

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRANSPORTE DE CRUDOS EXTRAPESADOS MEDIANTE LA
GENERACIÓN DE UNA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE
HIDROCARBUROS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Herrera L, Kevin E
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**TRANSPORTE DE CRUDOS EXTRAPESADOS MEDIANTE LA
GENERACIÓN DE UNA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE
HIDROCARBUROS**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José A. Sorrentino
TUTOR INDUSTRIAL: Msc. Adriana Brito

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Herrera L, Kevin E
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Caracas, julio 2014

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Kevin Efraín Herrera Laya, titulado:

**“TRANSPORTE DE CRUDOS EXTRAPESADOS MEDIANTE LA
GENERACIÓN DE UNA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE
HIDROCARBUROS”**

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


Prof. Andrés Rosales
Jurado




Prof. María Rodríguez
Jurado


Msc. Adriana Brito
Tutor industrial

Prof. José A. Sorrentino
Tutor académico

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar gracias a Dios por iluminarme, guiar mis pasos por el buen sendero y siempre ayudarme a superar cualquier obstáculo.

Gracias a la casa que vence las sombras, mi U.C.V, por acobijarme bajo sus techos y permitirme crecer tanto personal como profesionalmente.

Gracias a PDSVSA-Intevep y el personal que me acompañó por permitirme desarrollar este trabajo en sus instalaciones y desenvolverme en un ambiente profesional externo a la Universidad.

Gracias a Adriana Brito y José Ángel Sorrentino, mis tutores, gracias por su guía durante mi investigación. Gracias a mis profesores de la Escuela de Ingeniería Química.

Gracias a mi madre ^(†) por darme su apoyo incondicional, por haber sido mi fuerza y mi inspiración, a quien le debo todo lo que soy. Gracias a mi hermana bella. Gracias a mi familia por acompañarme en las buenas y en las malas.

Gracias a mis amigos: Hilmar, Anabel, Karem, Roca, Neyla, Kevin, a mis compañeros: Eliamairy, Eduardo, Alix, Miguel, Ezequiel, a los que en algún momento estuvieron conmigo, gracias a todos.

Sinceras gracias.

Herrera L Kevin E

**TRANSPORTE DE CRUDOS EXTRAPESADOS MEDIANTE LA
GENERACIÓN DE UNA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE
HIDROCARBUROS**

Tutor Académico: Prof. José A. Sorrentino. Tutor Industrial: Msc. Adriana Brito. Tesis. Caracas, U.C.V Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2014, 73 pp.

Palabras clave: Dispersión, crudos pesados, crudos extra pesados, transporte, asfaltenos, resinas.

Resumen. Venezuela es uno de los países con las principales reservas de petróleo en el mundo, la mayoría ubicadas en la Faja Petrolífera del Orinoco; la cual, se compone de grandes yacimientos de crudo pesado y extrapesado. Las políticas nacionales establecieron un lineamiento estratégico que persigue el propósito de convertir a la Faja Petrolífera del Orinoco en un eje impulsor del desarrollo del país, mediante la valorización y desarrollo óptimo de sus recursos de hidrocarburos. Los crudos pesados poseen propiedades físico-químicas particulares entre las que destaca su alta viscosidad, esto dificulta su transporte a través de tuberías. Para evaluar la posible aplicación como método de transporte de crudos pesados, se preparó una dispersión heterogénea o suspensión a partir de los productos de un proceso de desasfaltado: un crudo desasfaltado y su correspondiente residuo asfáltico, acondicionado mediante un proceso de calentamiento, obteniendo una reducción considerable de la viscosidad del fluido en comparación al crudo pesado original. Se observó que debido a la alta afinidad entre el crudo desasfaltado y los sólidos de residuo asfáltico empleados se produce una rápida redisolución de estos en condiciones estáticas y en condiciones de flujo lo que resulta en un incremento en la viscosidad de la muestra.

ÍNDICE DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN | 2 |
| 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 2 |
| 1.2. ANTECEDENTES..... | 4 |
| 1.3. OBJETIVOS | 7 |
| 1.3.1. Objetivo General..... | 7 |
| 1.3.2. Objetivos Específicos..... | 7 |
| CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO | 9 |
| 2.1. SISTEMAS DISPERSOS..... | 9 |
| 2.1.1. Dispersión..... | 10 |
| 2.2. REOLOGÍA DE DISPERSIONES | 10 |
| 2.2.1. Influencia de la fase dispersa..... | 11 |
| 2.2.2. Efecto del tamaño de la partícula y distribución de tamaños de la fase dispersa | 12 |
| 2.2.3. Efecto de la temperatura..... | 13 |
| 2.2.4. Efecto de la presencia de aditivos..... | 13 |
| 2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE FLUJO EN TUBERÍAS..... | 13 |
| 2.4. FLUJO MULTIFÁSICO | 16 |
| 2.4.1. Flujo bifásico sólido-líquido..... | 16 |
| 2.5. VARIABLES FUNDAMENTALES EN FLUJO SÓLIDO-LÍQUIDO | 17 |
| 2.5.1. Velocidad media de la mezcla | 17 |
| 2.5.2. Fracción volumétrica de sólidos | 18 |
| 2.5.3. Velocidad de sedimentación libre..... | 18 |
| 2.5.4. Coeficiente de arrastre..... | 19 |
| 2.5.5. Velocidad crítica | 20 |
| 2.5.6. Delimitación de los patrones de flujo | 21 |
| 2.6. MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL CÁLCULO DE CAÍDAS DE PRESIÓN EN TUBERÍAS | 22 |
| 2.6.1. Factor de fricción de la mezcla..... | 22 |

| | |
|--|----|
| 2.6.2. Caída de presión | 24 |
| 2.7. RESINAS, ASFALTENOS Y LA ESTRUCTURA DEL PETRÓLEO..... | 25 |
| 2.7.1. Resinas | 27 |
| 2.7.2. Asfaltenos..... | 27 |
| 2.7.3. Solubilidad e interacciones Resinas-Asfaltenos..... | 28 |
| 2.8. TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS..... | 29 |
| 2.9. DESASFALTADO DE CRUDOS PESADOS..... | 30 |
| 2.10. DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE HIDROCARBUROS..... | 31 |
| CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO | 32 |
| 3.1. NIVEL DE INVESTIGACIÓN | 32 |
| 3.2. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN | 32 |
| 3.3. POBLACION Y MUESTRA | 33 |
| 3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS..... | 34 |
| 3.4.1. Metodología para la obtención de partículas solidas | 34 |
| 3.4.2. Preparación de las muestras de dispersión sólido-líquido..... | 35 |
| 3.4.3. Pruebas experimentales de la dispersión sólido-líquido | 35 |
| 3.4.4. Evaluación de la dispersión sólido-líquido | 37 |
| CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 40 |
| 4.1. OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS PARA SU DISPERSIÓN EN EL CRUDO DESASFALTADO..... | 40 |
| 4.2. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO- LÍQUIDO | 43 |
| 4.3. CAMBIOS EN LA VISCOSIDAD Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO, EN CONDICIONES ESTÁTICAS..... | 47 |
| 4.3. CAMBIOS EN LA VISCOSIDAD Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO, EN CONDICIONES DINÁMICAS..... | 52 |
| 4.3.1. Curva de calibración del variador de frecuencia | 52 |
| 4.3.3. Transporte de dispersiones sólido-líquido complementado con dilución | 55 |

| | |
|---|----|
| 4.3.4. Transporte de dispersiones sólido-líquido complementado con calentamiento | 59 |
| 4.3.5. Cambios en la viscosidad y tamaño de partícula de la dispersión sólido-líquido, a tasa de corte constante..... | 62 |
| CAPÍTULO V: CONCLUSIONES | 64 |
| CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES | 65 |
| CAPÍTULO VII: REFERENCIAS | 66 |
| ANEXOS..... | 70 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura N° 1. Perfiles de velocidad en flujo laminar | 11 |
| Figura N° 2. Diagrama de Moody | 15 |
| Figura N° 3. Patrones de flujo sólido-líquido..... | 17 |
| Figura N° 4. Caída de presión para dispersiones sólido-líquido | 25 |
| Figura N° 5. Método simplificado SARA de fraccionamiento de crudo | 26 |
| Figura N° 6. Fracciones pesadas del crudo | 27 |
| Figura N° 7. Agregado asfáltico | 28 |
| Figura N° 8. Proceso INT-MECS® | 31 |
| Figura N° 9. Diagrama del montaje experimental para la ejecución de pruebas. | 36 |
| Figura N° 10. Esquema para la evaluación de la dispersión, condiciones dinámicas. 38 | |
| Figura N° 11. Esquema para la evaluación de la dispersión, condiciones estáticas... 39 | |
| Figura N° 12. Pérdida de masa por calentamiento del residuo asfáltico. | 41 |
| Figura N° 13. Apariencia residuo INT-MECS® | 43 |
| Figura N° 14. Viscosidad de las dispersiones. | 43 |
| Figura N° 15. Viscosidad relativa de las dispersiones..... | 44 |
| Figura N° 16. Viscosidad relativa muestras de Hénaut et al. (2001), T= 20 °C. | 45 |
| Figura N° 17. Estimación de la concentración crítica | 46 |
| Figura N° 18. Concentración crítica de la dispersión sólido-líquido..... | 47 |
| Figura N° 19. Viscosidad relativa vs. Tiempo, T=20 °C. | 48 |
| Figura N° 20. Viscosidad relativa vs. Tiempo, T=40 °C. | 49 |
| Figura N° 21. Evolución con el tiempo de la viscosidad relativa..... | 49 |
| Figura N° 22. Curva de calibración del variador de frecuencia, T=20 °C..... | 52 |
| Figura N° 23. Curva de calibración del variador de frecuencia, T=40 °C..... | 53 |
| Figura N° 24. Curva de calibración del variador de frecuencia, dilución con nafta... 54 | |
| Figura N° 25. Velocidades en condiciones dinámicas, empleando dilución. | 55 |
| Figura N° 26. Viscosidades de las dispersiones en condiciones dinámicas empleando dilución..... | 56 |
| Figura N° 27. Viscosidades relativas de las dispersiones empleando dilución..... | 57 |
| Figura N° 28. Velocidades en condiciones dinámicas, empleando calentamiento a 40 °C | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura N° 29. Viscosidades de las dispersiones en condiciones dinamicas empleando calentamiento, T=40 °C. | 61 |
| Figura N° 30. Estado interno de la tubería..... | 62 |
| Figura N° 31. Viscosidad relativa vs. Tiempo, tasa de corte 20 s ⁻¹ | 62 |
| Figura N° 32. Estado de las partículas sólidas, tasa de corte constante..... | 63 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla N° 1. Sistemas dispersos | 9 |
| Tabla N° 2. Constantes de los números de régimen | 21 |
| Tabla N° 3. Constantes de los números de régimen modificadas | 22 |
| Tabla N° 4. Constantes para el cálculo del factor de fricción | 23 |
| Tabla N° 5. Constantes para el cálculo del factor de fricción modificadas | 24 |
| Tabla N° 6. Comparación métodos de transporte de crudos pesados..... | 29 |
| Tabla N° 7. Caracterización fisicoquímica del crudo desasfaltado..... | 33 |
| Tabla N° 8. Caracterización fisicoquímica del residuo asfáltico..... | 33 |
| Tabla N° 9. Matriz experimental diseñada para la ejecución de pruebas. | 34 |
| Tabla N° 10. Características de la bomba. | 36 |
| Tabla N° 11. Características de la tubería. | 36 |
| Tabla N° 12. Características de la instrumentación..... | 37 |
| Tabla N° 13. Caracterización fisicoquímica del residuo asfáltico antes y después del calentamiento | 42 |
| Tabla N° 14. Estado de las partículas sólidas a través del tiempo en condiciones estáticas. | 50 |
| Tabla N° 15. Estado de las partículas sólidas a través del tiempo en condiciones estáticas, Salazar (2012)..... | 51 |
| Tabla N° 16. Estado de las partículas sólidas en condiciones dinámicas empleando dilución..... | 56 |
| Tabla N° 17. Estado y cambio másico porcentual de testigos..... | 58 |
| Tabla N° 18. Caídas de presión en tubería. | 59 |
| Tabla N° 19. Estado de las partículas sólidas en condiciones dinámicas empleando calentamiento a 40 °C | 61 |
| Tabla N° 20. Calentamiento del residuo asfáltico por 2 horas. | 70 |
| Tabla N° 21. Calentamiento del residuo asfáltico por 24 horas. | 70 |
| Tabla N° 22. Viscosidad de las dispersiones..... | 70 |
| Tabla N° 23. Parámetros de las rectas régimen diluido y concentrado a 20 °C..... | 70 |
| Tabla N° 24. Parámetros de las rectas régimen diluido y concentrado a 40 °C..... | 71 |
| Tabla N° 25. Evolución de la viscosidad relativa condiciones estáticas, T=20 °C. | 71 |
| Tabla N° 26. Evolución de la viscosidad relativa condiciones estáticas, T=40 °C. | 71 |

| | |
|--|----|
| Tabla N° 27. Calibración del variador de frecuencia..... | 71 |
| Tabla N° 28. Velocidades en condiciones dinámicas. | 72 |
| Tabla N° 30. Cambios en peso de los testigos. | 72 |
| Tabla N° 31. Evolución de la viscosidad relativa a tasa de corte constante. | 72 |

INTRODUCCIÓN

En Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco posee las principales reservas de petróleo en el mundo, constituidas por crudos pesados y extrapesados. De acuerdo con el Oficio N° 1.036 publicado en junio de 2005, el Ministerio del Poder Popular para la Energía y Petróleo asignó a CVP el Proyecto Magna Reserva para cuantificar y certificar al menos 235 MMMB de crudo en las reservas de la Faja Petrolífera del Orinoco.

Los crudos pesados poseen propiedades físico-químicas singulares, entre estas destacan su alta viscosidad, alto contenido de metales, azufre, resinas y asfaltenos. Los asfaltenos son la fracción más pesada de compuestos aromáticos y nafténicos que se encuentran en dispersión coloidal en el crudo, además se ha comprobado que estos son responsables de la alta viscosidad de los crudos pesados, lo cual dificulta su transporte a través de tuberías desde los sitios de producción hasta las refinerías, haciendo necesario la aplicación de tratamientos adicionales.

Previendo los grandes volúmenes a procesar en algunos nuevos bloques de producción de la Faja Petrolífera del Orinoco, el desarrollo de los sistemas de transporte de crudo debe considerar otras alternativas. La presente investigación plantea la evaluación de un método de transporte de crudos pesados mediante la generación de una dispersión sólido-líquido de hidrocarburos, obtenida mediante un procedimiento especial, que permita una reducción considerable de la viscosidad del fluido en comparación al crudo original, logrando que el mismo sea transportable. Mediante estudios reológicos, análisis microscópicos y evaluaciones en la estabilidad del sistema disperso se definen aspectos que ayudan a comprender el comportamiento de flujo del mismo y la potencial aplicación del método a gran escala.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El aumento de la demanda mundial de energía ha producido el agotamiento de las reservas de crudos medianos y livianos, esto hace que actualmente el mundo se encuentre en un período de crisis energética; por lo que es necesaria la investigación en el empleo de fuentes poco convencionales de hidrocarburos, como lo son las reservas de crudos pesados y extrapesados.

En Venezuela, la Faja Petrolífera del Orinoco se compone de grandes yacimientos de crudo pesado y extrapesado. El Petróleo Original en Sitio (POES) cuantificado alcanza un volumen de 1.360 MMMB de crudo, del cual se plantea certificar al menos 235 MMMB. Este gran reservorio petrolero fue dividido en cuatro grandes áreas, siendo estas de oeste a este: Boyacá, Junín, Ayacucho y Carabobo, y a su vez segmentado en 29 bloques de 500 km² cada uno aproximadamente. Las políticas nacionales establecieron un lineamiento estratégico que persigue el propósito de convertir a la Faja Petrolífera del Orinoco en un eje impulsor del desarrollo económico, social, industrial, tecnológico y sustentable del país, mediante la valorización y desarrollo óptimo de sus recursos de hidrocarburos, dentro del marco legal vigente y el plan de desarrollo de la nación (Proyecto Magna Reserva-Certificación de la FPO, 2005).

Los crudos pesados poseen propiedades físico-químicas particulares, entre las que se puede mencionar una alta viscosidad, así como un alto contenido de resinas y asfaltenos. Los asfaltenos son la fracción más pesada de compuestos aromáticos y

nafténicos, que se encuentran en dispersión coloidal en el crudo. Estos son solubles en compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xileno, pero insolubles en alcanos como n-pentano o n-heptano. Se ha comprobado que los asfaltenos son los responsables de la alta viscosidad de los crudos pesados, debido a las interacciones físicas en el medio en el cual se encuentran (Saniere, Hénaut y Argillier, 2004). Esto dificulta el transporte del crudo pesado a través de las tuberías desde los sitios de producción hasta las refinerías.

La selección del método de transporte adecuado debe tomar en cuenta las características del crudo pesado, por lo que no existe alguna generalización específica. Guevara, González y Núñez (1998) identificaron cinco métodos de transporte de crudos pesados que se han enfocado básicamente en la reducción del esfuerzo cortante en la interfase líquido-pared: calentamiento, dilución, emulsión, flujo anular y mejoramiento parcial; sin embargo, debido a requerimientos de grandes diámetros de tubería, corrosión y otras desventajas que estos métodos presentan, y previendo los grandes volúmenes a procesar en algunos nuevos bloques de producción de la Faja Petrolífera del Orinoco, el desarrollo de los sistemas de transporte debe considerar otras alternativas. Recientemente, se ha investigado acerca de la viabilidad de alternativas de transporte de crudos pesados mediante: adición de compuestos polares para dilución, dispersiones sólido-líquido y flujo de espuma, siendo los dos primeros los de mayor avance.

Por lo tanto, en la presente investigación se plantea la evaluación de un método de transporte de crudos pesados mediante la generación de una dispersión sólido-líquido, obtenida a partir de los productos de un proceso de desasfaltado; con este el crudo pesado es desasfaltado y luego recombinado con su residuo mediante un procedimiento especial, obteniendo una dispersión heterogénea o suspensión con una reducción considerable de la viscosidad del fluido en comparación al crudo original, logrando que el mismo sea transportable desde las estaciones de flujo hasta las refinerías o los terminales de embarque para su venta. El método se debe explorar a fin de determinar la viabilidad de su aplicación a gran escala.

1.2. ANTECEDENTES

Witherspoon, Datta y Nagy (1961) estudiaron el efecto de materiales asfálticos en la viscosidad y comportamiento de flujo de crudos con diferente gravedad API y contenido de asfaltenos. Para ello, mezclaron los asfaltenos precipitados mediante un procedimiento normal con su crudo residual correspondiente en diferentes proporciones controlando la concentración de asfaltenos. Estudios preliminares indicaron que las muestras no alcanzaron la dispersión coloidal original del material. Finalmente, observaron que la viscosidad de las muestras preparadas aumentaba exponencialmente con la concentración de asfaltenos y que a 25 °C estas exhibían un comportamiento pseudoplástico (no Newtoniano), que se hacía más evidente a medida que aumentaba la concentración de asfaltenos. Los resultados de esta investigación demuestran el efecto que los componentes asfálticos tienen sobre el comportamiento reológico del crudo.

Hughes y Clay (1977) presentaron una patente para el transporte de combustible pesado a través tuberías mediante la generación de una dispersión en agua, en sistemas donde la temperatura es menor al punto de congelación del combustible impidiendo su transporte. Para esto, plantearon separar físicamente el combustible en dos fracciones y mediante un tratamiento específico obtener partículas congeladas de una de las fracciones, que luego de recubrirlas con la otra fracción eran dispersadas en agua para su transporte en tuberías. Aunque la dispersión se podía transportar con un régimen entre laminar y transición, con números de Reynolds entre 2000 y 4000, recomendaron mantener en la línea un flujo turbulento para conservar las partículas congeladas en régimen homogéneo.

Hénaut, Barré, Argillier, Brucy y Bouchard (2001) investigaron el comportamiento reológico de los asfaltenos en su ambiente natural y la relación con su estructura, para comprender las propiedades de flujo de los crudos pesados. Usando un procedimiento normal extrajeron los asfaltenos de un crudo venezolano y los mezclaron en diferentes cantidades con los maltenos recuperados del mismo crudo, obteniendo

muestras reconstituidas del crudo pesado. Para validar el método de preparación compararon las propiedades del crudo original con la muestra reconstituida correspondiente (17% de asfaltenos en peso), observaron que ambos productos eran perfectamente Newtonianos y tenían exactamente la misma viscosidad, indicando el mismo estado coloidal de los asfaltenos. Con la caracterización reológica de las muestras identificaron una concentración crítica de asfaltenos que genera dos dominios: uno que se refiere a las muestras diluidas, para las cuales la viscosidad aumenta proporcionalmente con la fracción de asfaltenos y otro para las muestras más concentradas, donde la viscosidad aumenta drásticamente debido al entrelazado de los agregados asfaltenicos, confirmando un cambio estructural.

