



UNIVERSIDAD PERUANA  
**CAYETANO HEREDIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA**

**“ALBERTO CAZORLA Y TALLERI”**

**"DETERMINACIÓN DE LA CORRELACIÓN DEL  
MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS  
POTENCIALES TOTALES EN FUNCIÓN DE LOS  
MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS  
ACELERADOS TOTALES, DE VALOR P, DE ASFALTENOS,  
DE GRAVEDAD API, DE AZUFRE TOTAL, DE AGUA POR  
DESTILACIÓN Y DE RESIDUOS DE CARBÓN EN CRUDOS  
DE PETRÓLEO WEST TEXAS LIGHT”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**AUTOR**

**BACH. EDUARDO ELGAR SALAZAR TORRE**

**LIMA – PERÚ**

**2023**

**ASESORA**

MSc. Graciela Silvia Untiveros Bermúdez

Sección Química – Departamento de Ciencias Exactas

*A mis padres, Víctor y Baceliza  
cuya memoria honraré siempre  
y a mis hermanos  
Manuel e Irene por su  
apoyo incondicional.*

## **MIEMBROS DEL JURADO**

### **PRESIDENTE**

Dr. Edson Garambel Vilca

### **VOCAL**

M.Sc. Norma Cuizano Vargas

### **SECRETARIO**

M.Sc. Raúl Martínez Ragas

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, a mis hermanos por haberme apoyado siempre durante toda mi etapa académica hasta finalizar esta tesis y por su cariño enorme hacia mi persona. A mi padre y madre, por sus consejos y por haberme transmitido mucho amor y confianza mientras estuvieron con vida.

A la MSc. Graciela Untiveros por ser mi asesora de tesis, por confiar en mí durante todos estos años tanto en el plano laboral como académico, siempre le estaré agradecido.

Al Ing. Roosvelth Cántaro, mi profesor del curso de hidrocarburos y petróleo durante mi etapa de estudio en el Instituto, por brindarme su apoyo en los momentos necesarios y por guiarme en la parte final de este esfuerzo con su experiencia laboral en este sector industrial.

A mi amigo German por su apoyo en la parte de recolección de datos y por apoyarme con sus consejos sobre la mejora en la presentación de este trabajo.

A las personas y amistades a quienes conocí como parte del Convenio UPCH-TECSUP quienes me mostraron su apoyo a lo largo de estos años y quienes siempre me brindaron críticas constructivas, consejos y apoyo moral a lo largo de este proyecto.

**"DETERMINACIÓN DE LA CORRELACIÓN DEL  
MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS  
POTENCIALES TOTALES EN FUNCIÓN DE LOS  
MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS  
ACELERADOS TOTALES, DE VALOR P, DE ASFALTENOS,  
DE GRAVEDAD API, DE AZUFRE TOTAL, DE AGUA POR  
DESTILACIÓN Y DE RESIDUOS DE CARBÓN EN CRUDOS  
DE PETRÓLEO WEST TEXAS LIGHT"**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**AUTOR**

**BACH. EDUARDO ELGAR SALAZAR TORRE**

**LIMA - PERÚ**

**2023**

DETERMINACIÓN DE LA CORRELACIÓN DEL MÉTODO DE  
DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES EN  
FUNCIÓN DE LOS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE  
SEDIMENTOS ACCELERADOS TOTALES, DE VALOR P, DE  
ASFALTENOS, DE

**INFORME DE ORIGINALIDAD**

<b>5</b> %	<b>5</b> %	<b>1</b> %	<b>1</b> %
INDICE DE SIMILITUD	FUENTES DE INTERNET	PUBLICACIONES	TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

**FUENTES PRIMARIAS**

<b>1</b>	<b>tesis.ipn.mx</b> Fuente de Internet	<b>1</b> %
<b>2</b>	<b>www.coursehero.com</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %
<b>3</b>	<b>hdl.handle.net</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %
<b>4</b>	<b>archive.org</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %
<b>5</b>	<b>repositorio.upch.edu.pe</b> Fuente de Internet	<b>&lt;1</b> %

## ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	4
1.2.	FORMULACIÓN DEL PROBLEMA .....	8
1.3.	IMPORTANCIA DEL ESTUDIO .....	8
II.	HIPÓTESIS .....	9
III.	OBJETIVOS .....	9
3.1.	OBJETIVO GENERAL .....	9
3.2.	OBJETIVO ESPECÍFICO .....	9
IV.	MARCO TEÓRICO .....	10
4.1.	PETRÓLEO Y SUS COMPONENTES.....	10
4.1.1.	Petróleo West Texas Light.....	14
4.2.	QUÍMICA DE LA REFINACIÓN Y ENSUCIAMIENTO.....	15
4.3.	ESTABILIDAD DEL PETRÓLEO .....	16
4.4.	ASFALTENOS .....	19
4.4.1.	Composición, estructura y propiedades .....	19
4.4.2.	Formación de agregados .....	23
4.4.3.	Reversibilidad de los Asfaltenos.....	23
4.4.4.	Interacciones Resinas-Asfaltenos .....	23
4.4.5.	Precipitación de Asfaltenos .....	24

4.5.	DEPOSICIÓN POR CERAS DE PETRÓLEO.....	26
4.6.	ENSUCIAMIENTO EN LA DESTILACIÓN.....	27
4.6.1.	Antes del ingreso a las columnas de destilación.....	29
4.6.2.	Destilación atmosférica.....	30
4.6.3.	Destilación al vacío.....	32
4.7.	CORROSIÓN Y ENSUCIAMIENTO.....	34
4.8.	MÉTODOS PREDICTORES DE INESTABILIDAD.....	36
4.8.1.	Análisis Elemental.....	37
4.8.2.	Densidad o Gravedad Específica.....	37
4.8.3.	Volatilidad.....	37
4.8.4.	Viscosidad.....	37
4.8.5.	Acidez.....	38
4.8.6.	Concentración de Resinas y Asfaltenos.....	38
4.8.7.	Contenido metálico.....	38
4.8.8.	Contenido de Agua, Contenido de Sales.....	39
4.8.9.	Sedimentos Potenciales Totales y Sedimentos Acelerados Totales.....	39
4.9.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	39
4.10.	FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	41
V.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	42
5.1.	FLUJOGRAMA DEL PROCESO.....	42



5.2.	MATERIAL DE LABORATORIO .....	43
5.3.	REACTIVOS .....	43
5.4.	EQUIPOS E INSTRUMENTOS.....	44
5.5.	DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES (ISO 10307-2 Procedimiento A) .....	44
5.6.	DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS ACELERADOS TOTALES (ISO 10307-2 Procedimiento B) .....	45
5.7.	DETERMINACIÓN DE VALOR P (SMS 1600) .....	47
5.8.	DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS (ASTM D6560).....	48
5.9.	DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API (ASTM D1298).....	49
5.10.	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE (ASTM D4294) .....	50
5.11.	DETERMINACIÓN DE AGUA POR DESTILACIÓN (ASTM D4006).....	50
5.12.	DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE RESIDUOS DE CARBÓN (ASTM D189) .....	51
VI.	RESULTADOS .....	52
6.1.	RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA .....	52
6.2.	RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN AL VACÍO .....	54
6.3.	PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA .....	56
6.4.	PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN AL VACÍO .....	61

VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	67
VIII. CONCLUSIONES .....	72
IX. RECOMENDACIONES.....	73
X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74
XI. ANEXOS .....	81
ANEXOS 1. EQUIPO DE BAÑO DE ENVEJECIMIENTO CON ACEITE PARA DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES .....	82
ANEXOS 2. EQUIPO TOTAL SEDIMENT TESTER PARA DETERMINACIÓN SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES Y SEDIMENTOS ACELERADOS TOTALES .....	83
ANEXOS 3. TABLAS PARA LA DETERMINACIÓN DE VALOR P .....	85
ANEXOS 4. PREPARACIÓN Y FLOCULACIÓN DE LA MUESTRA PARA DETERMINACIÓN DE VALOR P .....	86
ANEXOS 5. TAMAÑO DE MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS .....	87
ANEXOS 6. MEDICIÓN CON EL HIDRÓMETRO PARA LA DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API.....	88
ANEXOS 7. TAMAÑO DE MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE AGUA POR DESTILACIÓN.....	90
ANEXOS 8. ESQUEMA DEL EQUIPO CONRADSON PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE CARBÓN.....	92

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Tuberías obstruidas por formación de sedimentos .....	6
<b>Figura 2.</b> Izquierda, tubería obstruida por precipitación de asfaltenos. Derecha, tubería obstruida por precipitación de ceras de petróleo .....	6
<b>Figura 3.</b> Separación por componentes SARA .....	13
<b>Figura 4.</b> Esquema de representación de grupos polares (heteroatómicos) después de la destilación. ....	14
<b>Figura 5.</b> (A) Estructura propuesta para asfaltenos según modelo continental .....	22
<b>Figura 6.</b> (B) Estructura propuesta para asfaltenos según modelo archipiélago.....	22
<b>Figura 7.</b> Modelo de Interacciones entre Asfaltenos y el resto de componentes del petróleo .....	24
<b>Figura 8.</b> Esquema de una Refinería de Conversión.....	28
<b>Figura 9.</b> Esquema de una unidad de destilación atmosférica .....	30
<b>Figura 10.</b> Perfiles de temperatura dentro de una unidad de destilación atmosférica .....	31
<b>Figura 11.</b> Vista interior de una unidad de destilación atmosférica .....	32
<b>Figura 12.</b> Esquema de una unidad de destilación al vacío .....	33
<b>Figura 13.</b> Baño de envejecimiento con aceite (ISO 10307-2). Partes del equipo: (1) Matraz Erlenmeyer, (2) Condensador de aire, (3) Dispositivo de medición de temperatura, (4) Pozo de aire, (5) Baño de aceite, (6) Placa calefactora. ....	82
<b>Figura 14.</b> Foto del equipo del baño de envejecimiento con aceite. ....	82
<b>Figura 15.</b> Esquema del equipo Total Sediment Tester (ISO 10307-1). Partes del equipo: (1) Dispositivo de calentamiento, (2) Generador de vapor, (3) Ventilación, (4) Vapor, (5) Celdas de filtración, (6) Bobinas de calefacción/refrigeración. (7) Suministro de agua fría para refrigeración (8) Línea de refrigeración, (9) Vacuómetro, (10) Bomba de vacío, (11) Matraz de vacío, (12) Sensor de Temperatura. ....	83
<b>Figura 16.</b> Fotos del equipo Total Sediment Tester.....	84
<b>Figura 17.</b> (A) Preparación de la muestra en el portaobjeto. (B) Observación del portaobjeto en la microscopio.....	86
<b>Figura 18.</b> Muestras floculadas observadas en el microscopio.....	86

<b>Figura 19.</b> (A) Lectura de la escala del hidrómetro para líquidos transparentes. (B)Lectura de la escala del hidrómetro para líquido opacos. ....	88
<b>Figura 20.</b> Fotos del hidrómetro para determinación de gravedad API.....	89
<b>Figura 21.</b> Esquema del equipo de destilación según norma ASTM D4006.....	91
<b>Figura 22.</b> Esquema del equipo Conradson para determinación de carbón según norma ASTM D189. ....	92
<b>Figura 23.</b> Foto del equipo Conradson y complementos. ....	93

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación en tiempo y precio de ocho predictores de estabilidad del crudo.....	7
<b>Tabla 2.</b> Fracciones de petróleo según su punto de ebullición .....	11
<b>Tabla 3.</b> Rangos de composición elemental del petróleo.....	12
<b>Tabla 4.</b> Características de los patrones de referencia .....	15
<b>Tabla 5.</b> Ejemplos de propiedades relacionadas a la inestabilidad del crudo por parte de sus constituyentes .....	18
<b>Tabla 6.</b> Composición elemental y contenido de metales en asfaltenos de diferentes fuentes .....	20
<b>Tabla 7.</b> Propiedades de Residuos Atmosféricos y al Vacío de varios tipos de crudos.....	34
<b>Tabla 8.</b> Sustancias corrosivas que existen en las refinerías.....	36
<b>Tabla 9.</b> Resultados en los residuales de la unidad de destilación atmosférica.....	52
<b>Tabla 10.</b> Resultados en los residuales de la unidad de destilación atmosférica (Continuación).....	53
<b>Tabla 11.</b> Resultados en los residuales de la unidad de destilación al vacío.....	54
<b>Tabla 12.</b> Resultados en los residuales de la unidad de destilación al vacío (Continuación).....	55
<b>Tabla 13.</b> Análisis de Varianza del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	57
<b>Tabla 14.</b> Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	57
<b>Tabla 15.</b> Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	57
<b>Tabla 16.</b> Análisis de Varianza del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	58
<b>Tabla 17.</b> Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	59
<b>Tabla 18.</b> Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.....	59

<b>Tabla 19.</b> Matriz de correlaciones del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.....	59
<b>Tabla 20.</b> Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.....	61
<b>Tabla 21.</b> Análisis de Varianza del primer modelo en la unidad de destilación al vacío. ...	62
<b>Tabla 22.</b> Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación al vacío.....	62
<b>Tabla 23.</b> Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación al vacío.....	63
<b>Tabla 24.</b> Análisis de Varianza del segundo modelo en la unidad de destilación al vacío..	64
<b>Tabla 25.</b> Determinación del p-valor para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación al vacío.....	64
<b>Tabla 26.</b> Contraste de hipótesis para cada coeficiente en el segundo modelo en la unidad de destilación al vacío.....	65
<b>Tabla 27.</b> Matriz de correlaciones del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.....	65
<b>Tabla 28.</b> Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.....	66
<b>Tabla 29.</b> Determinación del peso de muestra a partir de valores esperados. ....	85
<b>Tabla 30.</b> Orden de diluciones para la determinación de valor P. ....	85
<b>Tabla 31.</b> Tamaño de muestra según concentración de asfaltenos esperados.....	87
<b>Tabla 32.</b> Determinación de tamaño de muestra.....	90

## GRÁFICOS

---

<b>Gráfica 1.</b> Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.....	60
<b>Gráfica 2.</b> Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.....	66

## **TÉRMINOS Y ABREVIATURAS**

---

**SPT:** Método de determinación de Sedimentos Potenciales Totales

**SAT:** Método de determinación de Sedimentos Acelerados Totales

**VP:** Método de determinación de Valor P

**AS:** Método de determinación de Asfaltenos

**AP:** Método de determinación de Gravedad API

**AT:** Método de determinación de Azufre Total

**AD:** Método de determinación de Agua por Destilación

**RC:** Método de determinación de Residuos de Carbón

**SARA:** Método de determinación de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos.



## RESUMEN

El presente trabajo de investigación está orientado a la búsqueda de una correlación entre los distintos métodos que se usan en los laboratorios de las refinerías como estimadores de la estabilidad o compatibilidad de los residuales que se obtienen de las torres de destilación a presión atmosférica y de presión al vacío. El objetivo fue evaluar la existencia de una correlación del método de sedimentos potenciales totales (SPT) en función de otras siete variables que incluyen: método de determinación de sedimentos acelerados totales (SAT), de valor P (VP), de asfaltenos (AS), de gravedad API (AP), de azufre total (AT), de agua por destilación (AD) y de residuos de carbón (RC) en un crudo West Texas Light. Para esto se recolectó los resultados de 41 muestras de residuales de este crudo de cada torre o columna (atmosférica y al vacío) que fueron sometidos a estos ocho ensayos que interpretados por separado o en su conjunto funcionan como predictores de formación de sedimentos. Los resultados revelaron que para el residual de la columna de presión atmosférica el modelo queda reducido a tres variables independientes: SAT, VP y AD con un coeficiente de determinación de 65,32% que señala una correlación positiva moderada. Mientras que para el residual de la columna de presión al vacío el modelo queda reducido a dos variables independientes: SAT, AP con un coeficiente de determinación de 88,19% que señala una correlación positiva moderada. Estos modelos obtenidos permiten concluir que los residuales analizados a partir de materias primas distintas y al ser sometidas a condiciones de operación desiguales generan dos correlaciones de dependencia que conservan similitud con respecto a la variable independiente SAT, pero varían con respecto al resto y tienen bondades de ajuste dispares. Adicionalmente, se comprobó que el método de SAT es el que mejor recrea las características del SPT mientras que el AS que suele ser el más relevante según la bibliografía para la sedimentación, no lo es para este caso.

**Palabras claves:** sedimentos potenciales totales, sedimentos acelerados totales, correlación, residuales, presión atmosférica, presión al vacío.

## ABSTRACT

The present research work is focused on the search for a correlation between the different methods that are used in the laboratories of the refineries as estimators of the stability or compatibility of the residuals that are obtained from atmospheric distillation and vacuum distillation unities. The objective was to evaluate the existence of a correlation of the method of potential total sediments (SPT) based on seven variables: method of determination of accelerated total sediments (SAT), P value (VP), asphaltenes (AS), API gravity (AP), total sulfur (AT), water by distillation (AD) and of carbon residues (RC) in a West Texas Light crude. For this, the results of 41 samples of residuals of this crude from each column (atmospheric and vacuum) were collected, which were subjected to eight tests that, interpreted separately or as a whole, are utilized as predictors of sediment formation. The results revealed that for the residual of the atmospheric pressure column, the model is reduced to three independent variables: SAT, VP and AD with a coefficient of determination of 65.32%, which indicates a moderate positive correlation. While for the residual of the vacuum pressure column, the model is reduced to two independent variables: SAT, AP with a coefficient of determination of 88.19%, which indicates a moderate positive correlation. These models obtained allow us to conclude that the residuals analyzed from different raw materials and when subjected to unequal operating conditions generate two dependency correlations that maintain similarity with respect to the independent variable SAT but it varies with respect to the rest, and have different coefficients of determination. Additionally, it was verified that the SAT method is the one that best recreates the characteristics of the SPT while the AS, which is usually the most relevant according to the bibliography for sedimentation, is not for this case.

**Keywords:** potential total sediments, accelerated total sediments, correlation, residuals, atmospheric pressure, vacuum pressure.

## **I. INTRODUCCIÓN**

La capacidad de mantener el suministro ininterrumpido de crudo ya sea para los países productores o importadores alrededor del mundo constituye un tema de vital importancia para mantener sus economías en movimiento y desarrollo. Por esta razón, todo evento que ponga en peligro este suministro se vuelve un desafío que se debe enfrentar, entre los causantes que originan un problema con el flujo de petróleo constante se encuentra la formación de sedimentos o conocido como ensuciamiento, siendo el responsable habitual la precipitación de uno de los componentes del crudo definido como asfaltenos. Esto lo convierte en uno de los más acuciosos problemas que tiene la industria del petróleo y que viene enfrentando desde hace décadas. Este problema surge en cualquier parte del sistema de producción, sea en el yacimiento petrolífero, tuberías, reservorios e instalaciones superficiales de refinación. Tales eventos generan una elevación de los costos operativos de la empresa debido a la necesidad de implementar costosos procesos de tratamiento o de intervención para la remoción de sedimentos o asfaltenos depositados en las tuberías. Para establecer una estimación de estos costos a gran escala, una remediación o limpieza por este problema en un pozo de extracción de petróleo en tierra tiene un valor de \$500 000, y la de un pozo ubicado en aguas profundas se encuentra en un valor de \$3 000 000 [24,34,58,75].

El ensuciamiento se entiende como la acumulación de material no deseado dentro de una unidad de procesamiento o en las superficies sólidas de la unidad que perjudica su funcionamiento. Cuando este fenómeno sucede en una refinería los principales efectos que se encuentran son: pérdidas en la transferencia de calor por caídas en la presión y temperatura, tuberías bloqueadas, corrosión y contaminación en los depósitos, todo ello genera mayores costos en el mantenimiento y pérdidas en la producción. Este ensuciamiento implica la formación de capas de incrustaciones en las paredes de tubos o tuberías hasta el bloqueo total de ambos. Esto puede ocurrir en diferentes etapas del proceso como la producción, transporte o refinación, de una forma inadvertida o intencional, por ejemplo, en las unidades de conversión como: desasfaltado o hidroconversión [12,37,48,58].

La separación de sólidos se debe a que la parte líquida del crudo pierde las características que posibilitan que los componentes polares o de alto peso molecular permanezcan disueltos en el crudo. Este fenómeno se puede observar durante los siguientes casos: precipitación del componente conocido como asfaltenos frente a un aumento de los componentes parafínicos del medio, separación de componentes parafínicos por una caída de la temperatura o un aumento de la aromaticidad del medio, formación de lodos en un reactor cuando las características solventes del medio líquido cambian de manera que los componentes asfálticos y parafínicos se separan, la formación de carbón a altas temperaturas cuando las características del medio no permiten que los precursores de la formación de coque permanezcan en solución, formación de sedimentos en combustibles debido a la interacción de varios fenómenos físicos o químicos [19,20].

Por lo general en una refinería, los crudos de alimentación que ingresan son una mezcla de distintos crudos, algunos pesados otros más livianos, con la finalidad de producir crudos de refinería que cumplan con las especificaciones de venta. En consecuencia, todos los combustibles, destilados y residuales existentes son mezclas de fracciones de hidrocarburos surgidos de su propia composición natural como de la mezcla posterior realizada para cumplir con los requisitos de especificación. Es de estas mezclas, donde surgen los materiales de ensuciamiento porque los componentes orgánicos o inorgánicos que son parte de los crudos de alimentación se depositan por la inestabilidad o incompatibilidad de algunas de estas sustancias unidas. Por esta razón, las operaciones de mezclas deben realizarse teniendo en cuenta las propiedades individuales de los crudos juntados para así evitar la precipitación de asfaltenos, la formación de capas o incrustaciones por separación de fases debido a la incompatibilidad o inestabilidad de algunos de los componentes de la mezcla. Sin embargo, el ensuciamiento no se reduce a las características del crudo, también, se ve propiciada por parámetros físicos del flujo, presencia de corrosión entre otros factores [22,68,71].

La compatibilidad o estabilidad en la mezcla de crudos, ambos enmarcados en el concepto de ensuciamiento, se evalúan a través de un conjunto de métodos, técnicas y

análisis desarrollados a lo largo de décadas que nos van a permitir predecir la estabilidad del crudo en los diferentes puntos de producción, transporte o refinación [4,41].

Entre estos métodos que sirven como formas de caracterización así como predictores de estabilidad encontramos: Determinación de sedimentos potenciales totales (ISO 10307-2-Procedimiento A), determinación de sedimentos acelerados totales (ISO 10307-2-Procedimiento B), determinación de concentración de asfaltenos (ASTM D6560), determinación de residuos de carbón (ASTM D189), determinación de gravedad API (ASTM D1298), determinación de agua por destilación (ASTM D4006), determinación de Shell para Valor P (SMS 1600), determinación de azufre total (ASTM D4294) entre otros. De los análisis mencionados anteriormente, los tiempos para realizar cada uno puede estar en un rango de entre 1 hora a 30 horas, y los precios en un laboratorio especializado rondar entre \$100 a \$200 dólares. Por consiguiente, el obtener un panorama claro sobre la estabilidad o incompatibilidad en los crudos de alimentación de una refinería suele tener un costo elevado, debido al enorme consumo de horas empleadas por el personal calificado como en el costo de materiales y reactivos para la realización de los análisis químicos [51,58].

Desde 1970, se había realizado un intento de clasificación de los componentes del crudo que lo dividía en cuatro componentes: Asfaltenos, resinas, saturados y aromáticos. Posteriormente, los métodos de análisis químicos de dichos componentes fueron denominados análisis SARA por las siglas de sus componentes (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos) [70].

Por esta razón, en trabajos de investigación como de Jamaluddin en 1996, se empezó a establecer modelos para determinar que la estabilidad del crudo a través de un cociente entre la concentración asfaltenos y resinas, ambos componentes del crudo que llamó Índice de Estabilidad de Asfaltenos (ISA). Este trabajo concluyó que cuanto mayor sea la proporción entre asfaltenos y resinas (A/R), es más probable que ocurra la precipitación. Por esos años, ya se empezaban a dilucidar teorías sobre la importancia de los asfaltenos como principal responsable de los sedimentos formados [70].

