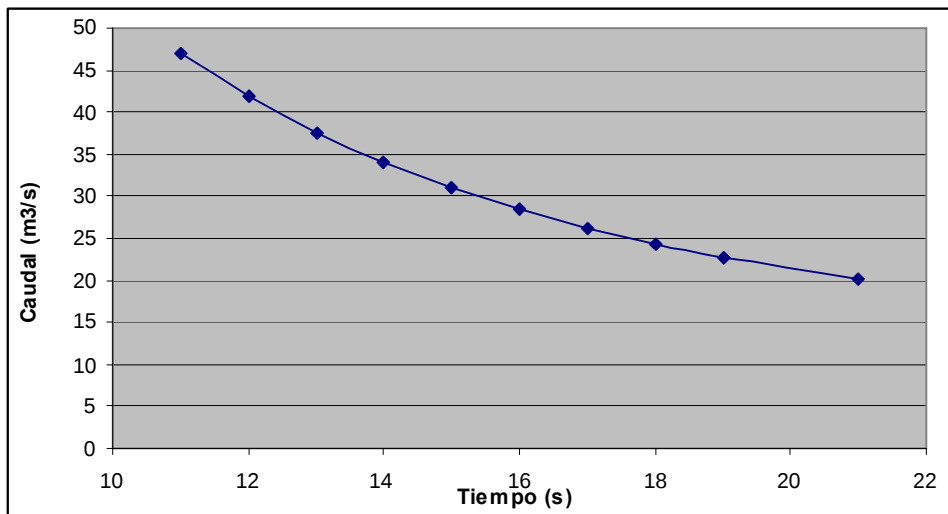
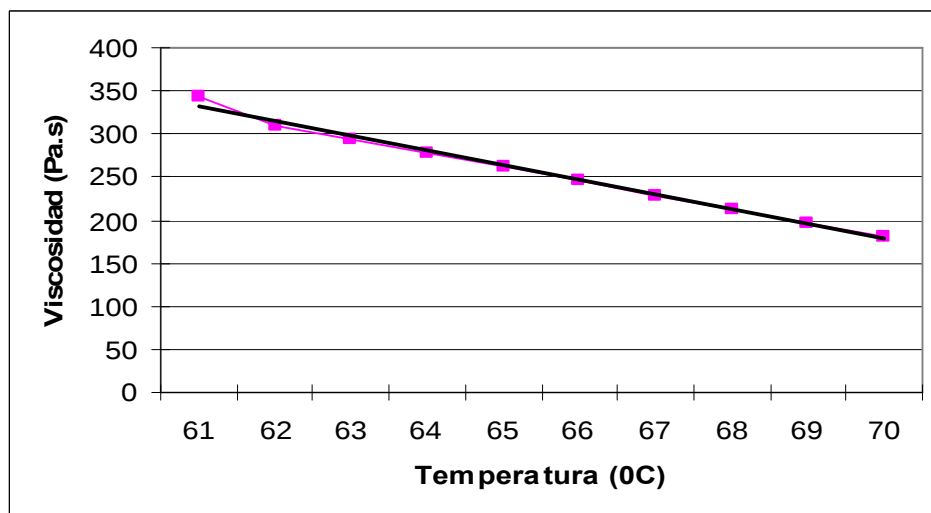
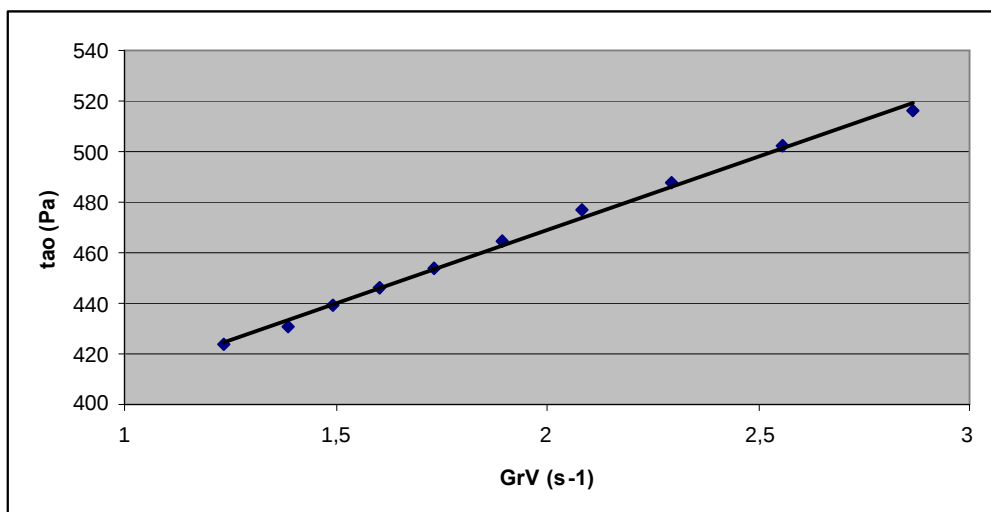
Figura 3.7 Estimación reológica del Caudal respecto al Tiempo.**Figura 3.8** Estimación reológica de la viscosidad con la temperaturas.

