

SIMULACION DE LAS VARIACIONES DE VISCOSIDADES EN RESIDUALES PESADOS DURANTE EL TRANSPORTE

W. Gil-Benitez * , M. García-Pantigozo

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química.
Departamento de Análisis y Diseño de Procesos
Av. Venezuela s/n - Lima -Perú

Abstract : This study analyzes the mechanisms which cause the increment of viscosities in the residuals of heavy oil during the process of transfer and transport. It has been determined that the increment is due to the loss of the viscoreducer which is caused by vaporization. These loss of viscosity is a double logarithmic function of the concentration (expressed in volume) of the viscoreducer. It is recommended to establish a norm of quality control of residuals to achieve a better behaviour of the product, determining the temperature of 6% of volume and the viscosities from this cut at 100°F and 210°F.

Key words : Viscosity, heavy oil residuals, viscoreducer, kinematic viscosity.

Resúmen : Se analizan los mecanismos que originan el incremento de viscosidades en los residuales pesados durante el proceso de trasiego y transporte. Se determina que el incremento es debido a la pérdida del viscoreductor por efecto de vaporización, el cual es una función doblemente logarítmica de la concentración expresada en volumen del viscoreductor. Se recomienda establecer una norma de control de calidad de residuales para lograr un mejor comportamiento del producto, determinando la temperatura del 6% de volumen y las viscosidades de este corte a 100 y 210°F.

Palabras clave : viscosidad, residuales pesados, viscoreductor, viscosidad cinemática.

INTRODUCCION

Los residuales pesados constituyen los hidrocarburos combustibles de mayor volumen que exporta el país (aproximadamente 60,000 barriles por día) con destino a Estados Unidos de N. A., Canadá y Europa en los periodos de invierno septentrional.

Una propiedad importante para la correcta combustión de los residuales es mantener la adecuada viscosidad en la boquilla del pulverizador durante el periodo de combustión. El tamaño de la esférula formada durante la aspersión en la boquilla, es función de la viscosidad del residual.

En el transporte de los residuales pesados desde la refinera de origen hasta el tanque de almacenamiento del consumidor conlleva desde 2 hasta 5 transvases, produciéndose vaporizaciones de los componentes ligeros que constituyen el viscoreductor lo que causa un incremento en la viscosidad final del producto.

Se analizan los posibles mecanismos que originan el incremento de viscosidad en los residuales pesados durante el proceso de trasiego y transporte, los mecanismos considerados son:

1. Por evaporación del viscoreductor durante el trasiego en la superficie líquida del tanque de almacenamiento debido al "efecto de pistoneo".
2. Por evaporación del viscoreductor debido a los cambios de temperatura ambiental y consiguiente «efecto de respiración» del tanque.

3. Por oxidación.

Se considera que el mecanismo predominante que origina la variación de viscosidades es debido a la pérdida por evaporación de los componentes más ligeros durante la operación de trasiego lo cual es debido a la variación doblemente logarítmica de la viscosidad con respecto a la concentración de los componentes más volátiles.

Los resultados de pruebas experimentales concuerdan con el modelo preestablecido dentro de los márgenes de error experimentales. Se propone las bases para establecer una norma de control de calidad que garantice la estabilidad de los residuales.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años los crudos procesados en las refineras vienen siendo cada vez más pesados (menor API) con el consiguiente incremento en la comercialización de residuales de varias calidades y especificaciones, casi todas referidas a sus viscosidades y densidades.

Se han planteado discrepancias entre las viscosidades reportadas en las refineras de despacho y la de los usuarios en el puerto de destino lo que da origen a reclamos de la calidad del residual.

Generalmente los residuales no tienen composición fija y están conformados por compósitos provenientes de:

a) Producto de fondo de las unidades de destilación atmosférica, llamado «crudo reducido atmosférico».

b) Producto de fondo de las unidades de destilación a presiones reducidas, llamado «residual de vacío».

c) Producto constituido por destilados medios provenientes de las unidades de conversión e hidrocarburos de deshecho de la refinería, llamado «material de corte».

d) Un viscosorreductor de ajuste en base a un producto de destilación del crudo, tales como nafta pesada, kerosene, diesel o gasóleo.

Los porcentajes de estos compósitos pueden variar ampliamente y están en función de la calidad del crudo, del tipo de operación en planta, estados de inventario de tanques así como del programa económico general de la empresa [1,7].