Posteriormente al trabajo de Jamaluddin, se le empezó hacer un uso cada vez más riguroso del SARA y se encontró un conjunto de parámetros que permitieron la aparición de las gráficas de Stankiewicz en 2002, entre otras, como herramientas visuales para la predicción. Los análisis de composición como SARA tienen la desventaja de ser costosos, requerir un tiempo excesivo y en ciertas ocasiones, dependiendo del crudo no se obtienen el mismo valor al realizarse con técnicas distintas. Por consiguiente, en las últimas dos décadas, aparecieron nuevos métodos basados en titulaciones con solventes específicos que son más rápidos y menos costosos [70].

Bajo este contexto, es importante investigar y proponer soluciones a través de la posibilidad de encontrar correlaciones matemáticas fundamentadas en el conocimiento teórico acumulado que nos permitan agilizar los tiempos de análisis y generar ahorros en los costos de laboratorio y que nos sirvan como puntos de referencia para juzgar la estabilidad o compatibilidad en los crudos, evitando la formación de sedimentos.

En una refinería, las secciones más propensas al ensuciamiento son la columna atmosférica, la columna al vacío, los precalentadores y las unidades de conversión posteriores. El ensuciamiento extenso de los separadores y columnas puede provocar paradas no planificadas, tiempo de inactividad y pérdida de producción. Por tal razón, este trabajo se centrará en los datos obtenidos de los residuales obtenidos de las columnas de destilación atmosférica y al vacío, buscando encontrar una correlación matemática entre los distintos análisis que funcionan como predictores de sedimentos y generar un ahorro en tiempo y costos para la refinería [42,58].

## **1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Hoy en día los crudos pesados, los extrapesados, los betunes, así como los crudos con altos contenido de ácido suelen usarse como materias primas atractivas para las refinerías debido a su bajo costo.

La disponibilidad de estos crudos pesados está aumentando a medida que aumenta la producción en América (Norte y Sur). Sin embargo, estos suelen tener una alta concentración de asfaltenos que suelen ser los principales responsables de la formación de sedimentos lo que constituye un problema. Adicionalmente, en los crudos ligeros como el utilizado en este trabajo, West Texas Light, la formación de sedimentos sigue existiendo a pesar que la concentración de asfaltenos es menor, esto debido a cambios de presión, temperatura, la existencia de reacciones posteriores durante el proceso de refinación o largos períodos de almacenamiento. [28,58].

En general, los mecanismos de ensuciamiento tienen cinco vías [58]:

- Reacciones que pueden ocurrir en los reactores durante el procesamiento del crudo.
- Presencia de partículas tales como materiales inorgánicos.
- Fenómenos de corrosión que generan productos de corrosión.
- Cristalización debido a la presencia de componentes parafínicos.
- Biológicos por acumulación de microorganismos, plantas o algas en las superficies.

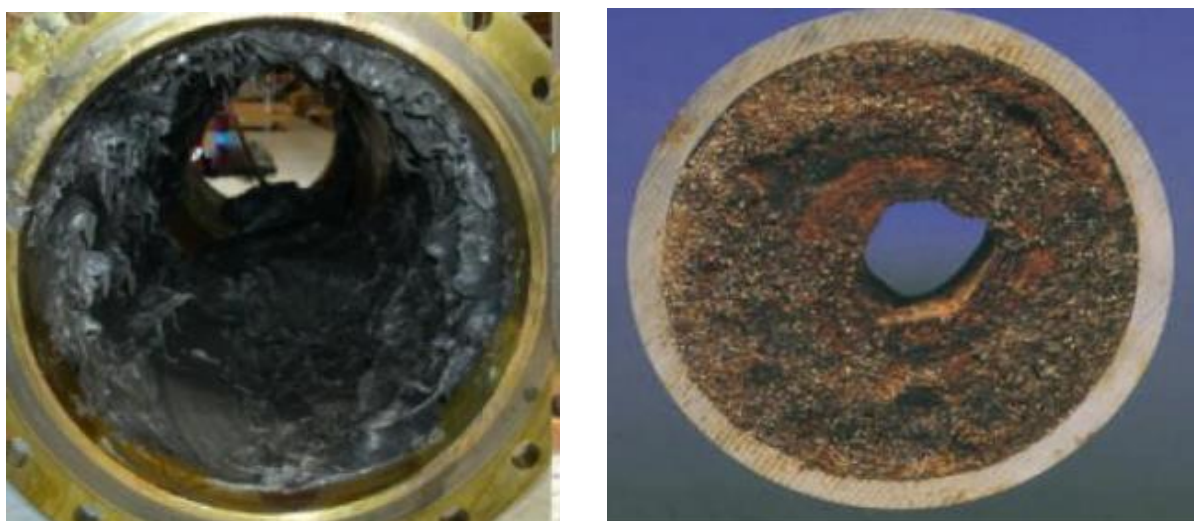
Aunque el ensuciamiento se clasifica en estas cinco categorías, estas no son excluyentes y es posible que dos o tres sucedan simultáneamente.

En particular, dentro de las refinerías el mecanismo para determinar el potencial de ensuciamiento es saber la composición del crudo de alimentación que puede resultar de la mezcla de diferentes tipos de crudos. La estimación se hace a través de una serie de métodos estandarizados que permiten abarcar la complejidad de esta materia prima.

En las figuras 1 y 2 posteriores, se observan las obstrucciones en tuberías generadas por la precipitación de asfaltenos y/o ceras durante el transporte de crudo.



**Figura 1.** Tuberías obstruidas por formación de sedimentos [36].



**Figura 2.** Izquierda, tubería obstruida por precipitación de asfaltenos. Derecha, tubería obstruida por precipitación de ceras de petróleo [29].

Estos métodos estandarizados son muy heterogéneos como se ha mencionado anteriormente y para la realización de una estimación razonable, es necesario considerar la mayor cantidad posible de estos.



En la tabla 1, se examinan las características de los ocho métodos utilizados en este trabajo centrándose en tiempo de análisis para su realización y precio comercial proveído por *Petro-Lubricant Testing Laboratories Inc.*

**Tabla 1.** Comparación en tiempo y precio de ocho predictores de estabilidad del crudo.

N°	Métodos de determinación	Tiempo (h)	Precio (\$)
1	Sedimentos potenciales totales (ISO 10307-2 Parte A)	30	--
2	Sedimentos acelerados totales (ISO 10307-2 Parte B)	3	--
3	Concentración de asfaltenos (ASTM D6560)	2	140
4	Residuos de Carbón (ASTM D189)	2	120
5	Agua por destilación (ASTM D4006)	1,5	100
6	Azufre total (ASTM D4294)	0,5	80
7	Valor P (SMS 1600)	0,5	70
8	Gravedad API (ASTM D1298)	0,5	70

De la tabla anterior, los dos métodos de determinación iniciales no poseen un valor de mercado porque ambos constituyen procedimientos demasiado costosos tanto por la necesidad de tener equipos especializados como por la cantidad de tiempo utilizado. Adicionalmente, se percibe que existe una graduación entre los métodos, y que el método que necesita más tiempo es el de sedimento potencial total, mientras que el de Valor P, Gravedad API y concentración de azufre son los que necesitan menos tiempo y, a la vez, son los más baratos.

## **1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

Bajo el contexto de la problemática planteada en 1.1, este trabajo desarrolla la posibilidad de establecer una correlación matemática entre los distintos métodos predictivos mencionados, pero al tener en consideración su heterogeneidad, se establece que al ser el método de sedimento potencial total el más certero, adicionalmente de su carácter prohibitivo tanto por su consumo de tiempo y precio elevado, se tomará como nuestra variable dependiente, mientras que el grupo restante se considerará como las variables independientes. Esto se hace con la finalidad de conseguir una estructura de dependencia o modelo que explique mejor el comportamiento de la variable dependiente sedimentos potenciales totales (SPT) a partir del conjunto de las otras variables independientes (SAT, VP, AS, AP, AT, AD, RC).

Este trabajo busca definir si es posible el establecimiento de esta correlación, adicionalmente de encontrar el fundamento teórico que respalde esta posibilidad.

## **1.3. IMPORTANCIA DEL ESTUDIO**

La importancia radica, principalmente, en que esta correlación permite agilizar los tiempos de ensayos en los laboratorios de las refinerías, consiguiendo una reducción de tiempo del personal, consumo de reactivos y, además, evita el desgaste de equipos al prolongar su tiempo de vida útil y, por ende, la disminución de los costos de mantenimiento de estos. También, al disminuir el consumo de reactivos, se consigue generar una menor cantidad de residuos orgánicos o inorgánicos que necesitan de una adecuada disposición.

Adicionalmente, de existir la correlación, ésta permitiría una predicción consistente sobre la estabilidad del crudo evitando los problemas generados por taponamiento de las tuberías y de equipos usados en el proceso (bombas, intercambiadores de calor, tanques de separación entre otros). Asimismo, conociendo los resultados de la correlación, se podría garantizar la producción, transporte, almacenamiento y procesamiento del petróleo.

## **II. HIPOTESIS**

Existe una correlación del método de determinación de sedimentos potenciales totales (variable dependiente) en función de los siete métodos siguientes (variables independientes): determinación de sedimentos acelerados totales, de Valor P, de asfaltenos, de gravedad API, de azufre total, de agua por destilación y de residuos de carbón cuyos valores provienen de los residuales obtenidos de las columnas de presión atmosférica y al vacío de la refinación de un crudo West Texas Light.

## **III. OBJETIVOS**

### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar la correlación del método de determinación de sedimentos potenciales totales en función de los siete métodos siguientes: determinación de sedimentos acelerados totales, de Valor P, de asfaltenos, de gravedad API, de azufre total, de agua por destilación y de residuos de carbón cuyos valores provienen de los residuales obtenidos de las columnas de presión atmosférica y al vacío de la refinación de un crudo West Texas Light.

### **3.2. OBJETIVO ESPECÍFICO**

- Determinar los sedimentos potenciales totales siguiendo la norma ISO 10307-2 Procedimiento A.
- Determinar los sedimentos acelerados totales siguiendo la norma ISO 10307-2 Procedimiento B.
- Determinar el Valor P por el método de Shell siguiendo la norma SMS 1600
- Determinar la concentración de asfaltenos siguiendo la norma ASTM D6560.
- Determinar la gravedad API siguiendo la norma ASTM D1298.
- Determinar la concentración de azufre total siguiendo la norma ASTM D4294.
- Determinar la concentración de agua por destilación siguiendo la norma ASTM D4006.
- Determinar la concentración de residuos de carbón siguiendo la norma ASTM D189.

- Determinar los métodos e indicadores estadísticos para llevar a cabo la correlación.

## **IV. MARCO TEÓRICO**

### **4.1. PETRÓLEO Y SUS COMPONENTES**

El petróleo crudo es una mezcla de compuestos que ebulLEN a diferentes temperaturas y que se pueden separar en una variedad de fracciones por destilación o fraccionamiento. Los límites de estas fracciones, están definidos por una amplia gama de puntos de ebullición y números de carbono que incluyen otros compuestos como nitrógeno, azufre y metales traza. Adicionalmente, los petróleos de diferentes lugares de origen exhiben límites distintos lo que hace difícil definirlos con cierta precisión. Esto hace que algunas fracciones de petróleo manifiesten proporciones con una mayor cantidad de componentes con puntos de ebullición bajos, mientras que otros; conocidos generalmente como betunes, componentes asfálticos o residuos, tienen proporciones más altas de componentes con puntos de ebullición más altos [75,76].

Esto hace que el análisis de composición de los crudos se convierta en una situación extremadamente compleja por la gran variedad de componentes presentes. Se estima que existe más de 100 000 diferentes tipos de moléculas. Adicionalmente, los componentes del petróleo varían ampliamente en volatilidad, gravedad específica, viscosidad e incluso color, desde líquido casi incoloro hasta líquido negro. [75,76].

Asimismo, existen crudos que se caracterizan por tener una variedad de propiedades indeseables desde el punto de vista comercial como: alto índice de acidez, alto contenido de azufre, gravedad API baja. Además de estas propiedades típicas, también presentan particularidades como: altos niveles de agua, sal, metales, sólidos, alta conductividad e incompatibilidad de asfaltenos. Refinar estos crudos es un enorme reto debido a los diversos problemas en ensuciamiento que pueden generar. En consecuencia, el petróleo exhibe una amplia variedad de

propiedades que se une a esa enorme heterogeneidad en sus constituyentes [58,75,76].

En la tabla 2, se caracteriza las diferentes fracciones del crudo en función de su punto de ebullición.

**Tabla 2.** Fracciones de petróleo según su punto de ebullición [63].

<b>Fracciones</b>	<b>Punto de ebullición (° C)</b>
Nafta ligera	Menor a 150
Gasolina	Menor a 180
Nafta pesada	150 – 205
Querosene	205 – 260
Gasóleo ligero	260 – 315
Gasóleo pesado	315-425
Aceite lubricante	Mayor a 400
Residuales	Mayor a 600

Partiendo de las propiedades físicas del petróleo, los hidrocarburos se dividen en tres grandes grupos: petróleo liviano, pesado y extrapesado. Los petróleos livianos son usualmente líquidos y fluyen a condiciones atmosféricas. Tienen una viscosidad baja, inferior a 100 mPa·s, la gravedad específica es baja porque los componentes dominantes son hidrocarburos livianos y, en consecuencia, la gravedad API es alta en un rango entre 20° - 35° API. Los crudos pesados son muy viscosos y requieren de métodos adicionales (precalentamiento, técnicas asistidas por vapor) para recuperarlos de un yacimiento, su gravedad API suele variar entre 10° - 15° API. Los crudos livianos tienen mayor valor comercial que los crudos pesados debido a que de ellos se obtiene una mayor producción de gasolina y diésel. En el caso de petróleos extrapesados suelen aludir a los betunes que tienen una gravedad API inferior a los 10° API, mientras que su viscosidad suele oscilar

entre 100 000 mPa·s a 1 000 000 mPa·s; estos se suelen extraer si se encuentran cerca de la superficie, pero de ubicarse por debajo de los 100 metros es necesario aplicar métodos de recuperación térmicos o basado en solventes [60,75,76].

En cambio, la composición química elemental del petróleo, con pocas excepciones y cualquiera que sea la fuente, varía dentro de límites bastantes estrechos: En la tabla 3, se representa esta composición rígida de los diferentes elementos que conforman el crudo.

**Tabla 3.** Rangos de composición elemental del petróleo [58].

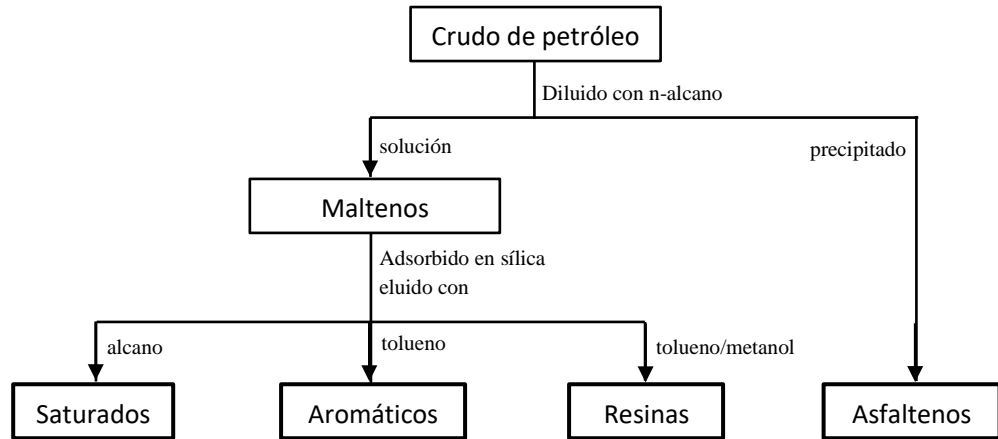
<b>Elementos</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Carbono	83.0 – 87.0
Hidrógeno	10.0 – 14.0
Nitrógeno	0.1 – 2.0
Oxígeno	0.05 – 1.50
Azufre	0.05 – 6.0
Metales (Níquel y Vanadio)	< 1000 ppm

Por esta razón, para el análisis de crudo se desarrolla un esquema de análisis simple, llamado SARA, con el fin de tener un mejor entendimiento de la composición del petróleo y cómo este se podría comportar durante las diferentes operaciones. En este esquema llamado SARA, la composición del crudo se divide en fracciones basadas en su polaridad, y esto resulta en cuatro fracciones diferentes conocidas como: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Este método de análisis comenzó con los trabajos de Jewell y otros en 1972 [70].

La fracción saturada está formada por constituyentes no polares que incluyen hidrocarburos saturados lineales, ramificados y cíclicos. La fracción aromática contienen uno o más anillos aromáticos y son más polarizables. Mientras que las resinas y asfaltenos se caracterizan por presentar sustituyentes polares. Sin

embargo, la diferencia entre estos dos últimos es que los asfaltenos son insolubles en exceso de n-heptano o n-pentano, mientras que las resinas son miscibles en estos solventes parafínicos [58].

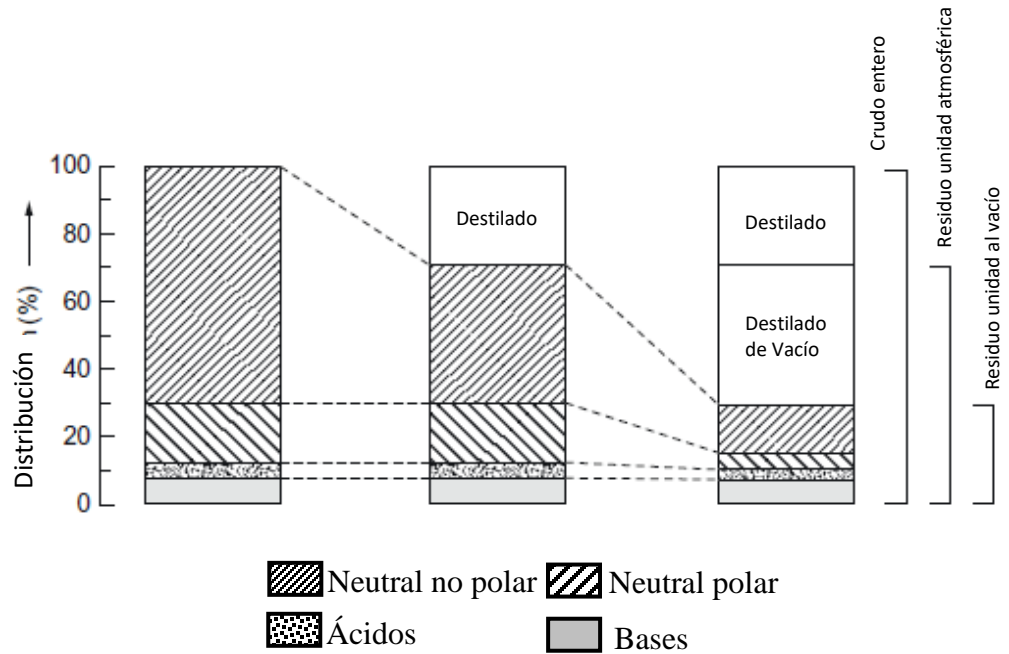
En la figura 3, se esquematiza los diferentes procedimientos para conseguir la separación de los componentes del crudo.



**Figura 3.** Separación por componentes SARA [58].

Aunque en los primeros momentos el método o análisis SARA fue razonable para analizar crudo que carece de componentes gaseosos, pero demostró su insuficiencia para las necesidades en el proceso de refinación. Adicionalmente, dependiendo del tipo de n-alcano utilizado para precipitar, se pueden tener dos o más resultados en el porcentaje de fracciones obtenidos por SARA. Por esta razón, las mediciones realizadas por diferentes técnicas o distintos laboratorios pueden exhibir grandes diferencias. A pesar de ello, el análisis SARA todavía se usa ampliamente como una forma de caracterizar el petróleo y cuantificar la cantidad de asfaltenos, principales responsables de la precipitación, presentes en él [75].

En la figura 4, se esquematiza la variación en la distribución que sufren los cuatros grupos que conforman el análisis SARA durante el proceso de destilación.



**Figura 4.** Esquema de representación de grupos polares (heteroatómicos) después de la destilación.

#### 4.1.1. Petróleo West Texas Light

Es un tipo de petróleo usado como referencia de calidad y que se usa como punto de partida para la asignación de un precio. Esta calidad se sustenta en dos factores principales un rango de gravedad API y máxima concentración de sulfuro. Con el aumento de la producción de petróleo en EEUU debido a la introducción de la fracturación hidráulica se desbloqueó recursos que antes se encontraban inaccesibles. Lo que permitió que la producción de petróleo en la cuenca del Pérmico en el Oeste de Texas y el Este de Nuevo México reciban un gran impulso en la producción de petróleos livianos. Lo que permitió la introducción de este nuevo patrón de referencia junto a los usuales patrones de referencia como *West Texas Intermediate*, *Brent Blend*, *Dubai*, etc. [58,23]



En la tabla 4, se establece las características de los cuatro patrones de referencia que tiene el crudo de petróleo.

**Tabla 4.** Características de los patrones de referencia. [23]

<b>Patrón de Referencia</b>	<b>Zona de referencia</b>	<b>API Promedio</b>	<b>Azufre Total (%) Promedio</b>
Dubai	Asia-Pacífico	31,0	2,04
Brend Blent	Unión Europea	38,3	0,37
West Texas Intermediate	Estados Unidos	39,6	0,30
West Texas Light	Estados Unidos	47,0	0,30

## **4.2. QUÍMICA DE LA REFINACIÓN Y ENSUCIAMIENTO**

En una refinería de petróleo se realizan procesos que causan cambios físicos y químicos en los componentes del crudo, adicionalmente, los procesos unitarios involucrados pueden generar cambios en la composición química como en la estructura de los constituyentes del crudo [57].

Conocer la variedad de reacciones químicas involucradas en la refinación permite entender toda la evolución de la materia prima durante el proceso, como la posibilidad de ocurrencia de ensuciamiento y los medios para mitigarlos. Esto nos permite entender que pocas veces, la estructura y propiedades del crudo de alimentación se mantienen, luego de haber empezado a procesarla [57,63].

Teniendo en cuenta lo anterior, en la refinación hay que considerar dos momentos: Primero, el proceso de separación que es la clasificación en distintas fracciones en función a su temperatura de ebullición y que sucede a través de procesos físicos como destilación atmosférica y al vacío. Segundo, el proceso de conversión que es la transformación de unos componentes del petróleo en otros por acción del calor o uso de catalizadores donde suceden reacciones químicas. Entre los diversos procesos de conversión conocidos están: craqueo, desintegración catalítica,

coquificación, reformación, alquilación entre otros. Por esta razón, la química en el proceso de conversión suele ser la más compleja. La naturaleza heterogénea y las interacciones de los posibles productos con los componentes originales es impredecible y puede conducir a una separación de fases y al ensuciamiento [58,73].

Para prevenir el ensuciamiento es posible: determinar los caminos por los cuales los componentes del crudo se descomponen térmicamente, la naturaleza de los productos de esta descomposición térmica, la interacción de estos productos entre sí y con los componentes originales, y la influencia en la composición de los líquidos. Entre los desafíos propiamente químicos que deben considerarse en las fuerzas de atracción se encuentran: enlaces puentes de hidrogeno que se generan entre ellas, la interacciones debido a las fuerzas de London o dipolo-dipolo entre otras[55, 58,73].

Al no ser estas propiedades fáciles de medir, hacen que la medición de estabilidad o compatibilidad sea complicada. Por esta razón, la investigación constante de análisis, técnicas y modelos que permitan conseguir un mínimo de predictibilidad, a pesar que los datos que se consigan sean aislados o permitan una interpretación amplia y variada.

### **4.3. ESTABILIDAD DEL PETRÓLEO**

En la estructura del petróleo debe reconocerse que el crudo es un sistema de equilibrio complejo donde las interacciones de sus diversos constituyentes juegan un rol importante. Cuando este equilibrio se ve perturbado por cualquier fuerza química o física se producen cambios en el sistema, si estos cambios son los suficientemente drásticos, la separación de fases (formación de sedimentos, ensuciamiento) es inevitable [55].