Pierre, Barré, Pina y Moan (2004) realizaron experimentos reológicos y estructurales con el fin de establecer las propiedades macroscópicas y microscópicas del crudo pesado, estudiando la influencia de los dos grupos más pesados y polares: asfaltenos y resinas. Por lo cual, precipitaron con pentano los asfaltenos provenientes de un crudo pesado venezolano y los solubilizaron en xileno. Llevando a cabo mediciones reológicas, todas las soluciones mostraron un comportamiento Newtoniano para las tasas de corte empleadas. Mostraron que el comportamiento de las soluciones preparadas puede ser comparado con el de las dispersiones de asfaltenos en maltenos. Además, confirmaron la existencia de una concentración crítica de asfaltenos por encima de la cual la viscosidad de la solución aumenta dramáticamente y los asfaltenos no son partículas independientes, obteniendo resultados similares a los observados por Hénaut et al. (2001).

Saniere, Hénaut y Argillier (2004) analizaron el efecto de solapamiento de los asfaltenos en los crudos pesados. Para hacerlo, prepararon muestras de maltenos en las que añadieron asfaltenos precipitados y tamizados. Empleando microscopia óptica comprobaron que las muestras obtenidas eran un tipo de dispersión con partículas sólidas detectables, diferente a la forma coloidal del crudo original. Para observar el efecto de este cambio estructural en la viscosidad, realizaron pruebas reológicas en el crudo original y su dispersión homóloga. Encontraron que la viscosidad de la

dispersión era significativamente menor que la del crudo, confirmando que el solapamiento de asfaltenos contenidos en el crudo pesado son los responsables de su alta viscosidad. Además, notaron que la muestra tenía un comportamiento de flujo Newtoniano a pesar de la presencia de grandes partículas, algo inusual para sistemas de ese tipo. Con el fin de examinar la viabilidad de este método, monitorearon la estabilidad de la suspensión a través del tiempo, observando que los asfaltenos precipitados vuelven progresivamente a su forma coloidal.

Luo y Gu (2005) realizaron un estudio experimental para examinar el efecto del contenido de asfaltenos y la concentración de solvente sobre la viscosidad de un crudo pesado canadiense. Para esto, emplearon un método estándar para la obtención de crudo desasfaltado, con el cual reconstituyeron muestras de crudo pesado añadiendo diferentes cantidades de asfaltenos. Confirmaron que la viscosidad de las muestras es sensible al contenido de asfaltenos, siendo la viscosidad de los maltenos 13,7 veces menor a la del crudo original. De acuerdo al contenido de asfaltenos identificaron tres regiones, una región diluida (menor a 10% de asfaltenos en peso) donde los asfaltenos se encuentran en estado disperso, una región (por encima de 10% en peso) donde los asfaltenos empiezan a entrelazarse y la viscosidad del crudo aumenta rápidamente y otra región donde el contenido de asfaltenos era mayor al de la muestra original y la viscosidad aumenta dramáticamente, este cambio abrupto lo atribuyeron al equilibrio en el que se encuentra el crudo original y el fuerte entrelazado de asfaltenos que se induce al sobrepasar tal contenido, el cual es máximo cuando el crudo pesado es recuperado de los reservorios.

Salazar (2012) evaluó dispersiones sólido-líquido de asfaltenos en un crudo mejorado, en condiciones estáticas y dinámicas. Para ello, dispuso del residuo granular de hidrocarburo proveniente de un proceso de mejoramiento de crudo, desarrollando una metodología para obtener tamaños de partículas de sólidos menores a 500 μm , que permitieran la dispersión de éstos en un crudo mejorado (fase líquida). Preparó dispersiones de diferentes concentraciones, hasta 12% en peso y verificó que las mismas tenían una viscosidad significativamente menor al crudo original. Al

analizar el efecto de la concentración de sólidos sobre el comportamiento reológico de la dispersión, encontró un aumento de la viscosidad proporcional al incremento de la concentración de asfaltenos, acorde al régimen diluido en el que trabajó. Observando el estado de la dispersión a través del tiempo, verificó la redisolución progresiva de los asfaltenos a su forma coloidal.

Brito, Cabello, Mendoza, Salazar y Trujillo (2013) evaluaron las propiedades hidrodinámicas de la dispersión sólido-líquido preparada por Salazar (2012), a partir de sus mediciones experimentales. Encontraron que la dispersión presentaba un comportamiento de flujo Newtoniano, sin límite de elasticidad. Emplearon diferentes modelos para predecir la caída de presión en tubería y evaluar su aplicación para el sistema en estudio. Concluyeron que se puede predecir la caída de presión en la tubería, a partir del modelo de Darcy con un error inferior al 11%, considerando la dispersión como una fase homogénea.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar dispersiones sólido-líquido de asfaltenos en un crudo desasfaltado, en condiciones estáticas y dinámicas, como potencial método de transporte para crudos pesados.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Optimizar el tratamiento térmico aplicado al residuo asfáltico, que permita la obtención de partículas sólidas para su dispersión en un crudo desasfaltado
- Analizar el efecto de la variación de concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico de la dispersión sólido-líquido, trabajando en un régimen tanto diluido como concentrado

- Estimar la región crítica donde la dispersión sólido-líquido cambia del régimen diluido al concentrado.
- Estudiar los cambios en la viscosidad y tamaño de partícula de la dispersión sólido-líquido, en condiciones estáticas, y su influencia en la estabilidad de la misma a través del tiempo.
- Estudiar los cambios reológicos de la dispersión sólido-líquido, en condiciones dinámicas, y su efecto sobre la estabilidad de la misma.
- Evaluar modelos matemáticos existentes en la literatura para cálculos de caída de presión en tubería de sistemas sólido-líquido.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se desarrollan las bases teóricas de la investigación mediante definiciones, nociones y principios en los cuales se sustenta el presente estudio; además de ser los factores primordiales para la interpretación de los resultados.

2.1. SISTEMAS DISPERSOS

Un sistema disperso es aquel donde partículas finas insolubles o ligeramente solubles se encuentran distribuidas en un medio continuo. Las partículas disgregadas en la fase continua se denominan fase dispersa, mientras que, la fase continua o externa es llamada medio o fase de dispersión (Kissa, 1999).

Tanto la fase dispersa como la continua puede ser un gas, líquido o sólido, en la Tabla N° 1 se resumen los diferentes sistemas dispersos de acuerdo al estado de agregación de cada fase.

Tabla N° 1. Sistemas dispersos (Kissa, 1999).

| Medio de dispersión | Fase dispersa | Descripción |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| Gas | Líquido | Aerosol |
| Gas | Sólido | Aerosol |
| Líquido | Gas | Espuma |
| Líquido | Líquido | Emulsión |
| Líquido | Sólido | Dispersión/Suspensión |
| Sólido | Gas | Espuma sólida |
| Sólido | Líquido | Emulsión sólida |
| Sólido | Sólido | Suspensión sólida |

2.1.1. Dispersión

Algunas veces el término dispersión es usado para referirse a cualquier sistema disperso; aunque lo correcto es utilizarlo para referirse específicamente a sistemas de sólidos dispersos en un medio continuo líquido. Dependiendo del tamaño de las partículas sólidas, las dispersiones se clasifican en (Everett, 1971):

- Dispersión coloidal: cuando las dimensiones de las partículas sólidas son de $1\ \mu\text{m}$ a 1nm .
- Dispersión heterogénea o suspensión: cuando las dimensiones de las partículas sólidas son mayores a $1\ \mu\text{m}$.

La distinción entre dispersión y suspensión de acuerdo a las definiciones anteriores requieren de información exacta acerca del tamaño de partícula. Por su parte, algunos autores usan ambos términos indistintamente agregando solo el término “coloidal” para diferenciarlos.

2.2. REOLOGÍA DE DISPERSIONES

La reología permite caracterizar dispersiones proporcionando información relacionada directamente con sus propiedades de flujo; sin embargo, el comportamiento reológico de los sistemas dispersos es extremadamente complejo dado el gran número de factores que intervienen. Muchos sistemas son viscoelásticos y exhiben fenómenos dependientes del tiempo como la tixotropía y la reopexia, por lo tanto la caracterización de una dispersión implica considerar el tiempo como otra variable. Cada sistema a estudiar podría considerarse como un mundo diferente, por lo que las generalizaciones no siempre son aplicables (García, 2008).

La sensibilidad de la viscosidad a pequeños cambios internos hace que la reología sea una herramienta valiosa para los estudios teóricos de dispersiones ya que permite explicar las interacciones de partículas, el efecto de dispersantes, la floculación de dispersiones y las relaciones que rigen su comportamiento de flujo. El

comportamiento de las dispersiones de bajo efectos de cizalla es crítico para su bombeo y transporte (Kissa, 1999).

2.2.1. Influencia de la fase dispersa

La presencia de partículas afecta el gradiente de velocidad desarrollado por el efecto de corte durante el flujo, agotando parte de la energía necesaria para mover el líquido. Si la tasa de corte (fuerza aplicada) es constante, la pérdida de energía causada por la interferencia de las partículas resulta en un aumento de la viscosidad (Figura N° 1).

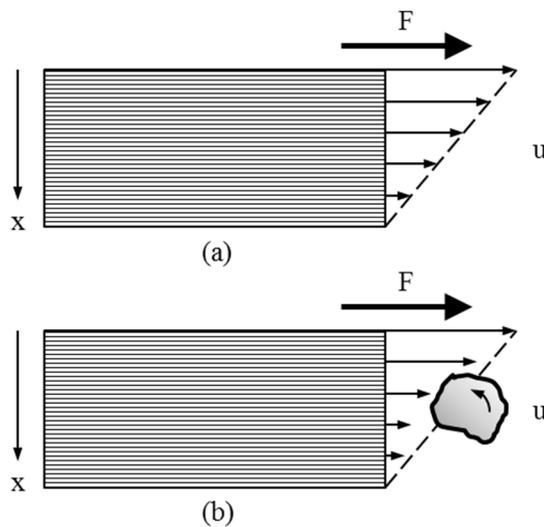


Figura N° 1. Perfiles de velocidad en flujo laminar: (a) Líquido puro y (b) Dispersión (Kissa, 1999).

Ya que las líneas de flujo pueden verse modificadas de acuerdo a la geometría de la partícula, aquellas con morfología compleja producen un mayor aumento de la disipación de energía, por lo tanto la viscosidad de una dispersión depende del volumen ocupado por las partículas (García, 2008).

Para sistemas de dispersiones diluidas, la variación de la viscosidad de la fase continua por la presencia de una fase dispersa está descrita por la ecuación de Einstein (García, 2008):

$$\mu_M = \mu_L(1 + 2,5C_S) \quad (1)$$

donde:

μ_M : viscosidad de la mezcla ($kg/m.s$)

μ_L : viscosidad del líquido ($kg/m.s$)

C_S : fracción volumétrica de sólidos (*adim*)

La ecuación (1) de Einstein se basa en el hecho que la fase dispersa está muy diluida, es decir, las partículas están tan alejadas entre sí que unas no ven la presencia de otras. Cuando las suspensiones son concentradas, las líneas de flujo se modifican notablemente y unas partículas interaccionan con otras aumentando aún más la viscosidad de la dispersión, siendo esta mayor a la predicha por la ecuación de Einstein. En la bibliografía existen numerosas correlaciones entre viscosidad y fracción volumétrica de sólidos que ponen de manifiesto el progresivo aumento de la viscosidad al aumentar la concentración de sólidos.

2.2.2. Efecto del tamaño de la partícula y distribución de tamaños de la fase dispersa

Además de la concentración de la fase dispersa, otro factor a tener en cuenta es el tamaño y distribución de la fase dispersa.

La viscosidad de dispersiones diluidas es independiente del tamaño de partícula, hasta cierto valor de concentración de agregados dispersos. En dispersiones concentradas el tamaño de partícula cobra importancia en función del balance de fuerzas hidrodinámicas y fuerzas Brownianas, así como de cuan rígidas o deformables son las partículas, ya que se pueden desarrollar esfuerzos de fluencia y viscoelasticidad de importancia al variar el tamaño de la partícula (Briceño, 1994).

Generalmente, al aumentar la amplitud de la distribución de tamaño de partícula, la viscosidad del sistema disminuye. Esto dado que las partículas más pequeñas pueden acomodarse entre los intersticios de las más grandes, reduciendo así las interacciones y por ende la viscosidad. Es como si las partículas más pequeñas y la fase continua conformaran un medio pseudocontinuo con respecto a las partículas más grandes, lo cual tienen como efecto reducir la fracción volumétrica efectiva. Sin embargo, una

vez ocupados los espacios libres entre partículas grandes, un aumento en la concentración de finos de la fase dispersa, provoca el aumento de la viscosidad del sistema (Briceño, 1994).

2.2.3. Efecto de la temperatura

De observaciones experimentales al aumentar la temperatura, la viscosidad de las dispersiones se reduce y el comportamiento reológico puede tornarse Newtoniano, en algunos casos. Esto no se atribuye solo a la reducción de la viscosidad de la fase continua debido al incremento de temperatura. La temperatura también puede modificar las propiedades interfaciales (induciendo o reduciendo la floculación), incrementar las fuerzas de dispersión Brownianas e incluso cambiar el contenido de fase interna, si la temperatura produce una expansión volumétrica importante en alguna de las fases. El efecto combinado de todas estas variables produce en la generalidad de los casos una reducción de la viscosidad con el aumento de la temperatura (Briceño, 1994).

2.2.4. Efecto de la presencia de aditivos

En ocasiones, distintos tipos de aditivos capaces de modificar la concentración real de la fase dispersa del sistema, afectan notablemente la reología de este tipo de sistemas. Además, cualquier sustancia que pueda modificar la carga superficial de la fase dispersa y por tanto su capacidad para atraerse o repelerse, modifica drásticamente el comportamiento reológico de los sistemas constituidos por varias fases (García, 2008).

2.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE FLUJO EN TUBERÍAS

El flujo limitado por superficies sólidas como tuberías, conductos o canales son tipos de flujo interno y sus pérdidas de presión se asocian a los efectos de fricción con la superficie. El flujo a través de tuberías es típico en ingeniería de procesos, la inmensa mayoría de los flujos en las plantas químicas ocurren dentro de ductos completamente

cerrados y el fluido circula presurizado, bien sea por bombeo o por poseer suficiente carga hidrostática.

Para un flujo en tubería debe tenerse en cuenta el comportamiento de la capa límite, esta es muy delgada a la entrada de la tubería, con lo que puede considerarse el flujo como no viscoso; sin embargo, a lo largo del flujo existe un aumento del espesor de la capa límite a causa de los efectos viscosos, hasta alcanzar un régimen de flujo completamente desarrollado (Shames, 1995).

La naturaleza del flujo a través de una tubería está determinada por el valor que toma el número adimensional de Reynolds, éste representa la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas de fricción, usualmente en función de parámetros geométricos y de flujo, se define como:

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (2)$$

donde:

Re : número de Reynolds (*adim*)

ρ : densidad del fluido (kg/m^3)

v : velocidad promedio de flujo (m/s)

D : diámetro de la tubería (m)

μ : viscosidad dinámica del fluido ($Pa \cdot s$)

Generalmente, en una tubería recta cuando se obtienen números de Reynolds menores a 2100 el régimen es laminar. Para Reynolds mayor de 4000, el régimen es turbulento. Y para Reynolds entre 2100 y 4000 el flujo es inestable y se forman ondulaciones, por lo que se denomina régimen de transición.

Otro parámetro a considerar en el flujo a través de tuberías es el factor o coeficiente de fricción para calcular las pérdidas de carga debida a la fricción, para régimen de flujo laminar se define como:

$$f = \frac{16}{Re} \quad (3)$$

donde:

f : factor de fricción de Fanning (*adim*)

Para flujo turbulento, se ha demostrado que el factor de fricción además del número de Reynolds depende de la rugosidad promedio de la pared de la tubería. Se han desarrollado correlaciones a partir de investigaciones experimentales, que dependen del tipo de tubería y otros parámetros, entre ellas se encuentra (Swamee y Jain, 1976):

$$f = \frac{0,25}{\left[\log \left(\frac{1}{3,7(D/\epsilon)} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^2} \quad (4)$$

donde:

ϵ : rugosidad promedio de la tubería (m)

Uno de los métodos más utilizados para evaluar el factor de fricción en régimen turbulento es emplear el diagrama de Moody (Figura N° 2); aún cuando la ecuación (4) produce valores del factor de fricción relativamente aceptables para la zona turbulenta de este. El diagrama de Moody muestra la gráfica del factor de fricción en función del número de Reynolds, con una serie de curvas paramétricas asociadas a la relación diámetro-rugosidad (Mott, 2006).

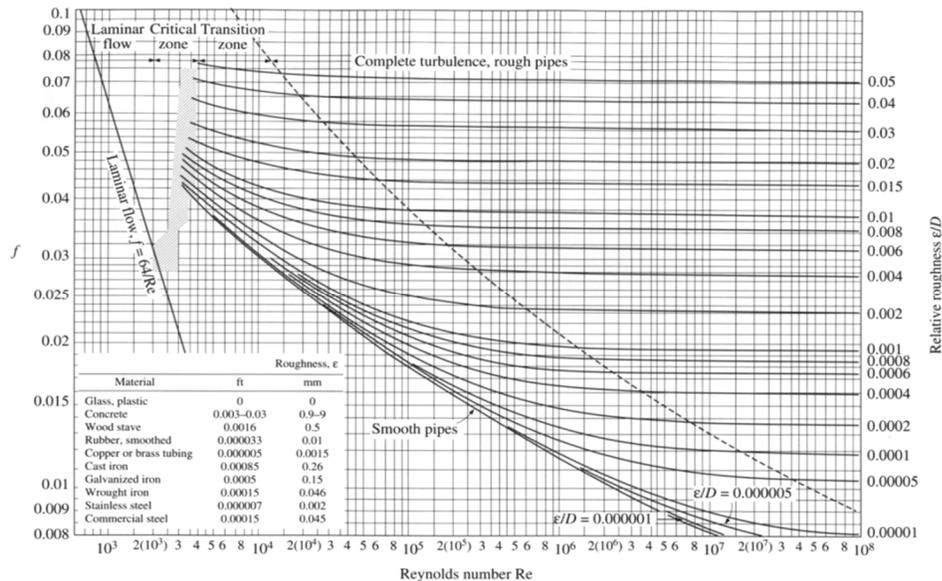


Figura N° 2. Diagrama de Moody (Mott, 2006).

2.4. FLUJO MULTIFÁSICO

El flujo multifásico es encontrado en un gran número de industrias e implica dos o más fases de propiedades diferentes, que son capaces de fluir simultáneamente en una tubería. Los últimos años se ha mostrado un gran aumento en el interés por comprender los casos más sencillos entre las posibles combinaciones: flujo bifásico gas-líquido, líquido-líquido, gas-sólido y líquido-sólido, estos tienen diversas aplicaciones, entre las que se pueden mencionar sistemas de petróleo y gas, plantas de procesamiento químico, minería, sistemas hidráulicos, recolección de polvo, entre otros (Govier y Aziz, 1977).

2.4.1. Flujo bifásico sólido-líquido

La mezcla de partículas sólidas en un líquido, que puede ser bombeado y transportado por tuberías se define como flujo sólido-líquido. Este tipo de flujo posee características tanto del sólido como del líquido y no puede tratarse como un pseudofluido con las mismas características de una de las fases.

Según Doron y Barnea (1996) la acumulación de partículas sólidas en el fondo de la tubería produce diferentes patrones de flujo, influyendo sobre la magnitud de la caída de presión, la erosión del tubo y otras características. De acuerdo a la distribución del sólido en la tubería, los patrones de flujo se clasifican comúnmente en:

- Flujo totalmente suspendido: este patrón es observado generalmente a altas tasas de flujo, donde las fuerzas debido a la turbulencia son mayores a la fuerza de gravedad; a su vez, este patrón se subdivide en dos: (a) flujo pseudo-homogéneo, donde todas las partículas sólidas se encuentran suspendidas uniformemente a través de la sección transversal de flujo en cualquier posición a lo largo de la dirección de flujo (Figura N° 3.a) y (b) flujo heterogéneo, donde las partículas forman un gradiente de concentración a través de la sección transversal de la tubería (Figura N° 3.b).

- Flujo con lecho movible: en este patrón las partículas sólidas se acumulan en el fondo de la tubería en una capa densa deslizándose lentamente debido a las bajas tasas de flujo, este tipo de flujo es llamado también flujo de doble capa (Figura N° 3.c).
- Flujo con lecho estacionario: en este patrón las tasas de flujo son más bajas que el caso anterior, las partículas sólidas se acumulan en el fondo de la tubería en una capa estacionaria (Figura N° 3.d).