Figura 3.9. Comportamiento reológica del gradiente de Velocidad respecto al Esfuerzo Cortante



La pseudocurva obtenida ha sido ajustada mediante el programa profesional Excel 2004, como se observa en la figura 3.9. La ecuación obtenida para el mejor ajuste de este residual petrolizado a temperatura ambiente, sugiere un comportamiento pseudoplástico, cuya curva está descrita por el modelo reológico de Ostwald de Waele. Con el aumento de la temperatura el ajuste a 70 °C, el residual petrolizado se comporta como plásticos de Bingham dado por su ecuación de ajuste, el cual está representado por el modelo reológico de plástico de Bingham.

En este caso el ajuste se realizó por un análisis de regresión de mínimos cuadrados, pudiendo obtenerse la expresión matemática que describe el comportamiento con índices de regresión por encima del 99 %, como se muestra en la tabla 3.7, así como los valores de los parámetros reológicos que lo describen relacionados en la tabla

Tabla 3.9. Modelos reológicos obtenidos

Temperatura T (°C)	Modelo matemático obtenido por regresión	Modelo reológico	Índice de Regresión (R ²)
70	$y = 58,147x + 352,8 \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)$	$\tau_{xy} = \tau_0 + \mu_p \left(\frac{dv}{dy} \right)$	0,9961

Tabla 3.10. Parámetros reológicos.

Temperatura T (°C)	Parámetros reológicos		
	Gradiente de Velocidad (Grv), s-1	Esfuerzo cortante inicial (τ), Pa	Viscosidad (μ), Pa.s
70	2.86	516,04	179,89

Se comprueba que las propiedades fluidodinámicas del residual petrolizado almacenado varían con el aumento de la temperatura, manteniendo un comportamiento Plástico ideal, pudiendo ajustarse al modelo de plástico Bingham, el cual está caracterizado por los parámetros reológicos de esfuerzo cortante inicial (τ_0) y viscosidad plástica (μ_p), validando de esta manera los resultados obtenidos en la tabla 3.8, por lo que los parámetros reológicos de los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste de modelo se representan en la tabla 3.11

Tabla 3.11. Modelos reológicos obtenidos

Temperatura (°C)	τ_0 (Pa)	μ_p (Pa/s)	R^2
70	58, 147	352, 8	0, 9961

El estadístico R^2 para la temperatura de 70 °C, indica que el modelo se ajusta con un 99, 61 % como mínimo, demostrando que las propiedades fluidodinámicas varían con el aumento de la temperatura, que es más conveniente para comparar modelos con diferentes números de variables independientes.

3.5 Propuesta para el tratamiento de este residual petrolizado extraído durante el periodo de almacenamiento del petróleo.

1. La aplicación de un método de separación a este residual a fin de diluirlo con Fuel Oil y quemarlo en los Hornos o utilizarlo como asfalto para tapar huecos en las calles.
2. La aplicación del proceso de Biorremediación a este residual petrolizado almacenado, mediante la técnica de bioestimulación de los microorganismos endógenos, utilizando los lodos residuales o fangos digeridos de plantas de tratamientos de aguas residuales domésticas, como fuente de microorganismos biodegradadores de hidrocarburos y nutrientes esenciales (nitrógeno, fósforo).
3. Utilizar como fertilizante en suelos áridos durante un proceso de mezclado y remoción en tierra no fértil.

3.6 Propuestas de cómo minimizar la aparición de estos residuales durante el periodo de almacenamiento del petróleo.

1. La circulación continúa del contenido de hidrocarburo en el tanque, mediante un chorro de combustible que se introduce horizontalmente con un sistema llamado tubos de YEE en el fondo del tanque. Esta circulación continua de la masa de combustible sobre todo en la zona cercana al fondo de los tanques evita la formación del lodo. (Deal et al, 1998). Anexos N° (2 y 3.).

2. El sistema **ROTAMIX** de la VAUGHAN. Consiste en un arreglo de toberas especiales, instaladas en el piso y alimentadas por la bomba "Chopper" Vaughan. Este sistema de agitación hidráulica es hoy en día, desde el punto de vista de costo el sistema agitador de lodos más efectivo en el mercado. Cada aplicación es analizada separadamente por Vaughan, usando un software de ingeniería, y dimensionada para lograr el efecto de mezclado deseado. El sistema ROTAMIX de agitación de lodos puede ser aplicado en tanques y piscinas.

3.7 Valoración Económica.

Al abordar la valoración técnica económica del proceso de formación de residuales petrolizados durante el almacenamiento de los diferentes tipos de petróleo, se tiene en cuenta el precio del petróleo en el mercado internacional.

La importancia del almacenamiento de estos tipos de combustibles tiene como ventaja de garantizar un periodo largo de trabajo. Pero tiene las desventajas de:

- Formación de lodos en los tanques de almacenamiento por incompatibilidad o envejecimiento de los combustibles.
- Disminución en los rating de descarga por alta viscosidad y la obstrucción de líneas.
- Pérdidas en las capacidades de almacenamiento.
- Operación de los sistemas de trasiego al límite de sus capacidades de diseño.