La inestabilidad, generalmente reflejada en la aparición de una fase insoluble ocurren cuando efectos externos perturban este sistema de equilibrio complejo

mencionado. Dichos efectos pueden surgir durante la producción, transporte, almacenamiento o refinación [28,43].

Por lo general, cuando existan tales perturbaciones son los constituyentes de mayor peso molecular, incluido las parafinas de alto peso molecular, las que se depositan. La cuestión de mantener la dispersabilidad de los componentes de alto peso molecular es importante. Adicionalmente, se tiene un consenso que los constituyentes polares, en este caso los asfaltenos y resinas, son los responsables del ensuciamiento durante variedad de procesos de extracción [52, 53].

En cuanto a los componentes del petróleo que contribuyen al ensuciamiento, se ha estudiado con atención el contenido de asfaltenos, así como las relaciones fisicoquímicas existentes entre ellos y el resto de componentes del petróleo. Adicionalmente, se ha notado que la proporción de asfaltenos y resina menor a uno suele indicar estar frente a un crudo estable, mientras por encima de la unidad exhiben precipitación rápida de asfaltenos. Aunque esta precipitación suele presentarse en crudos pesados, también se ha observado su ocurrencia en crudos livianos. En los pozos de extracción de petróleo, algunos de los componentes de los asfaltenos, por los grupos funcionales nitrogenados, interactúan con la roca del yacimiento generando depósitos y afectando las operaciones de extracción. Durante el proceso de refinación también ocurre estas interacciones entre los componentes de los asfaltenos con el catalizador o con las paredes del reactor generando ensuciamiento [13,53,78]. En la siguiente tabla algunos efectos que tienen los constituyentes del petróleo sobre la estabilidad del crudo.

En la tabla 5, se hace referencia a las interacciones que tienen los diferentes constituyentes del crudo, y su efecto sobre la estabilidad del crudo.

**Tabla 5.** Ejemplos de propiedades relacionadas a la inestabilidad del crudo por parte de sus constituyentes [58].

<b>Constituyentes</b>	<b>Propiedades sobre inestabilidad</b>
Asfaltenos	Interactúan con la roca que contiene el petróleo. Se separa del crudo cuando gases son disueltos como dióxido de carbono. Alteración térmica puede causar separación.
Heteroátomos	Proveen polaridad al crudo. Preferencia de reacción con el oxígeno. Influenciado por alteración térmica.
Aromáticos	Puede ser incompatible con medio parafínico. Separación de los constituyentes parafínicos.
No asfaltenos	Alteración térmica causa cambios en su polaridad. Separación de fases de especies polares.

En resumen, el ensuciamiento está en función de la composición molecular del petróleo, la temperatura y el contenido de partículas en las diferentes unidades de la refinería e intercambiadores de calor. Para crudos livianos a temperaturas relativamente bajas, el ensuciamiento está relacionado a la concentración de material particulado como el barro o productos de corrosión, que no sufren la influencia de la temperatura y puede reducirse eliminando este material particulado. [35,64,67].

Los precursores de sedimentos que se forman durante el procesamiento o en el uso del producto, para que precipiten deben ocurrir una de dos posibilidades: primero, el peso molecular debe aumentar como consecuencia de reacciones de condensación que resultan en especies con mayor peso molecular. Segundo, la polaridad debe aumentar sin un aumento necesario de la especie por la incorporación de grupos funcionales con presencia de oxígeno, nitrógeno o azufre. También, que la polaridad aumente (mientras el peso molecular desciende) por la eliminación de cadenas no polares del núcleo polar como sucede en las reacciones

de craqueo. En todos estos casos, se formará material insoluble que se va a separar de la fase líquida [14,58].

La mezcla imprecisa de los crudos de alimentación, junto con una omisión de las pruebas de compatibilidad antes del ingreso del crudo a la refinería puede conducir a una alteración en su equilibrio complejo, y entonces provocar la precipitación de residuos y causar problemas graves. Por ende, un conjunto de efectos como la composición de la materia prima y la sensibilidad a la temperatura influyen en el nivel de ensuciamiento esperado. La deposición en tuberías, durante el almacenamiento o equipos dentro de la refinería (incluyendo los intercambiadores de calor) surgen de especies que ya se encontraban en el petróleo o han sido generados durante el procesamiento [37,56,74, 68].

El ensuciamiento en crudo ligero con bajo contenido de azufre se debe en gran parte a la presencia de partículas inorgánicas y a la formación de gomas. Para el petróleo con bajo contenido de azufre, la formación de sulfuro de hierro desempeña un papel importante en la deposición, mientras que, en los sistemas de crudos pesados, la presencia de constituyentes de resinas y asfaltenos tienden a ser la causa de la formación de sedimentos [49,64,77,78].

Siendo las fracciones de asfaltenos, como se ha mencionado, uno de los principales responsables de la formación de precipitados, se hace un análisis en solitario de estos.

## **4.4. ASFALTENOS**

### **4.4.1. Composición, estructura y propiedades**

La definición de asfaltenos se reduce a un criterio de solubilidad, que afirma que son compuestos insolubles en solventes parafínicos ligeros como n-pentano y/o n-heptano, y solubles en solvente aromáticos como tolueno, benceno o xileno. Entre otros precipitantes se encuentra alcoholes, agua, y gases como metano, nitrógeno o dióxido de carbono. Teniendo en

consideración que variaciones en las condiciones de operación también originan esta precipitación.

El problema principal con esta definición es que las diferentes técnicas para separar y cuantificar asfaltenos pueden producir resultados que no son comparables, conduciendo a conclusiones erróneas. De hecho, dependiendo del n-alcano utilizado, el material precipitado puede presentar una apariencia totalmente distinta [69,75].

A los asfaltenos se les llega a considerar el componente más pesado y, a la vez, el más polar del petróleo. Con respecto a su composición, son moléculas poliaromáticas que se encuentran rodeadas por cadenas alifáticas y heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre), que incluyen también metales (hierro, níquel, vanadio) unidos todos a un núcleo aromático, aunque su exacta proporción en su composición varía dependiendo del origen del crudo [5,66,69,75].

En la tabla 6, se muestra la composición que tienen los asfaltenos provenientes de crudos de distintos lugares del mundo.

**Tabla 6.** Composición elemental y contenido de metales en asfaltenos de diferentes fuentes [25].

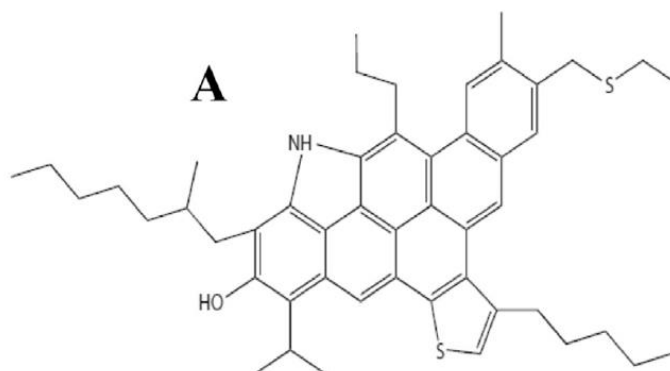
Fuente	Composición (% m/m)					Contenido de metales		
	C	H	N	O	S	Fe	Ni	V
Iraq	82.70	8.40	-	1.20	7.7	-	145 ppm	308 ppm
Kuwait	81.62	7.26	1.46	1.02	8.46	-	320.2 ppm	1509.2 ppm
Irán	83.20	6.80	1.40	1.50	5.90	-	390 ppm	1200 ppm
Canadá	83.60	6.95	1.06	2.60	4.64	79 µg/g	100 µg/g	140 µg/g
China	82.89	8.32	0.69	3.25	2.56	13.6 µg/g	0.5 µg/g	8.0 µg/g

Los asfaltenos son componentes del petróleo cuyas estructuras difieren y dependen del origen del crudo. Esta heterogeneidad se sostiene en que la estructura química de los asfaltenos cambia continuamente y con una velocidad apreciable en comparación a los otros componentes del petróleo durante toda la etapa de su maduración en el crudo.

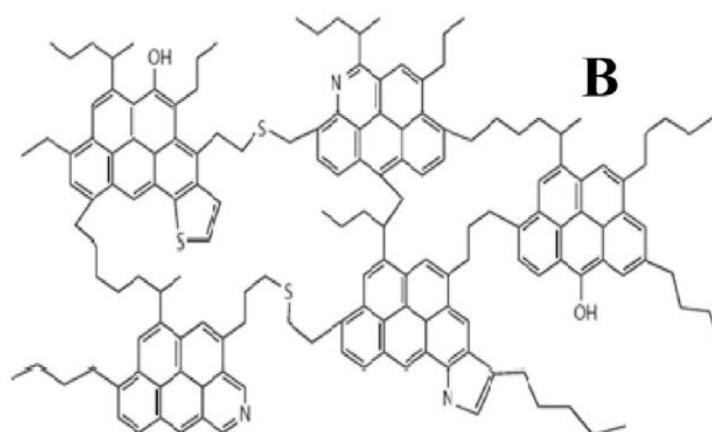
Con respecto a su peso molecular, hace menos dos décadas, ambas propiedades (estructura y peso molecular) han sido objeto de intenso debate entre investigadores. La razón es que los asfaltenos forman agregados incluso a muy bajas concentraciones o en solventes bastantes buenos como tolueno, por ende, se desarrollaron dos modelos para describir su estructura. Primero, el modelo continental o isla que proporciona una estructura de asfaltenos molecular monomérico con un peso molecular en el rango de 500 – 1000 Da, posteriormente se determinó experimentalmente que el máximo era de 750 Da que consta de 6-7 anillos aromáticos condensados por varios grupos alifáticos con heteroátomos. Segundo, el modelo archipiélago que propone que los monómeros de asfaltenos individuales están compuestos de grupos policondensados que contienen de 5 a 7 anillos aromáticos cada uno unido por cadenas laterales alifáticas cortas que contienen puentes heteroatómicos polares con un peso molecular de 6 000 g/mol.

Estos debates sobre su peso molecular impidieron el desarrollo de modelos de precipitación coherentes, sin embargo, se ha llegado a un consenso sobre este tópico en las últimas dos décadas. El modelo predominante es el modelo continental que fue corroborado por nuevos estudios a finales del 2010 que otorgó a los asfaltenos pesos moleculares experimentales entre 700 Da a 750 Da con esto el tema del peso molecular fue cerrado, sin embargo, la discusión sobre su estructura sigue abierto [25,69,75].

En las figuras siguientes 5 y 6, se muestran los modelos predominantes que tienen los asfaltenos.



**Figura 5.** (A) Estructura propuesta para asfaltenos según modelo continental [25].



**Figura 6.** (B) Estructura propuesta para asfaltenos según modelo archipiélago [25].

Estos agregados pueden interactuar y formar partículas más grandes cuando el sistema se ve perturbado por cambios en la presión, temperatura o composición. Se ha demostrado experimentalmente que los agregados de asfaltenos insolubles se pueden disolver fácilmente en buenos solventes como el tolueno, bajo el efecto de ondas ultrasónicas, que rompen estos agregados. Esto nos lleva a pensar, que la redisolución de pequeños



agregados es posible, mientras que los de agregados más grandes es un proceso muy lento [30,47].

#### **4.4.2. Formación de agregados**

Los agregados asfálticos son la unión entre 2 a 10 monómeros de asfaltenos, definidos en el ítem anterior, y cuyas fuerzas de interacción entre ellas suelen ser: fuerzas de Van der Waals, de dispersión, de inducción, electrostáticas, puentes de hidrógeno por presencia de grupos OH; que facilitan la formación de estos agregados. Por las características de sus estructuras, estas suelen tener alto peso molecular lo que les facilita separarse de su fase líquida por gravedad [30,47].

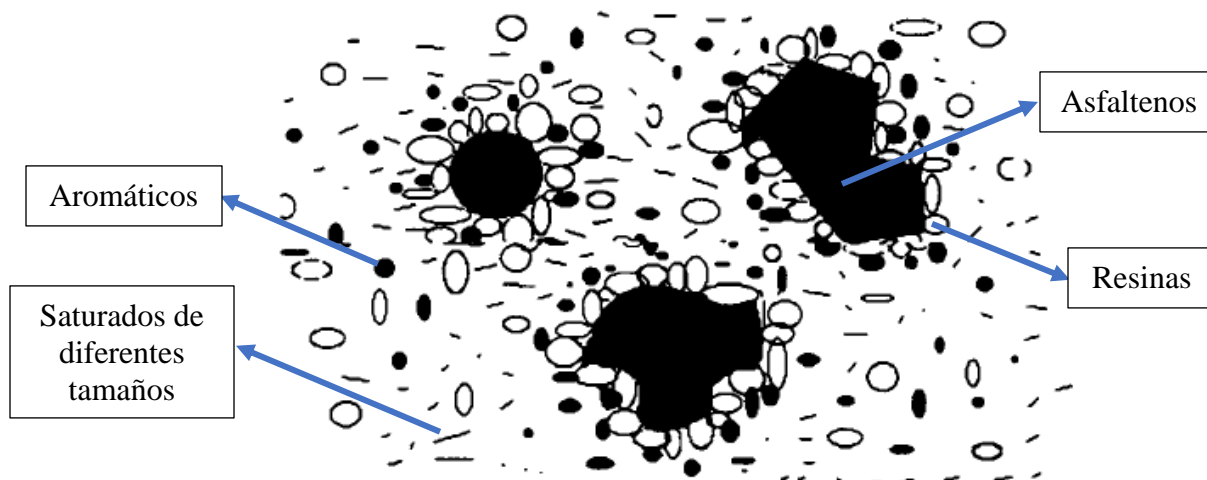
#### **4.4.3. Reversibilidad de los Asfaltenos**

Hay dos escuelas de pensamiento diferentes en cuanto a la naturaleza de los asfaltenos en el crudo. El primero, considera a los asfaltenos disueltos en el petróleo en un verdadero estado líquido. En este caso se considera, que los cambios en las condiciones termodinámicas de temperatura, presión y composición ocasionan que los procesos de formación de agregados, es decir, la precipitación de asfaltenos sea un proceso parcialmente reversible. La segunda, considera a los asfaltenos como partículas sólidas suspendidas coloidalmente en petróleo crudo y estabilizadas por resinas, en consecuencia, considera que el proceso de deposición es irreversible [75.76].

#### **4.4.4. Interacciones Resinas-Asfaltenos**

Los agregados de asfaltenos se encuentran en equilibrio con asfaltenos libres, donde resinas asociadas a los asfaltenos se encuentran en un equilibrio dinámico con las resinas libres, funcionando como dispersantes naturales de los asfaltenos. Mientras que los compuestos aromáticos presentes actúan como solventes, y los compuestos saturados existentes favorecen la agregación y precipitación de asfaltenos [18,30].

En la figura posterior, se esquematiza las interrelaciones que suceden entre los cuatro grupos que constituyen el crudo.



**Figura 7.** Modelo de Interacciones entre Asfaltenos y el resto de componentes del petróleo [75].

Sin embargo, la dispersión de los asfaltenos se atribuye principalmente a las resinas. De hecho, es posible lograr la dispersión de los asfaltenos en sus fracciones de petróleo correspondientes mediante la adición de resinas. El grado de aromaticidad y la proporción de heteroátomos en las resinas parecen desempeñar un papel importante para provocar la solubilidad de los asfaltenos en el crudo. Además, se ha comprobado que, si las resinas añadidas son menos aromáticas que las resinas naturales, los asfaltenos no se dispersarán. Por lo tanto, en ambientes con altas concentraciones de resinas o aromáticos el crudo no suele tener problemas de precipitación de asfaltenos [5,75,76].

#### **4.4.5. Precipitación de Asfaltenos**

Las principales fuerzas desestabilizadoras que pueden causar la precipitación de asfaltenos son las siguientes:

**Inyección dióxido de carbono:** El dióxido de carbono provoca la desestabilización del equilibrio de los asfaltenos al disminuir el pH, al cambiar la composición del petróleo y al crear turbulencia. Además, es responsable de la formación de emulsiones rígidas en presencia de un crudo asfáltico. Se ha observado algún grado de precipitación de asfaltenos en casi todas las operaciones de extracción con inundación de dióxido de carbono. [75,76].

**Presencia de otros gases:** Los gases sean parte natural del crudo o se agreguen por inyección provocan el aumento de la miscibilidad logrando que el petróleo se expanda y se consigue un aumento en la recuperación, reduce la viscosidad del crudo incrementando su movilidad. La presencia de metano o nitrógeno en el crudo aumenta su solubilidad y reduce la tensión interfacial lo que ocasiona una ruptura en el equilibrio entre resinas y asfaltenos favoreciendo su precipitación [75,76].

**Cambio de pH:** El dióxido de carbono, un ácido mineral o los ácidos orgánicos naturales o producidos por bacterias pueden invocar un cambio en el pH de la solución de petróleo crudo. Algunos de estos factores pueden volverse un factor importante durante un período particular de la vida de un pozo productor [5,6,75,76].

**Químicos inorgánicos:** El alcohol isopropílico, el alcohol metílico, la acetona e incluso algunos solventes a base de glicol, alcohol o surfactantes, que no tienen un componente aromático, pueden atraer selectivamente los maltenos y resinas, y precipitar a los asfaltenos [75].

**Caída de la Temperatura:** Las caídas de presión a menudo se asocian con caídas de temperatura. Generalmente, se considera que la temperatura tiene un efecto indirecto sobre la precipitación de asfaltenos, que resulta de la desestabilización de las fuerzas relacionadas a las alteraciones de la temperatura. La temperatura afecta la solubilidad de los maltenos y resinas,

y una caída de temperatura conduce a la precipitación de parafinas, que atrapan algunos asfaltenos durante la solidificación [5,6,21, 75].

**Caída de Presión:** La caída de presión es uno de los factores más importantes que influyen en la formación de depósitos de asfaltenos. El efecto de la presión es más intenso cuando el petróleo tiene una concentración alta de componentes ligeros. Dependiendo de la ubicación de las caídas de presión, la deposición de asfaltenos puede ocurrir en diferentes partes del yacimiento, como en el pozo o en las líneas de producción. Un cambio de presión suele ir acompañado de un cambio de temperatura. Ambos cambios provocan inestabilidad fisicoquímica que conducen a la precipitación de asfaltenos. La presión por sí sola también puede provocar la precipitación. [5,6,75].

**Por composición:** Los asfaltenos suelen ser más estables en crudos livianos que en crudos ligeros, esto es debido a que la viscosidad y el contenido de resinas presentes evitan la precipitación. Sin embargo, en crudos livianos la presencia de una mayor cantidad de n-alcenos favorece la precipitación [31,75,78].

#### **4.5. DEPOSICIÓN POR CERAS DE PETRÓLEO**

La cera de petróleo o parafina es un producto que oscila entre un color amarillo pálido a incoloro, que está constituido por una amplia gama de alcanos no polares de alto peso molecular y que permanece en solución hasta que los cambios de presión y temperatura, o pérdida de gases modifican el equilibrio del petróleo permitiendo que estos cristalicen. Cuando la temperatura disminuye por debajo del denominado punto de enturbiamiento en los crudos con presencia de compuestos parafínicos se forman cristales de ceras en las paredes y con el paso del tiempo estas ceras empiezan a crecer, además interaccionan con los constituyentes de resinas y asfaltenos, que en ocasiones pueden empeorar el problema de la deposición. Los componentes parafínicos con el peso molecular más alto son los primeros en separarse mientras los de peso molecular menor se van separando

conforme la temperatura disminuye. Estas ceras formadas se caracterizan por tener baja conductividad térmica, alta capacidad calorífica y ser insolubles en agua. [1,16,29,38,40].

#### **4.6. ENSUCIAMIENTO EN LA DESTILACIÓN**

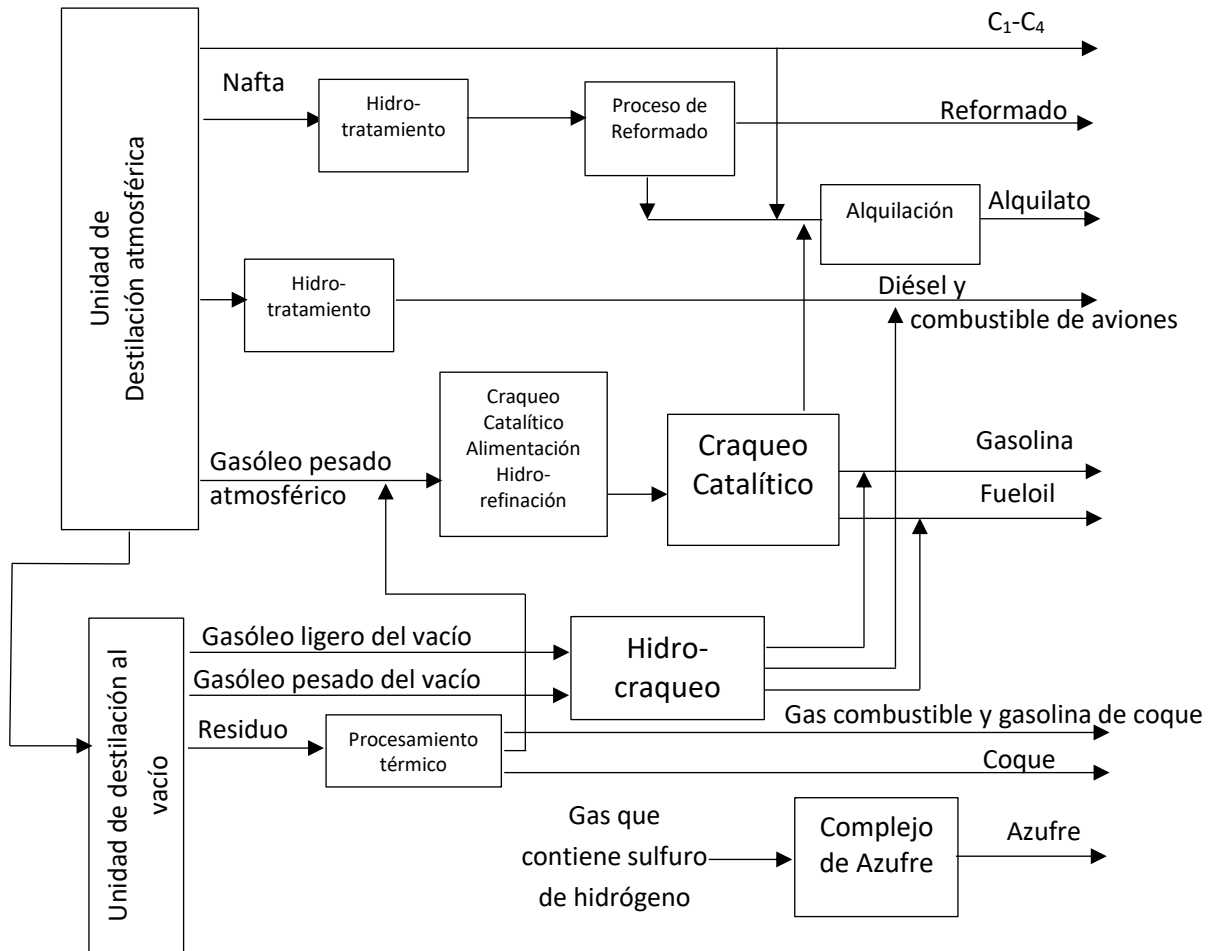
Una vez extraído el crudo, este debe ser llevado a una refinería apropiada para conseguir el producto deseado. La configuración de una refinería puede variar en comparación a otra. Algunas están más orientadas a la producción de gasolina a través de grandes unidades de craqueo catalítico o unidades de reformado, mientras otras pueden estar más orientadas hacia la producción de destilados medios, como combustibles para aviones y gasóleo, que requiere de diferentes unidades integradas. En cualquier tipo de refinería la posibilidad de formación de sedimentos es real [3,58].