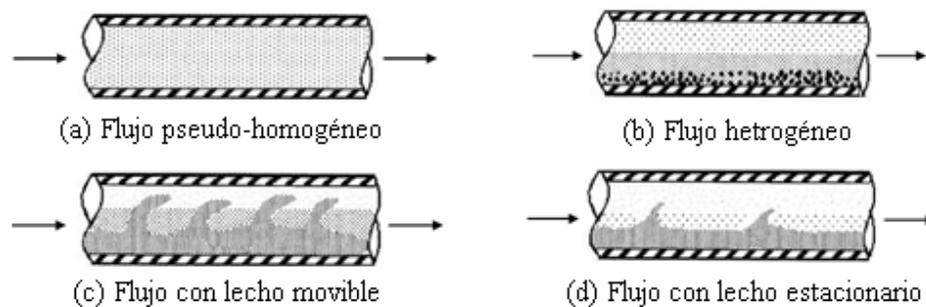


Figura N° 3. Patrones de flujo sólido-líquido (Márquez, 2004).

2.5. VARIABLES FUNDAMENTALES EN FLUJO SÓLIDO-LÍQUIDO

Generalmente, a nivel macroscópico el flujo sólido-líquido luce homogéneo; sin embargo, para su caracterización se debe tomar en cuenta que la presencia microscópica de otra fase modifica su comportamiento en forma significativa.

2.5.1. Velocidad media de la mezcla

La velocidad media de la mezcla representa la distancia promedio que recorre la mezcla por unidad de tiempo, relacionando el caudal de la mezcla y el área de sección transversal de la tubería, se define como:

$$v_M = \frac{Q_S}{A} + \frac{Q_L}{A} \quad (5)$$

donde:

v_M : velocidad media de la mezcla (m/s)

Q_S : caudal de las partículas sólidas (m^3/s)

Q_L : caudal del líquido (m^3/s)

A : área de sección transversal de la tubería (m^2)

La ecuación (5) puede tomar la forma:

$$v_M = \frac{Q_M}{A} \quad (6)$$

donde:

Q_M : caudal de la mezcla (m^3/s)

2.5.2. Fracción volumétrica de sólidos

Representa la fracción en volumen ocupado por las partículas sólidas respecto al volumen total de la mezcla. La fracción volumétrica de sólidos es uno de los factores más importante que afecta la viscosidad de la dispersión, se define como:

$$C_S = \frac{Q_S}{Q_M} \quad (7)$$

Si se conoce la densidad de los constituyentes individuales y de la mezcla se puede usar la ecuación:

$$C_S = \frac{\rho_M}{\rho_S} C_W \quad (8)$$

donde:

C_W : fracción másica de las partículas sólidas (*adim*)

ρ_M : densidad de la mezcla (kg/m^3)

ρ_S : densidad de las partículas sólidas (kg/m^3)

2.5.3. Velocidad de sedimentación libre

Cuando se tiene un sistema sólido-líquido en reposo las partículas luego de cierto período de aceleración alcanzan una rapidez uniforme y descendente debido al equilibrio entre las fuerzas de arrastre y la fuerza de gravedad, esta es llamada velocidad de sedimentación libre y en ocasiones es aplicable a la estabilidad de suspensiones y emulsiones no floculadas. Se define como (Govier y Aziz, 1977):

$$v_o = \frac{g(\rho_S - \rho_L)d_p^2}{18\mu_L} \quad (\text{Ley de Stokes}) \quad Re_p < 1 \quad (9)$$

$$v_o = 0,20 \left(g \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,72} \frac{d_p^{1,18}}{\left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{0,45}} \quad 1 < Re_p < 1000 \quad (10)$$

$$v_o = 1,74 \left(g \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \right)^{0,50} d_p^{0,50} \quad (\text{Ley de Newton}) \quad Re_p > 1000 \quad (11)$$

donde:

v_o : velocidad de sedimentación libre (m/s)

g : aceleración de gravedad (m/s^2)

ρ_L : densidad del líquido (kg/m^3)

d_p : diámetro de la partícula sólida (m)

Re_p : número de Reynolds de la partícula (*adim*)

La velocidad de sedimentación libre es una función del número de Reynolds de la partícula, que a su vez depende de la velocidad de la partícula. Para calcularla se debe realizar un procedimiento de tanteo calculando la velocidad de sedimentación libre, el número de Reynolds de la partícula y verificar el cumplimiento de su correspondiente ley.

El número de Reynolds de la partícula se evalúa de forma análoga al número de Reynolds de la ecuación (2) mediante:

$$Re_p = \frac{\rho_L v_o d_p}{\mu_L} \quad (12)$$

2.5.4. Coeficiente de arrastre

En el caso de flujo alrededor de objetos inmersos el coeficiente de arrastre indica la facilidad con la que una partícula pasa a través de un fluido, relacionando la fuerza de arrastre total por unidad de área y la energía cinética por unidad de volumen (Geankoplis, 1998). Se define como:

$$C_D = \frac{F_D/A_p}{\rho_L v_o^2/2} \quad (13)$$

donde:

C_D : coeficiente de arrastre de las partículas (*adim*)

F_D : fuerza de arrastre(*N*)

A_p : área proyectada de la partícula (m^2)

Mediante estudios experimentales y análisis dimensionales se ha probado que el coeficiente de arrastre es función del número de Reynolds de la partícula, para partículas esféricas se define como (Govier y Aziz, 1977):

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad Re_p < 1 \quad (14)$$

$$C_D = \frac{30}{Re_p^{0,625}} \quad 1 < Re_p < 1000 \quad (15)$$

$$C_D = 0,44 \quad 1000 < Re_p < 2 \times 10^5 \quad (16)$$

$$C_D = 0,10 \quad Re_p > 2 \times 10^5 \quad (17)$$

2.5.5. Velocidad crítica

Un parámetro de importancia considerable en el transporte de dispersiones sólido-líquido es la velocidad crítica de transporte, ya que por debajo de esta los sólidos dispersos empiezan a sedimentar en el fondo de la tubería. Esta velocidad representa el límite entre el flujo con lecho estacionario y todos los demás patrones de flujo suspendido. Para estimar la velocidad crítica se puede emplear la correlación presentada por Zandi y Govatos (1967):

$$v_c^2 = 40 \frac{C_S D g (\rho_S - \rho_L)}{\sqrt{C_D} \rho_L} \quad (18)$$

donde:

v_c : velocidad crítica $\left(\frac{m}{s}\right)$

2.5.6. Delimitación de los patrones de flujo

Turian y Yuan (1977) estudiaron los posibles esquemas para la correlación de datos relativos al flujo sólido-líquido. El modelo desarrollado proporciona una mejor capacidad de predicción con respecto a procedimientos previos y son aplicables a un amplio rango de condiciones. Para la delimitación de los patrones de flujo, los investigadores presentaron un grupo adimensional denominado número de régimen, se define como:

$$R_{ab} = \frac{v_M^2 \rho_L}{K_t C_S^{\alpha_t} f_L^{\beta_t} C_D^{\gamma_t} D (\rho_S - \rho_L) g} \quad (19)$$

donde:

R_{ab} : número de régimen (*adim*)

$K_t, \alpha_t, \beta_t, \gamma_t$: constantes dependientes de los regímenes a evaluar (*adim*)

f_L : factor de fricción del líquido (*adim*)

Los subíndices a, b se refieren al par de patrones de flujo a evaluar. El punto de transición entre regímenes contiguos se logra cuando el factor $R_{ab} = 1$. Cuando el número de régimen es menor que la unidad el régimen corresponde al más lento de los dos, mientras que, cuando el número de régimen es mayor a la unidad el régimen corresponde al más rápido, esto debido a que los cambios en la velocidad afectan principalmente al número de régimen (Turian y Yuan, 1977). En la Tabla N° 2 se muestran los valores de las constantes presentadas por los investigadores, para la evaluación de la ecuación (19).

Tabla N° 2. Constantes de los números de régimen (Turian y Yuan, 1977).

| Transición entre patrones de flujo | Constantes | | | |
|------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| | K_t | α_t | β_t | γ_t |
| R_{01} | 31,93 | 1,083 | 1,064 | -0,06160 |
| R_{02} | 0,4605 | -0,3227 | -1,065 | -0,5910 |
| R_{03} | 0,3707 | 0,3183 | -0,8837 | -0,7496 |
| R_{12} | 2,411 | 0,2263 | -0,2334 | -0,3840 |
| R_{13} | 1,167 | 0,5153 | -0,3820 | -0,5724 |
| R_{23} | 0,2859 | 1,075 | -0,6700 | -0,9375 |

donde:

0: régimen de flujo con lecho estacionario

1: régimen de flujo con lecho móvil

2: régimen de flujo heterogéneo

3: régimen de flujo pseudo-homogéneo

En 1987, Turian, Hsu y Ma presentaron una modificación para la constante K_t de la ecuación (19). En la Tabla N° 3 se muestran los valores de las constantes presentadas por los investigadores.

Tabla N° 3. Constantes de los números de régimen modificadas (Turian, Hsu y Ma, 1987).

| Transición entre patrones de flujo | Constantes | | | |
|------------------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| | K_t | α_t | β_t | γ_t |
| R_{01} | 4641,4 | 1,083 | 1,064 | -0,06160 |
| R_{02} | 0,1042 | -0,3227 | -1,065 | -0,5910 |
| R_{03} | 1,604 | 0,3183 | -0,8837 | -0,7496 |
| R_{12} | 6,832 | 0,2263 | -0,2334 | -0,3840 |
| R_{13} | 12,51 | 0,5153 | -0,3820 | -0,5724 |
| R_{23} | 40,44 | 1,075 | -0,6700 | -0,9375 |

2.6. MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL CÁLCULO DE CAÍDAS DE PRESIÓN EN TUBERÍAS

2.6.1. Factor de fricción de la mezcla

Para sistemas heterogéneos con partículas de tamaño uniforme, Durand en 1952 desarrollo una correlación para el factor de fricción en flujo horizontal, se define como (Wasp, Kenny y Gandhi, 1977):

$$f_M = f_L \left[1 + K \left(\frac{gD}{v_M^2} \left(\frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \right) \frac{1}{\sqrt{C_D}} \right)^{3/2} C_S \right] \quad (20)$$

donde:

f_M : factor de fricción de la mezcla (*adim*)

K : constante (80-150)

Para velocidades de flujo mayores que la velocidad de deposición la ecuación (20) toma la forma:

$$\frac{f_M - f_L}{f_L C_S} = 82 \left[\frac{v_M^2}{gD} \left(\frac{\rho_L}{\rho_S - \rho_L} \right) \sqrt{C_D} \right]^{-3/2} \quad (21)$$

Por otra parte, Turian y Yuan (1977) evaluaron las correlaciones desarrolladas para el cálculo de coeficiente de fricción para sistemas de flujo sólido-líquido en tuberías y debido a las limitaciones que imponían los trabajos previos presentaron una nueva, la cual afirmaron, tiene ventaja sobre otras ya que toma en cuenta el patrón de flujo que tiene la mezcla para la determinación de las pérdidas por fricción, lo definieron como:

$$f_M - f_L = K C_S^\alpha f_L^\beta C_D^\gamma \left(\frac{v_M^2 \rho_L}{D(\rho_S - \rho_L)g} \right)^\delta \quad (22)$$

donde:

$K, \alpha, \beta, \gamma, \delta$: constantes dependientes del régimen de flujo (*adim*)

En la Tabla N° 4 se muestran los valores de las constantes presentadas por Turian y Yuan (1977), para la evaluación de la ecuación (22).

Tabla N° 4. Constantes para el cálculo del factor de fricción (Turian y Yuan, 1977)

| Régimen de flujo | Constantes | | | | |
|------------------------|------------|----------|---------|----------|----------|
| | K | α | β | γ | δ |
| Con lecho estacionario | 0,4036 | 0,7389 | 0,7717 | -0,4054 | -1,0960 |
| Con lecho movible | 0,9857 | 1,0180 | 1,0460 | -0,4213 | -1,3540 |
| Heterogéneo | 0,5513 | 0,8687 | 1,2000 | -0,1677 | -0,6938 |
| Pseudo-homogéneo | 0,8444 | 0,5024 | 1,4280 | 0,1516 | -0,3531 |

Así mismo, en la Tabla N° 5 se muestran los valores de las constantes de acuerdo a la modificación hecha por Turian et al. (1987).

Tabla N° 5.Constantes para el cálculo del factor de fricción modificadas (Turian et al., 1987)

| Régimen de flujo | Constantes | | | | |
|------------------------|------------|----------|---------|----------|----------|
| | K | α | β | γ | δ |
| Con lecho estacionario | 12,1270 | 0,7389 | 0,7717 | -0,4054 | -1,0960 |
| Con lecho movable | 107,0900 | 1,0180 | 1,0460 | -0,4213 | -1,3540 |
| Heterogéneo | 30,1150 | 0,8687 | 1,2000 | -0,1677 | -0,6938 |
| Pseudo-homogéneo | 8,5380 | 0,5024 | 1,4280 | 0,1516 | -0,3531 |

2.6.2. Caída de presión

Una componente de la pérdida de energía para un fluido que circula por una tubería es la fricción, esta es proporcional a la velocidad del flujo y la relación longitud-diámetro de la corriente, se puede hallar mediante la ecuación de Darcy (Aude, Cowper, Thompson y Wasp, 1971):

$$\Delta P = \frac{2f_M v_M^2 L}{gD} \quad (23)$$

donde:

ΔP : pérdida de energía debido a la fricción (m)

L : longitud de la corriente de flujo (m)

Por lo general, se puede expresar por unidad de longitud y luego extenderse para todo el sistema, así la ecuación (23) toma la forma:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{2f_M v_M^2}{gD} \quad (24)$$

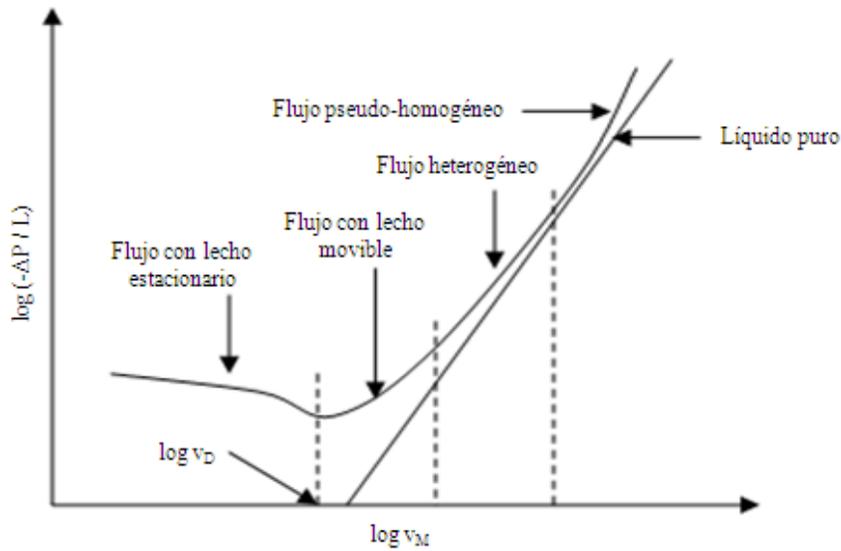


Figura N° 4. Caída de presión para dispersiones sólido-líquido (Turian y Yuan, 1977).

Para el flujo de una dispersión en tuberías, el gráfico de Gradiente de Presión vs. Velocidad Promedio, en escala logarítmica, típicamente tiene la forma de la Figura N° 4. En la misma se evidencia la diferencia de la pérdida de energía por fricción entre la suspensión y el líquido de transporte puro, de acuerdo a los diferentes patrones de flujo desarrollados en función a la velocidad media de la mezcla, tal diferencia es una medida de la desviación del comportamiento de flujo de la mezcla sólido-líquido.

2.7. RESINAS, ASFALTENOS Y LA ESTRUCTURA DEL PETRÓLEO

Los crudos pesados suelen ser consecuencia de la oxidación bacteriana de hidrocarburos dentro de la roca del yacimiento, estos poseen diferentes propiedades físico-químicas, generalmente tienen una alta viscosidad, alto contenido de metales, azufre y asfaltenos. Diferentes categorías de crudo pesado son definidas de acuerdo a su densidad, entre ellas se tiene (Saniere et al., 2004):

- Crudos pesados, con °API entre 10 y 20.
- Crudos extrapesados, con °API menor a 10, cuando la viscosidad “in situ” (en sitio) es mayor a 10.000 cP se considera que es bitumen; por otro lado cuando es menor a 10.000 cP se considera crudo extrapesado.

En general, las composiciones y propiedades de los crudos pesados varían significativamente desde estructuras simples hasta macromoléculas. La caracterización es un paso clave para estimar la estabilidad del crudo, comúnmente la identificación de sus componentes individuales, la identificación de fracciones con componentes similares y la comprensión de la naturaleza e interacción entre las diversas especies es complicado; sin embargo, el análisis SARA es comúnmente empleado ya que permite separar una muestra en cuatro clases de compuestos: (a) saturados, (b) aromáticos, (c) resinas y (d) asfaltenos (Figura N° 5).

La fracción de saturados consiste en un líquido translúcido de color blanquecino y viscoso compuesto principalmente de parafinas. La fracción aromática es un líquido viscoso de color rojizo compuesta por hidrocarburos aromáticos con distintos grados de condensación, diferentes sustitutos de alquilo y heteroátomos. Por otra parte, las resinas y los asfaltenos constituyen la fracción más pesada de compuestos aromáticos y nafténicos que se encuentran en el crudo (Mansoori, Vazquez y Shariaty-Niassar, 2007).

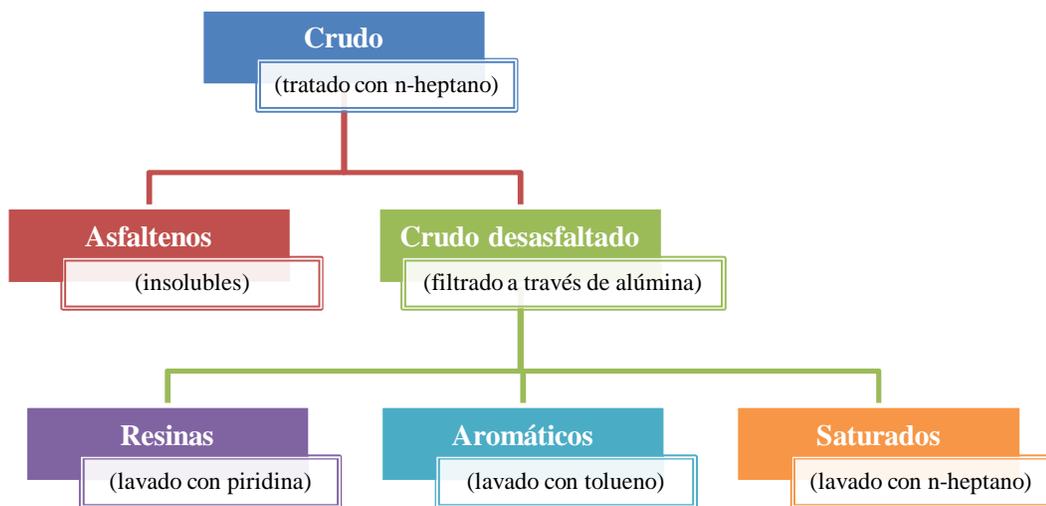


Figura N° 5. Método simplificado SARA de fraccionamiento de crudo (Speight, 2004).

La fracción pesada (resinas y asfaltenos) es la más problemática de comprender debido a la gran variedad de compuestos orgánicos constituyentes, los cuales poseen estructuras químicas complejas y difíciles de identificar exactamente.

2.7.1. Resinas

La fracción de resinas es de color marrón oscuro, tiene un aspecto entre un líquido espeso y viscoso y un semisólido (Figura N° 6.a), no se puede definir en términos de sus componentes químicos; sin embargo, se pueden definir en base a su solubilidad: es soluble en n-pentano y n-heptano pero insoluble en propano y butano líquido. Las resinas juegan un papel importante en la estabilidad del crudo y evitan la separación de los asfaltenos como una fase separada. Las investigaciones han demostrado la presencia de una variedad de hidrocarburos y grupos funcionales presentes en la fracción de resinas entre los que se encuentran tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, grupos hidroxilo, grupos éster, ácidos, carbonilos y azufre-oxígeno (Speight, 2004).

2.7.2. Asfaltenos

Los asfaltenos son los constituyentes de mayor peso molecular y polaridad en el crudo. La cantidad y la caracterización de los asfaltenos dependen en mayor o menor medida de la fuente de obtención del crudo. Los asfaltenos son sólidos friables de color marrón oscuro a negro (Figura N° 6.b); no tienen punto de fusión definido y por lo general al calentarlos se expanden y burbujan, dejando un residuo carbonoso. Se obtienen por precipitación mediante la adición de un solvente no polar con una baja tensión superficial, los solvente comúnmente utilizados para este fin son naftas de bajo punto de ebullición, éteres, n-pentano, i-pentano, n-heptano, y similares (Speight, 2004).