Para la estimación de los costos no se ha empleado ninguna metodología de cálculo existente, más bien se tuvo presente el precio del barril de petróleo y las pérdidas del volumen contenido del residual petrolizado almacenado.

3.7.1 Costo promedio del barril de petróleo en el mercado internacional.

Tabla 12. Precios por barril de petróleo en UDS.

Barril de petróleo	Costo (\$/m ³)	\$/30 días	\$/6 meses	\$/año
1	65	1 950	5 850	23 400

3.7.2 Ahorro del Petróleo por concepto de reincorporación del residual al flujo productivo.

1 litro = 0, 001 m³

1 Barril = 0, 16 m³

Según volumen calculado por la fórmula 1 en el capítulo 2 poseo un 46, 17 m³ de residual esto significa 288, 6 Barriles del residuo almacenado que si se reincorporan al flujo productivo significarían un ahorro por concepto de adquisición por un tiempo 3 años (tiempo de limpieza del tanque), un valor monetario de: $288, 6 * 65 = 18\,759$ USD.

Una vez calculado el costo del residual recuperado en el fondo del tanque de la base de combustibles de la Empresa Puerto Moa, podemos asegurar que, con el volumen de este residual se ahorrarían **37 518 USD en 6 años**, solamente en el tanque de menor capacidad, de seis disponibles.

3.8 Valoración del impacto medio ambiental.

La protección y conservación de los recursos naturales, considerados patrimonio de todo el pueblo, deben constituir para cualquier sociedad civilizada contemporánea más que una obligación, un compromiso de todos los que directa o indirectamente influyen sobre ellos.

La exploración, producción, almacenamiento y explotación de petróleo se ha ido incrementando en los últimos años, haciendo necesario establecer un equilibrio entre el desarrollo productivo y la protección del medio ambiente.

La Empresa Puerto Moa, ubicada en la provincia de Holguín, República de Cuba, ha almacenado durante años los residuos sólidos petrolizados del proceso de perforación y los fondos de tanques de almacenamiento de petróleo crudo, en una piscina impermeabilizada con hormigón. Estos residuos sólidos petrolizados no han recibido tratamiento alguno, ocasionando un serio impacto ambiental. Los tratamientos biológicos, en especial el proceso de Biorremediación mediante la técnica de bioestimulación de los microorganismos autóctonos, han sido utilizados con resultados favorables en los últimos tiempos en Cuba. Este proceso, novedoso aún debido a que se continúan las investigaciones al respecto, utiliza fertilizantes inorgánicos como fuentes de nutrientes esenciales para potenciar la actividad microbiana.

Álvarez y col. en el año 2004, realizaron estudios preliminares de utilización de los lodos residuales de las plantas de tratamiento de aguas albañales en el proceso de biorremediación de los residuos sólidos petrolizados en la Refinería “Níco López”. Estas pruebas a escala de banco reportaron resultados satisfactorios, resultando ser el inicio de investigaciones en este campo, en las cuales se concluye que estos desechos son una fuente de nutrientes y microorganismos biodegradadores de todas las fracciones de hidrocarburos, que pueden potenciar el proceso de Biorremediación de los suelos contaminados por petróleo, residuos sólidos petrolizados y cortes de perforación que se generan en las empresas petroleras.

El objetivo general del presente trabajo es la aplicación del proceso de Biorremediación a cortes de perforación y residuos sólidos petrolizados de la zona aledaña a la piscina de la Cantera Birama de la Empresa de Perforación – Extracción de Petróleo, mediante la técnica de bioestimulación de los microorganismos endógenos, utilizando los lodos residuales o fangos digeridos de plantas de tratamientos de aguas residuales domésticas, como fuente de microorganismos biodegradadores de hidrocarburos y nutrientes esenciales (nitrógeno, fósforo).

3.8.1 Identificación de los peligros que producen los residuales petrolizados.

Riesgos para el medio ambiente: Es un producto nocivo para el medio ambiente. Evitar su vertido en agua o terreno.

Riesgos físicos y químicos – riesgos de explosión e incendio: El producto se clasifica como inflamable, en forma líquida o gas su contacto con chispas o llamas pueden provocar incendios o explosiones.

Medidas a tomar en caso de vertido accidental Derrames: Evitar la extensión de la fuga. Bombear, si es posible a un tanque de recogida. Mezclar con restos de arena, tierra, aserrín y pasar a contenedor cerrado. (Utilizar equipo protector).

Medidas de protección para el personal: Utilizar el equipamiento de protección adecuado: gafas, guantes impermeables, ropa y botas impermeables, y si es necesario, mascarilla respiratoria adecuada.

Método para limpieza y recogida: Los sólidos recogidos deben ser tratados (como residuos peligrosos).

Almacenaje: Almacenar en lugar fresco y lejos de fuentes de calor. Mantener los tanques cerrados.