La refinería más simple es la destinada para la preparación de materias primas para la industria petroquímica o para la producción de combustibles industriales. Esta suele constar de tanques, unidad de destilación, instalaciones para la recuperación de nafta, destilados, residuos atmosféricos para usar como material de mezcla de aceites combustibles junto a los sistemas de vapor, energía y tratamiento de agua. Cuando a estas plantas se les agrega unidades de hidrotratamiento y reformado puede producir gasolina a partir de nafta, también combustibles con bajo contenido de azufre y gasolina de alto octanaje. La configuración de refinería más versátil es la refinería conocida como de conversión que incorpora unidades de craqueo catalítico y coquización, junto con las anteriormente mencionadas. Además, de unidades de hidrotratamiento e hidrocraqueo junto con otras unidades asociadas a la producción de gasolina, diésel y aceite lubricante [2,46,58,65].

En resumen, una refinería es un grupo de plantas de fabricación integradas que varía en número con la variedad de productos producidos y que son seleccionadas

según la materia prima que se obtenga para generar productos finales vendibles demandados por el mercado [46,58].

En la figura 8, se esquematiza la complejidad de una refinería de conversión con la distribución de sus diferentes unidades.



**Figura 8.** Esquema de una Refinería de Conversión [58].

En una unidad de destilación sin craqueo, la exposición térmica altera la estabilidad del crudo, cualquier producto formado a partir de los procesos de craqueo, aparece como un sedimento sólido o semisólido. La consecuencia son restricciones en el flujo del sistema de tuberías de la refinería, al igual que los cambios en la tasa de encendido del horno con el fin de mantener la eficiencia del

proceso. Las secciones más propensas a la deposición son la columna atmosférica, la columna al vacío y los intercambiadores de calor para precalentamiento [15,35,58].

#### **4.6.1. Antes del ingreso a las columnas de destilación**

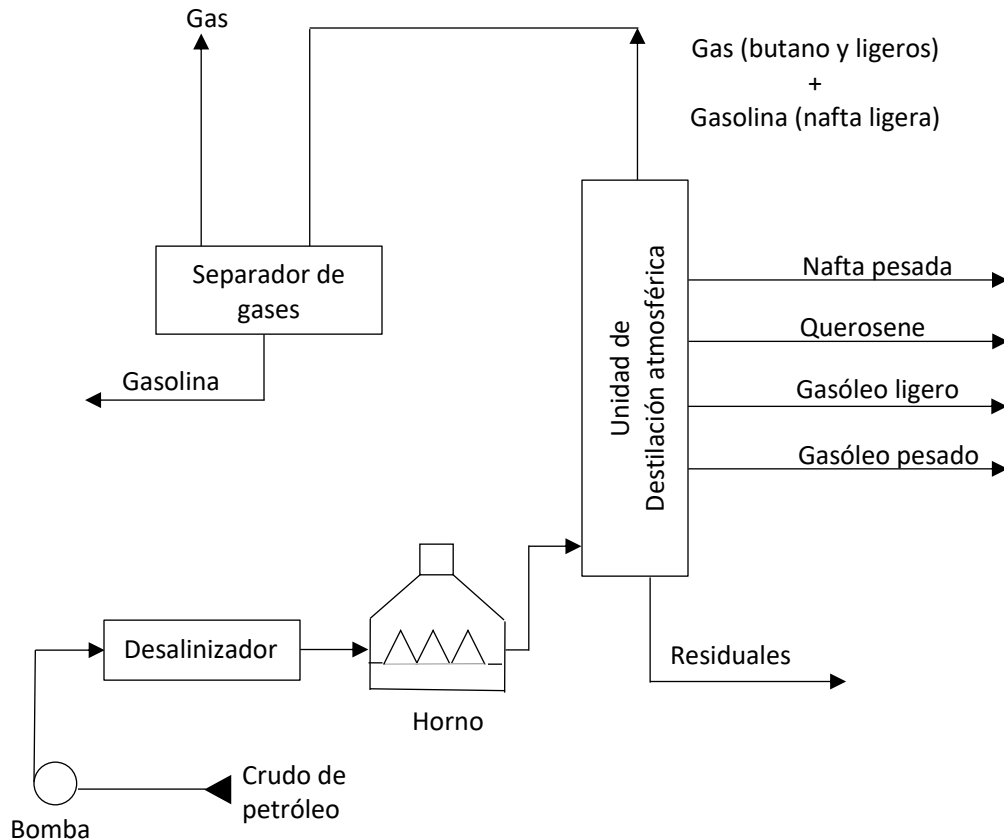
La materia prima antes de ingresar a las columnas ya ha recibido procesos de eliminación de agua y sales solubles. Junto con técnicas adicionales como la remoción de sulfuro de hidrógeno, adición de aditivos para la eliminación de metales, dispersantes de asfaltenos, añadidura de bases para reducir el contenido de ácidos nafténicos en crudos ácidos, filtración de sólidos y adición de desensulacionantes [17,39,42].

La destilación es una de las operaciones que consumen más energía en la refinería y se utiliza para separar los productos del proceso. Para que comience la destilación en la refinería, el crudo se calienta en dos etapas. El precalentamiento calienta la materia prima desde la temperatura ambiente hasta 270 °C, cuando ingresa al horno el crudo se calienta a la temperatura de 360 °C – 395 °C. Con el tiempo, el ensuciamiento reduce el rendimiento de los intercambiadores de calor, lo que aumenta la cantidad de energía que debe suministrarse. Es posible evitar estas unidades de precalentamiento mientras éstas se encuentren en períodos de limpieza, pero tiene la desventaja de tener un impacto en la eficiencia general y en el costo de operación. Si las operaciones de mezcla de crudos de alimentación y pruebas de compatibilidad no se han llevado con rigurosidad, la separación de fases y la deposición de sólidos puede ocurrir incluso antes de ingresar a las columnas [36,39,42,67].

### 4.6.2. Destilación atmosférica

De todas las unidades de la refinería, ésta debe tener uno de los mejores rangos de rendimiento y flexibilidad debido a la posible variabilidad en la calidad de la materia prima. El material de alimentación a la torre se calienta mediante su flujo en tuberías que se encuentran ubicadas dentro de un horno grande, donde la unidad de calentamiento junto con la torre constituye parte esencial de la unidad [58].

En la figura 9, se presenta un resumen de los diferentes componentes que forman la unidad de destilación atmosférica.

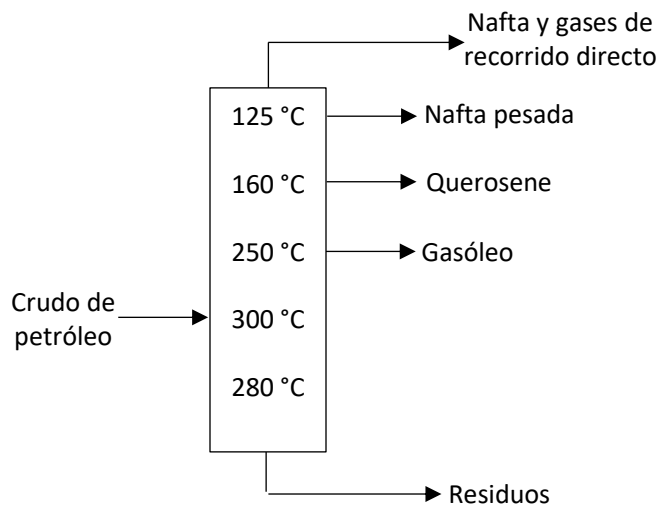


**Figura 9.** Esquema de una unidad de destilación atmosférica [45].



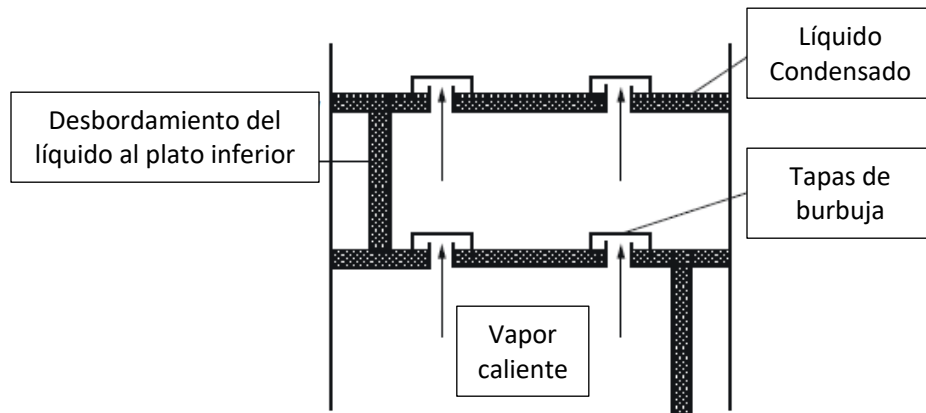
La unidad de destilación atmosférica está equipada con una serie de platos, de tal manera que el vapor del plato inferior sube y pasa a través del líquido condensado del plato superior. El proceso está regulado de forma que la mezcla compleja inicial de hidrocarburos en el petróleo y compuestos heterocíclicos se separen en su paso por la torre en productos comerciales de punto de ebullición, densidad, viscosidad y número de carbonos decrecientes. En la parte superior de la torre, se encuentran los gases ligeros como metano, etano, propano y butano. Mientras los productos comerciales que emergen del fondo de la columna tendrán un punto de ebullición, densidad, viscosidad y número de carbonos mayores que los productos más ligeros mencionados previamente [58,59].

En la figura 10, se representan los distintos productos que se obtienen por destilación atmosférica.



**Figura 10.** Perfiles de temperatura dentro de una unidad de destilación atmosférica [58].

En la figura 11, se presenta la vista interior de los platos que conforman la columna de destilación atmosférica.



**Figura 11.** Vista interior de una unidad de destilación atmosférica [58].

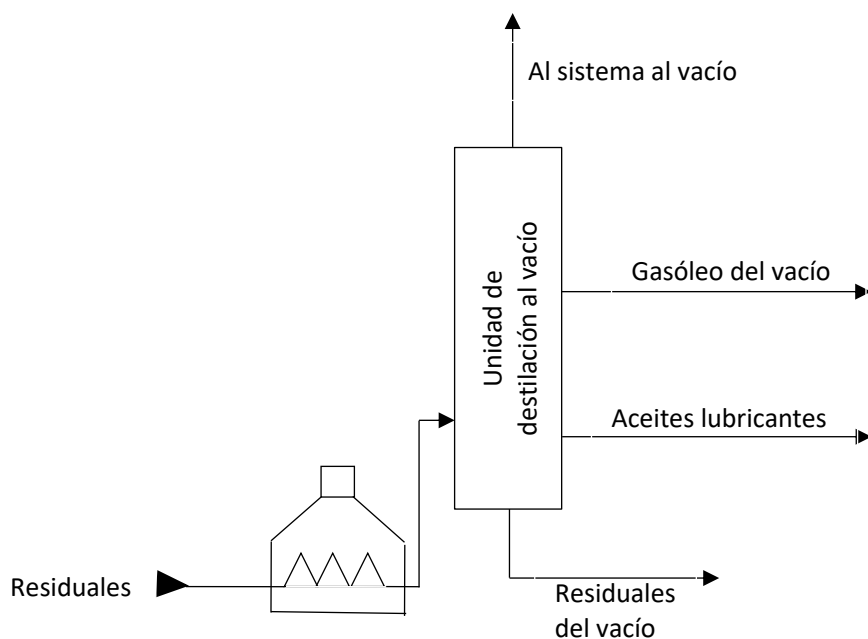
#### 4.6.3. Destilación al vacío

Desde la unidad de presión atmosférica, la fracción residual (fondos de la columna) se envía a la unidad de destilación al vacío donde las condiciones de operación suelen estar entre 50-100 mmHg. La torre de vacío suele tener un diámetro mayor, pero una altura menor en comparación con la torre atmosférica. Al igual que con la torre atmosférica, también se inyecta vapor con la finalidad de reducir la presión parcial de los productos y facilitar la destilación [58].

Las fracciones obtenidas por destilación al vacío del crudo suelen ser: en la cabeza; gasóleo pesado, que se utiliza como materia prima para una unidad de craqueo catalítico, o después de un tratamiento adecuado, como mezcla de aceite lubricante. Se obtiene como producto flujo secundario aceite lubricante, que puede separarse en tres fracciones adicionales: aceite lubricante, aceite lubricante intermedio y pesado. Finalmente, residuos que se usan para producir asfalto o que también se pueden mezclar con gasóleo para producir fueloil. Al igual que con el residuo atmosférico, el residuo obtenido puede sufrir problemas de estabilidad. Estos problemas son evidentes si el residuo se utiliza para la preparación de asfalto, donde esta

inestabilidad se manifiesta a través de la tendencia del asfalto de separarse del agregado debido a las características de su mala adherencia [57,58].

En la figura 12, se presenta un resumen de los diferentes componentes que forman la unidad de destilación al vacío.



**Figura 12.** Esquema de una unidad de destilación al vacío [45].

De los procesos de destilación mencionados anteriormente se obtienen residuos que se caracterizan por tener los componentes más pesados de la materia prima.

A continuación, en la tabla 7 se hace un análisis de las características de los residuales de crudos provenientes de distintas partes del mundo.

**Tabla 7.** Propiedades de Residuos Atmosféricos y al Vacío de varios tipos de crudos [58].

Residuos	Gravedad API	Azufre total (%m/m)	Nitrógeno (%m/m)	Níquel (ppm)	Vanadio (ppm)	Asfaltenos (%m/m)	Residuos de carbón (%m/m)
Arabia Light atmosférico	17.7	3.0	0.2	10.0	26.0	1.8	7.5
Arabia Light al vacío	8.5	4.4	0.5	24.0	66.0	4.3	14.2
Arabia Pesado atmosférico	11.9	4.4	0.3	27.0	103.0	8.0	14.0
Arabia Pesado al vacío	7.3	5.1	0.3	40.0	174.0	10.0	19.0
Alaska, Ladera Norte atmosférico	15.2	1.6	0.4	18.0	30.0	2.0	8.5
Alaska, Ladera Norte al vacío	8.2	2.2	0.6	47.0	82.0	4.0	18.0
Kuwait atmosférico	13.9	4.4	0.3	14.0	50.0	2.4	12.2
Kuwait al vacío	5.5	5.5	0.4	32.0	102.0	7.1	23.1
Tía Juana atmosférico	17.3	1.8	0.3	25.0	185.0	-	9.3
Tía Juana al vacío	7.1	2.6	0.6	64.0	450.0	-	21.6
Taching atmosférico	27.3	0.2	0.2	5.0	1.0	4.4	3.8
Taching al vacío	21.5	0.3	0.4	9.0	2.0	7.6	7.9

#### 4.7. CORROSIÓN Y ENSUCIAMIENTO

La mejor forma de evitar la corrosión es controlando la formación de la película de humedad, es decir, mantener durante todo el proceso de refinación un bajo contenido de agua y eso es posible, cuando las operaciones de deshidratación y desalinización

del crudo son eficientes, independientemente de la naturaleza o calidad de crudo [62].

Adicionalmente, un problema relacionado a la destilación del petróleo que causa problemas de corrosión, seguido de ensuciamiento es la presencia de ácidos nafténicos en su materia prima. Este cuestión es uno de los problemas graves conocidos desde mucho tiempo en la industria de refinación. Estos ácidos que no se eliminan de manera eficiente y completa en el proceso de desalinización de los petróleos pesados, extrapesados y las arenas bituminosas. Los ácidos nafténicos causan corrosión donde sucede los ataques de azufre a alta temperatura, además combinados con otros ácidos orgánicos (como los derivados del fenol) pueden causar corrosión a temperaturas bajas entre 65 °C - 420 °C, temperaturas posibles de alcanzar dentro de las columnas de destilación. Los crudos con índice de acidez superior a 1.5 se consideran potencialmente corrosivos entre las temperaturas de 230 °C a 400°C [54, 61].

La corrosión por ácido nafténico a altas temperaturas ocurre principalmente a temperaturas superiores a 200 °C y afecta los equipos que tienen contacto más cercano con él. El componente más gravemente afectado es el sistema de columna de destilación atmosférica al vacío, incluido el calentador de la unidad, las líneas de transferencia, la línea de alimentación de la unidad y las estructuras internas [26,79].

En la tabla 8, se hace un compendio de las sustancias corrosivas: sus características, combinaciones y reacciones que sufren durante la refinación.

**Tabla 8.** Sustancias corrosivas que existen en las refinerías [58].

<b>Azufre:</b> Se presenta en crudo, provoca la sulfuración de metales a alta temperatura y se combina con otros elementos para formar compuestos agresivos, como varios sulfuros y sulfatos, ácidos sulfurosos, ácidos politiónicos y ácido sulfúrico.
<b>Ácidos nafténicos:</b> un nombre que agrupa a los ácidos orgánicos que se encuentran en los crudos que son principalmente ácidos carboxílicos cicloalifáticos con 10 a 16 carbonos, aunque se han identificado ácidos que contienen hasta 50 carbonos.
<b>Ácidos politiónicos:</b> ácidos sulfurosos formados por la interacción de sulfuros, humedad y oxígeno, y que se producen cuando se apaga los equipos.
<b>Cloruros:</b> presentes en forma de sales (como cloruro de magnesio y cloruro de calcio) provenientes del crudo, catalizadores y agua de refrigeración.
<b>Dióxido de carbono:</b> se produce en el reformado de hidrocarburos en las plantas de hidrógeno y, en cierta medida, en el craqueo catalítico; se combina con la humedad para formar ácido carbónico.
<b>Amoníaco:</b> el nitrógeno en las materias primas se combina con hidrógeno para formar amoníaco; este se usa para la neutralización, pero puede combinarse con otros elementos para formar compuestos corrosivos como cloruro de amonio.
<b>Cianuros:</b> se generan en el craqueo de materias primas con alto contenido de nitrógeno su presencia hace que aumenten las tasas de corrosión.

#### **4.8. MÉTODOS PREDICTORES DE INESTABILIDAD**

Existen un número de métodos experimentales normalizados como ASTM o ISO para estimar la posibilidad de ensuciamiento del crudo mediante el estudio de la inestabilidad de las materias primas y productos derivados del petróleo. La elección del método correcto está sujeta a la composición y propiedades de la materia prima, los parámetros del proceso y las especificaciones del producto final deseado [27].

La capacidad de un laboratorio para generar valores exactos y precisos en estos métodos está influenciada por los siguientes factores: muestreo, preparación y manejo de la muestra, disponibilidad y precisión del equipo de medición, seguimiento de un procedimiento analítico normalizado. Sin embargo, es poco probable que solo un método produzca un conjunto de datos que sean capaces que

de determinar si el petróleo crudo es el adecuado para la secuencia de refinación propuesta [27,51].

#### **4.8.1. Análisis Elemental**

Del análisis de las proporciones de los elementos que constituyen el petróleo se observa que existe un rango estrecho para ellos como se ha explicado anteriormente. Existe una amplia variedad en las propiedades físicas desde los crudos más livianos hasta los extrapesados. En términos del ensuciamiento, el contenido de heteroátomos parece jugar un papel importante en la estabilidad del crudo de petróleo y sus derivados. Existe la posibilidad que estos heteroátomos contaminen los catalizadores utilizados durante la refinación [14,58].

#### **4.8.2. Densidad o Gravedad Específica**

Se ha comprobado la tendencia que el petróleo crudo que tiene una densidad más alta, por lo tanto, una gravedad API más baja es generalmente, más susceptible a la formación de sedimentos o a ensuciarse, debido al mayor contenido de resinas y asfaltenos [51,58].

#### **4.8.3. Volatilidad**

Es una de las principales pruebas para los productos derivados del petróleo, como se había señalado anteriormente, existe una correlación entre la calidad de las fracciones y su contenido de heteroátomos. En el proceso de destilación se advierte que la mayoría de heteroátomos se concentran en los productos con mayor punto de ebullición y en el residuo [50,58].

#### **4.8.4. Viscosidad**

Es una medida de las propiedades de fluidez y la consistencia a determinadas temperaturas que varía con el origen, el tipo de crudo y también sus constituyentes químicos, particularmente las funciones polares donde ocurren interacciones intermoleculares. Por esta razón, existe una gradación entre los petróleos: convencional, pesado, extrapesado y arenas

bituminosas. El crudo pesado, es decir, con gravedad API más baja suele tener viscosidades más altas. [50,58,60].

#### **4.8.5. Acidez**

La acidez surge de la presencia de ácidos orgánicos en el crudo, por ejemplo, ácidos nafténicos o hidrosulfuros (derivados de tiol o mercaptanos). Estos se suelen encontrar en concentraciones pequeñas y variables. Normalmente, la acidez total del petróleo crudo se suele encontrar entre 0,1 – 0,15 mg NaOH/g, aunque valores más altos no son excepcionales. También hay presencia de sulfuro de hidrógeno que viene con el crudo originalmente o se adicionan durante el procesamiento, cuando el hidrógeno reacciona con algunos compuestos orgánicos de azufre [44,54,61,72].

#### **4.8.6. Concentración de Resinas y Asfaltenos**

Los constituyentes de resinas y asfaltenos se obtienen a partir de la adición de un solvente apolar (n-pentano o n-heptano). Estas fracciones son importantes porque a medida que aumenta hay una tendencia en el aumento de producción de carbón, un incremento en la demanda de hidrógeno y ensuciamiento del catalizador. Las fracciones de resinas y asfaltenos forman coque con bastante facilidad, lo que lo hace relevante en la estabilidad de sus precursores y la posibilidad de ensuciamiento de los catalizadores y equipos [58].

#### **4.8.7. Contenido metálico**

La mayoría de petróleos contienen componentes metálicos que se determinan como cenizas de combustión. Esto es particularmente cierto para los crudos pesados. Estos constituyentes de los cuales el níquel y el vanadio son los metales principales, tienen una gran influencia en el comportamiento del crudo en las operaciones de procesamiento [28,58]



#### **4.8.8. Contenido de Agua, Contenido de Sales**

El contenido de agua y sal, nos indica la concentración de contaminantes acuosos en el crudo ya sea que hayan sido parte de él, o se hayan agregado durante el manejo o almacenamiento. La concentración de agua y sal en los pozos de producción suelen ser altos, por lo que son separados por sedimentación o desalinizadores. [9].

#### **4.8.9. Sedimentos Potenciales Totales y Sedimentos Acelerados Totales**

Son procedimientos comunes que se realizan en residuales de petróleo para medir su capacidad de producir sedimentos luego de estar sometidos a una combinación de estrés químico y térmico. El método de Sedimentos Potencial Totales requiere un tiempo solo para preparación de muestra de 24 horas, mientras el Sedimentos Acelerados Totales reduce el tiempo de análisis completo a menos de cuatro horas, pero con condiciones cuidadosamente controladas [32-34].

### **4.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

Se usó la herramienta estadística de regresión lineal múltiple para producir modelos lineales donde el valor de la variable dependiente o de interés será sedimentos potenciales totales que se determinó a partir de las siete variables independientes ( $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$ ) que fueron en nuestro caso: sedimentos acelerados totales, de Valor P, de asfaltenos, de gravedad API, de azufre total, de agua por destilación y de residuos de carbón. Esto nos permitió evaluar la influencia que tienen estos dos predictores (variables independientes) sobre nuestra variable dependiente. El modelo lineal múltiple generado tuvo la siguiente estructura:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \beta_7 x_7 + \varepsilon_i$$

$\beta_0$ : es la ordenada ubicada en el punto de origen, es el resultado de la variable dependiente Y considerando que todo el resto de las variables se hacen cero.

$\beta_i$ : también conocidos como coeficientes parciales de regresión. Se entiende como el impacto promedio que tendrá el aumento en una unidad de la variable independiente  $X_i$  con respecto a la variable dependiente  $Y$ , considerando que las variables restantes se mantienen constantes.

$\epsilon_i$ : es el residuo o error que resulta de la discrepancia existente entre el valor observado y el estimado del modelo generado.