En adición a estas variables aleatorias se tienen las correspondientes a las operaciones de almacenamiento y trasiego como se indica a continuación:

A) La Temperatura de almacenamiento y bombeo.

Dada la característica altamente viscosa de los residuales y la prontitud requerida en los trasiegos, se hace necesario calefaccionar el residual en los tanques de almacenamiento, lo que origina la evaporación y pérdidas de los componentes más volátiles y en consecuencia se origina un incremento de la viscosidad.

B) La presión de vapor del residual.

Durante el trasiego y a la temperatura de bombeo, se lleva a cabo un equilibrio vapor-líquido en la atmósfera encerrada por el tanque de descarga, por lo que los componentes volátiles, cuya presión de vapor es relativamente alta, se vaporizan y mezclan con el aire. Por efecto del pistoneo de la superficie líquida, se presiona el volumen gaseoso encerrado en el tanque originando un flujo a través de los orificios o venteadores del tanque el vapor saturado, perdiéndose parte de los viscosorreductores volatilizados.

C) La oxidación del residual.

Se explora un eventual incremento de la viscosidad por oxidación de los hidrocarburos pesados.

ACTIVIDAD DE LOS VISCORREDUCTORES

La viscosidad de los residuales pesados es muy sensible a la concentración de los viscosorreductores. Para el cálculo de mezcla de aceites [3], puede aceptarse la ecuación dada en la norma ASTM D-341-89. La ecuación (2) es una función doblemente logarítmica, en la cual a partir de valores experimentales se encuentra para la constante α un valor igual a 2.4.

La ecuación (2) demuestra que las viscosidades de los residuales son exponencialmente sensibles a la concentración de los viscosorreductores, hidrocarburos de bajo peso molecular.

La viscosidad del viscosorreductor es una variable de particular importancia en el análisis de la estabilidad de los residuales pesados debido a que la vaporización de los hidrocarburos más livianos aún en cantidades mínimas producen una gran inestabilidad en la viscosidad de los residuales.

Dado que los residuales son mezclas multicomponentes de hidrocarburos complejos, se propone en el presente trabajo emplear un pseudo-componente que represente al viscosorreductor. Este pseudo-componente está determinado por el rango de destilación de la temperatura inicial de ebullición y el correspondiente al 6 % en volumen colectado según variante de la norma ASTM D-1160 a la presión de 10 mm de Hg absolutos [3].

Según la tabla de destilados ASTM-D1160 [4], se considera que en el 6 % del volumen destilado se encuentran los componentes más volátiles causantes de la inestabilidad de los residuales.

El valor x_v de la ecuación (2) es obtenido de la relación :

$$x_v = \text{Volumen destilado} / \text{Volumen total} \quad (1)$$

Experimentalmente es posible obtener volúmenes mayores de 100 ml de destilado si se carga el residual de prueba en balones de 2 litros, el volumen destilado permitirá realizar las pruebas de caracterización convencionales de viscosidad y gravedad API (μ_r).

$$\text{Log}(\mu_m + \alpha) = \text{Log}(\mu_r + 2) * \left[\frac{\text{Log}(\mu_v + \alpha)}{\text{Log}(\mu_r + \alpha)} \right]^{x_v} \quad (2)$$

INCREMENTO DE VISCOSIDAD POR EFECTO DE OXIDACIÓN

Durante el trasiego y almacenamiento el residual establece contacto con el aire; sea por contacto del aire con la superficie líquida del residual en el tanque o también por el contacto de las finas burbujas de aire atrapadas por el residual durante el bombeo o descarga. Adaptando el método ASTM D-942 [3], se han realizado pruebas de oxidación a varios niveles de presión y concentración de oxígeno.

Después de 24 corridas, se ha obtenido, independiente de la naturaleza y origen del residual la siguiente función correlativa:

$$(\mu_r - a) = k_1 (V - b)^n \quad (3)$$

Válida para un rango de concentración de oxígeno hasta 20% en Volumen donde:

$$\begin{aligned} a &= 10.48 \text{ Constante adimensional} \\ b &= 20.84 \text{ Constante adimensional} \\ k &= 0.0218 \text{ Constante adimensional} \\ n &= 2 \end{aligned}$$

También se ha determinado la siguiente correlación para la cinética de oxidación de reacción donde :

$$\begin{aligned} 0 < V < 20\% \\ 0.21 < f < 7.8 \end{aligned}$$

Ejemplo de Cálculo

Para un tanque de 283,600 Bbl llenado a un régimen promedio de 55 horas las moles gramo por galón de residual trasvasado, aplicando la Ec (3).