(a)



(b)

Figura N° 6. Fracciones pesadas del crudo: (a) Resinas y (b) Asfaltenos (Goual, 2012).

2.7.3. Solubilidad e interacciones Resinas-Asfaltenos

Existen pruebas de que la estructura de la fracción de resinas difiere muy poco de su fracción de asfaltenos correspondiente, se tiene que la diferencia principal es la proporción de carbono aromático dentro de cada fracción.

Se ha demostrado que los monómeros de asfaltenos pueden formar agregados en solución mediante fuerzas intermoleculares de enlaces π y puentes de hidrógeno, las resinas reducen esta tendencia mediante la perturbación de las interacciones gracias a la presencia de sus varios grupos funcionales (Spiecker, Gawrys, Trail y Kilpatrick, 2003).

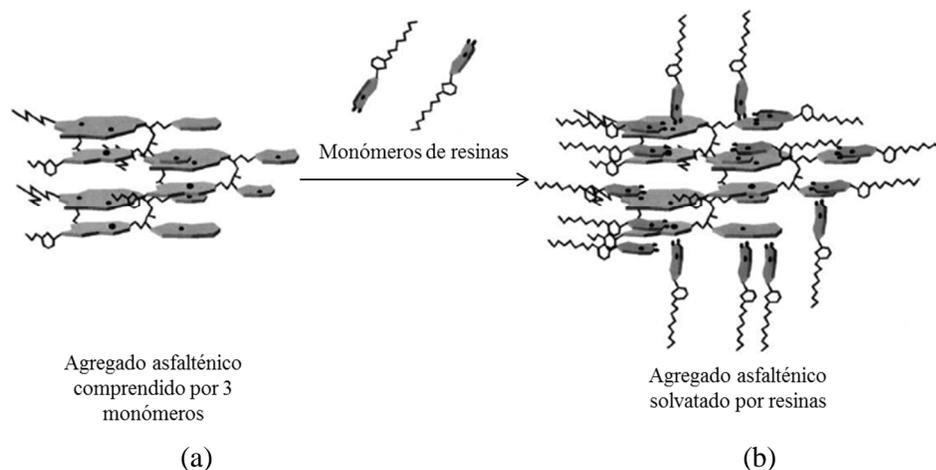


Figura N° 7. Agregado asfáltico: (a) en ausencia de resinas y (b) en presencia de resinas (Spiecker, Gawrys, Trail y Kilpatrick, 2003).

Se tiene que los compuestos aromáticos en las resinas son capaces de solvatar la porción del anillo condensado de los asfaltenos, produciendo un agregado resina-asfalteno estabilizado. La capacidad de las resinas de disociar enlaces intermoleculares entre asfaltenos resulta en la reducción de tamaños de agregados asfáltenicos (Figura N° 7). Por esto, en el equilibrio los asfaltenos no se encuentren como aglomerados detectables en el crudo sino como entidades individuales peptizadas y disgregadas efectivamente por las resinas.

2.8. TRANSPORTE DE CRUDOS PESADOS

El vertiginoso decrecimiento de la producción de petróleos medios y livianos, la persistente demanda de energía y el fuerte mercado competitivo de la industria petrolera hace necesario el desarrollo de alternativas para el aprovechamiento de los crudos pesados. Sin embargo, debido a su alta viscosidad, precipitación de parafinas, producción de arena y otras complicaciones, los crudos pesados no pueden ser transportados en tuberías de forma convencional desde los sitios de producción hasta las refinerías, por lo que es necesario realizarle tratamientos adicionales.

Saniere et al. (2004) describieron y compararon los diferentes métodos de transporte de crudos pesados con el fin incentivar su mejoramiento o el desarrollo de otros nuevos, en la Tabla N° 6 se presenta la comparación entre los métodos de transporte hecha por los investigadores.

Tabla N° 6. Comparación métodos de transporte de crudos pesados (Saniere et al., 2004).

| | Calentamiento | Dilución | Mejoramiento | Emulsión | Flujo Anular |
|--------------------------------------|--------------------------|---|---------------------|--|--|
| Diámetro de tubería requerido | Normal | Grande | Normal | Grande | Normal |
| Corrosión | Potencial | Ninguno | Ninguno | Potencial | Potencial |
| Inversiones adicionales | Normal (Calentadores) | Alta (Sistema paralelo de diluyente) | Alta (Mejorador) | Normal/Alta (Sistema de suministro) | Normal/Alta (Sistema de aplicación) |
| Problemas ambientales | Fuentes de electricidad | No especificado | No especificado | Separación y tratamiento de aguas | Tratamiento de aguas |

Los métodos de transporte de crudos pesados poseen diferentes ventanas de aplicación, grado de madurez, ventajas y desventajas; sin embargo, el desarrollo de los sistemas de transporte debe considerar otras alternativas que permitan la disposición y manejo de los crudos pesados para su amplio aprovechamiento.

2.9. DESASFALTADO DE CRUDOS PESADOS

El desasfaltado se realiza para remover impurezas del crudo, como metales y azufre, disminuir la viscosidad, aumentar la gravedad API y reducir el contenido de asfaltenos. De este proceso se obtiene el asfalto residual, que concentra asfaltenos, metales y otros contaminantes, y el crudo desasfaltado que se transporta fácilmente hasta los centros de procesamiento y mejoramiento (Campos et al., s.f).

Comúnmente para el desasfaltado, se emplea una diversa gamma de solventes que va desde hidrocarburos ligeros hasta gasolinas ligeras. Estos procedimientos son costosos y complicados, requiriendo grandes cantidades de solvente en relación con la carga de hidrocarburos a tratar, producen grandes corrientes de asfaltenos, son inadecuados para separar metales como vanadio y níquel, que no se eliminan totalmente con la fracción de asfaltenos; además, el rendimiento y la calidad de los productos están vinculados a la naturaleza del solvente, así como las condiciones de funcionamiento (Billon, Morel y Péries, 1997).

Álvarez, Chirinos, Silva, Zabala y Perdomo (2012) presentaron la tecnología INT-MECS[®], desarrollada para recuperar y mejorar crudos provenientes de diferentes áreas de producción. Esta se basa en el proceso de desasfaltado de crudos, empleando como solvente parafinas de bajo peso molecular (extracción liquido-liquido), sin requerir condiciones severas de temperatura y presión.

La tecnología INT-MECS[®] puede ser usada para recuperar crudos provenientes de piscinas de desechos o mejorar crudos pesados, extrapesados y diluidos, dependiendo de su localización en la línea de producción: aguas arriba de las centrales de procesamiento, ayuda a reducir el consumo de diluentes empleados para facilitar el transporte de crudos pesados hasta los centros de mejoramiento; mientras que, aguas abajo de los mejoradores de baja conversión añade valor a los crudos sintéticos (Álvarez et al., 2012).

En la Figura N° 8 se muestra un diagrama de flujo de la tecnología INT-MECS[®], el proceso involucra ocho unidades básicas: (a) almacenamiento y acondicionamiento del crudo original, (b) almacenamiento del solvente, (c) unidad de contacto líquido-líquido, (d) separador líquido-residuo, (e) manejo y disposición de residuo, (f) pretatamiento crudo desasfaltado (DAO)-solvente, (g) unidad de recuperación de solvente y (h) almacenamiento del crudo desasfaltado.

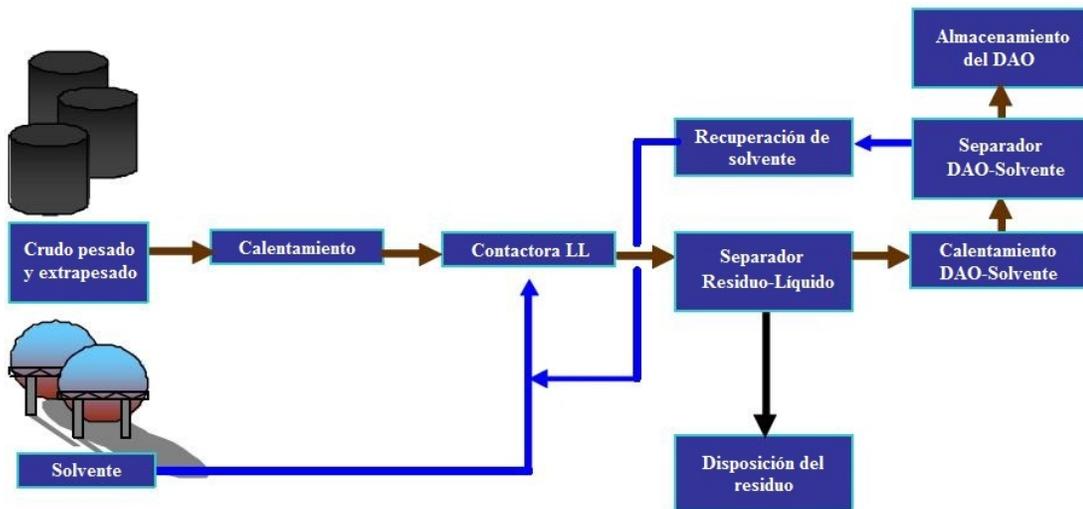


Figura N° 8. Proceso INT-MECS[®] (Álvarez et al., 2012).

2.10. DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO DE HIDROCARBUROS

Diversos estudios experimentales han expuesto las características de las dispersiones de hidrocarburos pesados, se han realizado estudios reológicos, análisis microscópicos y estructurales, se han implementado técnicas para comprobar la estabilidad del sistema disperso con el tiempo y se han evaluado variables que ayuden a comprender el comportamiento de flujo del sistema disperso sólido-líquido, además de su factibilidad como método para el transporte de crudos pesados.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se describen los métodos, técnicas y procedimientos utilizados para la investigación y de esta forma lograr el cumplimiento de los objetivos del presente trabajo especial de grado.

3.1. NIVEL DE INVESTIGACIÓN

En la presente investigación se evaluaron en condiciones estáticas y dinámicas, dispersiones sólido-líquido de hidrocarburos pesados, analizando el efecto de la variación en el contenido de sólidos sobre el comportamiento de flujo de las mismas. De acuerdo a Arias (1999), la investigación se ubica en un nivel explicativo, debido a que busca el porqué de los hechos mediante el establecimiento de relaciones causa-efecto.

3.2. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

El carácter de la presente investigación es básicamente experimental, ya que consiste en someter un sistema a determinadas condiciones o estímulos, para observar los efectos que se producen (Arias, 1999). La evaluación de las dispersiones sólido-líquido incluyó la ejecución de pruebas experimentales con muestras de diferente contenido de sólidos, modificado y manipulado por el investigador. Además, se planteó la observación del comportamiento reológico y microscópico de las muestras, en condiciones estáticas y dinámicas, para establecer sus propiedades de flujo y determinar su potencial aplicación en el transporte de crudos pesados.

3.3. POBLACION Y MUESTRA

Para la generación de las dispersiones sólido-líquido se emplearon asfaltenos como fase dispersa, provenientes de un residuo asfáltico, y un crudo desasfaltado como medio de dispersión, ambos obtenidos del proceso INT-MECS®. En la Tabla N° 7, se muestra la caracterización físico-química del crudo desasfaltado, información obtenida de los laboratorios de química analítica de PDVSA-INTEVEP.

Tabla N° 7. Caracterización fisicoquímica del crudo desasfaltado.

| Prueba | Valor | Unidad de medida |
|----------------------|--------------|-------------------------|
| Densidad (a 15°C) | 965,06 | <i>kg/m³</i> |
| Gravedad API | 14,98 | <i>° API</i> |
| Viscosidad (a 20 °C) | 3428,1 | <i>mPa s</i> |
| Agua y sedimentos | 1,48 | <i>% v/v</i> |
| Saturados | 10 | <i>% p/p</i> |
| Aromáticos | 59 | <i>% p/p</i> |
| Resinas | 29 | <i>% p/p</i> |
| Asfaltenos | 2 | <i>% p/p</i> |

En la Tabla N° 8 se muestra la caracterización físico-química del residuo asfáltico previo al tratamiento de calentamiento, información obtenida igualmente de los laboratorios de química analítica de PDVSA-INTEVEP.

Tabla N° 8. Caracterización fisicoquímica del residuo asfáltico.

| Prueba | Valor | Unidad de medida |
|--------------------|--------------|-------------------------|
| Densidad (a 15 °C) | 1045 | <i>kg/m³</i> |
| Saturados | 2 | <i>% p/p</i> |
| Aromáticos | 36 | <i>% p/p</i> |
| Resinas | 49 | <i>% p/p</i> |
| Asfaltenos | 13 | <i>% p/p</i> |

Para analizar el efecto de la variación de concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico de la dispersión sólido-líquido, se prepararon muestras con diferente contenido de sólidos. Las concentraciones seleccionadas para la preparación de las mezclas, se presentan en la matriz experimental de la Tabla N° 9; así mismo se

presentan varias frecuencias correspondientes al motor de la bomba, con la finalidad de tener flujos diferentes y manejables de acuerdo a las características de la tubería y las sustancias a transportar. Las diferentes frecuencias son referenciadas del trabajo realizado por Salazar (2012), las cuales le permitieron obtener un patrón de flujo homogéneo y evitar la deposición de sólidos en la tubería.

Tabla N° 9. Matriz experimental diseñada para la ejecución de pruebas.

| Número de pruebas | Frecuencias (Hz) | Concentración de sólidos (% p/p) |
|--------------------------|-------------------------|---|
| 30 | 3,0 | 1 |
| | 4,9 | 6 |
| | 9,3 | 11 |
| | 15,8 | 16 |
| | 20,1 | 21 |
| | 28,7 | |

3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

3.4.1. Metodología para la obtención de partículas solidas

El residuo asfáltico de hidrocarburo debe ser sometido a un proceso que permita la obtención de tamaños de partículas sólidas para la dispersión de estas en el crudo desasfaltado; para esto, Salazar (2012) empleó una técnica de calentamiento, triturado y tamizado. La metodología consiste en calentar el residuo para fundir la muestra. Luego, se deja enfriar a temperatura ambiente obteniéndose un producto de mayor dureza, fácil de triturar y tamizar.

En el presente trabajo, para estimar la temperatura mínima del tratamiento térmico, se calentó el residuo a diferentes temperaturas (100, 150, 200, 250 y 300 °C) en un horno marca NABER modelo N161, durante dos horas; de acuerdo a la apariencia y estudios analíticos de las muestras calentadas, se determinó el punto idóneo para realizar el tratamiento térmico. El triturado se realizó de forma manual con un mortero cerámico; luego, para el tamizado se emplearon mallas marca RETSCH de aberturas de 106 y 500 µm, para un proceso de tamizado automático se utilizó de un

agitador mecánico de tamices marca RoTap, que imita el movimiento circular y de golpeo del tamizado manual con un movimiento mecánico uniforme.

Se debe destacar que la extracción de agregados asfálticos generalmente se realiza mediante la adición de alcanos lineales como n-heptano; sin embargo, dicha técnica no se aplicó en este estudio debido a los grandes volúmenes requeridos para obtener las cantidades de asfaltenos necesarios. Adicionalmente, el método necesita un proceso de recuperación de solvente, el cual afecta la viabilidad del proceso a escalas piloto e industrial.

3.4.2. Preparación de las muestras de dispersión sólido-líquido

Una vez obtenidas las partículas sólidas de asfaltenos, se procedió a la preparación de las dispersiones sólido-líquido, a diferentes concentraciones (Tabla N° 9) Para esto, se cuenta con un tanque de preparación de la mezcla construido en acero, abierto a la atmosfera y con una capacidad aproximada de 20 L; de acuerdo a esto, las dispersiones se prepararon con 10.000 g de crudo desasfaltado e incorporando de forma dosificada las cantidades necesarias de sólido para obtener las concentraciones requeridas. Para la homogeneización de las muestras, se mezcló con un agitador axial acoplado al tanque, la agitación se realizó a 600 rpm, una vez añadido todo el residuo la agitación se mantuvo durante 10 minutos.

3.4.3. Pruebas experimentales de la dispersión sólido-líquido

Las pruebas experimentales de la dispersión de asfaltenos en el crudo desasfaltado, se realizaron en condiciones dinámicas haciendo circular la mezcla por un sistema conformado por una bomba de engranajes de desplazamiento positivo, un tramo de tubería horizontal y diferentes instrumentos de medición de datos a lo largo del circuito. En la Figura N° 9 se muestra un diagrama del circuito empleado para la ejecución de las pruebas.

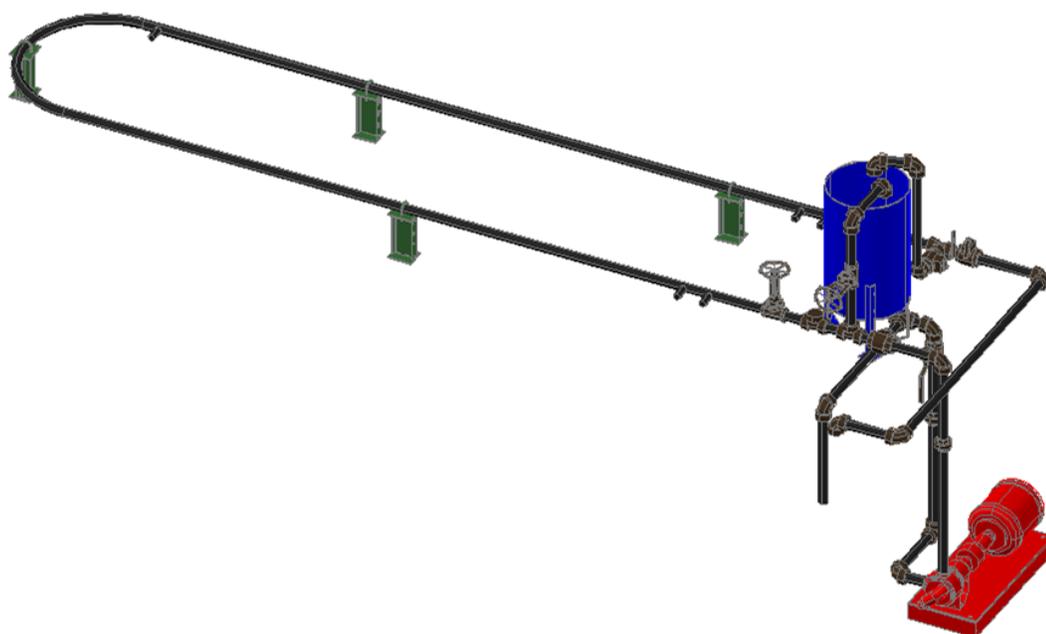


Figura N° 9. Diagrama del montaje experimental para la ejecución de pruebas.

El circuito inicia con el tanque de preparación de la mezcla seguido de una bomba de engranajes de desplazamiento positivo, que provee la energía necesaria para hacer fluir la muestra, en la Tabla N° 10 se muestran sus características. La bomba incluye un variador de frecuencia para el manejo de los diferentes caudales.

Tabla N° 10. Características de la bomba.

| Marca | Tipo | Capacidad máxima |
|-------|---|-----------------------------|
| VICAN | Bomba de desplazamiento positivo, de engranajes | Flujo: 114 L/min (1000 BPD) |
| - | Motor eléctrico trifásico | Potencia: 3 hp |

El tramo de tubería está constituido por dos segmentos de 3 metros unidos por un tubo en forma de “U”, sus características se presentan en la Tabla N° 11.

Tabla N° 11. Características de la tubería.

| Característica | Valor |
|-----------------------|-----------------|
| Ángulo de inclinación | 0 grados |
| Material | Acero comercial |
| Cédula | 80 |
| Diámetro nominal | 1 pulg |
| Diámetro interno | 0,957 pulg |

Instrumentos de medición de temperatura, presión, nivel y caída de presión, también se encuentran acoplados al circuito, con el fin de darle seguimiento a las variables operacionales del sistema. En la Tabla N° 12 se muestran las características de la instrumentación utilizada.

Tabla N° 12. Características de la instrumentación.

| Tipo | Marca | Rango de medición | Identificación |
|-----------------------------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Transmisor de nivel | Rosemount | 0-25 in H ₂ O | LT-101 |
| Transmisor de presión | | 0-1000 psi | PT-101 |
| Transmisor de presión | | 0-2000 psi | PT-102 |
| Transmisor de presión | | 0-300 psi | PT-103 |
| Transmisor de presión diferencial | | 0-1000 in H ₂ O | DPT-101 |
| Transmisor de temperatura | | 10-40 °C | TT-101 TT-102 |

Toda la instrumentación se encuentra conectada a un computador de escritorio que cuenta con un software desarrollado en Labview 8.5 para la adquisición de datos experimentales. Al final del circuito, se dispone de un tanque cilíndrico de plexiglás donde es contabilizado el caudal volumétrico manejado en el mismo.