Posteriormente, se realizó un refinamiento de datos que consiste en la administración de datos bajo las mismas condiciones para aumentar su comprensión, eliminar la variabilidad, la redundancia y desarrollar una estructura concreta e integrada.

Adicionalmente, al modelo le corresponderá una serie de indicadores estadísticos tales como:

**Coefficiente de determinación:** Indica la variabilidad total de los datos que está siendo justificada por el modelo obtenido, expresado en porcentaje.

**Análisis de Varianza:** Permite rechazar o aceptar la hipótesis nula, lo que nos indicara si el modelo obtenido anteriormente es significativo o no.

**Contraste de hipótesis para coeficientes:** Indica cual coeficiente será aceptado o rechazado en el modelo, por lo tanto, si el modelo obtenido es el final o será necesario establecer uno nuevo.

Asimismo, el modelo de correlación lineal múltiple parte de un conjunto supuestos que fueron revisados a través de tres indicadores estadísticos:

**Distribución normal de residuos:** La varianza de los residuos obtenidos del modelo deberán ser constantes para toda la amplitud en el rango de observaciones. El indicador estadístico utilizado para su comprobación será el estadístico Anderson-Darling.

**Autocorrelación:** Asegura la independencia en los errores del modelo de regresión lineal, es decir, la existencia de no relación entre ellos. El indicador estadístico utilizado para su comprobación será el estadístico Dubin- Watson.

**No colinealidad o multicolinealidad:** En los modelos lineales múltiples las variables independientes no deben presentar colinealidad entre ellas. La colinealidad se define cuando una de estas variables independientes está linealmente relacionada con alguna de las otras que son parte del modelo o puede resultar de la combinación lineal de algunas de estas otras variables. Esto tiene como resultado que no es posible identificar de forma exacta la influencia particular que tendrá cada una de estas posibles variables colineales con respecto a la variable dependiente. El indicador estadístico utilizado para su comprobación será Factor de inflación de la Varianza (VIF).

#### **4.10. FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

La fluorescencia es la característica de ciertos átomos y/o moléculas de asimilar luz a una longitud de onda fija cuyo fenómeno es denominado excitación, posteriormente, continua con la emisión de un fotón con longitud de onda mayor y de breve extensión. Este fenómeno comienza con una fuente de luz externa que excita la muestra a una longitud de onda en particular. Cuando se excita a una longitud de onda correcta, la molécula parte de su estado fundamental o basal, y se dirige a un nuevo estado conocido como excitado. Tan pronto llega a este estado excitado, la molécula empieza a perder energía que se libera en forma de fotón o luz que tiene una longitud de onda diferente y de menor energía, volviendo la molécula a su estado fundamental.

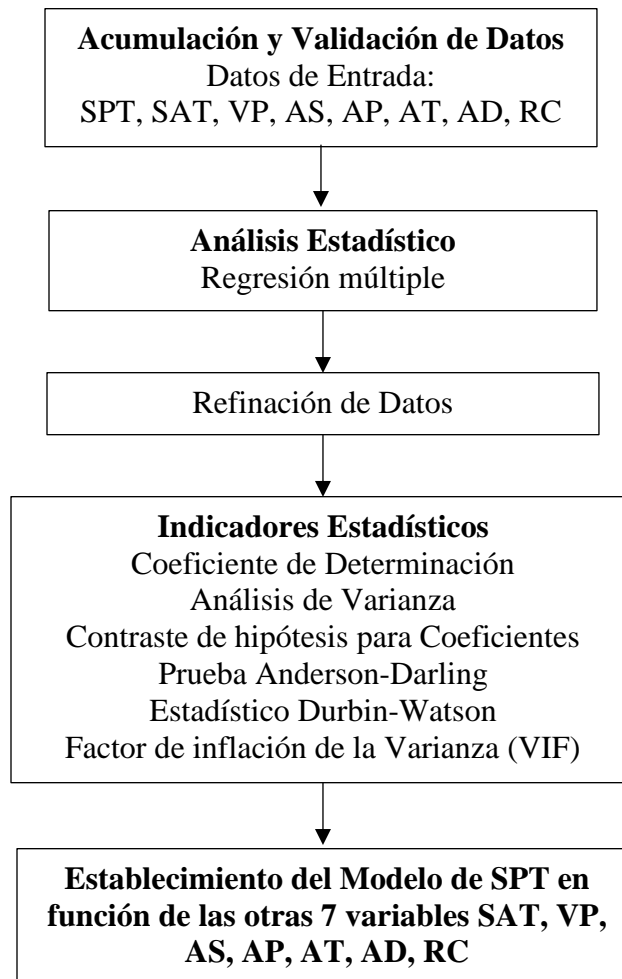
El equipo de fluorescencia tiene un lector con detección de intensidad de fluorescencia que utiliza una fuente de luz, que suele ser una lámpara de flash de xenón, en su versión más antigua, o una luz LED, en sus versiones más modernas; con la finalidad de excitar la molécula fluorescente a una longitud de onda adecuada. Con la ayuda, generalmente, de un monocromador que tiene el equipo, se selecciona la longitud de onda correcta para excitar la muestra. Seguidamente, la molécula

fluorescente que ha sido excitada anteriormente libera un fotón de longitud de onda distinta, que es escogida por un segundo filtro o monocromador. Posteriormente, esta luz llega a un tubo fotomultiplicador que percibe la fluorescencia liberada, y registra esta intensidad en unidades relativas de fluorescencia[58].

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

Los análisis y datos recogidos para determinar la correlación existente entre los distintos métodos contemplados fueron realizados en el laboratorio de primera parte de la Refinería La Pampilla que se encuentra emplazado en el distrito de Ventanilla en Lima, Perú. Se dispuso de 41 muestras de residuales de la torre de destilación a presión atmosférica junto con otras 41 muestras de residuales de la torre de destilación al vacío provenientes de un crudo de alimentación de características *West Texas Light*.

### 5.1. FLUJOGRAMA DEL PROCESO



## 5.2. MATERIAL DE LABORATORIO

- Equipos de destilación (balón, cabezal y condensador).
- Termómetros.
- Hidrómetro de vidrio graduado en unidades API junto con su cilindro.
- Viscosímetro para residuales.
- Mechero Merker.
- Vasos precipitados 50 mL, 100 mL, 250 mL.
- Pipetas de 2 mL, 5 mL, 10 mL y propipetas.
- Microburetas 2 mL, 5 mL, 10 mL.
- Probetas 10 mL, 25 mL y 100 mL.
- Varillas de agitación.
- Embudos.
- Matraces Erlenmeyer 125 mL, 250 mL, 500 mL.
- Filtros Whatman GFA (Filtros de microfibra de vidrio) 47mm de diámetro.
- Desecador.
- Papel filtro Whatman 42 de 110, 125 mm de diámetro.
- Portaobjetos y cubreobjetos.
- Espátulas.
- Capsulas de evaporación.
- Crisoles de porcelana 30 mL.
- Soportes universales, nueces y pinzas de acero inoxidable.
- Esferas de vidrio de 2,5 mm de diámetro.

## 5.3. REACTIVOS

- n-Heptano P.A.
- Tolueno P.A.
- n-Hexadecano P.A.

## 5.4. EQUIPOS E INSTRUMENTOS

- Microscopio compuesto inalámbrico con polarización y ampliación de 70x a 100x. Marca Motic.
- Balanza analítica calibrada. Marca Ohaus.
- Plancha de calentamiento hasta 200 °C, e incluido un sistema de agitación. Marca Scilogex.
- Horno. Marca Memmert.
- Baño de envejecimiento con aceite. Marca Memmert.
- Equipo Conradson para determinación de residuos de carbón y complementos.
- Equipo de vacío. Marca Seta.
- Cabina Oscura.
- Equipo de fluorescencia de Rayos X. Marca Thermo Fischer Scientific.
- Equipo *Total Sediment Tester*. Marca Seta.
- Equipo Generador de Vapor. Marca Seta.

## 5.5. DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS POTENCIALES

### TOTALES (ISO 10307-2 Procedimiento A) [32]

- Se pesaron 25g de muestras (por triplicado) en matraces de 500 mL, se llevaron las muestras al Equipo de baño de envejecimiento con aceite, cuya estructura se muestra en la figura 13 y la foto del equipo aparece en la figura 14 del Anexo 1. Se dejaron las muestras a una temperatura controlada de 100 °C durante 24 horas.
- Se prepararon 4 filtros Whatman 47mm GFA, se realizaron sus deshidrataciones de los filtros Whatman en un horno a 110 °C por 20 minutos y después, se dejaron en el desecador por 10 minutos, para cada filtro se pesó e identificó su posición en el equipo de filtración a caliente conocido *Total Sediment Tester* cuyas características se indican en la figura 15 y cuyas fotos del equipo aparecen en las figuras 16 del Anexo 2. Se humedeció con n-

hexadecano cada filtro. Luego, se preparó el equipo Generador de vapor de agua, con 30 minutos de anticipación a su uso.

- La muestra se filtró con la ayuda de un equipo de vacío, el contenido del vaso precipitado tratando de verter la muestra en un flujo continuo y evitar la mínima pérdida de muestra, cuando se observó la superficie del filtro seco, se continuó con el vapor y el vacío por 5 minutos. Se dejó enfriar el sistema para poder enjuagar los filtros con una mezcla de 15% v/v tolueno y 85% v/v n-heptano con ayuda de la fuente de vacío.
- Se enjuagó, finalmente, con 10 mL de n-heptano con ayuda del equipo de vacío. Se retiró los filtros y se les llevó a una estufa a 110 °C por 20 minutos. A partir de los pesos de los filtros en balanza analítica se calcula el porcentaje total de sedimentos potenciales totales.

$$S = \frac{(M_5 - M_4) - (M_3 - M_2)}{10 M_1}$$

S = Sedimentos totales, % m/m;

M<sub>1</sub>= masa resultante de la muestra (g);

M<sub>2</sub>=Masa perteneciente al filtro superior antes de la filtración (mg);

M<sub>3</sub>= Masa del filtro superior después de la filtración (mg);

M<sub>4</sub>=Masa del filtro inferior antes de la filtración (mg);

M<sub>5</sub>= Masa del filtro inferior después de la filtración (mg).

## **5.6. DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS ACELERADOS TOTALES (ISO 10307-2 Procedimiento B)[33]**

- Se pesaron 25g de muestras (por triplicado) en vasos precipitados limpios y secos de 250 mL; previo paso, cada vaso precipitado se pesó y se taró. Después se pesó la masa conjunta (vaso precipitado más muestra), se guardó el registro.
- Se calentaron las muestras en una hornilla hasta que estuvieron fluidas y lograrán ser homogéneas. Luego, se agregó gota a gota 2.5 mL de n-

hexadecano y, nuevamente se homogenizó. Se llevó los vasos precipitados con las muestras a un baño a 110 °C por una hora.

- Se prepararon 4 filtros Whatman 47mm GFA, se realizaron sus deshidrataciones de los filtros Whatman en un horno a 110 °C por 20 minutos y después, se dejaron en el desecador durante 10 minutos, para cada filtro se pesó e identificó su posición en el equipo de filtración caliente conocido *Total Sediment Tester* cuyas características se indican en la figura 15 y cuyas fotos del equipo aparecen en las figuras 16 del Anexo 2. Se humedeció con n-hexadecano. Luego, se preparó el equipo Generador de vapor de agua, con 30 minutos de anticipación a su uso.
- Se filtró con la ayuda de una fuente de vacío el contenido de cada vaso precipitado tratando de verter la muestra en un flujo continuo y evitar la mínima pérdida de muestra, cuando se observó la superficie del filtro seco, se continuó con el vapor y el vacío por 5 minutos. Se dejó enfriar el sistema para poder enjuagar los filtros con una mezcla de 15% v/v tolueno y 85% v/v n-heptano con ayuda de la fuente de vacío.
- Se enjuagó finalmente con 10 mL de n-heptano con ayuda del equipo de vacío. Se retiró los filtros y se les llevó al horno a 110 °C por 20 minutos. A partir de los pesos de los filtros en balanza analítica se calcula el porcentaje total de sedimentos potenciales totales.

$$S = \frac{(M_5 - M_4) - (M_3 - M_2)}{10 M_1}$$

S = Sedimentos totales, % m/m;

M<sub>1</sub>= masa de la muestra (g);

M<sub>2</sub>=Masa del filtro superior antes de la filtración (mg);

M<sub>3</sub>= Masa del filtro superior después de la filtración (mg);

M<sub>4</sub>=Masa del filtro inferior antes de la filtración (mg);



$M_5$ = Masa del filtro inferior después de la filtración (mg).

## **5.7. DETERMINACIÓN DE VALOR P (SMS 1600) [52]**

- Se precalentaron las muestras a una temperatura de aproximadamente 80 °C, es usualmente suficiente para obtener una homogenización, sin embargo, las muestras que tengan una viscosidad muy alta pueden requerir una temperatura de 120 °C hasta 200 °C.
- Se calentó el plato de calentamiento a una temperatura hasta que cada muestra de prueba tenga una viscosidad cinemática de aproximadamente 50  $mm^2/s$ , pero no mayor a una temperatura de 200 °C.
- Se pesó cada muestra en el tubo de ensayo, según la tabla 29 del Anexo 3.
- Se adicionó una barra magnética dentro del tubo y se colocó en el centro del plato de calentamiento con una velocidad aproximada de 250 rpm.
- Se adicionó lentamente goteando (1 mL/min) la cantidad de n-hexadecano adecuado para el valor P inicial de la muestra al tubo de ensayo, mientras se continuó con la agitación.
- Se esperó por lo menos 3 minutos de calentamiento y agitación de cada muestra, luego, se tomó una gota con la ayuda de una varilla metálica sobre un portaobjeto y, luego se cubrió con el cubreobjetos, se colocó la varilla dentro del tubo para no perder muestra.
- Se inspeccionó la muestra para determinación de la floculación de asfaltenos bajo el microscopio compuesto inalámbrico en una magnificación de 100x.
- Se continuó con la siguiente dilución según la tabla 30 del Anexo 3 respetando el orden de dilución presente en ella.
- Se registró el Valor P correspondiente que es el punto antes de su floculación. Las muestras de hidrocarburos se preparan como aparece en la figura 17 y se ven cuando floculan por el microscopio compuesto como las fotos que aparecen en la figura 18 del Anexo 4.

## 5.8. DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS (ASTM D6560) [11]

- Se estimó el contenido de asfaltenos según la tabla 31 del Anexo 5 y, teniendo en consideración las indicaciones de la tabla, se pesó 8 gramos de muestra en un matraz Erlenmeyer de 500 mL.
- Se adicionó 30 mL de n-heptano por cada 1 g de muestra si el nivel de asfaltenos esperado es menor al 25%. Si su contenido es mayor al 25%, se reduce la adición de n-heptano según la tabla 31 del Anexo 5.
- Se hirvió la mezcla a reflujo por 60 minutos. Se retiró, enfrió y tapó almacenándolo en una cabina oscura entre 90 a 150 minutos calculado desde el momento de la remoción del reflujo.
- Se colocó el papel filtro para evitar pérdidas de asfaltenos en el embudo filtrante usando pinzas. Sin agitación, se decantó el líquido dentro del papel filtro y, se transfirió el residuo dentro del frasco tanto como sea posible, usando porciones de n-heptano caliente con el auxilio de una varilla de vidrio, se enjuagó el frasco con n-heptano vertiéndolo a través del papel filtro.
- Se removió el papel filtro y, se colocó en el extractor de reflujo, utilizando un nuevo matraz Erlenmeyer, se hizo reflujo con n-heptano a 2 - 4 gotas por segundo al extremo del condensador, por espacio de 60 minutos o hasta que unas pocas gotas de n-heptano desde el fondo del extractor no dejen residuos en la evaporación sobre un vidrio de reloj.
- Se reemplazó el frasco por el utilizado inicialmente, al cual se han adicionado entre 30 mL a 60 mL de tolueno y se continuó el reflujo hasta que todos los asfaltenos fueron disueltos desde el papel.
- Se transfirió el contenido del matraz Erlenmeyer a una capsula limpia y previamente pesada al 0.2 mg de exactitud. Se lavó el frasco con porciones de tolueno que en total no excedan los 30 mL. Se removió el tolueno por evaporación en un baño maría usando la campana extractora.
- Se dejó secar la capsula y su contenido en una estufa por 30 minutos, después se dejó enfriar 30 minutos en un desecador y se volvió a pesar.

$$C = 100 \frac{M}{G}$$

M: Masa de asfaltenos (g)

G: Masa de la alícuota de residuo (g)

### **5.9. DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API (ASTM D1298) [7]**

- Se llevó la muestra a un cilindro de hidrómetro limpio, con temperatura estabilizada y evitando salpicaduras, creación de burbujas de aire y minimizando la evaporación de los componentes de bajo punto de ebullición.
- Se colocó el cilindro del hidrómetro con la muestra en un sitio libre de corrientes de aire. Con la ayuda de un termómetro y mientras se removía con una varilla de agitación en movimientos verticales y giratorios la muestra, se consignó la temperatura de la muestra en el cilindro.
- Se bajó el hidrómetro en el líquido y se soltó en una posición de equilibrio. Se permitió el tiempo suficiente para que el hidrómetro llegue al reposo, retirando toda posible burbuja de aire que se generó.
- Se realizó la medición de la gravedad API con el hidrómetro cuando esté llegó a una posición de reposo y lejos de las paredes del cilindro como se muestran en la figura 19 en el Anexo 6. Adicionalmente, un hidrómetro se observa en la figura 20 del Anexo 6.

## 5.10.DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE

(ASTM D4294) [10]

- Se realizó una verificación del equipo de fluorescencia con un material de referencia certificado para asegurar que la curva de calibración no haya sufrido distorsiones. Además, de preparar un blanco.
- Se llenó la copa hasta alrededor de 75% con la muestra desconocida, se calentó previamente para asegurar homogenización. Mientras se aseguró que no haya presencia de burbujas en la superficie de la muestra.
- Se midió la concentración de azufre con el equipo de fluorescencia de rayos X.

## 5.11.DETERMINACIÓN DE AGUA POR DESTILACIÓN (ASTM

D4006)[9]

- Se definió la cantidad de muestra necesaria según la tabla 32 del Anexo 7. Se vertió la muestra en un matraz de fondo redondo, junto con una pastilla de agitación dentro de él. Se preparó un blanco con solvente.
- Se armó el equipo de destilación como se muestra en la figura 21 del Anexo 7, se aseguró que todas las uniones esmeriladas no presentes fugas y que por el condensador fluya agua entre 20 °C a 25 °C.
- Se sometió a calentamiento el equipo de destilación, se observó que se vayan acumulando las gotas de agua en el Dean-Stark.
- Se dejó enfriar la trampa a temperatura de 20 °C y, luego, se midió el volumen de agua en la trampa. Se realizó el siguiente calculo para la determinación del porcentaje en volumen de agua.

$$D = 100 \frac{(A - B)}{C}$$

A = Volumen de agua en la trampa (mL)

B = Volumen del solvente usado como blanco (mL)

C = Volumen de la muestra (mL)

## 5.12.DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE RESIDUOS DE CARBÓN (ASTM D189) [8]

- Se precalentó la muestra a 50 °C por espacio de 30 minutos para homogenizarla. Se pesó 10 g de la muestra, sin humedad y sin otros materiales que se encuentren suspendidos en un crisol de porcelana tarado y limpio que es parte del equipo Conradson de la figura 23 del Anexo 8, a este se le agrega dos esferas de material de vidrio.
- Se colocó este crisol en el medio del crisol Skidmore, se niveló la arena que se encontraba en el crisol de lámina de hierro y se colocó el crisol Skidmore en su medio. Se cubrió el crisol Skidmore y el crisol de lámina de hierro con sus respectivas tapas, pero lo suficientemente flojas para permitir la salida de vapores. Se colocó en el medio del aislador el crisol de lámina de hierro. El equipo debe quedar como se muestra en la figura 22 del Anexo 8.
- Se le sometió a una llama intensa del mechero tipo Merker, por un período de preignición de alrededor de 10 minutos, hasta conseguir que los vapores se inflamen.
- Luego, esto fue seguido de una etapa de combustión de los vapores generados de 13 minutos, se observó la liberación de humo. La muestra fue combustionada. Después que la combustión de los vapores concluyó, y no se observó los humos de color azul, se reacomodó el mechero como en la etapa de preignición. Se retiró el mechero, se dejó que el aparato se enfríe hasta la desaparición de humos, luego se retiró la tapa del crisol Skidmore por alrededor de 15 minutos.
- Se retiró el crisol de porcelana con el auxilio de unas pinzas, se colocó en el desecador para enfriar, retirarlo hasta que se consiga un peso constante. Se realizó el siguiente calculo:

$$R = 100 \frac{A}{W}$$

M: Masa del residuo de carbón (g);

G: Masa que pertenece a la muestra (g)

## VI. RESULTADOS

En las siguientes tablas se muestran los resultados de las 41 muestras de residuales analizadas en los 8 métodos obtenidos.

### 6.1. RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA

**Tabla 9.** Resultados en los residuales de la unidad de destilación atmosférica.

Número de muestra	Sedimentos Potenciales Totales(% m/m)	Sedimentos Acelerados Totales (% m/m)	Valor P	Asfaltenos (%m/m)	Gravedad API	Azufre Total (%m/m)	Agua por destilación (% v/v)	Residuos de Carbón (% m/m)
1	0.03	0.03	1.7	0.52	21.1	0.27	0.05	6.75
2	0.03	0.02	1.7	0.55	21.4	0.27	0.05	7.64
3	0.02	0.02	1.8	0.27	21.2	0.26	0.05	7.05
4	0.02	0.03	1.9	0.23	21.7	0.26	0.05	7.32
5	0.03	0.03	1.9	0.24	20.7	0.31	0.05	6.83
6	0.03	0.03	2.0	0.21	20.3	0.28	0.05	7.62
7	0.01	0.02	1.9	0.32	20.7	0.29	0.05	7.33
8	0.02	0.02	1.9	0.28	20.3	0.30	0.05	7.09
9	0.01	0.02	1.3	0.88	20.9	0.25	0.05	6.99
10	0.02	0.03	1.7	0.58	21.3	0.31	0.05	7.35
11	0.03	0.03	2.0	0.19	20.6	0.25	0.05	7.00
12	0.03	0.03	1.9	0.23	21.0	0.33	0.05	7.38
13	0.03	0.03	1.7	0.68	20.6	0.29	0.05	7.26
14	0.01	0.02	2.0	0.10	21.6	0.33	0.05	7.02
15	0.02	0.03	1.8	0.26	21.6	0.34	0.05	7.57
16	0.01	0.02	1.8	0.35	22.0	0.25	0.08	6.87
17	0.02	0.02	1.4	0.69	21.9	0.27	0.05	6.75
18	0.03	0.03	2.0	0.17	20.3	0.31	0.05	7.22
19	0.03	0.03	2.0	0.13	21.5	0.35	0.05	7.46
20	0.02	0.03	2.0	0.10	21.2	0.33	0.05	7.35

**Tabla 10.** Resultados en los residuales de la unidad de destilación atmosférica (Continuación).

<b>Número de muestra</b>	<b>Sedimentos Potenciales Totales(%m/m)</b>	<b>Sedimentos Acelerados Totales(% m/m)</b>	<b>Valor P</b>	<b>Asfaltenos (% m/m)</b>	<b>Gravedad API</b>	<b>Azufre Total (% m/m)</b>	<b>Agua por destilación (% v/v)</b>	<b>Residuos de Carbón (% m/m)</b>
21	0.02	0.03	1.5	0.58	20.0	0.31	0.07	7.61
22	0.02	0.03	1.5	0.64	21.1	0.30	0.05	7.60
23	0.01	0.01	1.8	0.30	20.3	0.32	0.05	6.97
24	0.01	0.02	1.4	0.68	20.6	0.28	0.05	7.42
25	0.03	0.03	2.2	0.16	20.8	0.33	0.05	7.52
26	0.02	0.03	1.4	0.71	21.0	0.27	0.05	7.49
27	0.01	0.01	1.9	0.26	20.3	0.35	0.05	7.45
28	0.02	0.02	1.9	0.18	20.9	0.36	0.05	6.84
29	0.01	0.01	2.0	0.17	20.3	0.33	0.05	7.01
30	0.01	0.02	1.6	0.32	21.1	0.29	0.05	7.18
31	0.01	0.01	1.4	0.55	20.8	0.30	0.05	7.34
32	0.01	0.01	1.3	0.76	21.7	0.31	0.05	7-34
33	0.02	0.03	1.3	0.73	21.9	0.33'	0.05	7.29
34	0.01	0.03	1.5	0.43	20.4	0.32	0.07	6.95
35	0.02	0.02	2.1	0.11	21.4	0.29	0.05	7.51
36	0.01	0.01	1.2	0.79	21.3	0.26	0.05	7.41
37	0.02	0.03	1.2	0.68	21.3	0.28	0.05	7.30
38	0.02	0.02	2.1	0.19	21.3	0.29	0.05	7.15
39	0.03	0.03	2.2	0.16	21.6	0.26	0.05	7.67
40	0.02	0.03	1.3	0.84	21.7	0.26	0.05	6.82
41	0.02	0.02	2.1	0.14	21.9	0.24	0.05	6.92

## 6.2. RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN AL VACÍO

Tabla 11. Resultados en los residuales de la unidad de destilación al vacío.