$$V = 5.973 \times 10^{-3} \text{ mol-g } O_2 / \text{Galón residual}$$

Aplicando la ecuación (2) para:

$$\begin{aligned} n &= 2, a = 10.48, b = 20.84, k = 0.0218 \text{ y,} \\ V &= 5.973 \times 10^{-3} \text{ mol-g } O_2 / \text{Galón Residual} \\ \mu_r &= 1.02678 \end{aligned}$$

Por consiguiente, solo por efecto de oxidación puede incrementarse en 2.6% de la viscosidad original lo cual es despreciable frente al efecto de vaporización del viscoreductor. Dada la escasa influencia del incremento de la viscosidad por efecto de la oxidación no se

dan mayores detalles de las pruebas experimentales y sus resultados.

CALCULO DE VARIACION DE VISCOSIDADES POR EVAPORACION DE VISCORREDUCTORES :

Ecuación inicial para determinar la viscosidad de la mezcla en función de la viscosidad del residual, del viscorreductor y de la fracción volumétrica del viscorreductor en la mezcla viene dada por la siguiente ecuación:

$$\log(\mu_m + 2.4) = \log(\mu_r + 2.4) \cdot \left(\frac{\log(\mu_v + 2.4)}{\log(\mu_r + 2.4)} \right)^{X_v} \quad (4)$$

Considerando el residual compuesto por dos pseudo-componentes : la parte de viscorreductor (μ_{vi}) y la parte del residual «seco» (μ_r).

Asumiendo la viscosidad del residual inicial (μ_A) y la viscosidad μ_r del residual «seco» es decir sin viscorreductores, se tendrá la siguiente ecuación en función de los viscorreductores naturales.

$$\ln(\mu_A + 2.4) = \ln(\mu_{vi} + 2.4)^{X_{vi}} \cdot \frac{\ln(\mu_r + 2.4)}{(\ln(\mu_r + 2.4)^{X_{vi}})} \quad (5)$$

Simplificando

$$\ln(\mu_A + 2.4) = \ln(\mu_r + 2.4)^{(1-X_{vi})} \cdot \ln(\mu_{vi} + 2.4)^{(X_{vi})} \quad (6)$$

Despejando μ_r

$$\mu_r = \exp \left[\frac{\ln(\mu_A + 2.4)}{\ln(\mu_{vi} + 2.4)^{(X_{vi})}} \left[\frac{1}{(1-X_{vi})} \right] \right] - 2.4 \quad (7)$$

Considerando que la viscosidad del residual «seco» μ_r no cambia durante el proceso y que solo varía la calidad y cantidad de los viscorreductores; considerando dos mezclas de residuales con viscosidades μ_A y μ_B con una base de residual «seco» en común se tendría por término común μ_r e igualando se tiene:

$$\exp \left[\frac{\ln(\mu_A + 2.4)}{\ln(\mu_{vi} + 2.4)^{(X_{vi})}} \right] \left[\frac{1}{(1-X_{vi})} \right] - 2.4 = \exp \left[\frac{\ln(\mu_B + 2.4)}{\ln(\mu_{vf} + 2.4)^{(X_{vf})}} \right] \left[\frac{1}{(1-X_{vf})} \right] - 2.4 \quad (8)$$

simplificando :

$$\exp \left[\frac{\ln(\mu_A + 2.4)}{\ln(\mu_{vi} + 2.4)^{(X_{vi})}} \right] \left[\frac{1}{(1-X_{vi})} \right] = \exp \left[\frac{\ln(\mu_B + 2.4)}{\ln(\mu_{vf} + 2.4)^{(X_{vf})}} \right] \left[\frac{1}{(1-X_{vf})} \right] \quad (9)$$

$$\exp \frac{\ln(\mu_A + 2.4) \left[\frac{1}{(1-X_{vi})} \right]}{\ln(\mu_{vi} + 2.4) \left[\frac{X_{vi}}{(1-X_{vi})} \right]} = \exp \frac{\ln(\mu_B + 2.4) \left[\frac{1}{(1-X_{vf})} \right]}{\ln(\mu_{vf} + 2.4) \left[\frac{X_{vf}}{(1-X_{vf})} \right]} \quad (10)$$