3.4.4. Evaluación de la dispersión sólido-líquido

Para la evaluación de la dispersión en condiciones dinámicas, se hicieron estudios reológicos y microscópicos, para verificar las propiedades y el estado de la dispersión antes y después de someter la muestra a condiciones de flujo. Para esto, se utilizó un viscosímetro de cilindros concéntricos RotoVisco, modelo RV30, un densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 y un microscopio óptico Olympus modelo BX51. En la Figura N° 10 se muestra la metodología general para la evaluación en condiciones dinámicas, una vez preparadas las muestras.

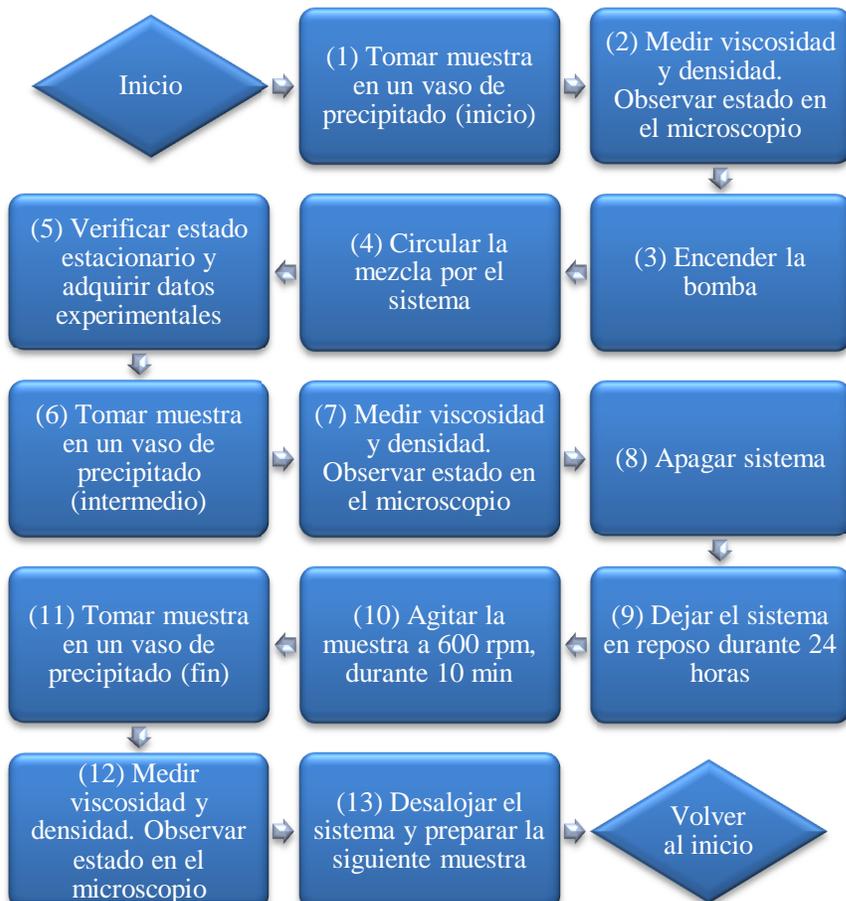


Figura N° 10. Esquema para la evaluación de la dispersión, condiciones dinámicas.

Finalmente, para la evaluación de la dispersión en condiciones estáticas, aquella fracción de la muestra que no se hizo fluir a través de la tubería horizontal, se hicieron estudios reológicos y microscópicos, para verificar las propiedades y el estado de la dispersión a través del tiempo. En la Figura N° 11 se muestra la metodología general para la evaluación en condiciones estáticas, una vez preparadas las muestras.

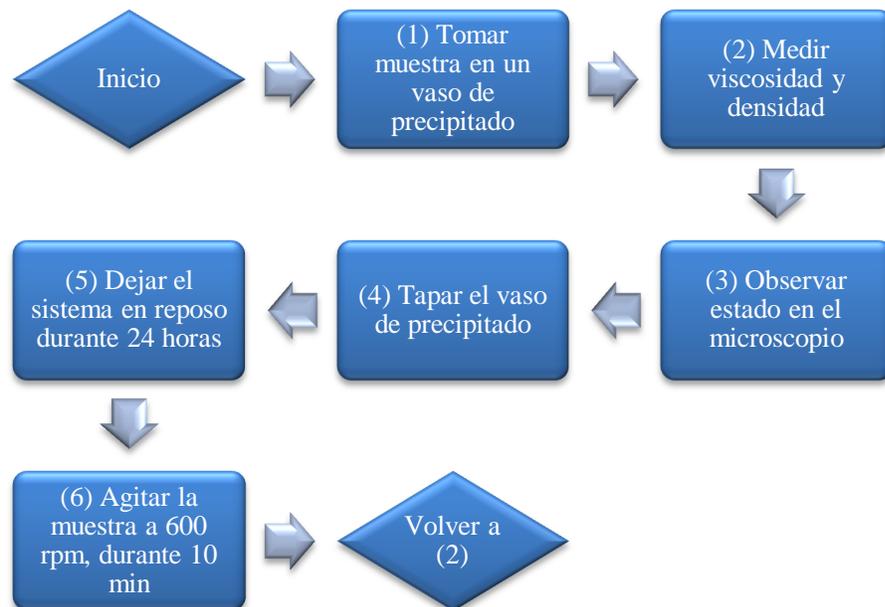


Figura N° 11. Esquema para la evaluación de la dispersión, condiciones estáticas.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y su correspondiente interpretación, análisis y discusión para establecer las conclusiones respectivas de acuerdo a las hipótesis planteadas.

4.1. OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS SÓLIDAS PARA SU DISPERSIÓN EN EL CRUDO DESASFALTADO

La optimización del tratamiento térmico se realizó calentando el residuo asfáltico a diferentes temperaturas durante dos horas, cuantificando el porcentaje de pérdida de masa en cada condición. Al evaluar el estado de los productos obtenidos, con el tiempo se observó que todos exhibían una consistencia similar a la del residuo original: poca fragilidad, difícil de triturar y tamizar, descartándose tales condiciones. Se decidió aplicar el tratamiento térmico durante 24 horas a las diferentes temperaturas, de igual forma cuantificándose la pérdida de masa, en la Figura N° 12 se muestra la comparación de pérdida de masa en cada caso.

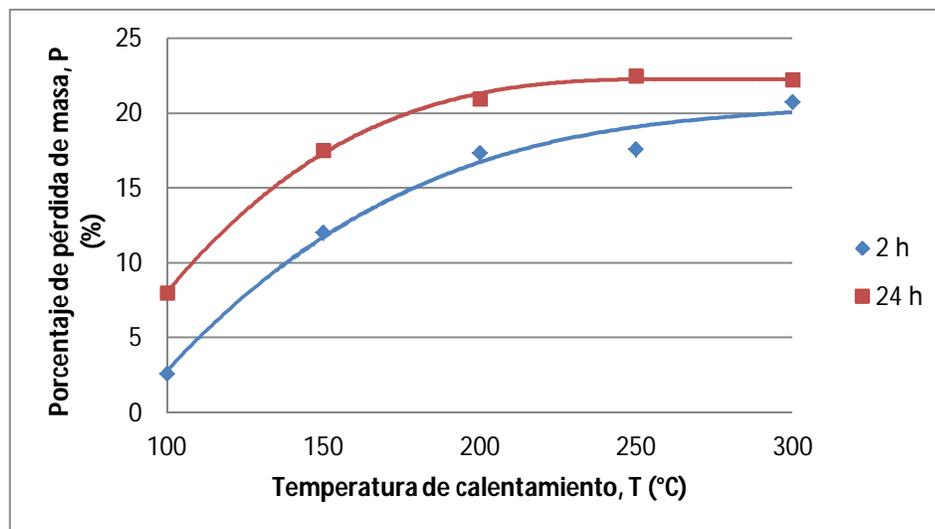


Figura N° 12. Pérdida de masa por calentamiento del residuo asfáltico.

Es de esperarse que la pérdida de masa haya aumentado con la temperatura del tratamiento térmico, ya que en este ocurrió la volatilización de productos livianos contenidos en el residuo asfáltico; asimismo, el porcentaje de masa pérdida se incrementó con el tiempo durante el cual se realizó el tratamiento debido a una mayor exposición del material a la fuente de calor lo que permitió una mayor separación de los componentes livianos y medianos constituyentes del residuo de hidrocarburo.

Los productos del calentamiento por 24 horas presentaron una consistencia de mayor dureza y fragilidad, por lo cual fueron caracterizados mediante estudios analíticos para la elección de la condición óptima para el proceso de tratamiento térmico, en la Tabla N° 13 se muestra la determinación de cada muestra sólida, así como del material original. Donde se puede apreciar una disminución de los componentes SARA con el aumento de la temperatura, así como el incremento en la tendencia a la formación de microcarbón. Adicionalmente, se aprecia la diferencia respecto a la muestra utilizada por Salazar (2012), donde el contenido de microcarbón es de 43% p/p mientras el de la muestra utilizada en esta investigación es de 29% p/p, además el contenido de aromáticos y resinas era mucho menor y el de saturados considerablemente mayor a la muestra trabajada en la presente investigación.

Tabla N° 13. Caracterización fisicoquímica del residuo asfáltico (a) antes y después del calentamiento a (b) 100, (c) 150, (d) 200, (e) 250, (f) 300 °C y (g) Salazar (2012) a 300 °C.

| Prueba | Valor | | | | | | | Unidad de medida |
|--------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) | (g) | |
| Densidad (a 15 °C) | 1045 | 1056 | 1049 | 1069 | 1059 | 1100 | 1103 | kg/m ³ |
| Saturados | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 14 | % p/p |
| Aromáticos | 36 | 37 | 36 | 37 | 34 | 34 | 15,4 | % p/p |
| Resinas | 49 | 44 | 45 | 47 | 47 | 47 | 31,6 | % p/p |
| Asfaltenos | 13 | 19 | 19 | 16 | 19 | 19 | 39 | % p/p |
| Microcarbón | 19,7 | 22,3 | 25,8 | 26,4 | 29,3 | 28,5 | 43,3 | % p/p |

El proceso de calentamiento del residuo asfáltico puede compararse con la destilación atmosférica, donde los diversos componentes del petróleo son separados por diferencias de volatilidad; en el caso del residuo asfáltico, se verifica una reducción en componentes saturados (de 2 a 0 % p/p), aromáticos (36 a 34 % p/p) y resinas (49 a 47 % p/p), lo que conllevó a un aumento en la fracción más pesada del residuo manejado, los asfaltenos (13 a 19 % p/p). El incremento en la formación de microcarbón (de 19,7 a 28,5 % p/p) se asocia a la degradación térmica que sufrió el material a las diferentes condiciones de calentamiento.

Al evaluar la apariencia de los productos del calentamiento durante 24 horas, los residuos calentados a 250 y 300 °C presentaron una consistencia similar entre si en cuanto a dureza y fragilidad, ambos con un aspecto similar al carbón permitían su triturado y tamizado, siendo estos puntos factibles para el tratamiento térmico que permitía la obtención de las partículas sólidas para su posterior dispersión en el crudo desasfaltado, por esto se estableció como condición mínima el calentamiento a 250 °C durante 24 horas, en la Figura N° 13 se muestra la apariencia del residuo original, el producto luego del calentamiento y el obtenido por Salazar (2012), teniendo esta ultima una apariencia más parecida al carbón.



(a) (b) (c)

Figura N° 13. Apariencia residuo INT-MECS®: (a) original, (b) calentado a 250 °C durante 24 horas y (c) muestra de Salazar (2012) calentado a 300 °C.

4.2. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE ASFALTENOS EN EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Una vez obtenidas las partículas sólidas de hidrocarburo, se prepararon dispersiones, a diferentes concentraciones (Tabla N° 9) trabajando en un régimen tanto diluido como concentrado para analizar el efecto de la variación de concentración de asfaltenos en el comportamiento reológico de la dispersión. Se estudiaron muestras con diferente contenido de sólidos a escala micro, preparadas con 100 g de crudo desasfaltado y las cantidades necesarias de residuo asfáltico.

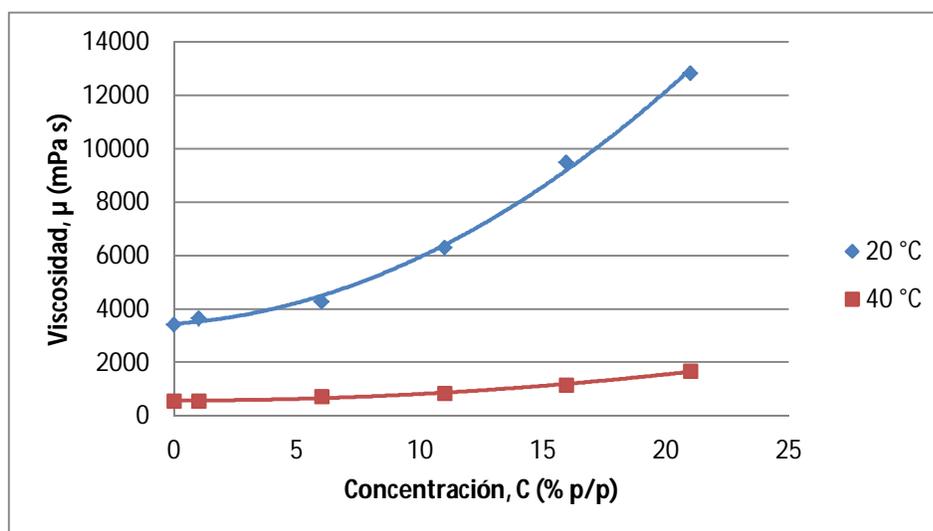


Figura N° 14. Viscosidad de las dispersiones.

La presencia de partículas sólidas dispersas en el crudo incrementa la viscosidad de la mezcla, esto se observa en la Figura N° 14 donde se muestran los cambios en la viscosidad de las dispersiones con el contenido de sólidos a 20 y 40 °C, en la curva de la mediciones a 20° C, se puede notar un aumento gradual de la viscosidad para concentraciones entre 0 y 10 % p/p mientras que, para las muestras por encima de 10 % p/p se observa un aumento brusco con una pendiente mucho mas pronunciada. Para comprobar que dicho comportamiento se conserva con el cambio de temperatura, se normalizó la data de la Figura N° 14 respecto al valor de viscosidad del blanco en cada caso, mediante la ecuación:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o} \quad (25)$$

donde:

μ_r : viscosidad relativa (*adim*)

μ : viscosidad de la muestra (*mPas*)

μ_o : viscosidad del crudo sin sólidos (*mPas*)

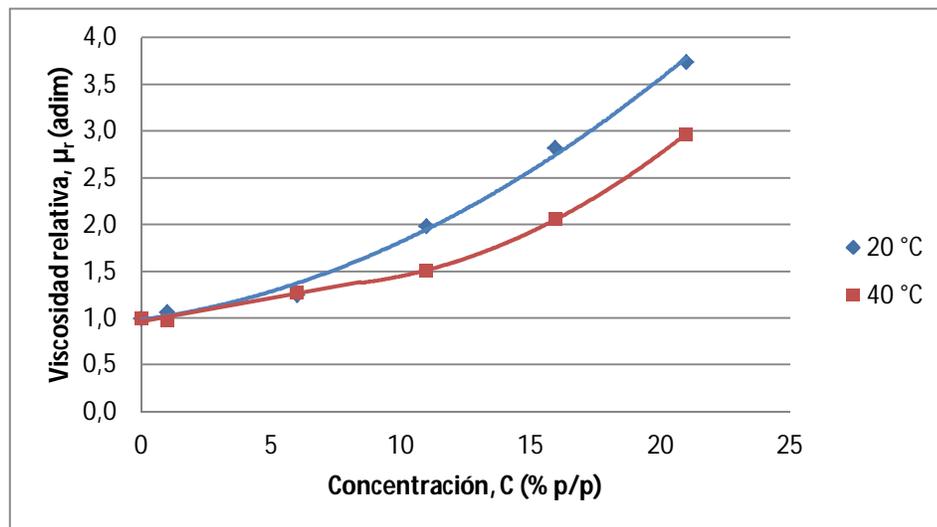


Figura N° 15. Viscosidad relativa de las dispersiones.

Empleando la ecuación (25), se obtiene la Figura N° 15 donde se observa un comportamiento relativamente similar en el aumento de la viscosidad de la dispersión para las diferentes temperaturas, confirmándose la repetitividad del mismo. Dicho comportamiento también fue observado por Hénaut et al. (2001), trabajando a 20 °C

los investigadores identificaron un aumento de la viscosidad proporcional al aumento de concentración de asfaltenos para muestras diluidas (concentraciones entre 0 y 10 % p/p); mientras que, para muestras más concentradas la viscosidad aumenta drásticamente, lo cual asociaron al entrelazado de los agregados asfaltenicos (Ver Figura N° 16).

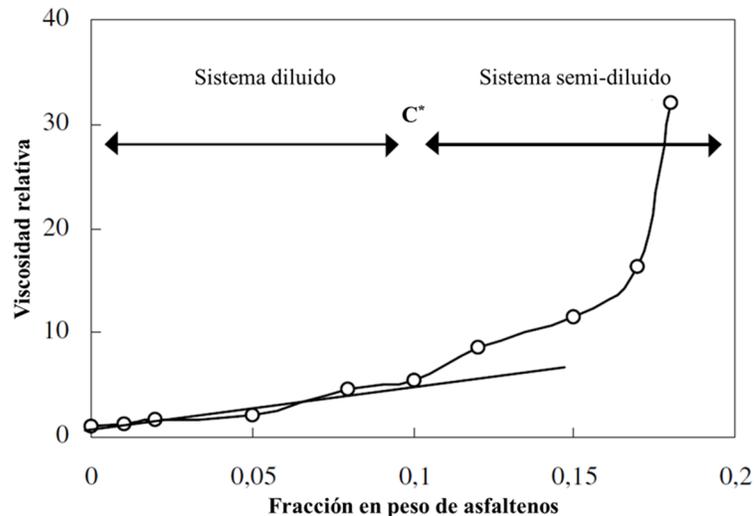


Figura N° 16. Viscosidad relativa muestras de Hénaut et al. (2001), T= 20 °C.

Ademas de Hénaut et al. (2001), otros investigadores identificaron una concentración crítica de sólidos que genera dos dominios: uno diluido y otro semidiluido o concentrado, donde se presentan diferentes cambios en la viscosidad de las dispersiones como resultado de las interacciones, entrelazado, solapamiento y organización estructural de los agregados asfaltenicos inmersos en la fase continua.

Pierre et al. (2004) confirmaron la existencia de una concentración crítica de asfaltenos por encima de la cual la viscosidad de la solución se incrementa dramáticamente y los asfaltenos no son partículas independientes (Figura N° 17.a).

Luo y Gu (2005) de acuerdo al contenido de asfaltenos identificaron tres regiones, una región diluida (menor a 10% de asfaltenos en peso) donde los asfaltenos se encuentran en estado disperso, una región (por encima de 10% en peso) donde los asfaltenos empiezan a entrelazarse y la viscosidad del crudo aumenta rápidamente y

otra región donde el contenido de asfaltenos era mayor al de la muestra original y la viscosidad aumenta dramáticamente (Figura N° 17.b).

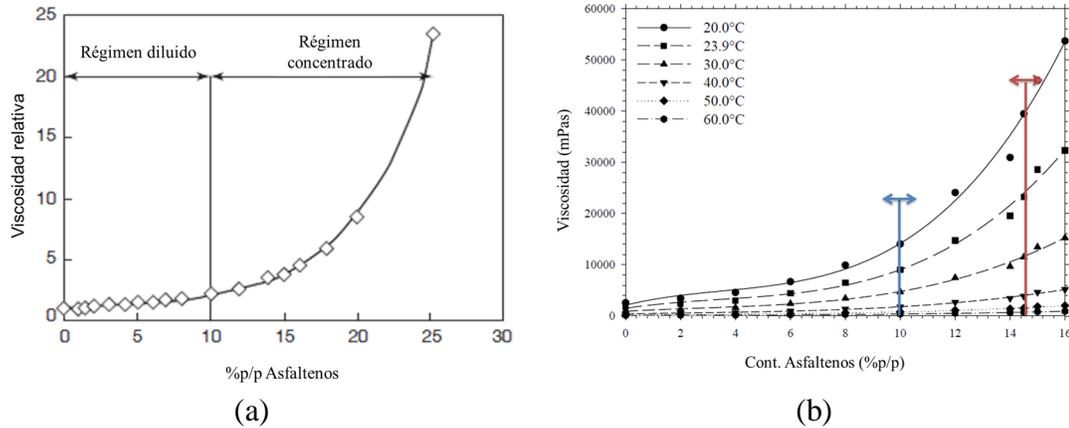


Figura N° 17. Estimación de la concentración crítica: (a) Pierre et al. (2004) y (b) Luo y Gu (2005).