Número de muestra	Sedimentos Potenciales Totales(%m/m)	Sedimentos Acelerados Totales(%m/m)	Valor P	Asfaltenos (% m/m)	Gravedad API	Azufre Total (%m/m)	Agua por destilación (% v/v)	Residuos de Carbón (% m/m)
1	0.08	0.08	1.2	1.96	11.3	0.55	0.05	10.66
2	0.09	0.10	1.1	2.25	11.3	0.43	0.05	10.57
3	0.12	0.15	1.4	1.42	11.7	0.45	0.05	10.69
4	0.09	0.11	1.4	1.67	11.7	0.42	0.10	10.06
5	0.09	0.10	1.1	2.10	11.5	0.42	0.05	10.48
6	0.12	0.12	1.4	1.42	11.5	0.42	0.05	10.15
7	0.08	0.09	1.3	1.75	11.6	0.48	0.05	10.49
8	0.08	0.08	1.3	1.82	11.7	0.47	0.10	10.47
9	0.10	0.11	1.3	1.98	11.8	0.44	0.05	10.74
10	0.11	0.11	1.3	1.77	11.3	0.54	0.05	10.18
11	0.12	0.13	1.2	2.14	11.5	0.54	0.05	10.16
12	0.08	0.09	1.3	1.91	11.3	0.44	0.05	10.37
13	0.10	0.10	1.4	1.71	11.4	0.52	0.05	10.34
14	0.13	0.13	1.4	1.84	11.3	0.49	0.10	9.95
15	0.13	0.14	1.3	1.43	11.5	0.48	0.05	10.10
16	0.12	0.14	1.1	2.08	11.4	0.47	0.05	10.11
17	0.08	0.08	1.4	1.58	11.4	0.49	0.05	10.49
18	0.09	0.09	1.4	1.68	11.3	0.44	0.10	9.94
19	0.11	0.11	1.2	1.90	11.8	0.43	0.05	10.55
20	0.13	0.13	1.2	2.03	11.8	0.49	0.05	10.00



**Tabla 12.** Resultados en los residuales de la unidad de destilación al vacío (Continuación).

<b>Número de muestra</b>	<b>Sedimentos Potenciales Totales(%m/m)</b>	<b>Sedimentos Acelerados Totales(%m/m)</b>	<b>Valor P</b>	<b>Asfaltenos (% m/m)</b>	<b>Gravedad API</b>	<b>Azufre Total (%m/m)</b>	<b>Agua por destilación (% v/v)</b>	<b>Residuos de Carbón (% m/m)</b>
21	0.09	0.10	1.2	1.99	11.7	0.51	0.10	10.11
22	0.13	0.13	1.3	1.79	11.5	0.48	0.05	9.96
23	0.09	0.09	1.3	1.59	11.3	0.54	0.05	10.17
24	0.13	0.14	1.3	1.89	11.7	0.54	0.05	10.01
25	0.10	0.11	1.3	1.62	11.5	0.50	0.05	10.66
26	0.11	0.12	1.4	1.49	11.9	0.44	0.05	10.53
27	0.09	0.09	1.2	2.01	11.2	0.49	0.10	10.72
28	0.13	0.13	1.2	2.17	11.2	0.54	0.05	10.23
29	0.10	0.10	1.3	1.63	11.2	0.53	0.05	10.39
30	0.10	0.11	1.2	1.87	11.2	0.49	0.05	10.69
31	0.11	0.11	1.3	1.59	11.2	0.42	0.05	10.62
32	0.08	0.09	1.2	2.07	11.7	0.42	0.05	10.72
33	0.13	0.13	1.2	2.05	11.2	0.42	0.05	10.53
34	0.09	0.09	1.3	1.54	11.3	0.49	0.05	10.68
35	0.09	0.10	1.2	2.04	11.6	0.47	0.05	10.15
36	0.08	0.09	1.2	1.80	11.7	0.51	0.05	10.10
37	0.10	0.10	1.1	2.24	11.3	0.43	0.05	10.56
38	0.12	0.13	1.3	1.51	11.7	0.47	0.05	10.26
39	0.10	0.11	1.1	2.21	11.2	0.53	0.05	10.02
40	0.11	0.12	1.4	1.78	11.7	0.54	0.05	10.23
41	0.11	0.11	1.3	1.62	11.4	0.46	0.05	10.52

### 6.3. PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA

#### Se establece un primer modelo

Y = Sedimentos Potenciales Totales (% m/m)

X<sub>1</sub> = Sedimentos Acelerados Totales (% m/m)

X<sub>2</sub> = Valor P

X<sub>3</sub> = Asfaltenos (% m/m)

X<sub>4</sub> = Gravedad API

X<sub>5</sub> = Azufre Total (% m/m)

X<sub>6</sub> = Agua por Destilación (% v/v)

X<sub>7</sub> = Residuos de Carbón (% m/m)

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \beta_7 x_7 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = -0.0088 + 0.681 X_1 + 0.01989 X_2 + 0.01539 X_3 - 0.00057 X_4 - 0.0147 X_5 - 0.292 X_6 + 0.00039 X_7$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab: 69.55 %

El 69.55% de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = \beta_7 = 0 \quad (\text{El modelo es no significativo})$$

**Tabla 13.** Análisis de Varianza del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	7	0.001663	0.000238	10.77	<b>0.000</b>
X1	1	0.000911	0.000911	41.32	0.000
X2	1	0.000158	0.000158	7.17	0.011
X3	1	0.000062	0.000062	2.80	0.103
X4	1	0.000003	0.000003	0.15	0.700
X5	1	0.000006	0.000006	0.29	0.594
X6	1	0.000124	0.000124	5.63	0.024
X7	1	0.000000	0.000000	0.02	0.892
Error	33	0.000728	0.000022		
Total	40	0.002390			

Decisión:  $\alpha = 0.05 > p - \text{valor} = 0.000$ , entonces, rechazo  $H_0$ .  
La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO.

**Tabla 14.** Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.

Término	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante	-0.0088	0.0454	-0.19	0.848	
X1	0.681	0.106	6.43	<b>0.000</b>	1.09
X2	0.01989	0.00743	2.68	<b>0.011</b>	8.75
X3	0.01539	0.00919	1.67	<b>0.103</b>	9.15
X4	-0.00057	0.00146	-0.39	<b>0.700</b>	1.12
X5	-0.0147	0.0273	-0.54	<b>0.594</b>	1.37
X6	-0.292	0.123	-2.37	<b>0.024</b>	1.08
X7	0.00039	0.00286	0.14	<b>0.892</b>	1.11

**Tabla 15.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación atmosférica.

$H_0: \beta_i = 0$	$\alpha$	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	$0.05 >$	0.000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces X <sub>1</sub> se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	$0.05 >$	0.011	Rechazo $H_0: \beta_2 = 0$ entonces X <sub>2</sub> se queda en el modelo
$H_0: \beta_3 = 0$	$0.05 <$	0.103	Acepto $H_0: \beta_3 = 0$ entonces X <sub>3</sub> sale del modelo
$H_0: \beta_4 = 0$	$0.05 <$	0.700	Acepto $H_0: \beta_4 = 0$ entonces X <sub>4</sub> sale del modelo
$H_0: \beta_5 = 0$	$0.05 <$	0.594	Acepto $H_0: \beta_5 = 0$ entonces X <sub>5</sub> sale del modelo
$H_0: \beta_6 = 0$	$0.05 >$	0.024	Rechazo $H_0: \beta_6 = 0$ entonces X <sub>6</sub> se queda en el modelo
$H_0: \beta_7 = 0$	$0.05 <$	0.892	Acepto $H_0: \beta_7 = 0$ entonces X <sub>7</sub> sale del modelo

### Se establece un segundo modelo

Para el análisis:

Y = Sedimentos Potenciales Totales (% m/m)

X<sub>1</sub> = Sedimentos Acelerados Totales (% m/m)

X<sub>2</sub> = Valor P

X<sub>3</sub> = Agua por Destilación (% v/v)

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = 0.00579 + 0.716 X_1 + 0.00773 X_2 - 0.322 X_3$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab: **R<sup>2</sup> = 65.32 %**

El 65.32% de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \quad (\text{El modelo es no significativo})$$

**Tabla 16.** Análisis de Varianza del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.

<u>Fuente</u>	<u>GL</u>	<u>SC Ajust.</u>	<u>MC Ajust.</u>	<u>Valor F</u>	<u>Valor p</u>
Regresión	3	0.001561	0.000520	23.23	<b>0.000</b>
X1	1	0.001080	0.001080	48.20	0.000
X2	1	0.000203	0.000203	9.07	0.005
X3	1	0.000161	0.000161	7.18	0.011
Error	37	0.000829	0.000022		
Falta de ajuste	21	0.000449	0.000021	0.90	0.596
Error puro	16	0.000380	0.000024		
Total	40	0.002390			

**Decisión:**  $\alpha = 0.05 > p - \text{valor} = 0.000$ , entonces, rechazo  $H_0$ .  
La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO

**Tabla 17.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.

Término	EE del		Valor T	Valor p	FIV
	Coef	coef.			
Constante	0.00579	0.00812	0.71	0.480	
X1	0.716	0.103	6.94	<b>0.000</b>	1.02
X2	0.00773	0.00257	3.01	<b>0.005</b>	1.03
X3	-0.322	0.120	-2.68	<b>0.011</b>	1.02

**Tabla 18.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación atmosférica.

$H_0: \beta_i = 0$	$\alpha$	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	0.05 >	0.000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces $X_1$ se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	0.05 >	0.005	Rechazo $H_0: \beta_2 = 0$ entonces $X_2$ se queda en el modelo
$H_0: \beta_3 = 0$	0.05 >	0.011	Rechazo $H_0: \beta_3 = 0$ entonces $X_3$ se queda en el modelo

**El modelo establecido es:**

$$Y = 0.00579 + 0.716 X_1 + 0.00773 X_2 - 0.322 X_3$$

**Tabla 19.** Matriz de correlaciones del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.

	Y	X1	X2
X1	<b>0.694</b>		
X2	<b>0.402</b>	0.117	
X3	<b>-0.240</b>	0.078	-0.104

$r_{yX_1} = 0.694$  Existe una correlación positiva moderada entre Y e  $X_1$

$r_{yX_2} = 0.402$  Existe una correlación positiva débil entre Y e  $X_2$

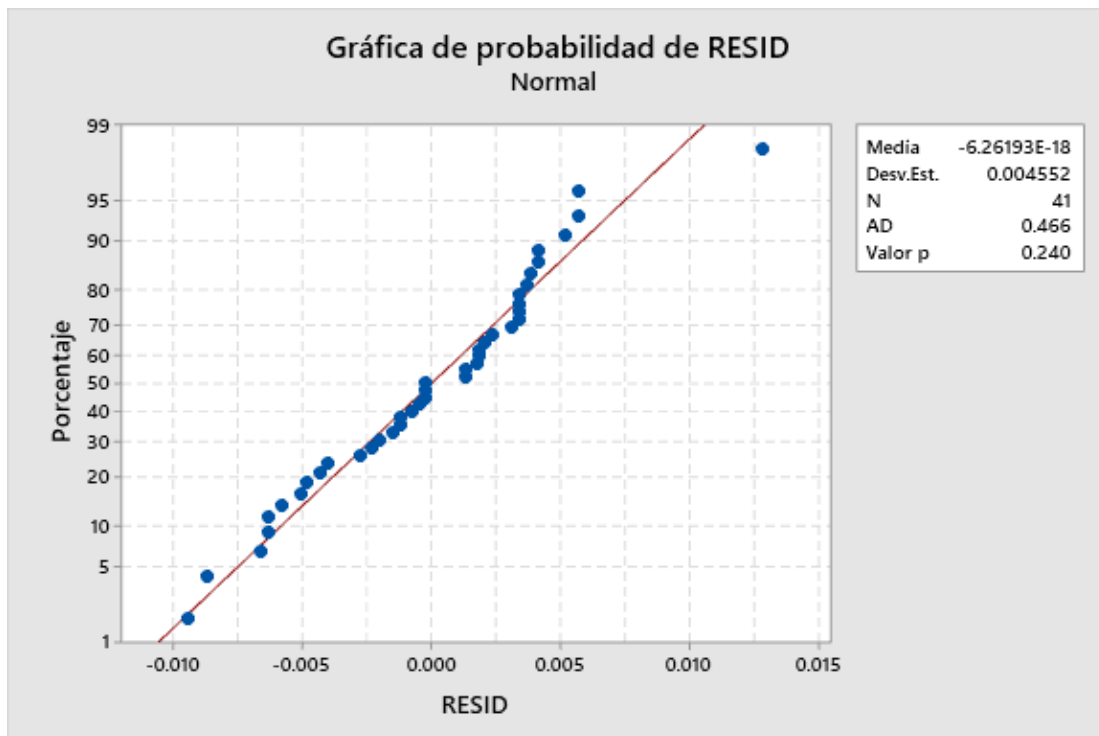
$r_{yX_3} = -0.240$  Existe una correlación negativa débil entre Y e  $X_3$

Comprobación de los supuestos de este modelo:

\*Normalidad de los errores (Prueba Anderson-Darling)

$H_0$ : Los errores siguen una distribución Normal

**Gráfica 1.** Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.



**Decisión:**  $\alpha = 0.05 < p - valor = 0.240$ , entonces, acepto  $H_0$ .  
La interpretación es que los errores siguen una distribución normal.

\*Independencia de errores (Prueba de Durbin-Watson- DW)

Estadístico de Durbin-Watson = 1.87145

$$DW = 1.98475 \in [1, 3]$$

Los errores no están autocorrelacionados, es decir son independientes.

**Tabla 20.** Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido en la unidad de destilación atmosférica.

Término	Coef	EE del		Valor T	Valor p	FIV
		Coef.	Valor T			
Constante	0.00579	0.00812	0.71	0.480		
X1	0.716	0.103	6.94	0.000	<b>1.02</b>	
X2	0.00773	0.00257	3.01	0.005	<b>1.03</b>	
X3	-0.322	0.120	-2.68	0.011	<b>1.02</b>	

Los valores VIF son menores que 4, entonces no existe presencia de multicolinealidad.

## 6.4. PRUEBAS ESTADÍSTICAS EN RESIDUALES EN LA UNIDAD DE DESTILACIÓN AL VACÍO

### Se establece un primer modelo

Y = Sedimentos Potenciales Totales (% m/m)

X<sub>1</sub> = Sedimentos Acelerados Totales (% m/m)

X<sub>2</sub> = Valor P

X<sub>3</sub> = Asfaltenos (% m/m)

X<sub>4</sub> = Gravedad API

X<sub>5</sub> = Azufre Total (% m/m)

X<sub>6</sub> = Agua por Destilación (% v/v)

X<sub>7</sub> = Residuos de Carbón (% m/m)

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \beta_6 x_6 + \beta_7 x_7 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = 0.1800 + 0.8671 X_1 + 0.0159 X_2 + 0.00245 X_3 - 0.01383 X_4 + 0.0076 X_5 - 0.0345 X_6 - 0.00379 X_7$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab:  $R^2 = 88.96\%$

El 88.96% de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \beta_5 = \beta_6 = \beta_7 = 0 \quad (\text{El modelo es no significativo})$$

**Tabla 21.** Análisis de Varianza del primer modelo en la unidad de destilación al vacío.

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Regresión	7	0.010784	0.001541	37.98	<b>0.000</b>
X1	1	0.007790	0.007790	192.07	0.000
X2	1	0.000027	0.000027	0.68	0.417
X3	1	0.000004	0.000004	0.11	0.745
X4	1	0.000289	0.000289	7.12	0.012
X5	1	0.000003	0.000003	0.08	0.773
X6	1	0.000011	0.000011	0.27	0.608
X7	1	0.000026	0.000026	0.63	0.432
Error	33	0.001338	0.000041		
Total	40	0.012122			

**Decisión:**  $\alpha = 0.05 > p - \text{valor} = 0.000$ , entonces, rechazo  $H_0$ .

La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO.

**Tabla 22.** Determinación del p-valor para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación al vacío.

<b>Término</b>	<b>Coef</b>	<b>EE del coef.</b>	<b>Valor T</b>	<b>Valor p</b>	<b>FIV</b>
Constante	0.1800	0.0935	1.92	0.063	
X1	0.8671	0.0626	13.86	<b>0.000</b>	1.35
X2	0.0159	0.0194	0.82	<b>0.417</b>	3.42
X3	0.00245	0.00749	0.33	<b>0.745</b>	3.21
X4	-0.01383	0.00518	-2.67	<b>0.012</b>	1.12
X5	0.0076	0.0261	0.29	<b>0.773</b>	1.22
X6	-0.0345	0.0667	-0.52	<b>0.608</b>	1.40
X7	-0.00379	0.00476	-0.80	<b>0.432</b>	1.50



**Tabla 23.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente del primer modelo en la unidad de destilación al vacío.

$H_0: \beta_i = 0$	$\alpha$	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	$0.05 >$	0.000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces $X_1$ se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	$0.05 <$	0.417	Acepto $H_0: \beta_2 = 0$ entonces $X_2$ sale del modelo
$H_0: \beta_3 = 0$	$0.05 <$	0.745	Acepto $H_0: \beta_3 = 0$ entonces $X_3$ sale del modelo
$H_0: \beta_4 = 0$	$0.05 >$	0.012	Rechazo $H_0: \beta_4 = 0$ entonces $X_4$ se queda en el modelo
$H_0: \beta_5 = 0$	$0.05 <$	0.773	Acepto $H_0: \beta_5 = 0$ entonces $X_5$ sale del modelo
$H_0: \beta_6 = 0$	$0.05 <$	0.608	Acepto $H_0: \beta_6 = 0$ entonces $X_6$ sale del modelo
$H_0: \beta_7 = 0$	$0.05 <$	0.432	Acepto $H_0: \beta_7 = 0$ entonces $X_7$ sale del modelo

### Se establece un segundo modelo

Para el análisis:

$Y$  = Sedimentos Potenciales Totales (% m/m)

$X_1$  = Sedimentos Acelerados Totales (% m/m)

$X_2$  = Gravedad API

Modelo Teórico:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon_i$$

Modelo estimado:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

Ecuación de Regresión:

$$Y = 0.1567 + 0.8943 X_1 - 0.01318 X_2$$

Coefficiente de Determinación obtenido por Minitab: **88.19 %**

El 88.19% de la variabilidad total de los datos está siendo explicado por el modelo.

Contraste de Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0 \quad (\text{El modelo es no significativo})$$

**Tabla 24.** Análisis de Varianza del segundo modelo en la unidad de destilación al vacío.

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Regresión	2	0.010690	0.005345	141.88	<b>0.000</b>
X1	1	0.010655	0.010655	282.82	0.000
X2	1	0.000280	0.000280	7.43	0.010
Error	38	0.001432	0.000038		
Falta de ajuste	37	0.001432	0.000039	*	*
Error puro	1	0.000000	0.000000		
Total	40	0.012122			

**Decisión:**  $\alpha = 0.05 > p - \text{valor} = 0.000$ , entonces, rechazo  $H_0$ .

La interpretación es que el modelo es SIGNIFICATIVO.

**Tabla 25.** Determinación del p-valor para cada coeficiente del segundo modelo en la unidad de destilación al vacío.

<b>Término</b>	<b>Coef</b>	<b>EE del coef.</b>	<b>Valor T</b>	<b>Valor p</b>	<b>FIV</b>
Constante	0.1567	0.0545	2.87	0.007	
X1	0.8943	0.0532	16.82	<b>0.000</b>	1.05
X2	-0.01318	0.00484	-2.73	<b>0.010</b>	1.05

**Tabla 26.** Contraste de hipótesis para cada coeficiente en el segundo modelo en la unidad de destilación al vacío.

$H_0: \beta_i = 0$	$\alpha$	p-valor	Decisión
$H_0: \beta_1 = 0$	0.05 >	0.000	Rechazo $H_0: \beta_1 = 0$ entonces $X_1$ se queda en el modelo
$H_0: \beta_2 = 0$	0.05 >	0.010	Rechazo $H_0: \beta_2 = 0$ entonces $X_2$ se queda en el modelo

**El modelo establecido es:**

$$Y = 0.1567 + 0.8943 X_1 - 0.01318 X_2$$

**Tabla 27.** Matriz de correlaciones del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.

	Y1	X1
X1	<b>0.927</b>	
X2	<b>0.054</b>	0.218

$r_{yX_1}=0.927$  Existe una correlación positiva fuerte entre Y e  $X_1$

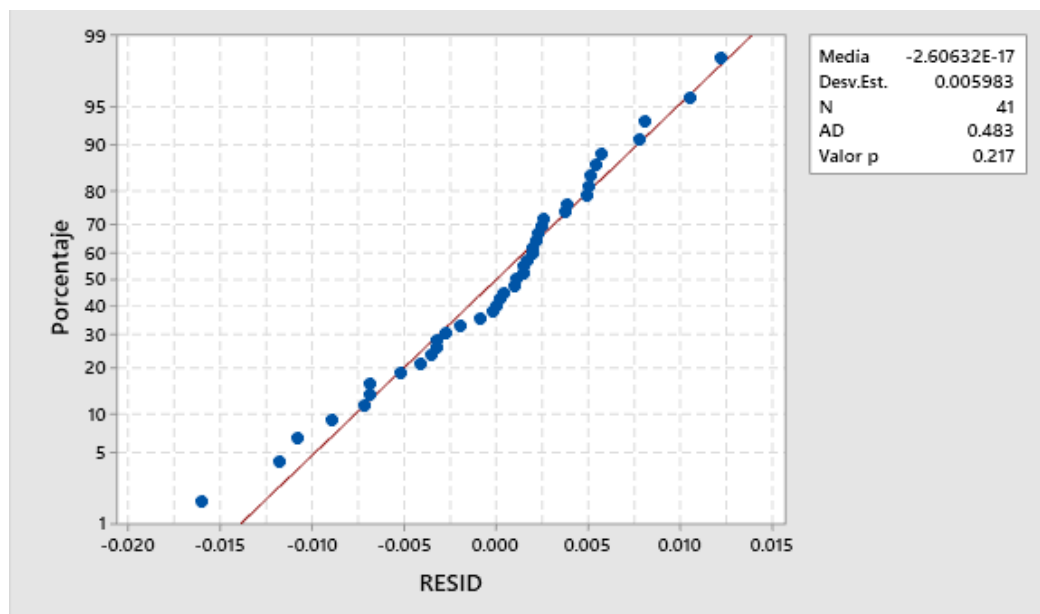
$r_{yX_2}=0.054$  Existe una correlación positiva débil entre Y e  $X_2$

Comprobación de los supuestos de este modelo:

\*Normalidad de los errores (Prueba de Anderson-Darling)

$H_0$ : Los errores siguen una distribución Normal

**Gráfica 2.** Prueba Anderson-Darling para los residuos del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.



**Decisión:**  $\alpha = 0.05 < p - \text{valor} = 0.217$ , entonces, acepto  $H_0$ .  
La interpretación es que los errores siguen una distribución normal.