3.9 Conclusiones del capítulo.

1. Se analizo, que el residual almacenado a la temperatura de 70 °C, mantiene un comportamiento Plástico ideal, pudiendo ajustarse al modelo de plástico Bingham, a partir de las propiedades reológicas determinadas.
2. Se pudo comprobar que a la temperatura de 70 °C, su viscosidad disminuye, facilitando una mejor fluidización del residual, en relación con las demás temperaturas analizadas

Por otra parte que el volumen de residual extraído, posee un monto de 18759 USD por 3 años en relación al precio actual del barril de petróleo en el mercado internacional.

Conclusiones Generales.

1. Quedó caracterizado químicamente el residual petrolizado del tanque # 5 de la Empresa Puerto Moa, en el cual se obtuvo los siguientes elementos: Co (0,0165 %), Cu (0,104 %), Cr (0,156 %), Mn (0,223 %), Ni (0,536 %), Na (1,52 %), Al (7 %), Si (9,42 %) y Fe (31,52%), este último en mayor porcentaje, siendo los más tóxicos ($\mu\text{g/g}$) según la norma 08/99 de Cupet: Pb (150), Zn (300), Cr (300), y Ba (20 000).
2. Se realizó el cálculo reológico teniendo en cuenta los parámetros de entrada (T y τ) y salida del reómetro (Q, μ, γ^o) donde el efecto de las altas temperaturas (61 a 70 °C), permite el transporte de este residual a otros procesos garantizando con ello el incremento de la economía de la Empresa.
3. Se constató que los residuales almacenados en los tanques pueden ser extraídos y transportados, devolviendo al sistema su capacidad de almacenamiento y facilitando las operaciones de trasiegos, así como la determinación de posibles empleos en otros fines.

Recomendaciones.

1. No aplicar los métodos tradicionales para la limpieza de los tanques de almacenamientos de petróleo, porque los mismos requieren del uso extensivo de trabajo manual en el interior de los tanques mediante el empleo de palas y otros medios obsoletos, exponiendo al personal al contacto con los elementos tóxicos.
2. Aplicar los métodos avanzados para la extracción de estos residuales, lo que evitaría la exposición de los trabajadores a riesgo de contaminación, debido a sus características y ventajas con respecto al método tradicional.
3. Aplicar el proceso de biorremediación para tratar los residuos sólidos petrolizados dispuestos en la base de combustibles de la Empresa Puerto Moa a través de microorganismos biodegradadores y así brindar una deposición ambientalmente segura a estos desechos
4. Se recomienda algún método de beneficio para poder extraer dicho residual afín de reincorporarlo al proceso productivo.
5. Estudiar las posibilidades, que una vez contextualizada, se generalicen los resultados de esta investigación a otras empresas a nivel nacional con un perfil técnico en la Educación Técnica y Profesional.

Bibliografía.

Marco teórico del capítulo 1.

Desde 1970 - 1990

1. BARBERIL, E (1987). *"El Pozo Ilustrado"*, CEPET/PDVSA. Venezuela.
2. BAVER, L. and W. GARDNER. 1973. características físicas - químicas de los suelos. Primera edición, Editorial UTEHA, México. pp. 55.
3. BERGEY'S (1974). Manual, the Systematic Bacteriology, Volumen I y II.
4. BONNIER, P., G. AKOUN., E. CADRON. 1980. Sludge Farminig: a Technique
5. DELAUNE, R. D. Et al, (1978). Sedimentation rates determined by 137 Cs dating in a rapidly accenting salt marsh. Nature, v 275, p.532 – 533.
6. DIBBLE, J. and R. BARTHA. 1979. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Departament of Biochemistry and Microbiology.
7. FASSBENDER, H. W. 1980. Química de suelos. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. San José. Costa Rica. pp. 398.
8. F.A.O. 1986. Métodos fisicoquímicos de análisis de suelos y agua. Boletín de suelos. pp. 43.
9. FORSYTHE, W. 1980. Física de suelos, manual de laboratorio. Primera impresión. Editado por el Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. Costa Rica. pp.89.
10. GCARPENTER, R., Magnetic Treatment for Scale, Paraffin, Carbon,etc.in Fluids, Pacific Coast Oil Show & Conf. 1986.
11. INFANTE, C. 1982. Determinación de algunas propiedades físicas en suelos cultivados, de la Depresión de Quibor, Estado Lara. Trabajo especial de.
12. PAUL, J.C., Effect of Chemical Struture on the Conduction and Breadkdown of Paraffin Oil, Indian J. Technol., V 8, 1978.
13. SAWATZKY, H, Albert, E et al (1976). Hydrocarbon type separation of heavy petroleum fractions. Vol. 55, 16, Canada.