Con el fin de estimar la región crítica donde la dispersión sólido-líquido cambia del régimen diluido al concentrado, se evaluó el cambio de pendiente de las curvas de la Figura N° 15 interceptando las rectas que mejor se ajustan para cada régimen en ambos casos, obteniéndose así una concentración crítica (C^*) de 7 % p/p para la curva a 20 °C y 12 % p/p para la curva a 40 °C, infiriéndose que la región crítica para el cambio de régimen se encuentra alrededor de 10 % p/p (Figura N° 18); los resultados obtenidos son comparables a los de otros investigadores lo que demuestra el efecto de las interacciones y solapamiento de los agregados sólidos sobre el cambio en el comportamiento reológico de las dispersiones de hidrocarburos.

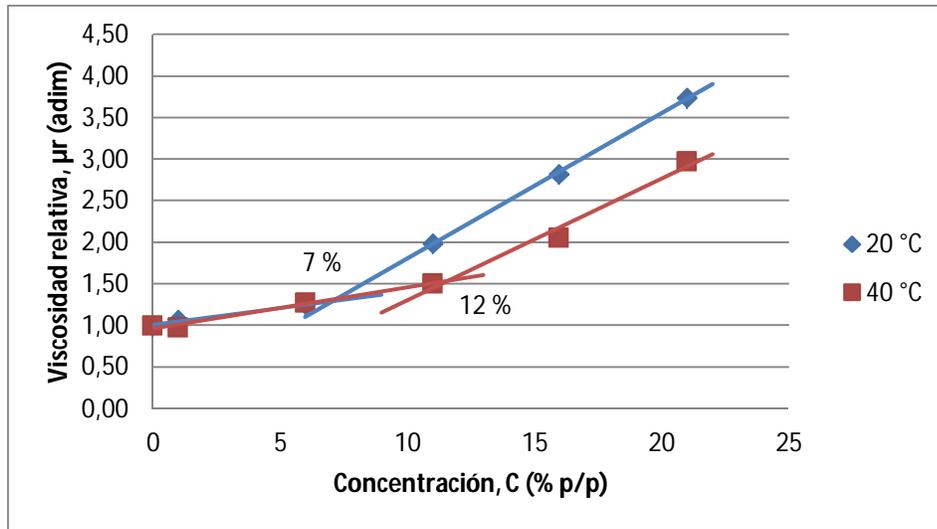


Figura N° 18. Concentración crítica de la dispersión sólido-líquido.

4.3. CAMBIOS EN LA VISCOSIDAD Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO, EN CONDICIONES ESTÁTICAS

En la Figura N° 19 se muestra el cambio en la viscosidad de las muestras en condiciones estáticas a través del tiempo a 20 °C, apreciándose un aumento en la viscosidad relativa conforme transcurre el tiempo, el cual se acentúa pronunciadamente con el aumento de la concentración de sólidos.

En este caso los datos de viscosidad se normalizaron respecto a la viscosidad inicial de cada, mediante la ecuación:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_{t=0}} \quad (26)$$

donde:

$\mu_{t=0}$: viscosidad inicial de la muestra (mPas)

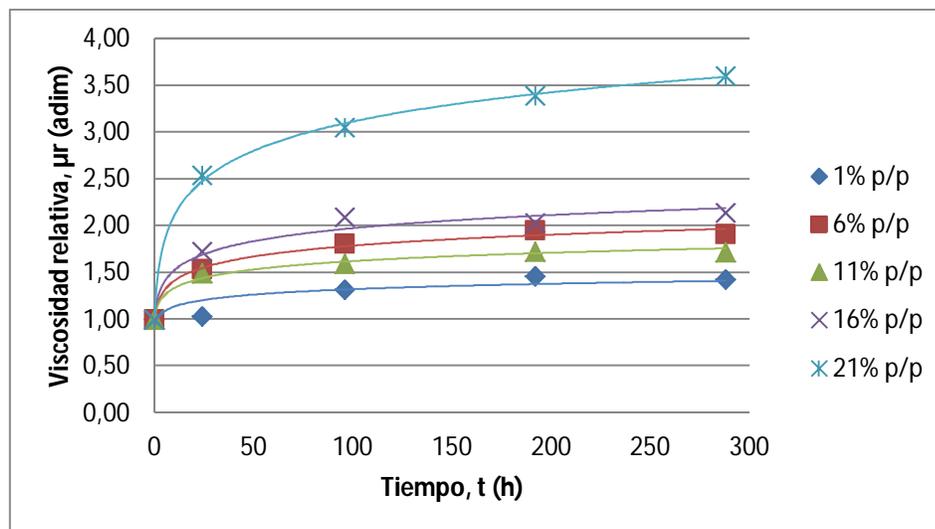


Figura N° 19. Viscosidad relativa vs. Tiempo, T=20 °C.

El comportamiento observado en la Figura N° 19 se puede atribuir a la redisolución de los sólidos en la fase continua, este fenómeno ocurre debido al equilibrio termodinámico que promueve el estado coloidal original de los sólidos, dicha tendencia es de esperarse por la alta afinidad de los componentes involucrados; además, el crudo desasfaltado posee un 59 % p/p de aromáticos y un 29 % p/p de resinas: los primeros son buenos solventes de la fracción pesada utilizada (residuo asfáltico), mientras que los segundos son promotores y estabilizadores del estado coloidal, mediante la solvatación de los asfaltenos. Asimismo, el alto contenido de aromáticos (34 % p/p) y resinas (47 % p/p) en el residuo asfáltico incrementa el contenido de estos, así como su solubilidad en la fase continua empleada.

En la Figura N° 20 se muestra el comportamiento descrito para los mismos sistemas estudiados con mediciones realizadas a 40 °C, en algunas muestras se presentan pequeñas diferencias en el cambio de la viscosidad; sin embargo, la tendencia creciente y aparentemente acotada con el transcurso del tiempo es similar.

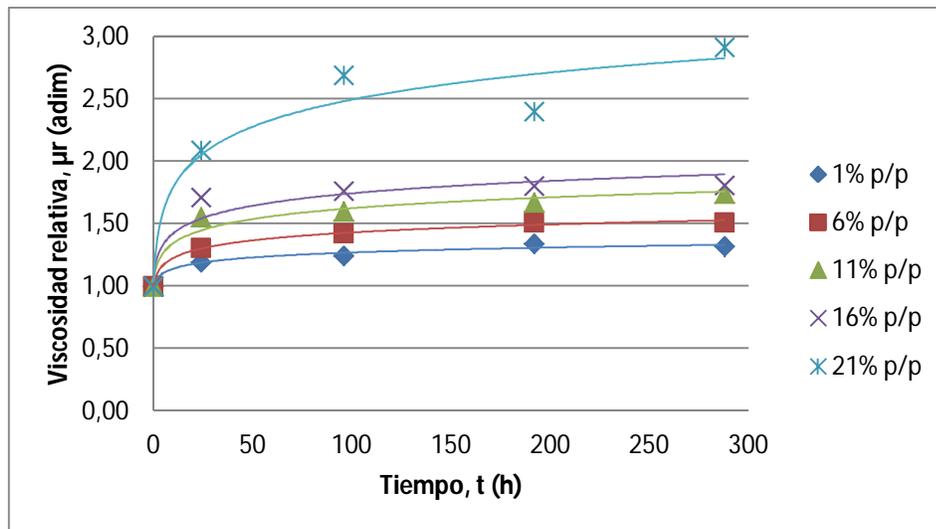
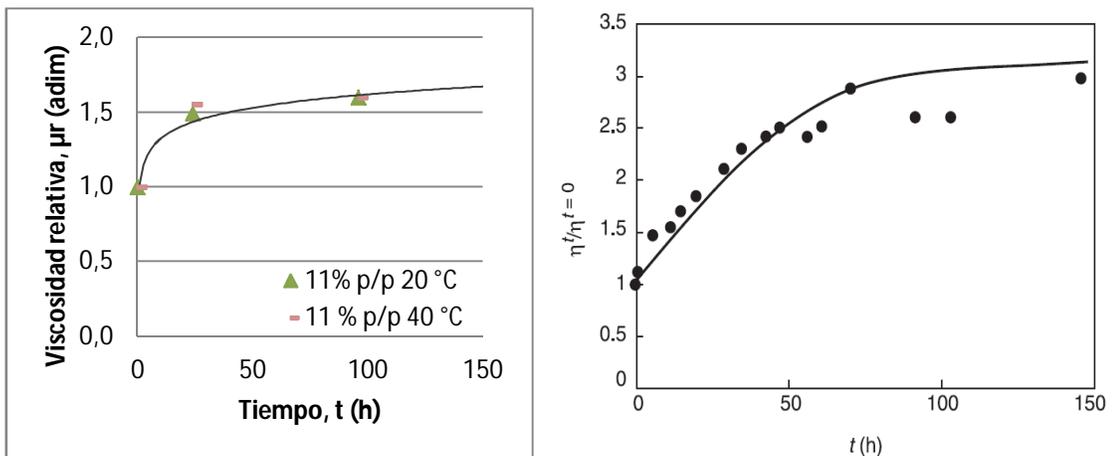


Figura N° 20. Viscosidad relativa vs. Tiempo, T=40 °C.

Es de hacer notar que la tendencia de los resultados obtenidos en las mediciones realizadas a la dispersión de 11 % p/p, para ambas condiciones de temperatura (20 y 40 °C), es similar a la observada por Saniere et al. (2004) quienes, mediante estudios reológicos, monitorearon a través del tiempo la estabilidad de la dispersión preparada con 10 % p/p de asfaltenos, la comparación de estos resultados se muestra en la Figura N° 21.



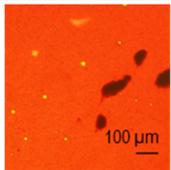
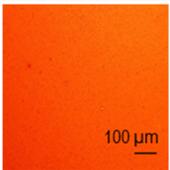
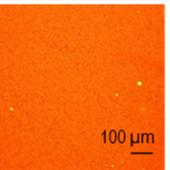
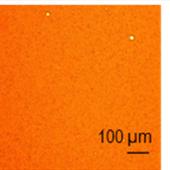
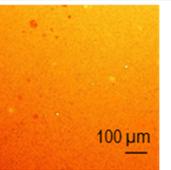
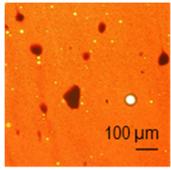
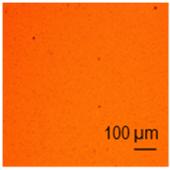
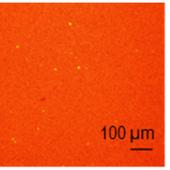
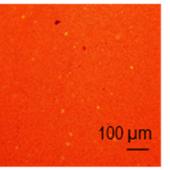
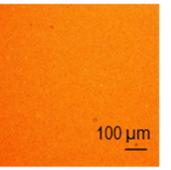
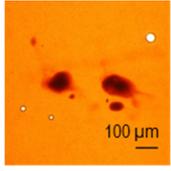
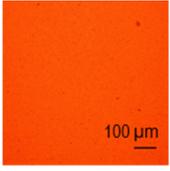
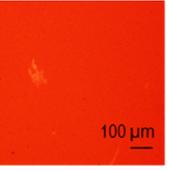
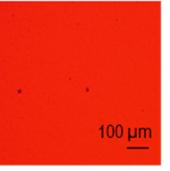
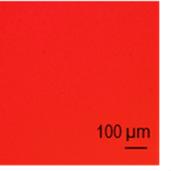
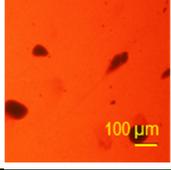
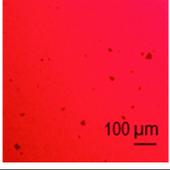
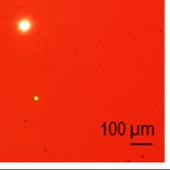
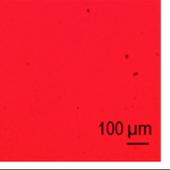
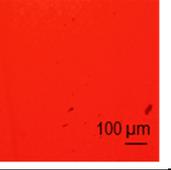
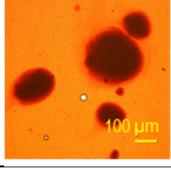
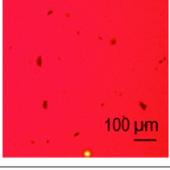
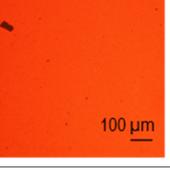
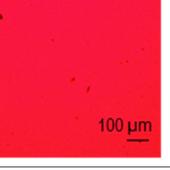
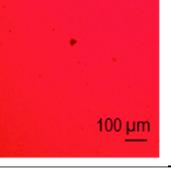
(a)

(b)

Figura N° 21. Evolución con el tiempo de la viscosidad relativa: (a) Dispersión 11 % p/p y (b) Dispersión 10 % p/p de asfaltenos, Saniere et al. (2004).

Paralelo a los estudios reológicos, se realizaron observaciones microscópicas que permitieran monitorear el estado de las partículas sólidas dispersas y su evolución a través del tiempo, en la Tabla N° 14 se muestran los resultados de estas observaciones microscópicas.

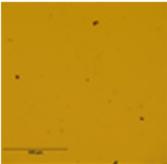
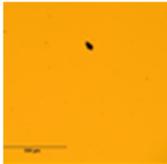
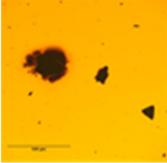
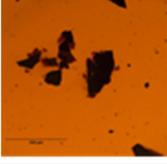
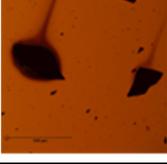
Tabla N° 14. Estado de las partículas sólidas a través del tiempo en condiciones estáticas (Zoom 10x).

| % p/p | Día 0 | Día 1 | Día 4 | Día 8 | Día 12 |
|-------|---|---|---|---|---|
| 1 |  |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |  |
| 11 |  |  |  |  |  |
| 16 |  |  |  |  |  |
| 21 |  |  |  |  |  |

En la Tabla N° 14 se puede apreciar la disminución de tamaño e incluso desaparición de las partículas sólidas pasados 12 días de estudio. En párrafos anteriores se expuso que los cambios en las propiedades físicas se podrían atribuir a la rápida redisolución de los sólidos, esto se verifica en las imágenes de la Tabla N° 14 donde pasado un día luego de la preparación de las dispersiones la presencia de sólidos es escasa o nula en las muestras observadas.

Si se comparan las imágenes del microscopio de la dispersión de sólidos obtenidas en la presente investigación (Tabla N° 14) con las obtenidas en el estudio realizado por Salazar en 2012 (Tabla N° 15), se puede observar que desde la condición inicial del estudio actual los sólidos están disolviéndose en los maltenos o crudo desasfaltado, mientras que en el estudio de Salazar (2012) donde el contenido de microcarbón en los sólidos es mayor, estos no se observan disolviéndose tan fácilmente en la fase continua.

Tabla N° 15. Estado de las partículas sólidas a través del tiempo en condiciones estáticas, Salazar (2012) (Zoom 10x).

| % p/p | Día 0 | Día 1 |
|-------|---|---|
| 1 |  |  |
| 3 |  |  |
| 6 |  |  |
| 8 |  |  |
| 12 |  |  |

4.3. CAMBIOS EN LA VISCOSIDAD Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA DISPERSIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO, EN CONDICIONES DINÁMICAS

4.3.1. Curva de calibración del variador de frecuencia

Se elaboró una curva de calibración del variador de frecuencia acoplado al motor de la bomba, con la finalidad de estimar los diferentes flujos a manejar durante las pruebas en condiciones dinámicas; además, de permitir la verificación de emplear velocidades por encima de la velocidad crítica y evitar la deposición de sólidos en la tubería. Se realizó un barrido entre 3 y 30,5 Hz de frecuencia, con pasos de 2,5 Hz, utilizando condiciones similares a las empleadas por Salazar (2012) referenciadas en la Tabla N° 9.

- Calibración en condiciones de laboratorio

Inicialmente se realizó la calibración haciendo circular el crudo desasfaltado a través del circuito a las condiciones normales del laboratorio (Temperatura media 20°C), en la Figura N° 22 se presentan las velocidades obtenidas a las frecuencias manejadas.

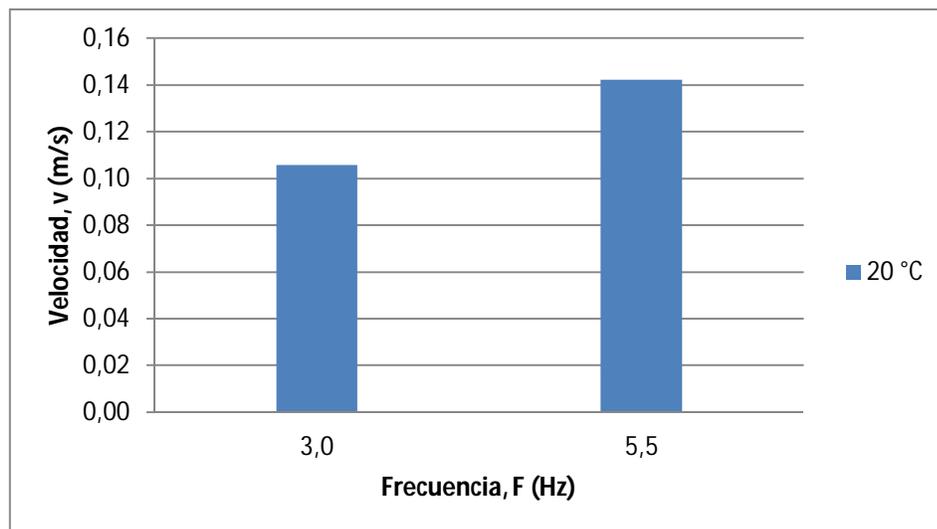


Figura N° 22. Curva de calibración del variador de frecuencia, T=20 °C.

En la Figura N° 22 se aprecia una tendencia creciente sobre el caudal que se hace circular a través del circuito al aumentar la frecuencia del variador acoplado al motor

de la bomba. Se tiene que solo se pudieron manejar dos frecuencias las cuales resultaron en velocidades muy bajas debido a la alta viscosidad del crudo empleado, el cual de acuerdo a las características del circuito disponible, requiere mas energía de la que puede suministrar la bomba instalada para realizar el amplio barrido de caudales, esto suponía realizar modificaciones en el circuito tales como: cambiar la bomba por una de mayor potencia o aumentar el diámetro de tubería con el fin de reducir las pérdidas por fricción; sin embargo la disponibilidad de materiales y el tiempo dispuesto para la ejecución de las pruebas condicionaron las posibles modificaciones sobre el circuito, por esto se decidió complementar con otros métodos de reducción de viscosidad comúnmente utilizados para el transporte de crudos: calentamiento y dilución.

- Calibración con calentamiento a 40 °C

La calibración aplicando calentamiento se realizo instalando una chaqueta de calentamiento en el tanque de alimentación, haciendo circular el crudo desasfaltado a través del circuito a una temperatura media de 40°C, en la Figura N° 23 se presentan las velocidades obtenidas.

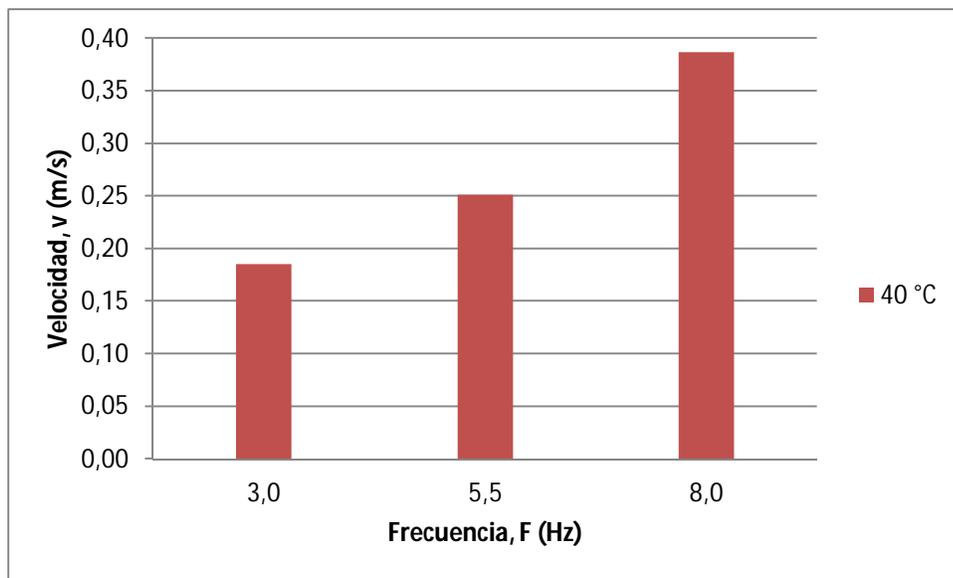


Figura N° 23. Curva de calibración del variador de frecuencia, T=40 °C.