\*Independencia de errores (Prueba de Durbin-Watson - DW)

Estadístico de Durbin-Watson = 1.57644

$$DW = 1.57644 \in [1, 3]$$

Los errores no están autocorrelacionados, es decir, son independientes.

**Tabla 28.** Multicolinealidad de las variables explicativas del modelo establecido en la unidad de destilación al vacío.

Término	Coef	EE del		Valor T	Valor p	FIV
		Coef.	Valor T			
Constante	0.1567	0.0545	2.87	0.007		
X1	0.8943	0.0532	16.82	0.000	<b>1.05</b>	
X2	-0.01318	0.00484	-2.73	0.010	<b>1.05</b>	

Los valores FIV son menores que 4, entonces no existe presencia de multicolinealidad.

## VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- En las tablas 9, 10, 11 y 12 se encuentran los resultados de los ocho métodos de análisis (Sedimentos Potenciales Totales, Sedimentos Acelerados Totales, Valor P, Asfaltenos, Gravedad API, Azufre Total, Agua por destilación y Residuos de carbón) a los cuales fueron sometidos los residuales provenientes de las columnas de presión atmosférica y al vacío de un crudo de características West Texas Light. Estas variables interpretadas individualmente o en su conjunto suelen ser usadas como estimadores de la presencia de sedimentos en el petróleo originando ensuciamiento de los equipos y en las distintas unidades de refinación o conversión posteriores.
- Con respecto a las tablas 9 y 10 que concentran las 41 muestras residuales provenientes de la columna de presión atmosférica, y las tablas 11 y 12 que contienen las otras 41 muestras residuales de la columna de presión al vacío; la razón para separar el análisis de las muestras residuales según su procedencia de diferentes columnas, se justifica en la naturaleza distinta de su crudo de alimentación, y condiciones de operación (principalmente, presión y temperatura). Mientras que en la columna de presión atmosférica su crudo de alimentación es el obtenido, luego de la mezcla de crudos, desalinización y precalentamiento; la materia prima que ingresa a la columna a presión al vacío, es el residual obtenido de la columna destilación atmosférica, es decir, es un crudo más pesado y con concentraciones de parámetros más altos que el original. Esto se ejemplifica cuando se revisa los valores promedio de los parámetros de los residuales atmosféricos presentes en las tablas 9 y 10 que exhiben 21° API, 1.7 valor P, 0.4% asfaltenos, 7.2% residuos de carbón, 0.3% azufre y tras compararse con los resultados de los residuales de la columna al vacío presentes en las tablas 11 y 12 se observan características propias de un crudo más pesado: el valor API se reduce a la mitad a un valor alrededor de 11° API, el valor P se reduce 30% resultando 1.2, los asfaltenos crecen 1.4%, residuos de carbón aumentan 3% y azufre crece 0.2%. Adicionalmente, las condiciones de presión y temperatura son diferentes, en la unidad de destilación al vacío, la disminución

de la presión permite trabajar a temperaturas más altas y separar este crudo. Esto nos permite percatarnos que los dos residuales tienen naturalezas distintas y, por esta razón, deben ser analizados por separado al momento de generar los modelos [58].

- El SPT es un análisis que se realiza en 30 horas y que hace empleo de máquinas especializadas como el Baño de envejecimiento con aceite y el equipo *Total Sediment Tester*, esto hace que el consumo sea grande en personal, reactivos y equipos lo que hace caro su uso. Pese a que, suele ser uno de los métodos más exactos para estimar la máxima cantidad posible de sedimentos que se pueden originar por estrés térmico, que es una de las principales consideraciones al que es sometido el crudo, y además el largo tiempo de preparación de la muestra logra recrear las condiciones reales al que es sometido el crudo en planta. Debido a este carácter caro en su uso junto con su certeza como estimador son las razones para ser escogido como la variable dependiente [57,58].
- Con respecto al conjunto de los otros métodos presentes en las tablas 14,15,22 y 23 que son estimadores habituales para la predicción de sedimentos como se detalla en los trabajos de James Speight *et al.* [58,60,62,63,64,65], reconocido autor y especialista en temas de hidrocarburos, se hace una breve justificación de su elección como variables independientes dentro de los primeros modelos generados frente a una variedad amplia de métodos posibles de ser escogidos que se encuentran estudiados en las obras del autor mencionado anteriormente:
  - Primero, SAT, es un análisis realizado en tres horas que somete a la muestra a un estrés térmico junto a un estrés químico debido a la adición de un solvente orgánico parafínico, esto permite recrear las condiciones del SPT parcialmente y en menos tiempo, sin embargo, el acelerar el ensayo y diluir la muestra lo aleja de las condiciones reales de la planta industrial [58,59].
  - Segundo, VP, es un análisis de inspección más simple, solo requiere un microscopio, y es menos costoso, en comparación a los anteriores, permite una estimación razonable, pero con rangos muy amplios por ser un análisis que al momento de reportar su valor le da cierta discrecionalidad al analista,

sin embargo, al igual que SAT se aleja de las condiciones de operación al propiciar la precipitación por el uso de un solvente [58,59,63].

- Tercero, AS, al ser uno de los constituyentes más polares y de mayor peso molecular del petróleo la bibliografía lo señala como el habitual responsable de los ensuciamientos en el crudo, sobre todo en unidades de conversión posteriores de la refinería como, por ejemplo, en las unidades de hidrogenación donde suelen formar coque [57,58].
  - Cuarto, AP, este valor suele estar relacionado a la presencia de asfaltenos y resinas en el crudo, que son los componentes más polares del crudo y cuya alteración de su equilibrio genera la precipitación de asfaltenos, por esta razón, un valor API menor implicaría una mayor posibilidad de ensuciamiento [58,59].
  - Quinto, AT, las concentraciones altas de azufre o nitrógeno suelen estar relacionadas a la formación de sedimentos, porque se ha comprobado que durante la destilación la mayoría de heteroátomos que predominan en las fracciones con mayor peso molecular se concentrarán en los productos de mayor temperatura de ebullición y en el residuo [57,63].
  - Sexto, AD, las concentraciones de agua que persisten, luego de los procesos de desalinización y deshidratación, antes de la entrada de la materia prima a las columnas pueden favorecer la generación de productos de corrosión que dañan las columnas y equipos, además de ensuciar el crudo [58].
  - Séptimo, RC, en operaciones térmicas la presencia alta de aromáticos o crudos pesados junto con alteraciones en la presión o temperatura en las unidades de refinación favorece su formación lo que genera deposiciones en los equipos o el ensuciamiento de catalizadores al bloquear sus sitios activos [75,76].
- Los modelos finales obtenidos de los residuales para la columna de destilación a presión atmosférica y al vacío difieren; las variables independientes de ambos modelos no coinciden plenamente. Para la presión atmosférica las variables independientes son SAT, VP y AD (Tabla 18). Mientras que para la columna de

presión al vacío las variables independientes son SAT y AP (Tabla 26). Adicionalmente, el coeficiente de determinación para el modelo de unidad atmosférica es 65.32%, y para el modelo de la unidad al vacío es 88.19%, al comparar ambos modelos matemáticos a través de sus valores de coeficientes de determinación, se puede afirmar que estamos frente a una correlación positiva moderada en ambos, pero en una de ellas es más fuerte.

- Para ambos modelos obtenidos según las tablas 18 y 26 se hace una verificación de los tres supuestos que deben cumplir: primero, la normalidad de sus errores con la Gráfica 1 y 2, segundo, la independencia de errores y, tercero la no presencia de multicolinealidad (Tabla 20 y 28).
- Para el residual de la unidad atmosférica, el modelo final descarta AS, AP, AT y RC como se observa en la tabla 15. Esto se justifica por la naturaleza del crudo de alimentación que ingresa a la columna. El crudo West Texas Light cuya producción se intensifica con la llegada de la tecnología de hidrofracturación es un crudo liviano 47° API y de bajo contenido de azufre de 0.3% (Tabla 4), por esta razón, este tipo de crudos con altos valores API no tienden a formar sedimentos o coque en etapas posteriores, porque originalmente tienen poco contenido de asfaltenos. Adicionalmente, la baja concentración de azufre descarta la posibilidad de precipitación por presencia de este heteroátomo u otros (nitrógeno, oxígeno). Por otro lado, se entiende la permanencia en el modelo de SAT y de VP (Tabla 18) cuyos procedimientos, en grandes rasgos, guardan similitud entre ellos al hacer uso de solventes parafínicos para acelerar la precipitación con el fin de someterlo a un estrés químico y térmico permitiendo recrear las condiciones de ensayos de SPT. Adicionalmente, AD guarda relevancia (Tabla 18), lo que nos lleva a considerar mejores controles en el desalinizador o deshumecedor para evitar la corrosión, primero, en las columnas y, luego, en las otras unidades de conversión. Sin embargo, el moderado valor de correlación obtenido, permite poner en consideración la necesidad de la presencia de otros análisis. Por la naturaleza del crudo y los resultados anteriores se puede sugerir las siguientes: acidez y punto de fluidez.



Acidez porque esa presencia relevante de agua encontrada y sales como cloruros que junto a la película de humedad y el medio ácido puede conducir a una corrosión localizada o por picadura que se caracteriza por ser autosostenible y cuya percepción sucede cuando ya se encuentra en condiciones irremediables. El punto de fluidez porque indica las características parafínicas del crudo y su posibilidad de formar ceras que tienden a generar lodos o sedimentos [57,58,61].

- Para el residual de la columna de presión al vacío, el modelo final descarta AS, VP, AT, AD y RC como se observa en la tabla 23. La materia prima son los residuales que vienen de la columna de presión atmosférica, por esta razón, la concentración de asfaltenos, azufre y residuos de carbón aumenta como queda demostrados en la tabla 11 y 12. Sin embargo, por la naturaleza del crudo, que es muy liviano, no lo suficiente para acercarse a las características de un residual de crudo pesado que se observa en la tabla 7 y que tienen una tendencia mayor a la formación de sedimentos. En consecuencia, la concentración de AS, AT, RC se consideran que se mantienen relativamente bajas. Los valores de VP y AD no presentan variación apreciable. Por otro lado, la permanencia en el modelo de SAT y AP (Tabla 26) permite percatarse, primero, que el análisis de SAT es el que permite la mayor explicación de la variable dependiente porque es la única que se conserva en el modelo de ambas muestras residuales. Esto se explica en que consigue recrear, en menor tiempo, el estrés térmico del ensayo de SPT. En cambio, el ensayo de VP para una muestra residual obtenida tras una primera destilación, es decir, con una mayor concentración de asfaltenos, de azufre y carbón ya no consigue recrear el ensayo de SPT, a pesar que guarda similitud en su procedimiento con SAT. Esto puede justificarse en que sus resultados suelen ser menos sensibles por ser un proceso de inspección que da un mayor rango de discrecionalidad al analista. Finalmente, el aumento en la Gravedad API debe ser considerado cuando se analiza este segundo residual. Esto se justifica en que la disminución de su valor API, en comparación al residual atmosférico, permite acercar sus características al de un crudo pesado, y en este tipo de crudos es más propenso a la formación de sedimentos incluso por pequeñas alteraciones, lo que

permite amortiguar las diferencias existentes en el tratamiento de la muestra entre SAT y SPT [58,59,60].

- En ambos modelos la variable independiente que se mantiene es el de SAT (Tabla 18 y 26) lo que nos da a entender que por la naturaleza del crudo West Texas Light, es posible realizar una estimación razonable del valor SPT a partir de este método. Aunque en el caso del residual al vacío (Tabla 11 y 12) es el de mayor de éxito, debido a que el modelo tiene un coeficiente más cercano a una correlación positiva fuerte (90%). Adicionalmente, se sostiene en que al realizar la matriz de correlación para este residual (Tabla 27) se demuestra la existencia de una correlación positiva fuerte entre SPT y SAT, mientras que en el residual atmosférico (Tabla 19) la correlación es positiva moderada. Esto nos permite inferir que mientras las características de un residual se asemejen más a un residual de un crudo pesado, más exitoso será la correlación y la posibilidad del modelo para explicar la variabilidad [58,60].

## **VIII. CONCLUSIONES**

- Existe una correlación positiva moderada en los residuales de la columna de destilación atmosférica provenientes de un crudo West Texas Light entre la variable dependiente SPT y tres variables independientes: SAT, VP y AD con un coeficiente de determinación de 65.32%.
- Existe una correlación positiva moderada en los residuales de la columna de destilación al vacío provenientes de un crudo West Texas Light entre la variable dependiente SPT y dos variables independientes: SAT, AP con un coeficiente de determinación de 88.19%.
- Por la naturaleza de la materia prima que entra a cada columna de destilación y por las operaciones distintas a las que son sometidas, los modelos que se generan para explicar la variable SPT no son los mismos y generan valores de correlación diferentes.

- El método de SAT es el que mejor recrea las características del SPT, lo que se comprueba al mantenerse en ambos modelos de los residuales distintos.
- La AS que suele ser el principal estimador de la inestabilidad de un crudo por su característica de formar agregados por alteraciones a lo largo del proceso de refinación, no constituye un predictor para la formación de SPT.

## **IX. RECOMENDACIONES**

- Considerar la posibilidad de adicionar otras variables independientes que suelen ser estimados habituales para la determinación de estabilidad como: punto de fluidez (ASTM D97), acidez (ASTM D974), contenido metálico por cenizas de combustión (ASTM D482).
- Realizar junto a AS un análisis de concentración de resinas y tener la capacidad de trabajarlas a la vez, por ser las principales fracciones involucradas en la sedimentación. Adicionalmente, realizar un análisis SARA para conocer la concentración de las 4 fracciones y analizar la estabilidad con un panorama más amplio.
- Realizar un estudio de repetibilidad y reproducibilidad para los métodos que otorgan una discrecionalidad importante al analista como es el caso del método de Valor P.

## X. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abu El-Ella R, Nassef E. Determination of wax content in Egyptian crude oils. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2014;8(2):93-97.
2. Al-haj IH, Safwat A, Hussamy N. Investigation of the fouling mechanisms in the heat exchangers of a hydrotreater. *Engineering Journal of Qatar University*.2005;18:9-14.
3. Al-haj IH, Safwat A, Hussamy N. Particulate fouling evaluation in the preheat exchangers of a hydrotreater. *Yemeni Journal Science*. 2006; 7:15-20.
4. Ali SI, Mohammadali S, Haneef J, Ahsan U, Tariq SM, Tirmizi ST, Shamim R. Critical analysis of different techniques used to screen asphaltene stability in crude oils. 2021; 299:120874.
5. Alimohammadi S, Zendejboudi S, James L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*. 2019; 252:753-791.
6. Alshareef A. Asphaltenes: Definition, properties, and reactions of Model Compounds. *Energy&Fuels*.2020;34:16-30.
7. American Society for Testing and Materials. ASTM D1298 Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/standards/d1298>.
8. American Society for Testing and Materials. ASTM D189 Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d0189-06r19.html>.
9. American Society for Testing and Materials. ASTM D4006 Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d4006-16e01.html>.

10. American Society for Testing and Materials. ASTM D4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d4294-21.html>.
11. American Society for Testing and Materials. ASTM D6560 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insoluble) in Crude Petroleum and Petroleum Products [Internet]. Pennsylvania: ASTM International; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.astm.org/d6560-17.html>.
12. Ancheyta J, Speight J. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. 1<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 376 p.
13. Andersen SI, Speight JG. Petroleum resins: separation, character, and roles in petroleum. Petroleum Science and Technology. 2001; 19:1-34.
14. Asomaning S, Watkinson AP. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes. Heat Transfer Engineering. 2000; 21:10-16.
15. Basal B, Chen XD. Fouling of Heat Exchangers by Dairy Fluids – A Review [Internet] 2005 [consultado 5 enero de 2023]. Disponible de: <https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1019&context=heatexchanger2005>
16. Burger ED, Perkins TK, Striegler JH. Studies of wax deposition in the trans-Alaska pipeline. Journal of Petroleum Technology. 2014;33(6):1075-1086.
17. Collins T, Barletta A. Desalting heavy Canadian crudes [Internet]. 2012 [consultado 5 enero de 2023]. Disponible de: <https://www.digitalrefining.com/article/1000566/desalting-heavy-canadian-crudes#>.
18. Demirbas A. Deposition and flocculation of asphaltenes from crude oils. Petroleum Science and Technology. 2016; 34:6-11.
19. Derakhshesh M, Eaton P, Newman B, Hoff A, Mitlin D, Gray MR. Effect of asphaltene stability on fouling at delayed coking process furnace conditions. Energy Fuel. 2013; 27: 1856-1864.

20. García MD, Carbognani L. Asphaltene-paraffin structural interactions. Effect on crude oil stability. *Energy Fuel*. 2001;15(5):1021-1027.
21. García MD, Orea M, Carbognani L, Urbina A. The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization. *Petroleum Science and Technology*. 2001;19(12) :189-196.
22. García MD, Urbina A. Effect of crude oil composition and blending on flowing properties. *Petroleum Science and Technology*. 2003;21 :863-878.
23. Gary J, Handwerk J, Kaiser M, Geddes D. *Petroleum Refining Technology and Economics*. 5<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press; 2007. 488 p.
24. Gharbi K, Benyounes K, Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017;351-360.
25. Gharbi K, Benyounes K, Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017;158: 351-360.
26. Gutzeit J. Controlling crude unit overhead corrosion by improved desalting. *Hydrocarbon Processing*. 2008;82:119.
27. Guzman R, Ancheyta J, Trejo F, Rodríguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. *Fuel*. 2017; 188:530-543.
28. Guzmán R. Evaluación de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento [tesis doctoral en Internet]. México: Instituto Politécnico Nacional, 2017. [consultado 5 enero de 2023]. 88 p. Disponible de: <https://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/23749/Tesis%20Doctorado%20PTA%20Guzm%C3%A1n%20Rodas%2C%20Roque.pdf>
29. Handal A. Analysis of some wax deposition experiments in a crude oil carrying pipe [tesis doctoral en Internet]. Oslo: Universidad de Oslo, 2008. [consultado 5 enero de 2023]. 131 p. Disponible de: <https://core.ac.uk/download/pdf/30803532.pdf>
30. Hosseini-Dastgerdi Z, Tabatabaei-Nejad SAR, Khodapanah E, Sahraei E. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose

- asphaltene structure; molecular and aggregates: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2015; 10:1-14.
31. Ilyin S, Arinina M, Polyakova M, Bondarenko G, Konstantinov I, Kulichikhin V, Malkin A. Asphaltenes in heavy crude oil: Designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016; 147:211-217.
  32. International Organization for Standardization. ISO 10307-2 Standard Test Method for Determination of Potential Total Sediment - Procedure A [Internet]. Ginebra: ISO; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10307:-1:ed-2:v1:en>
  33. International Organization for Standardization. ISO 10307-2 Standard Test Method for Determination of Accelerated Total Sediment - Procedure B [Internet]. Ginebra: ISO; 2021 [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:10307:-1:ed-2:v1:en>
  34. Ishiyama EM, Paterson WR, Wilson DI. Platform for techno-economic analysis of fouling mitigation options in refinery preheat trains. *Energy Fuel*. 2009;23(3):1323-1337.
  35. Ishiyama EM, Paterson WR, Wilson DI. Thermo-hydraulic channeling in parallel heat exchangers subject to fouling. *Chemical Engineering Science*. 2008;63(13):3400-3410.
  36. Izwei M, Sanoussi, Zuway A. Study of inlet cargo temperature of crude oil in transportation pipeline at a critical section to avoid gel formation using explicit method. *Journal of Engineering Research and Application*. 2019; 9:27-36.
  37. Lindemuth PM, Lessard RB, Lozynski M. Improve desalter operations. *Hydrocarbon Processing*. 2001;75:79.
  38. Lira-Galeana C, Hammami A. Wax precipitation from petroleum fluids: a review. En: Yen TF, Chilingarian GV, editores. *Asphaltenes and Asphalts*, 2. Amsterdam: Elsevier; 2000. p .557-608.
  39. Mandal KK. Improve desalter control. *Hydrocarbon Processing*. 2005;79:77.

40. Mansoori GA. Asphaltene, resin, and wax deposition from petroleum fluids. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 1996;21(48):707-723.
41. Mohammed I, Mahmoud M, Al Shehri D, El-Husseiny A, Alade O. Asphaltene precipitation and deposition: A critical review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021; 197:107956.
42. Müller-Steinhagen H, Malayeri MR, Watkinson AP. Fouling of heat exchanger-new approaches to solve an old problem. *Heat Transfer Engineering*. 2005; 26:1-4.
43. Mushrush G, Speight JG. *Petroleum Products: Instability and Incompatibility*. 1<sup>a</sup> ed. Florida: CRC Press;1995. 390 p.
44. Muthukumar N, Rajasekar A, Ponmariappan S, Mohanan S, Maruthamuthu S, Muralidharan S, Subramanian P, Palaniswamy N, Raghavan M. Microbiologically influenced corrosion in petroleum product pipelines – a review. *Indian Journal of Experimental Biology*. 2003; 41:1012-1022.
45. Occupational Safety and Health Administration. *Petroleum Refining Processes* [Internet]Washington (DC): OSHA; 2022. [citado 05 de enero de 2023]. Disponible en: <https://www.osha.gov/otm/section-4-safety-hazards/chapter-2>
46. Parkash S. *Refining Processes Handbook*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2003. 715 p.
47. Rashid Z, Wilfred CD, Gnanasundaram N, Arunagiri A, Murugesan T. A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019; 176:249-268.
48. Rodriguez C, Smith R. Optimization of operating conditions for mitigating fouling in heat exchanger networks. *Chemical Engineering Research and Design*. 2007; 85:839-851.
49. Saleh ZS, Sheikholeslami R, Watkinson AP. Fouling characteristics of a light Australian crude oil. *Heat Transfer Engineering*. 2005;26(1):15-22.
50. Schermer WEM, Melein PMJ, Van den Berg FGA, 2004. Simple techniques for evaluation of crude oil compatibility. *Journal of Petroleum Technology*. 2004; 22:1045-1054.