Desde 1991 – 2007

14. ÁLVAREZ, JA, y col. (2004). "Aplicación de la Biorremediación para tratar los residuales sólidos petrolizados de fondos de tanques de la Refinería Níco López." P 2507, E03. CUPET. C. Habana, Cuba.
15. AMENEIROS, J. A, García, O (2003). "Compuesto de lodos generados en sistemas de tratamiento de aguas residuales", CIMAB, La Habana, Cuba.
16. CHEN, T.Y., MOHAMMED, R.A., BAILEY, A.I., LUCKHAM, P.F., Y TAYLOR, S.E., Dewatering of crude oil emulsions.4. Emulsion resolution by the application of an electric field, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 83, 273-284, 1994.
17. CORNEY, J., MFC (Magnetic Fluid Conditioner) Open Chapter in Well Treating, the American Oil & Gas Reporter, V 34, No. 1. 1991.
18. EPA 3050 B (1996). Digestión ácida de sedimentos, lodos y suelos. USA.
19. GUTIÉRREZ, J. (2003). "Contenido de de un estudio de impacto ambiental en el uso de lodos albañales en la agricultura". CIGEA, La Habana, Cuba.
20. HARMS, H.L. Oil Tool and Method for Controlling Paraffin Deposits in Flow Lines and Downhole Strings. CA PATENT 2032005. 1991.
21. HIDROQUIP TECHNOLOGIES INC. Magnetic Treatment of Fluids, US PATENT 5024759, 1991.
22. INFANTE, C., C. MEDIALDEA., O. GONZALEZ., A. ARROCHA y J. MARTINEZ. 1994. Biodegradación de lodos petrolizados utilizando lodos de
23. ISO 4833:1991(1991) (E). Microbiology-general guidance for the enumeration of microorganism colony count technique at 30 ° C.
24. ISO 6887:1993. (1993) (E). International Standard. Microbiology: General guidance for the preparation of dilutions for microbiological examination (1993).
25. ISO 5667 (1994). Calidad del Agua – Muestreo.

26. LIQUITECH HOLDING S.A., Apparatus for Magnetically Conditioning a Liquid, US PATENT 4999106, 1991.
27. MARIACA DOMÍNGUEZ E, MARTÍNEZ TAPIA G.E, RIVERA SEGUNDO E, MORENO TOVAR A, Conversión de Asfaltenos Promovida por Energía de Ultrasonido. Subdirección de Transformación Industrial, IMP. México 2001.
28. MECHETTI, M., FORNÉS, A., MATURANO, S. Y ZAPANA, L. Efecto electroreológico en crudos argentinos, Congreso Producción 2000.
29. MEDEGAN, MT (1998). Brock: Biología de los microorganismos 8^{va} ed. Madrid, España.
30. MECHETTI, M., Y ZAPANA, L., Estudio comparativo de actividad electrorreológica en petróleos argentinos, I Encuentro Internacional de Física.
31. MOREJÓN, Y. (2004). "Tratamiento a escala de laboratorio de residuos sólidos petrolizados", Trabajo de Diploma, ISPJAE, Cuba.
32. PALACIOS, F (2003). "Tratamiento, uso y eliminación de lodos urbanos", La Habana, Cuba.

Capítulo 2. Materiales y métodos de la investigación.

33. Análisis del contenido cenizas .Métodos gravimétrico. Norma cubana NC: 33 – 16: 1984. Equipos de mufla y balanza.
34. Análisis de asfaltenos (heptano insoluble) Cenizas .Métodos gravimétrico .Norma cubana NC: IP143/90BSI 2000: Part143: 199333 – 16: 1984. Equipos de reflujo con hectano y balanza.
35. Análisis del residuo de carbón. Métodos de conradson. Norma cubana NC: 33 – 31: 1985. Equipo de Conradson.
36. Análisis del punto de inflamación. Métodos del Punto de Inflamación y el punto de encendido en aceites. Norma cubana NEIB 01– 12 – 21: 1998. Equipos del punto de inflamación a copa abierta.
37. Análisis de las determinaciones de las sales totales. Métodos de espectrofotometría de absorción atómica. Norma ASTM D – 3230:1999 Equipos de Espectrofotómetro de absorción atómica ACP.