En la Figura N° 23 se aprecia una relación proporcional entre la frecuencia del variador y el caudal que se hace circular a través del circuito. En este caso se pudieron manejar tres frecuencias con velocidades mayores respecto a las obtenidas a las condiciones del laboratorio debido a la reducción de la viscosidad del crudo por el calentamiento.

- Calibración con dilución

La calibración aplicando dilución se realizó empleando nafta hidrotratada reduciendo significativamente la viscosidad del crudo. En la Figura N° 24 se presentan las velocidades obtenidas a las frecuencias manejadas.

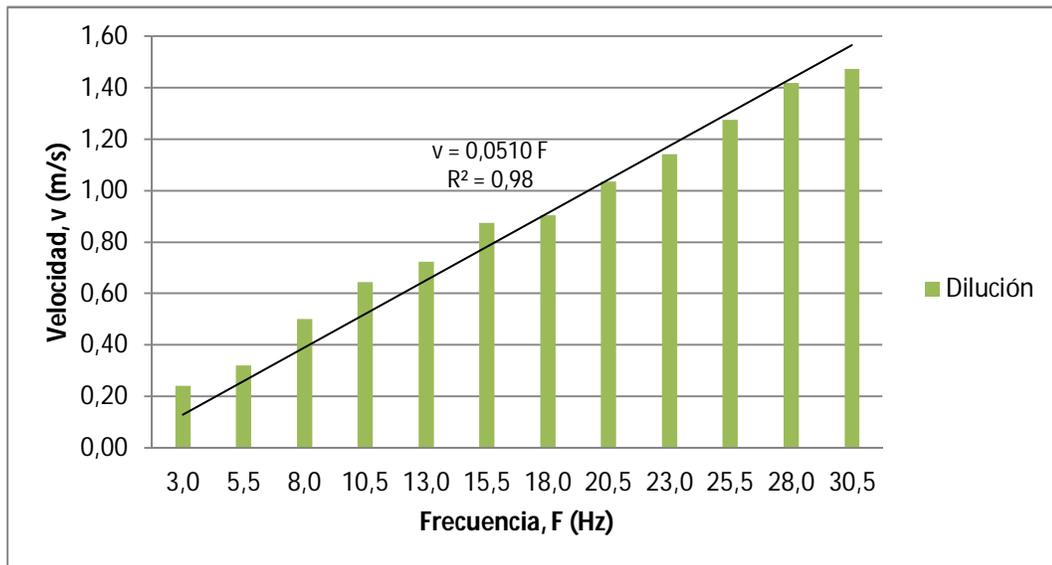


Figura N° 24. Curva de calibración del variador de frecuencia, dilución con nafta.

En la Figura N° 24, es más apreciable la relación proporcional entre la frecuencia del variador y el caudal que se hace circular a través del circuito. La aplicación del método de dilución permitió realizar un amplio barrido de caudales como se había previsto, por lo tanto se adoptó como primera técnica para realizar las pruebas con las dispersiones en condiciones dinámicas; además de permitir estudiar el efecto de la inclusión de un solvente como la nafta sobre la estabilidad de las dispersiones preparadas.

4.3.3. Transporte de dispersiones sólido-líquido complementado con dilución

Inicialmente se prepararon dispersiones en el tanque de alimentación al circuito empleando 10 kg de crudo desasfaltado diluido con nafta hidrotratada y las cantidades necesarias de residuo para estudiar las dispersiones con contenido de 1 y 11 % p/p y así validar la implementación del método de dilución. En la Figura N° 25 se muestran las velocidades manejadas con las distintas preparaciones y su comparación con las velocidades obtenidas mediante la curva de calibración.

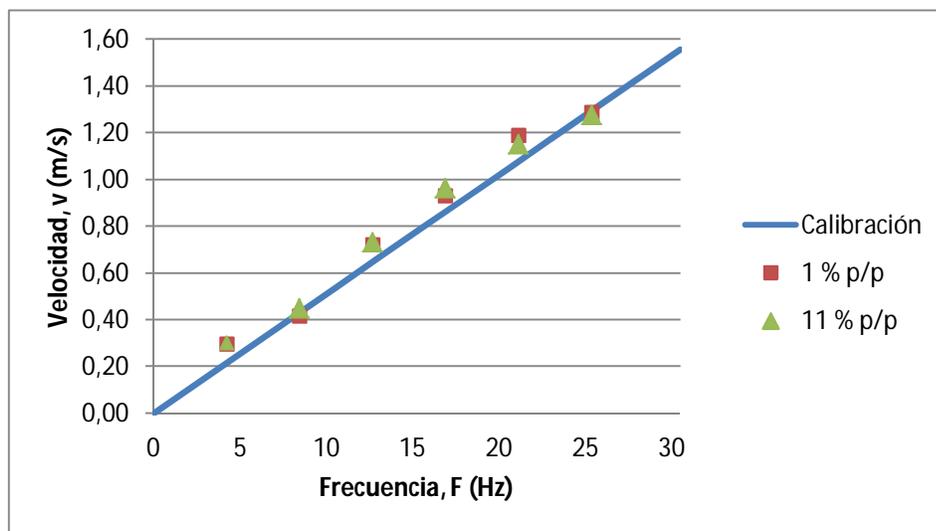


Figura N° 25. Velocidades en condiciones dinámicas, empleando dilución.

En la Figura N° 25 se observa que al hacer circular diferentes muestras no se tienen variaciones significativas en la velocidad para una misma frecuencia, es decir, que la bomba desplaza la misma cantidad de fluido con un error promedio de 13 %, el cual se puede atribuir al método empleado para cuantificar el flujo de líquido transportado.

De acuerdo al esquema presentado en la Figura N° 10, se presentan las mediciones de los estudios reológicos realizados a las muestras preparadas en la Figura N° 26. En esta se aprecia una tendencia creciente en la viscosidad de las muestras preparadas luego de someterlas a condiciones dinámicas, este aumento puede atribuirse a la redispersión de los sólidos en la mezcla, así como a pérdidas de nafta debido al

calentamiento por la fricción de la cizalla aplicada por los diferentes elementos de transporte.

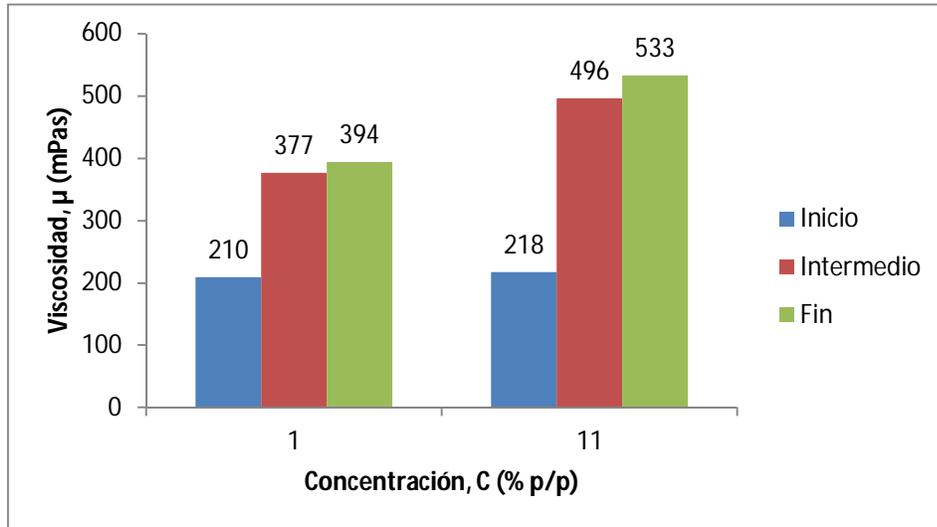


Figura N° 26. Viscosidades de las dispersiones en condiciones dinámicas empleando dilución.

Se empleó la técnica de microscopía óptica con el fin de verificar el estado de los sólidos en las dispersiones sometidas a condiciones dinámicas, en la Tabla N° 16 se muestran los resultados obtenidos en cada caso.

Tabla N° 16. Estado de las partículas sólidas en condiciones dinámicas empleando dilución (Zoom 10x).

| % p/p | Inicio | Intermedio | Fin |
|-------|--------|------------|-----|
| 1 | | | |
| 11 | | | |

En la Tabla N° 16 se aprecia la ausencia de partículas sólidas en todos los casos, esto es debido a la incorporación de la nafta a la matriz de la fase continua, al añadir los

sólidos para su dispersión la mayoría de estos eran disueltos y otra parte depositada en el fondo del tanque de preparación de la mezcla.

Se supone que una fracción inicial era depositada en el fondo del tanque ya que al inicio, las muestras tomadas estaban principalmente compuestas por crudo desasfaltado diluido y nafta hidrotratada; esto se verifica normalizando los valores de viscosidad de la Figura N° 26 medidos al inicio respecto al blanco diluido (Figura N° 27), obteniéndose que las propiedades de las preparaciones no cambian significativamente respecto al crudo diluido sin sólidos dispersos.

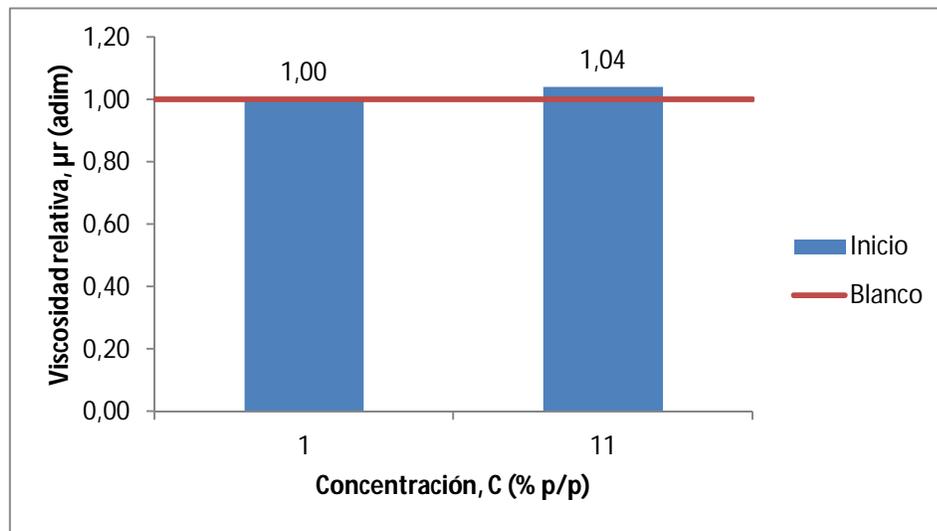


Figura N° 27. Viscosidades relativas de las dispersiones empleando dilución.

Sin embargo, la agitación proporcionada por la turbulencia del flujo conduce a la disolución de los sólidos, verificado por las diferentes tendencias y cambio de propiedades en cada muestra (Figura N° 26).

Para verificar la ausencia de partículas sólidas en la línea de flujo se estudió el cambio másico porcentual de testigos instalados en la tubería con el fin de verificar los efectos del transporte de las partículas sólidas sobre el material interno del tubo, estos fueron contruidos con el mismo material de la tubería. En la Tabla N° 17 se presentan las imágenes de los testigos y los datos de diferencia de peso en cada caso.

Tabla N° 17. Estado y cambio másico porcentual de testigos.

| | 1 % p/p | 11 % p/p |
|--|---|---|
| |  |  |
| Cambio másico porcentual, Δm (%) | 0,069 | 0,061 |

En la Tabla N° 17 se aprecia que ambos testigos poseen una coloración oscura casi en su totalidad, esto es debido a la impregnación de la fase continua. Para realizar las mediciones de cambio másico se dejaron secar los testigos y se pesaron a través del tiempo hasta obtener un peso constante, luego este último se comparó con la masa inicial de cada uno obteniéndose una diferencia aproximada de 0,06 % en peso para ambas muestras, esta similitud en ambos resultados demuestra que no se tuvieron cambios significativos sobre el material de la tubería debido al contenido de sólidos en las muestras, es decir, para las dos condiciones estudiadas se verifica la ausencia de sólidos en la línea.

Finalmente, según las conclusiones de la referencia de Brito et al. (2013) considerando la muestra como una fase homogénea, se empleó el modelo de Darcy para predecir la caída de presión en la tubería. En la Tabla N° 18 se muestran los datos obtenidos por el modelo evaluado y el sensor de caída de presión instalado en la tubería, en la misma se verifica un aumento en la caída de presión con el incremento de la velocidad de flujo, con un error promedio de 12% entre el valor teórico y experimental, este se puede atribuir al empleo de valores de propiedades medidos experimentalmente para el cálculo teórico.

Tabla N° 18. Caídas de presión en tubería.

| 1 % p/p | | | 11 % p/p | | |
|--------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------|
| ΔP Darcy (psi) | ΔP Exp (psi) | Error absoluto | ΔP Darcy (psi) | ΔP Exp (psi) | Error absoluto |
| 1,122 | 1,202 | 7,2 % | 1,571 | 1,489 | 5,2 % |
| 2,050 | 2,291 | 11,8 % | 2,113 | 2,582 | 22,2 % |
| 4,231 | 3,060 | 27,7 % | 2,967 | 3,406 | 14,8 % |
| 3,420 | 3,292 | 3,8 % | 3,498 | 3,904 | 11,6 % |
| 4,494 | 3,694 | 17,8 % | 3,909 | 4,101 | 4,9 % |
| 4,246 | 3,926 | 7,5 % | 3,789 | 4,373 | 15,4 % |
| Error absoluto promedio | | 12,6 % | Error absoluto promedio | | 12,4 % |

4.3.4. Transporte de dispersiones sólido-líquido complementado con calentamiento

Se empleó el método de calentamiento (a 40 °C) para evaluar la factibilidad de su aplicación en conjunto con el transporte sólido-líquido. De igual forma que las pruebas con dilución, se preparó una muestra en el tanque de alimentación al circuito, en este caso empleando 10 kg de crudo desasfaltado y la cantidad necesaria de residuo para estudiar la dispersión con contenido de 11 % p/p. Al hacer circular la muestra por el circuito, a pesar del calentamiento, las altas viscosidades de la preparación solo permitieron desplazar la misma a dos frecuencias bajas. En la Figura N° 28 se muestran las velocidades manejadas y su comparación con el ajuste de la calibración

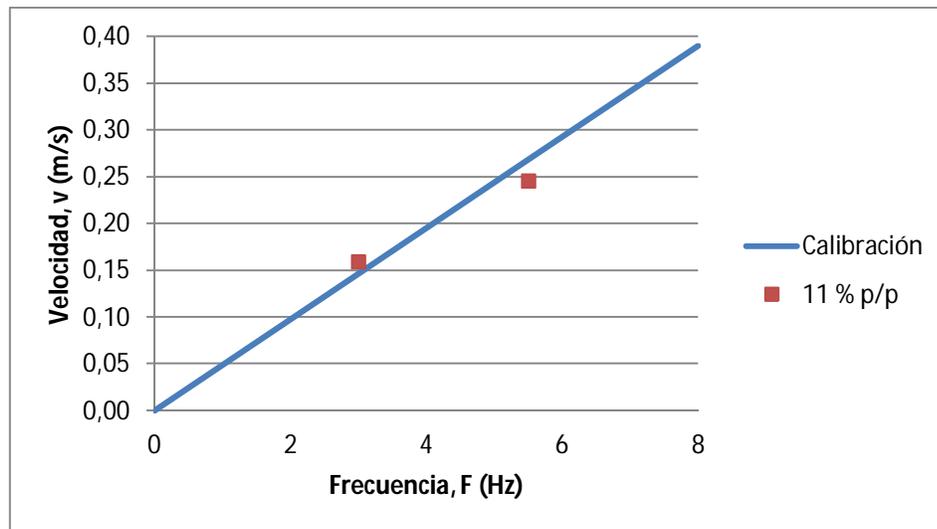
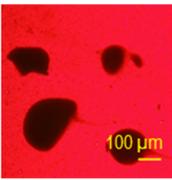
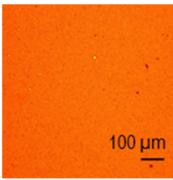
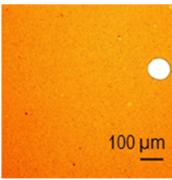


Figura N° 28. Velocidades en condiciones dinámicas, empleando calentamiento a 40 °C.

En la Figura N° 28 se observa que la bomba desplaza la misma cantidad de fluido al hacer circular la muestra (error promedio: 9 %) sin variaciones significativas en la velocidad para una misma frecuencia, comportamiento similar al presentado en la Figura N° 25.

En la Tabla N° 19 se presenta el estado de las partículas sólidas dispersas para la prueba en condiciones dinámicas empleando calentamiento, en esta se aprecia la desaparición de los sólidos luego de hacer circular la muestra por la tubería (intermedio) y 24 horas después de permanecer en reposo luego de las pruebas en condiciones dinámicas (final). Este resultado se puede atribuir a la alta afinidad entre los compuestos empleados, por lo que el calentamiento de la muestra podría aumentar la solubilidad de las partículas sólidas en el medio continuo, acelerando la redisolución de estas; además el efecto cizallante de los elementos de transporte a lo largo del circuito favorecería la disolución de los sólidos.

Tabla N° 19. Estado de las partículas sólidas en condiciones dinámicas empleando calentamiento a 40 °C (Zoom 10x).

| % p/p | Inicio | Intermedio | Fin |
|-------|---|--|---|
| 11 |  |  |  |

Con el fin de comprobar si la desaparición de los sólidos es por disolución, se realizaron estudios reológicos para verificar el cambio en las propiedades de la preparación. En la Figura N° 29 se aprecia un ligero aumento en la viscosidad de la muestra luego de someterla a condiciones de flujo; sin embargo, al ser tan bajo no se verifica que la desaparición de sólidos en las observaciones microscópicas se derive únicamente como resultado de la redisolución de los mismos.

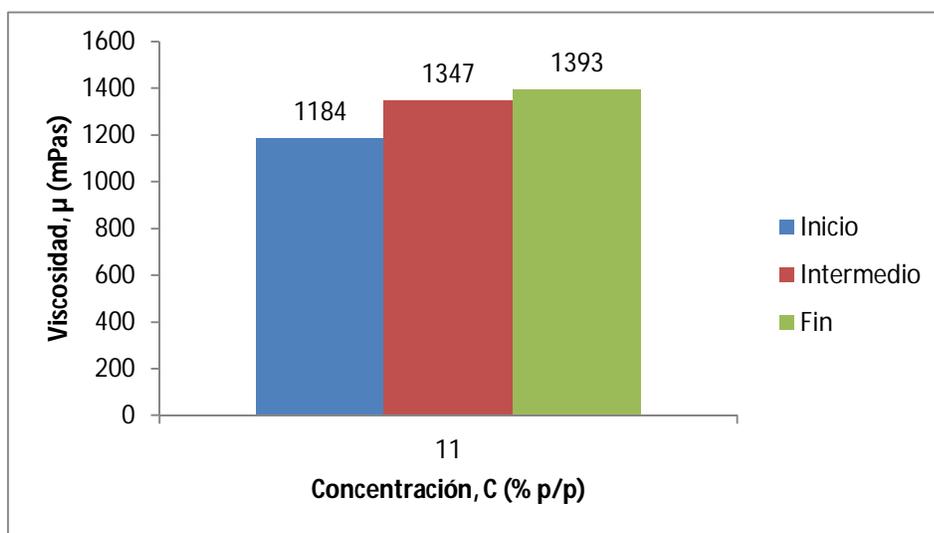


Figura N° 29. Viscosidades de las dispersiones en condiciones dinámicas empleando calentamiento, T=40 °C.

El estado interno de la tubería fue inspeccionado luego de desmontar algunos tramos del circuito, en la sección correspondiente a la descarga de la bomba se observó la presencia de sólidos depositados con una consistencia y aspecto similar a la del residuo asfáltico original; sin embargo, se debe destacar que este desmontaje fue realizado luego de hacer circular el solvente empleado para limpiar el circuito, por lo tanto se infiere que parte de las partículas se depositaron en la tubería, las mismas

fueron disueltas y aglomeradas en el tubo durante el correspondiente lavado del circuito, resultando en una material resinoso adherido a las paredes del tubo (Figura N° 30.a); en otros tramos del circuito se apreció únicamente la corrosión y desgaste interno del tubo (Figuras N° 30.b y 30.c).