Si definimos $M = \mu_B / \mu_A$ reemplazando $\mu_B = \mu_A M$

$$M = \frac{\exp \left[\ln(\mu_A + 2.4) \left[\frac{1}{(1-X_{vi})} \right] \cdot \frac{\ln(\mu_{vf} + 2.4) \left[\frac{X_{vf}}{(1-X_{vf})} \right]^{(1-X_{vf})}}{\ln(\mu_{vi} + 2.4) \left[\frac{X_{vi}}{(1-X_{vi})} \right]} \right] - 2.4}{\mu_A} \quad (11)$$

En forma genérica la relación de viscosidades de los residuales A y B definida como M y considerando la constante α se puede deducir la siguiente ecuación :

$$M = (\mu_A + \alpha) \left[\left(\frac{\text{Log} \mu_B}{\text{Log}(\mu_A + \alpha)} \right)^{(1-X_{vf})} * \left(\frac{\text{Log} \mu_B}{\text{Log}(\mu_A + \alpha)} \right)^{(1-X_{vi})} \right] \quad (12)$$

PRUEBAS EXPERIMENTALES

Se realizaron pruebas de simulación de trasiegos empleando tanques acondicionados a temperaturas de 110, 160 y 210 °F \pm 1°F con un residual base de la siguiente composición :

	Sp-Gr	% V
reducido UDP1	0.9658	14.09
reducido UDP2	0.9732	70.71
residual vacío	1.0207	12.06

Adicionalmente se preparó un «pool» de naftas con una gravedad de API^o 46 y una viscosidad cinemática de 0.7053 cSt.

Los trasiegos se realizaron desde un tanque a otro por siete veces consecutivas y con toma de muestra en cada trasiego. A cada muestra se le determinó viscosidad cinemática por el método ASTM D-445 y gravedad específica por el método de hidrómetros API corregidos a 60 °F.

Realizando mediciones con el 3,4,5,6,8 y 10% en volumen de destilados ASTM-D1160 se observó que las viscosidades de los colectados ploteados respecto a los de sus porcentajes presentan un marcado cambio de pendiente a partir del 6% en volumen de destilado (Tabla 1).

En la **Tabla 2** se observan las variaciones de las viscosidades en función del número de trasiegos para cada nivel de temperaturas.

En el **Gráfico 1** se han plotado las viscosidades obtenidas después de cada trasiego comparando con los resultados obtenidos a través de la ecuación (11) encontrándose una buena predicción de los datos experimentales obtenidos a 110, 160 y 210 °F.

Se tiene la siguiente información puntual histórica en Febrero de 1985 se embarcaron 283,600 barriles de residual de exportación en el buque tanque «Danisa» con una viscosidad certificada de embarque de **496 SSF** llegando al puerto de destino con una viscosidad de **517 SSF** a 122°F originando el subsecuente reclamo del cliente.

Tabla 1. Destilación ASTM D-1160 Residual de Exportación

Corte N ^o	Hora	Temperatura, °C			Destilados (ml)	% en volumen (v/v)
		Tope	Fondo	Corregido		
1	15:08	158	78	234.0	0.0	0.0
2	15:10	159	84	241.3	1.0	0.5
3	15:15	164	94	253.7	3.0	1.5
4	15:18	168	104	266.1	5.0	2.5
5	15:21	173	110	273.3	6.0	3.0
6	15:25	180	120	284.3	7.7	3.4
7	15:28	185	128	295.3	10.0	5.0
8	15:30	187	133	302.5	11.5	5.7
corte				306.0	12.0	6.0
9	15:32	192	143	316.0	14.0	7.0
10	15:35	200	156	332.3	19.0	9.5
11	15:40	218	179	365.3	29.0	14.5
12	15:46	242	202	393.5	40.0	20.0
13	15:51	258	221	425.4	50.0	25.0
14	15:57	274	235	442.4	60.0	30.0
15	16:05	285	244	453.2	70.0	35.0
16	16:15	297	241	449.0	80.0	40.0

-Volumen de muestra: 200 ml
-Gravedad API de muestra: 15^o

-Gravedad específica 0.9652
-Presión de vacío promedio 2 mmHg

Tabla 2. Variación de Viscosidades por Evaporación del Viscorreductor

Cálculo de la Viscosidad Relativa

$$M := \frac{\exp \left[\ln(\mu_A + 2.4) \left[\frac{1}{(1 - X_{vi})} \right] \cdot \frac{\ln(\mu_{vf} + 2.4) \left[\frac{X_{vf}}{(1 - X_{vf})} \right]^{(1 - X_{vf})}}{\ln(\mu_{vi} + 2.4) \left[\frac{X_{vi}}{(1 - X_{vi})} \right]} \right] - 2.4}{\mu_A}$$