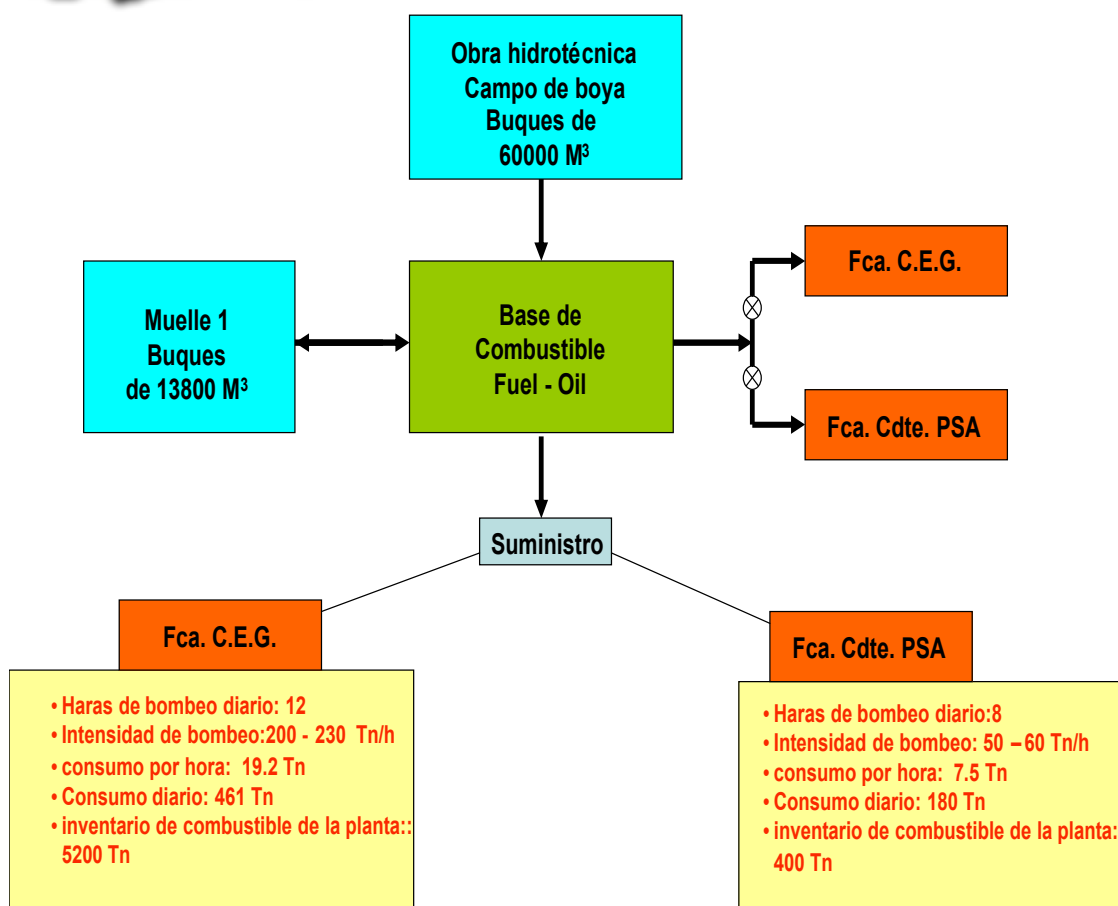
38. Caridad W, Ernesto M y otros .Estadísticas para Ingeniero. 2004

Capítulo 3. Resultados experimentales y discusión.

39. Método de investigación Estadístico - computacional para determinar el comportamiento de estos residuales bajos condiciones normales.
40. Sistemas Internacional de Unidades.
41. Utilización del software Excel 2003 para la determinación de los parámetros Reológicos.

ANEXO-No. 1

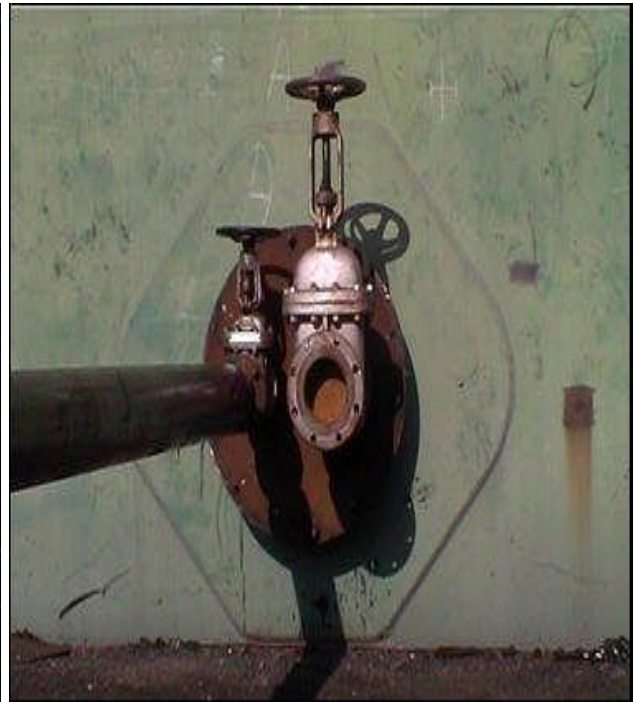
Flujo Tecnológico Actual



ANEXO-No. 2

Horizontal mixing methods

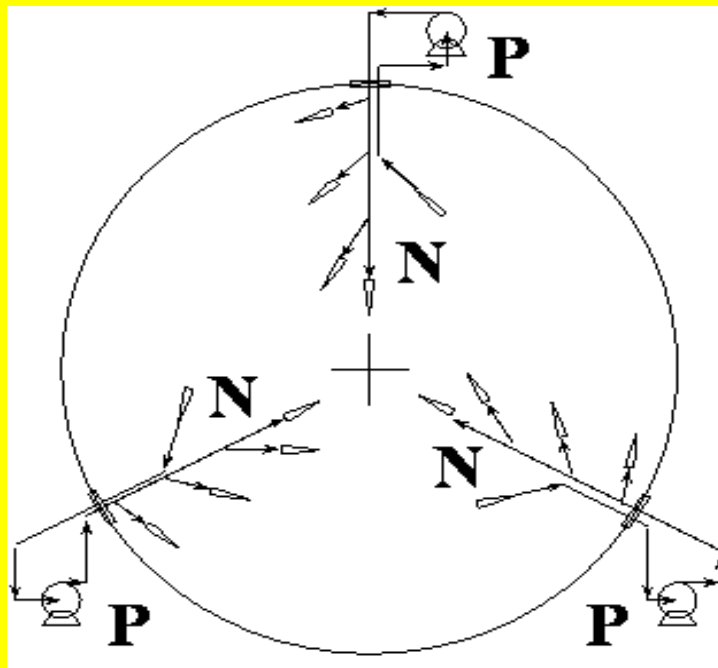
Figure No. 1: Modified manhole with suction and delivery pipes with valves