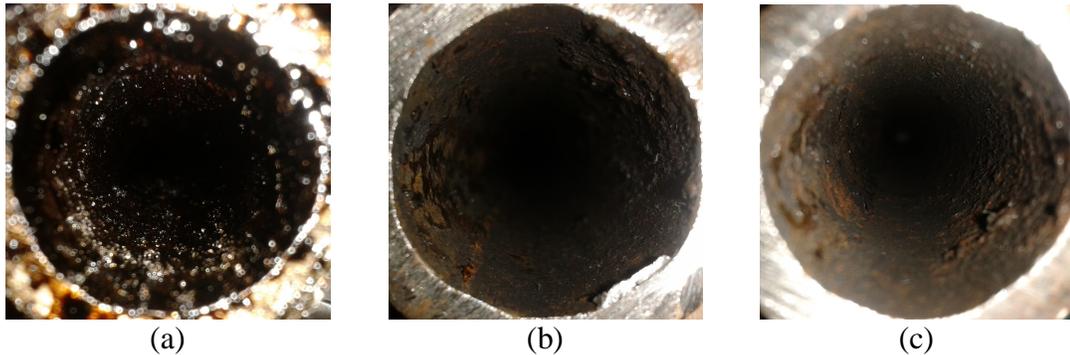


Figura N° 30. Estado interno de la tubería: (a) descarga de la bomba, (b) inicio del tramo recto de tubería, (c) retorno al tanque de alimentación.

4.3.5. Cambios en la viscosidad y tamaño de partícula de la dispersión sólido-líquido, a tasa de corte constante

Finalmente, se optó por realizar un análisis de los cambios en la viscosidad y tamaño de las partículas al someter la dispersión a una tasa de corte constante, similar a la que se tiene comúnmente en los sistemas de transporte por tuberías (20 s^{-1}).

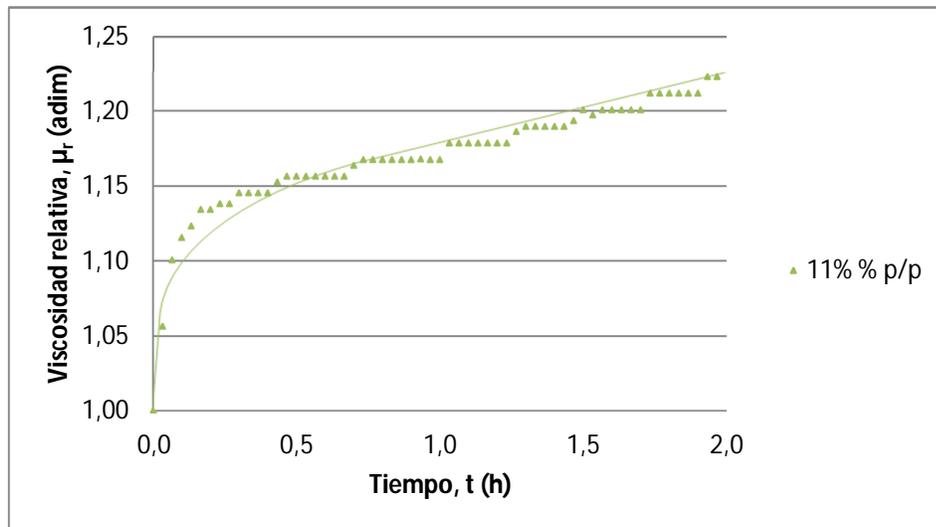


Figura N° 31. Viscosidad relativa vs. Tiempo, tasa de corte 20 s^{-1} .

En la Figura N° 31 se muestran los cambios en la viscosidad relativa de la dispersión con contenido de sólidos de 11 % p/p a una tasa corte constante de 20 s^{-1} . En esta se puede apreciar un incremento en la viscosidad relativa de la muestra hasta de 25 % respecto a su valor original durante las dos horas de la prueba. Esta tendencia creciente permite inferir que en condiciones reales, al tener largos oleoductos, se pueden tener puntos donde la viscosidad sea tan alta que la energía suministrada para movilizar el fluido no sea suficiente, resultando en el taponamiento de la tubería lo que requeriría la parada de las operaciones, desfavoreciendo la aplicabilidad del método.

En la Figura N° 32 se muestra el estado de las partículas al inicio y fin de la prueba, apreciándose la desaparición de las partículas sólidas, confirmando así su rápida redisolución y la alta inestabilidad del sistema disperso al someterlo a efectos de cizalla.



Figura N° 32. Estado de las partículas sólidas, tasa de corte constante: (a) Inicio y (b) Fin (Zoom 10x).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- El residuo asfáltico se debe acondicionar mediante un proceso de calentamiento a 250 °C por 24 horas para obtener un producto frágil, fácil de triturar y tamizar.
- La variación del contenido de sólidos resulta en un incremento hasta de 200 % en la viscosidad de la muestra, posiblemente debido al solapamiento y aglomeración de las partículas.
- Se verifica la existencia de una concentración crítica dependiente de la temperatura donde la dispersión cambia del régimen diluido al concentrado: 7 % a 20 °C y 12 % a 40 °C.
- La alta afinidad entre el crudo desasfaltado y los sólidos de residuo asfáltico produce una rápida redisolución de estos en condiciones estáticas pasadas 24 horas de preparada la dispersión.
- La aplicabilidad del método es definida por las características del sólido, lo cual hace que el método no sea factible para el transporte de cualquier tipo de sólido o residuos provenientes de procesos de desasfaltado.
- La incorporación de nafta a la matriz de la fase continua, afecta la formación de la dispersión debido a la disolución de los sólidos.
- El calentamiento de la dispersión acelera el proceso de redisolución de los sólidos aumentando la solubilidad de estos en la fase continua.
- Un esfuerzo de cizalla constante de 20 s⁻¹ aplicado durante 2 horas desfavorece la estabilidad de la dispersión resultando en un aumento de 20 % de su viscosidad original.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan diversas de recomendaciones con la finalidad de mejorar o ampliar los resultados obtenidos mediante la realización de futuros proyectos relacionados:

- Realizar un análisis riguroso de los componentes a emplear para la preparación de las dispersiones que permitan estimar datos sobre la formación y estabilidad de la misma.
- Realizar cálculos de diseño del circuito de tubería basados en caídas de presión, velocidad en tubería y cabezal de la bomba requerido para poder ejecutar las pruebas en condiciones dinámicas.
- Analizar la aplicabilidad del método para el transporte de diferentes tipos de sólido o residuos provenientes de procesos de desasfaltado.
- Estudiar el efecto de la adición de distintos aditivos sobre la estabilidad de la dispersión.
- Estimar costos de operación para la factibilidad del método debido a la variedad y complejidad de las diferentes operaciones unitarias que requiere el método.
- Considerar un proceso para recuperación del sólido al final del sistema de transporte donde fluya la dispersión, para evitar que vuelvan a un estado cuasi original, perdiendo las ventajas logradas con el proceso de desasfaltado
- Evaluar la tecnología para el transporte de coque, dispersando en agua o en una base lubricante, dado el número de mejoradores que estarán instalados en la Faja Petrolífera del Orinoco y la cantidad de coque que se producirá de estos procesos

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS

- Álvarez, Chirinos, Silva, Zabala y Perdomo (2012) *Upgrading Crude Oil by a Deasphalting Technology Under Non Severe Operating Conditions*. Mexico: Society of Petroleum Engineers, SPE 152015.
- Arias, F (1999) *El Proyecto de Investigación: Guía para su elaboración (3era edición)*. Caracas: Pearson Episteme, c.a.
- Aude, T.C; Cowper, N.T; Thompson, T.L y Wasp, E.J (1971) *Slurry Piping Systems: Trends, Design Methods, Guidelines*. Chemical Engineering, vol. 78 (N° 14), pp. 74-90.
- Billon, A; Morel, F y Péries, J. P (1997) *Use of solvent deasphalting process in residues conversion schemes*. China: 15th World Petroleum Congress, pp. 943-944.
- Briceño, M (1994) *Estudio de las principales variables que influyen en la reología de emulsiones de bitumen-en-agua. Trabajo de grado presentado ante la Universidad Simón Bolívar requisito parcial para optar al título de: Magíster Scientiarum en Ingeniería Química*. Universidad Simón Bolívar: Caracas, Venezuela.
- Brito, A; Cabello, R; Mendoza, L; Salazar, H y Trujillo, J (2013) *Heavy Oil Transportation as a slurry*. Francia: 16th International Conference on Multiphase Production Technology, pp. 95-104.
- Campos, J; Lora, E; Meriño, L; Tovar, I; Navarro, A; Quispe, E; Vidal, J; López, Y; Castrillón, R y Prias, O (s.f) *Ahorro de energía en la industria del refino y petroquímica*. Universidad del Atlántico-Universidad Autónoma de Occidente: Colombia.

- Doron, P y Barnea D (1996) *Flow pattern maps for solid-liquid flow in pipes*. Gran Bretaña: International Journal of Multiphase Flow, vol. 22 (N° 2) pp. 273-283.
- Everett, D.H (1971) *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units*. Washington: International Union of Pure and Applied Chemistry, pp. 605-608.
- García, J (2008) *Tema 6. Reología de sistemas multifásicos*. RUA. Repositorio Institucional de la Universidad de Alicante, disponible en URL: <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3631/1/tema6RUA.pdf> [consulta 23 de mayo de 2013].
- Geankoplis, C.J (1998) *Procesos de transporte y operaciones unitarias (3era edición)*. México: Compañía Editorial Continental, s.a.
- Goual, L (2012) *Petroleum Asphaltenes, Crude Oil Emulsions-Composition Stability and Characterization*. Prof. Manar El-Sayed Abdul Raouf (Ed.), disponible en URL: <http://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsions-compositio-satability-and-characterization/petroleum-aspahaltenes> [consulta 28 de mayo de 2013].
- Govier, G.W y Aziz, K (1977) *The flow of complex mixtures in pipes*. Texas: Society of Petroleum Engineers.
- Guevara, E; Gonzalez, J y Nuñez, G (1998) *Highly Viscous Oil transportation methods in the Venezuela Oil Industry*. China: 15th World Petroleum Congress, pp. 495-502.
- Hénaut, I; Barré, L; Argillier, J.F; Brucy, F y Bouchard, R (2001) *Rheological and Structural Properties of Heavy crude Oils in Relation with Their Asphaltenes Content*. Texas: Society of Petroleum Engineers, SPE 65020.
- Hughes, R. y Clay, C (1977) *Transporting heavy fuel oil as a slurry*. Estados Unidos: Marathon Oil Company, vol. 739.799, pp. 63-65.
- Kissa, E (1999) *Dispersions Characterization, testing, and measurement*. Nueva York: CRC Press.

- Luo P, y Gu Y (2005) *Effects of Asphaltene Content and Solvent Concentration on Heavy-Oil Viscosity*. Texas: Society of Petroleum Engineers, SPE 97778.
- Mansoori, G; Vazquez, D y Shariaty-Niassar, M (2007) *Polydispersity of heavy organics in crude oils and their role in oil well fouling*. Chicago: Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 58, pp. 375-390.
- Márquez, J (2004) *Modelo para predecir el comportamiento del flujo petróleo-arena en redes de tuberías recolectoras. Trabajo de grado presentado ante la Universidad Central de Venezuela como requisito parcial para optar al título de: Magíster Scientiarum en Ingeniería Mecánica*. Universidad Central de Venezuela: Caracas, Venezuela.
- Mott, R (2006) *Mecánica de fluidos (6ta edición)*. México: Pearson Education, Inc.
- Pierre, C; Barré, L; Pina, A y Moan, M (2004) *Composition and Heavy Oil Rheology*. Francia: Oil & gas science and technology-Rev. IFP Energies nouvelles, vol. 59 (N° 5), pp. 489-501.
- *Proyecto Magna Reserva (Certificación de la FPO)* (2005) disponible en URL: <http://www.pdvsa.com/> [consulta 13 de mayo de 2013].
- Salazar, H (2012) *Evaluación de una dispersión sólido-líquido en condiciones estáticas y dinámicas como método para el transporte de crudos pesados. Trabajo de grado presentado ante la Universidad de Oriente como requisito parcial para optar al título de: Ingeniero Químico*. Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui: Puerto la Cruz, Venezuela.
- Saniere, A; Hénaut, I y Argillier, J.F (2004) *Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge*. Francia: Oil & gas science and technology-Rev. IFP Energies nouvelles, vol. 59 (N°5), pp. 455-466.
- Shames, I (1995) *Mecánica de fluidos (3era edición)*. Colombia: McGraw-Hill/ Interamericana Editores, s.a.
- Speight, J.G (2004) *Petroleum Asphaltenes Part I Asphaltenes Resins and the Structure of Petroleum*. Francia: Oil & gas science and technology-Rev. IFP Energies nouvelles, vol. 59 (N°5), pp. 467-477.

- Spiecker, P; Gawrys K, Trail C y Kilpatrick P (2003). *Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation*. Estados Unidos: Colloids and surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects, vol. 220, pp. 9-27
- Swamee, P.K y Jain, A.K (1976) *Explicit Equations for Pipe-Flow Problems*. Nueva York: Journal of the Hydraulics Division-ASCE, vol. 102 (N° 5), pp. 657-664.
- Turian, R.M y Yuan, T.F (1977) *Flow of Slurries in Pipelines*. Nueva York: AIChE Journal, vol. 23 (N° 3), pp. 233-243.
- Turian, R.M; Hsu, F.-L y Ma, T.-W (1987) Estimation of the Critical Velocity in Pipeline Flow of Slurries. Holanda: Powder Technology, vol. 51 (N° 1), pp. 35-47.
- Wasp, E.J; Kenny, J y Gandhi, R (1977) *Solid-liquid Flow Slurry Pipeline Transportation*. Alemania: Tran Tech Publications.
- Witherspoon P.A, Datta P y Nagy G (1961) *The effect of asphaltic materials on the viscosity and Non-Newtonian behavior of crude oil*. Texas: Society of Petroleum Engineers, SPE 234.
- Zandi, I y Govatos, G (1967) *Heterogeneous Flow of Solids in Pipelines*. Estados Unidos: Proceedings American Society of Civil Engineers, Journal of Hydraulic Division, vol. 93 (N° HY3), pp. 145-159.

ANEXOS

A continuación se presentan los datos correspondientes a las graficas mostradas previamente.

Tabla N° 20. Calentamiento del residuo asfáltico por 2 horas.

| Temperatura (°C) | Muestra inicial (kg) | Muestra final (kg) | Perdido (%) |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| 100 | 0,499 | 0,486 | 2,61 |
| 150 | 0,498 | 0,438 | 12,05 |
| 200 | 0,501 | 0,414 | 17,37 |
| 250 | 0,499 | 0,411 | 17,64 |
| 300 | 0,501 | 0,397 | 20,76 |

Tabla N° 21. Calentamiento del residuo asfáltico por 24 horas.

| Temperatura (°C) | Muestra inicial (kg) | Muestra final (kg) | Perdido (%) |
|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| 100 | 0,300 | 0,276 | 8,00 |
| 150 | 0,302 | 0,249 | 17,55 |
| 200 | 0,300 | 0,237 | 21,00 |
| 250 | 0,302 | 0,234 | 22,52 |
| 300 | 0,301 | 0,234 | 22,26 |

Tabla N° 22. Viscosidad de las dispersiones.

| Concentración real (%p/p) | Viscosidad, T=20 °C(mPas) | Viscosidad, T=40 °C(mPas) |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0,00 | 3428 | 561 |
| 1,00 | 3656 | 548 |
| 6,00 | 4278 | 714 |
| 11,00 | 6808 | 845 |
| 15,95 | 9680 | 1155 |
| 21,00 | 12816 | 1667 |

Tabla N° 23. Parámetros de las rectas régimen diluido y concentrado a 20 °C.

| Régimen | m | b | R² |
|--------------------|----------|----------|----------------------|
| Diluido | 0,040 | 1,012 | 0,989 |
| Concentrado | 0,175 | 0,049 | 1,000 |

Tabla N° 24. Parámetros de las rectas régimen diluido y concentrado a 40 °C.

| Régimen | m | b | R ² |
|-------------|-------|--------|----------------|
| Diluido | 0,049 | 0,968 | 0,985 |
| Concentrado | 0,147 | -0,163 | 0,982 |

Tabla N° 25. Evolución de la viscosidad relativa en condiciones estáticas, T=20 °C.

| Tiempo (días) | Concentración (% p/p) | | | | |
|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 6 | 11 | 16 | 21 |
| 0 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 1 | 1,031 | 1,533 | 1,492 | 1,728 | 2,539 |
| 4 | 1,318 | 1,805 | 1,599 | 2,090 | 3,054 |
| 8 | 1,462 | 1,950 | 1,728 | 2,028 | 3,394 |
| 12 | 1,427 | 1,906 | 1,722 | 2,137 | 3,603 |

Tabla N° 26. Evolución de la viscosidad relativa en condiciones estáticas, T=40 °C.

| Tiempo (días) | Concentración (% p/p) | | | | |
|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 6 | 11 | 16 | 21 |
| 0 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 1 | 1,192 | 1,303 | 1,553 | 1,712 | 2,091 |
| 4 | 1,243 | 1,423 | 1,600 | 1,765 | 2,690 |
| 8 | 1,339 | 1,510 | 1,673 | 1,802 | 2,399 |
| 12 | 1,317 | 1,510 | 1,744 | 1,809 | 2,918 |

Tabla N° 27. Calibración del variador de frecuencia.

| F (Hz) | V, T=20 °C (m/s) | V, T=40 °C (m/s) | V, dilución (m/s) |
|--------|------------------|------------------|-------------------|
| 0,0 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 3,0 | 0,106 | 0,185 | 0,153 |
| 5,5 | 0,142 | 0,252 | 0,281 |
| 8,0 | - | 0,387 | 0,408 |
| 10,5 | - | - | 0,536 |
| 13,0 | - | - | 0,663 |
| 15,5 | - | - | 0,791 |
| 18,0 | - | - | 0,918 |
| 20,5 | - | - | 1,046 |
| 23,0 | - | - | 1,173 |
| 25,5 | - | - | 1,301 |
| 28,0 | - | - | 1,428 |
| 30,5 | - | - | 1,556 |

Tabla N° 28. Velocidades en condiciones dinámicas.

| F (Hz) | Concentración (% p/p) | | |
|---------------|------------------------------|-------|-------|
| | 0 | 1 | 11 |
| 4,2 | 0,215 | 0,299 | 0,303 |
| 8,4 | 0,431 | 0,418 | 0,452 |
| 12,7 | 0,646 | 0,723 | 0,732 |
| 16,9 | 0,862 | 0,933 | 0,965 |
| 21,1 | 1,077 | 1,192 | 1,154 |
| 25,3 | 1,293 | 1,290 | 1,277 |

Tabla N° 30. Cambios en peso de los testigos.

| Concentracion (% p/p) | Peso inicial (g) | Peso final (g) |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | 86,1428 | 86,2025 |
| 11 | 87,0878 | 87,1410 |

Tabla N° 31. Evolución de la viscosidad relativa a tasa de corte constante.

| Tiempo (h) | Viscosidad relativa (adim) | Tiempo (h) | Viscosidad relativa (adim) |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 0,00 | 1,000 | 0,63 | 1,156 |
| 0,03 | 1,056 | 0,67 | 1,156 |
| 0,07 | 1,101 | 0,70 | 1,164 |
| 0,10 | 1,116 | 0,73 | 1,167 |
| 0,13 | 1,123 | 0,77 | 1,167 |
| 0,17 | 1,134 | 0,80 | 1,167 |
| 0,20 | 1,134 | 0,83 | 1,167 |
| 0,23 | 1,138 | 0,87 | 1,167 |
| 0,27 | 1,138 | 0,90 | 1,167 |
| 0,30 | 1,145 | 0,93 | 1,168 |
| 0,33 | 1,145 | 0,97 | 1,167 |
| 0,37 | 1,145 | 1,00 | 1,167 |
| 0,40 | 1,145 | 1,03 | 1,179 |
| 0,43 | 1,153 | 1,07 | 1,179 |
| 0,47 | 1,156 | 1,10 | 1,179 |
| 0,50 | 1,156 | 1,13 | 1,179 |
| 0,53 | 1,156 | 1,17 | 1,179 |
| 0,57 | 1,156 | 1,20 | 1,179 |
| 0,60 | 1,156 | 1,23 | 1,179 |

Tabla N° 31 (continuación). Evolución de la viscosidad relativa a tasa de corte constante.

| Tiempo (h) | Viscosidad relativa (adim) | Tiempo (h) | Viscosidad relativa (adim) |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 1,27 | 1,186 | 1,63 | 1,201 |
| 1,30 | 1,190 | 1,67 | 1,201 |
| 1,33 | 1,190 | 1,70 | 1,201 |
| 1,37 | 1,190 | 1,73 | 1,212 |
| 1,40 | 1,190 | 1,77 | 1,212 |
| 1,43 | 1,190 | 1,80 | 1,212 |
| 1,47 | 1,193 | 1,83 | 1,212 |
| 1,50 | 1,201 | 1,87 | 1,212 |
| 1,53 | 1,197 | 1,90 | 1,212 |
| 1,57 | 1,201 | 1,93 | 1,223 |
| 1,60 | 1,201 | 1,97 | 1,223 |