Corrida de Prueba a 122 °F						
TRASIEGOS	COMPOSITO		VISCOREDUCTOR		VISC.CALCULADO	
	μ_r	API	μ_v	Xv	μ_{CALC}	$M = \mu_B / \mu_A$
	cSt		cSt			
0	3752	11.2	2.79	0		
1	1193	15.3	2.79	0.093	1196.00	0.32
2	1248	15.2	2.82	0.089	1254.14	1.05
3	1298	15.0	2.86	0.086	1297.87	1.04
4	1339	14.9	2.88	0.084	1332.48	1.02
5	1368	14.7	2.91	0.082	1375.48	1.03
6	1384	14.5	2.91	0.081	1386.30	1.01
7	1396	14.5	2.92	0.080	1403.42	1.01

Corrida de Prueba a 160 °F						
TRASIEGOS	COMPOSITO		VISCOREDUCTOR		VISC.CALCULADO	
	μ_r	API	μ_v	Xv	μ_{CALC}	$M = \mu_B / \mu_A$
	cSt		cSt			
0	704.0	11.2	2.23	0		
1	283.5	15.3	1.86	0.093	299.08	0.42
2	285.2	15.2	1.89	0.089	296.53	1.04
3	290.4	15.0	1.92	0.086	295.68	1.03
4	295.0	14.9	1.93	0.084	298.01	1.02
5	300.9	14.7	1.95	0.082	302.91	1.02
6	307.4	14.5	1.97	0.081	306.32	1.01
7	309.8	14.5	1.97	0.080	312.44	1.01

Corrida de Prueba a 210 °F						
TRASIEGOS	COMPOSITO		VISCOREDUCTOR		VISC.CALCULADO	
	μ_r	API	μ_v	Xv	μ_{CALC}	$M = \mu_B / \mu_A$
	cSt		cSt			
0	158.5	11.2	1.42	0		
1	69.8	15.3	1.30	0.093	88.10	0.54
2	70.1	15.2	1.33	0.089	74.01	1.03
3	70.7	15.0	1.35	0.086	73.83	1.02
4	72	14.9	1.36	0.084	73.97	1.01
5	73.2	14.7	1.37	0.082	75.29	1.01
6	75.1	14.5	1.38	0.081	76.08	1.01
7	76.8	14.5	1.39	0.080	77.99	1.01