Anexo No. 3

Horizontal mixing methods –

Figure 1.1: Simplified flow sheet of horizontal mixing plant (top section)

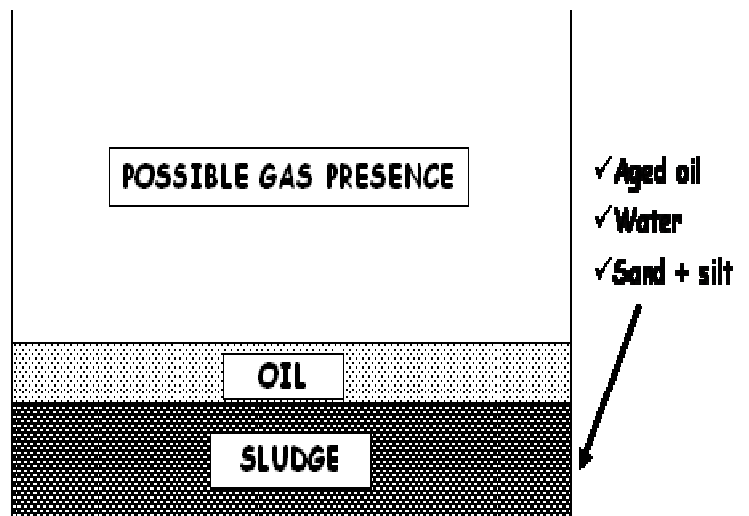


Anexo No. 4

Operative procedures

Yard installation and connections installation

- equipments and materials transport to the tank
- tank emptying by refinery equipment (on line pumps)
- manhole opening (if possible)
- additional emptying of the liquid part remained by screw pumps



Anexo N° 5

Determinación de las propiedades Químicas y Reológicas





Anexo No. 6

Tanques de almacenamientos del petróleo





Sistemas del tipo ROTAMIX

Anexo No. 6

Sistemas de control de lodos P- 43



Anexo No. 7

Equipos de Telemediciones

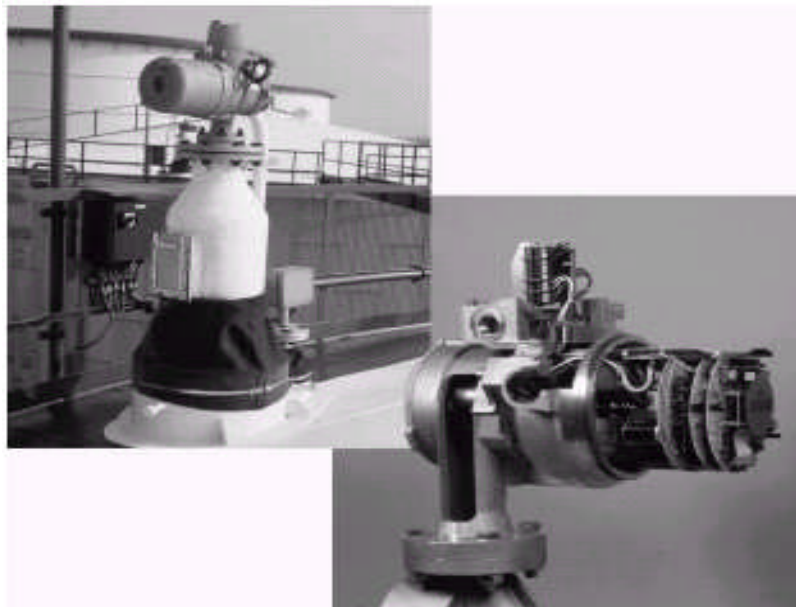


Fig. 24. Advanced Technology servo Gauge



Fig. 26. Radar level gauge for high pressure applications

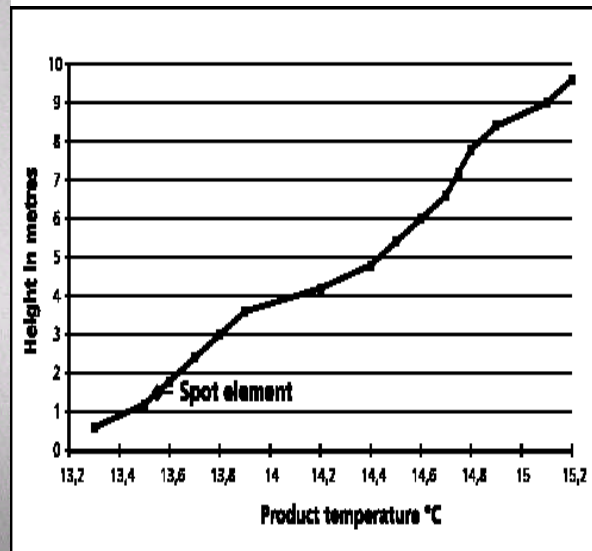
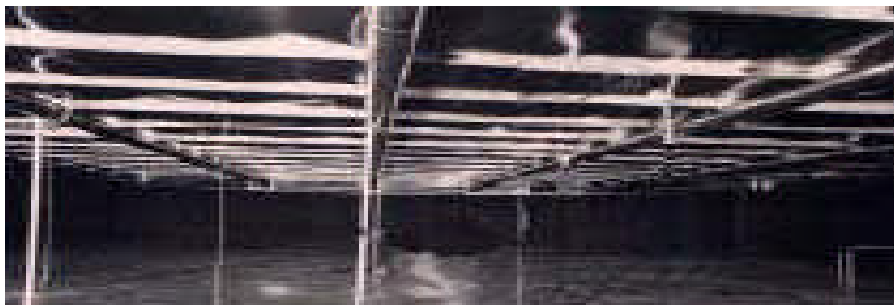


Fig. 27. Temperature stratification in a storage tank

Anexo No. 8

Estructuras de techo flotante interno



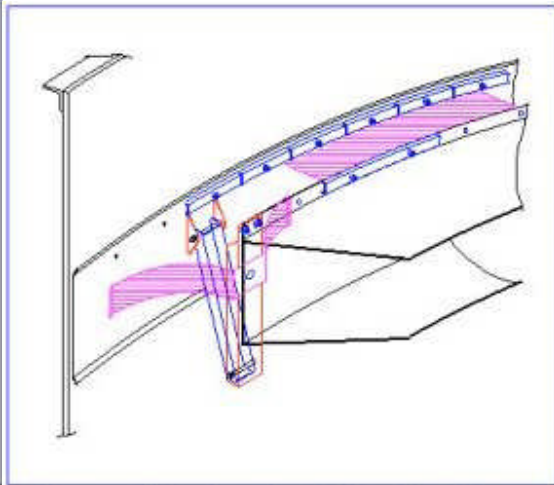
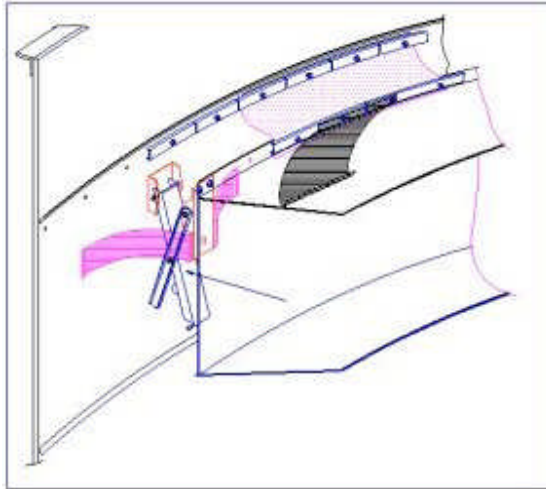


Techo domo con techo flotante interno



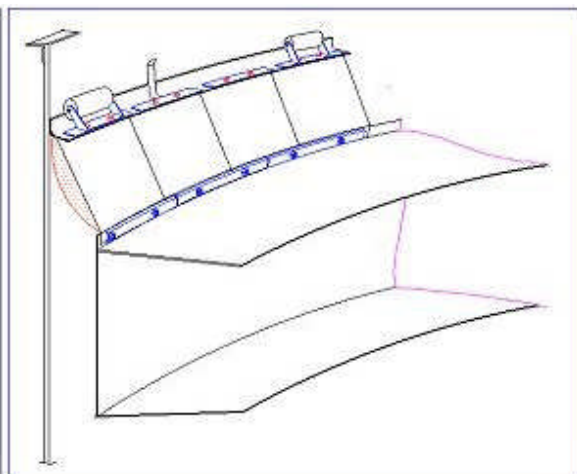
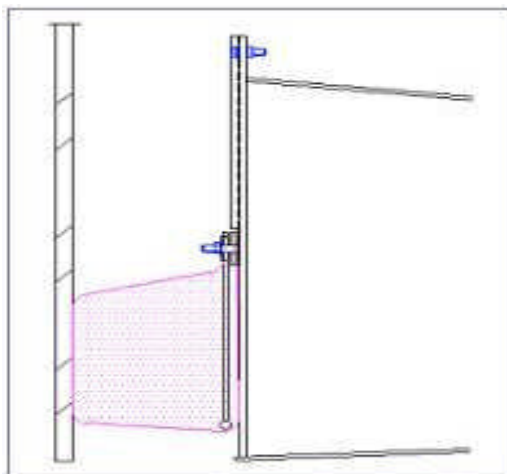
Anexo No. 9

Sellos para tanques verticales –techo flotante Sello primario tipo pantógrafo.



Sello primario de espuma

Sello secundario



Anexo No. 10

Drenaje de techo