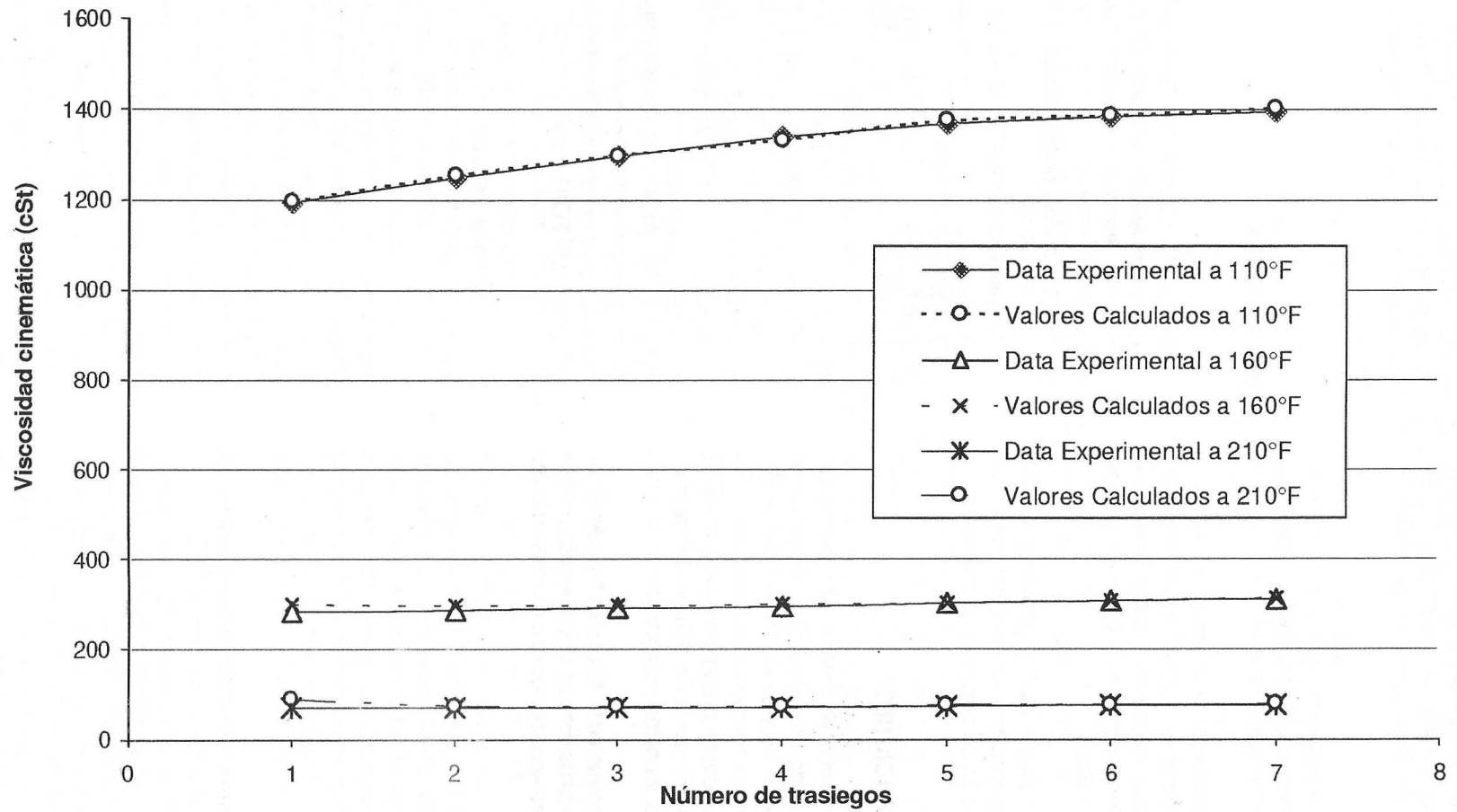


Gráfico 1. Variaciones de viscosidades por efecto del número de trasiegos

CONCLUSIONES

1. Se ha determinado que la causa de mayor importancia en el incremento de viscosidades es debido a la pérdida del viscorreductor contenido en el 6% en volumen de destilado colectado.

2. El mayor mecanismo que origina el incremento de viscosidad es ocurrente durante los trasiegos de tanque a tanque.

3. Se ha establecido que existe variaciones de viscosidades en función del número de trasiegos y que estas son más estables cuando los viscorreductores son: Gasóleo, Diesel, Kerosene y Nafta.

4. Las Gasolinas y Naftas debido a su alta volatilidad producen gran inestabilidad en los residuales, aún en porcentajes pequeños.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda establecer una norma de control de calidad de residuales destilando el residual, según método ASTM D-1160 al 6% en volumen, la temperatura obtenida y las viscosidades del destilado colectado a 100°F y 210°F determinan la estabilidad del residual pesado para su comercialización.

2. Para los efectos de cálculo, es suficiente determinar la viscosidad del 6% colectado, considerarlo en las ecuaciones como viscorreductor

seudo-componente y determinar la viscosidad relativa M.

3. Es necesario establecer un acuerdo entre ambas partes comprador y vendedor respecto al muestreo en tanques y procedimientos de análisis.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ROSALES C. VICTOR, "Evaluación Económica de Adición de Nafta a Residuales", *Informe Interno Petroperú S.A.*, Lima, (1982).
- [2] "Technical Data Book-Petroleum Refining", Vol. 1, (1970).
- [3] Annual Book of ASTM Standards, Section 5, *Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*, (1990).
- [4] DHULESIA, "Equation Fits ASTM Distillations" *Hydrocarbons Processing*, p.179, September, (1984).
- [5] HOUGEN WATSON, "Chemical Process Principles", Sec. Ed., Vol. 1, John Wiley Inc., New York, (1962).
- [6] ZANKER A., *Inorganic Gases in Petroleum Hydrocarbon Processing*, p. 255, September, (1977).
- [7] CAJA RIVERA V. R. Modelo Matemático Computacional de programación Lineal Aplicado a la Refinería del Petróleo. *Tesis UNMSM - FQIQ* (1985).