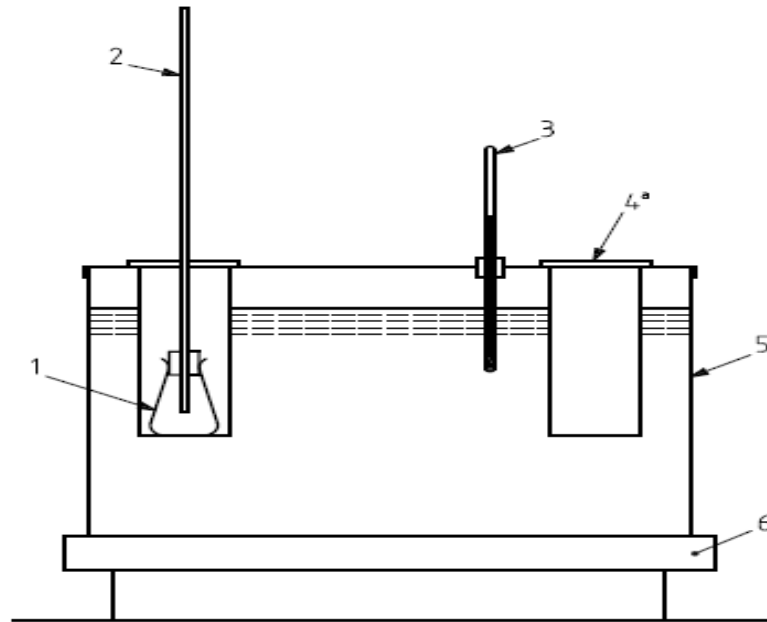


51. Shadman MM, Dehaghani AHS, Badizad MH. How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation. *Petroleum*. 2017; 3:287-291.
52. Shell. SMS 1600 Determination of state of peptization of asphaltenes in heavy oils streams. Londres: Shell Method Series; 2001. p. 10.
53. Sheu YE. Petroleum asphaltene – Properties, characterization and issues. *Energy & Fuels*. 2002;16:74-82
54. Slavcheva E, Shone B, Turnbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. *British Corrosion Journal*. 1999; 34(2):125-131.
55. Sloley AW. Mitigate fouling in crude unit overhead part 1. *Hydrocarbon Processing*. 2013;92(9):73-81.
56. Sloley AW. Mitigate fouling in crude unit overhead part 2. *Hydrocarbon Processing*. 2013; 92(11):73-75.
57. Speight JG, Ozum B. *Petroleum Refining Processes*. 1<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 2002. 723 p.
58. Speight JG. *Fouling in Refineries*. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2015. 538 p.
59. Speight JG. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2<sup>a</sup> ed. Hoboken: John Wiley & Sons Inc.; 2015. 350 p.
60. Speight JG. *Heavy Oil Production Processes*. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2013. 180 p.
61. Speight JG. *High Acid Crudes*. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2014. 205 p.
62. Speight JG. *Oil and Gas Corrosion Prevention from surface facilities to refineries*. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2014. 199 p.
63. Speight JG. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4<sup>a</sup> ed. Boca Raton: CRC Press; 2006. 984 p.
64. Speight JG. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 2000. 476 p.
65. Speight JG. *The Refinery of the Future*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 2015. 640 p.
66. Speight J. *Chemical and Physical Studies of Petroleum Asphaltenes*. En: Yen TF, Chilingarian GV, editores. *Asphaltenes and Asphalts*, 1. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier; 1994. p. 7-65

67. Srinivasan M, Watkinson AP. Fouling of Some Canadian Crude Oils. *Heat Transfer Engineering*. 2005; 26:7-14.
68. Stark JL, Asomaning S. Crude oil blending effects on asphaltene stability in refinery fouling. *Petroleum Science and Technology*. 2003;21:569-579.
69. Subramanian S, Simon S, Sjöblom. Asphaltene Precipitation Models: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2016,37:1027-1049.
70. Sulaimon AA, Mendoza de Castro JK, Vatsa S. New correlations and deposition envelopes for predicting asphaltene stability in crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020; 190:106782.
71. Van den Berg FGA, Kapusta SD, Ooms AC, Smith AJ. Fouling and compatibility of crudes as basis for a new crude selection strategy. *Petroleum Science and Technology*. 2003; 21:557-568.
72. Wang C, Wang Y, Chen J, Sun X, Liu Z, Wand Q, Dai Y, Zheng W. High temperature naphthenic acid corrosion of typical steels. *Canadian Journal on Mechanical Science and Engineering*. 2011;2(2):23-29.
73. Watkinson AP, Wilson DI. Chemical reaction fouling- a review. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 1997; 14:361-374.
74. Wiehe IA, Kennedy RJ, Dickakian G. Fouling of nearly incompatible oils. *Energy Fuel*. 2001; 15:1057-1058.
75. Yen TF, Chilingarian GV. *Asphaltenes and asphalts*, 1. 1<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier; 1994. 475 p.
76. Yen TF, Chilingarian GV. *Asphaltenes and asphalts*, 2. 1<sup>a</sup> ed. Amsterdam: Elsevier; 2000. 645 p.
77. Yépez O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*. 2005;84(1):97-104.
78. Zaid SS, Sheikholeslami, Watkinson AP. Fouling Characteristics of a Light Australian Crude. *Heat Transfer Engineering*. 2005; 26:15-22.
79. Zhang A, Ma Q, Goddard WA, Tang Y. Technical Report for Improved Processes to Remove Naphtenic Acids. Washington (DC): United States Department of Energy; 2004. Report N°: DE-FC26-02NT15383.

## **XI. ANEXOS**

## ANEXOS 1. EQUIPO DE BAÑO DE ENVEJECIMIENTO CON ACEITE PARA DETERMINACIÓN DE SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES

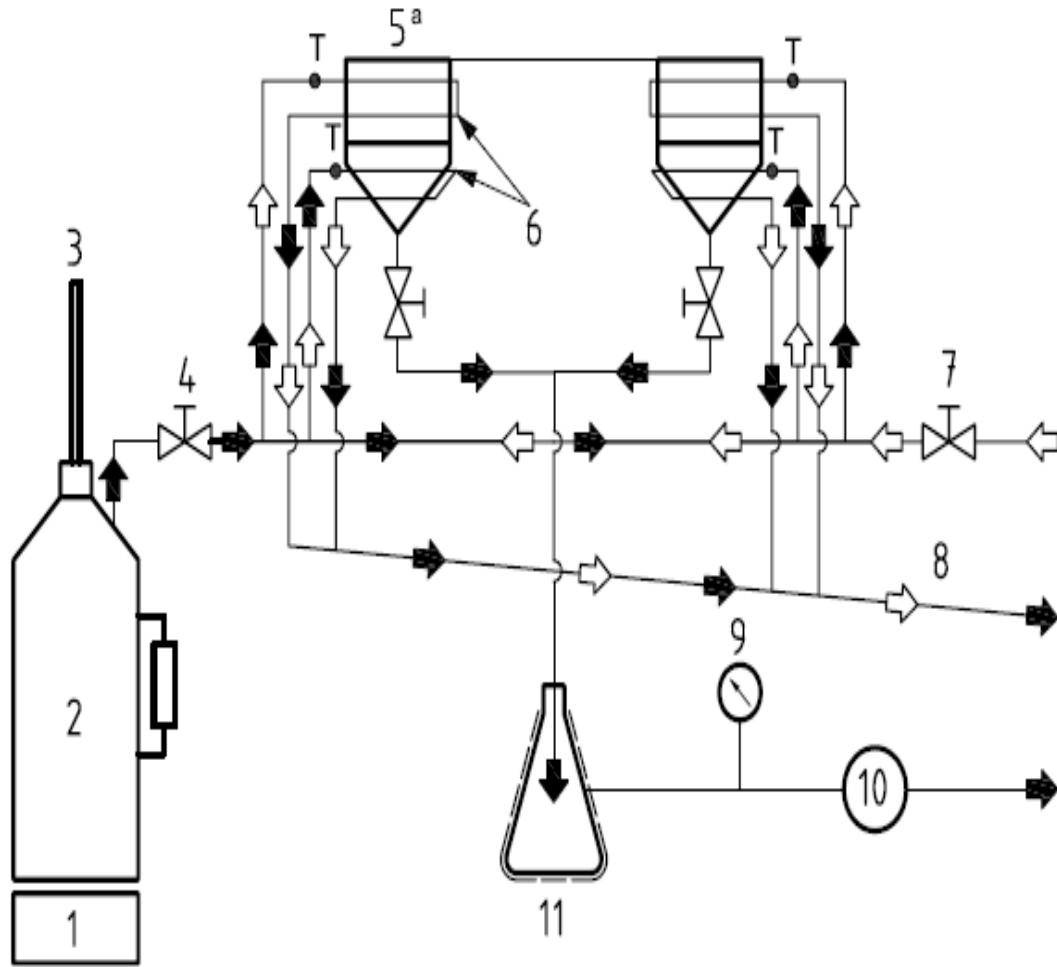


**Figura 13.** Baño de envejecimiento con aceite (ISO 10307-2). Partes del equipo: (1) Matraz Erlenmeyer, (2) Condensador de aire, (3) Dispositivo de medición de temperatura, (4) Pozo de aire, (5) Baño de aceite, (6) Placa calefactora.



**Figura 14.** Foto del equipo del baño de envejecimiento con aceite.

**ANEXOS 2. EQUIPO TOTAL SEDIMENT TESTER PARA  
DETERMINACIÓN SEDIMENTOS POTENCIALES TOTALES Y  
SEDIMENTOS ACELERADOS TOTALES**



**Figura 15.** Esquema del equipo *Total Sediment Tester* (ISO 10307-1). Partes del equipo: (1) Dispositivo de calentamiento, (2) Generador de vapor, (3) Ventilación, (4) Vapor, (5) Celdas de filtración, (6) Bobinas de calefacción/refrigeración. (7) Suministro de agua fría para refrigeración (8) Línea de refrigeración, (9) Vacuómetro, (10) Bomba de vacío, (11) Matraz de vacío, (12) Sensor de Temperatura.



**Figura 16.** Fotos del equipo *Total Sediment Tester*.

## ANEXOS 3. TABLAS PARA LA DETERMINACIÓN DE VALOR P

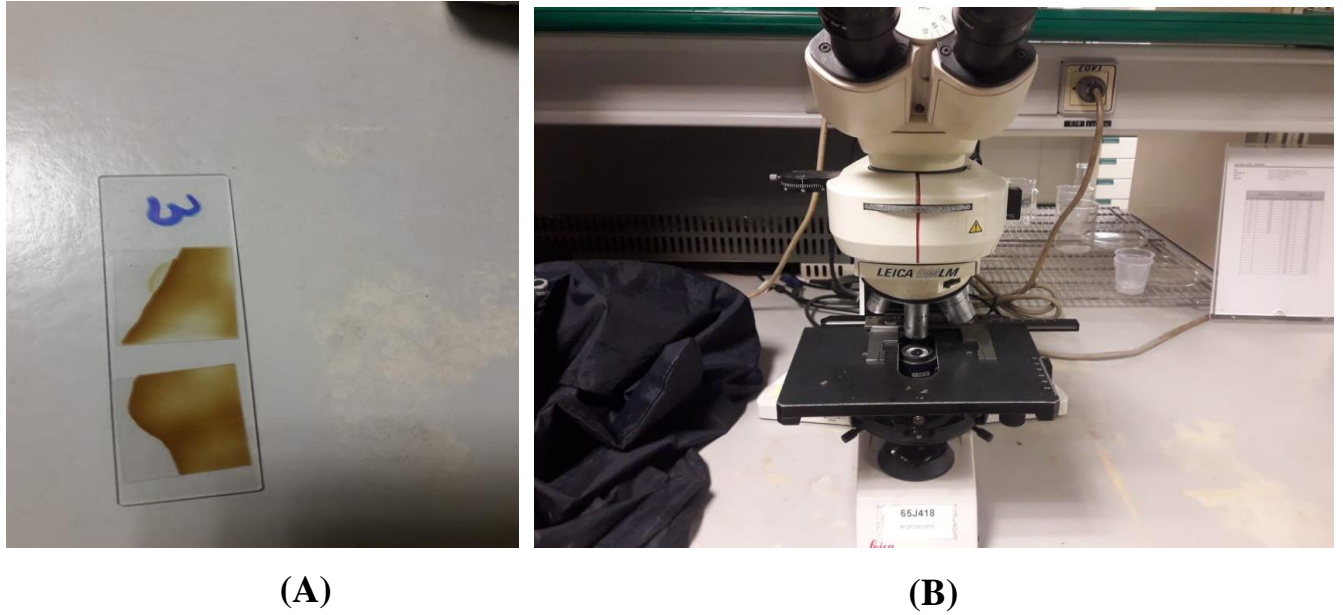
**Tabla 29.** Determinación del peso de muestra a partir de valores esperados.

Valor P Esperado	Dilución cetano Crítico esperado (X min)	Cantidad de muestras (g)
1.00 a 1.50	0 a 0.5	4.00 ± 0.01
>1.50 a 3.00	0.5 a 2.0	4.00 ± 0.01
>3.00 a 5.00	2 a 4	2.00 ± 0.01

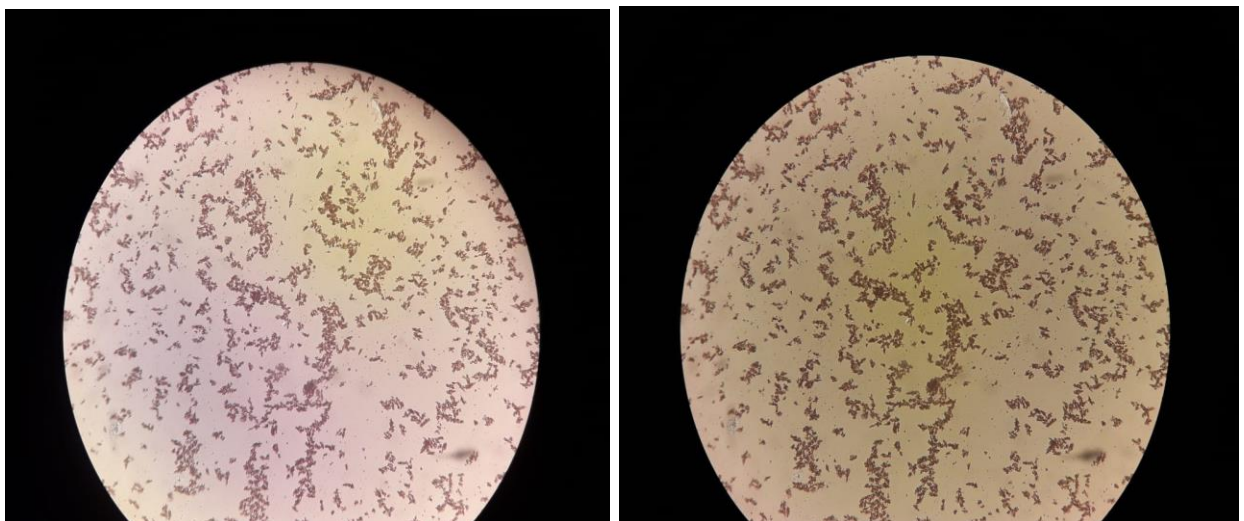
**Tabla 30.** Orden de diluciones para la determinación de valor P.

RESIDUAL VB		CARGA VB	
Valor P	Volumen n-hexadecano (mL)	Valor P	Volumen n-hexadecano (mL)
1.1	0.40	2.0	4.00
1.2	0.80	2.1	4.40
1.3	1.20	2.2	4.80
1.4	1.60	2.3	5.20
1.5	2.00	2.4	5.60
1.6	2.40	2.5	6.00
1.7	2.80	2.6	6.40
1.8	3.20	2.7	6.80
1.9	3.60	2.8	7.20
2.0	4.00	2.9	7.60
2.1	4.40	3.0	8.00
2.2	4.80	3.1	8.40
		3.2	8.80
		3.3	9.20
		3.4	9.60
		3.5	10.00
		3.6	10.40
		3.7	10.80
		3.8	11.20
		3.9	11.60
		4.0	12.00
		4.1	12.40
		4.2	12.80
		4.3	13.20
		4.4	13.60
		4.5	14.00
		4.6	14.40

#### ANEXOS 4. PREPARACIÓN Y FLOCULACIÓN DE LA MUESTRA PARA DETERMINACIÓN DE VALOR P



**Figura 17.** (A) Preparación de la muestra en el portaobjeto. (B) Observación del portaobjeto en la microscopio.



**Figura 18.** Muestras floculadas observadas en el microscopio.

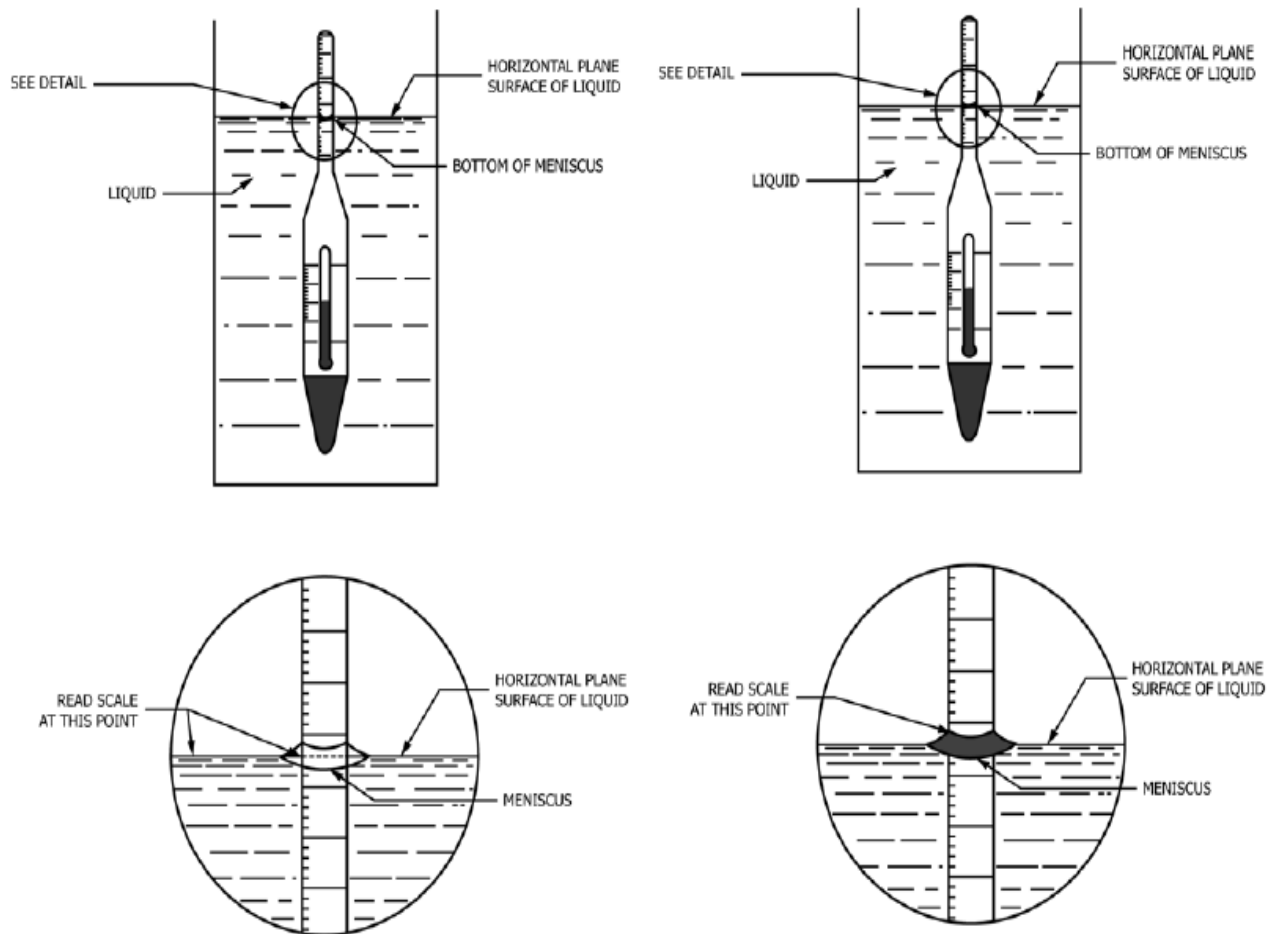


## ANEXOS 5. TAMAÑO DE MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS

**Tabla 31.** Tamaño de muestra según concentración de asfaltenos esperados.

<b>Asfaltenos esperado %m/m</b>	<b>Tamaño de la muestra (g)</b>	<b>Volumen del frasco (mL)</b>	<b>Volumen de n-heptano (mL)</b>
Menos 0.5	$10 \pm 2$	1000	$300 \pm 30$
0.5 – 2.0	$8 \pm 2$	500	$240 \pm 60$
Más 2.0 a 5.0	$4 \pm 1$	250	$120 \pm 30$
Más de 5.0 a 10.0	$2 \pm 0.5$	150	$60 \pm 15$
Más de 10.0 a 25.0	$0.8 \pm 0.2$	100	25 a 30
Más de 25.0	$0.5 \pm 0.2$	100	25

## ANEXOS 6. MEDICIÓN CON EL HIDRÓMETRO PARA LA DETERMINACIÓN DE GRAVEDAD API



**Figura 19.** (A) Lectura de la escala del hidrómetro para líquidos transparentes. (B) Lectura de la escala del hidrómetro para líquido opacos.



**Figura 20.** Fotos del hidrómetro para determinación de gravedad API.

## ANEXOS 7. TAMAÑO DE MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE AGUA POR DESTILACIÓN

**Tabla 32.** Determinación de tamaño de muestra.

<b>Concentración de agua esperada en %v/v</b>	<b>Tamaño de la muestra (g)</b>
50.1 – 100.0	5
25.1 – 50.0	10
10.1 – 25.0	20
5.1 – 10.0	50
1.1 – 5.0	100
0.5 – 1.0	200
Menos de 0.5	200

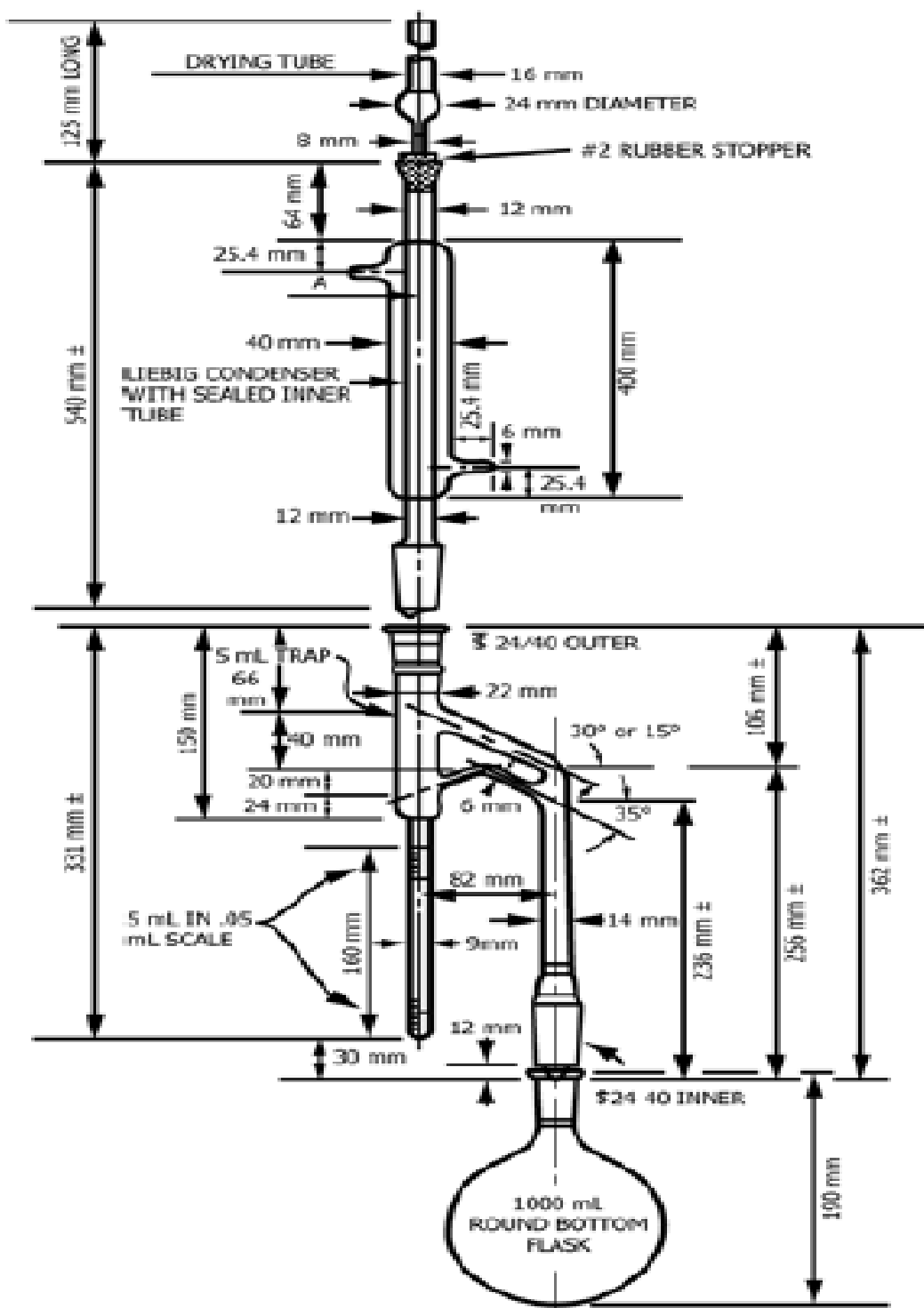
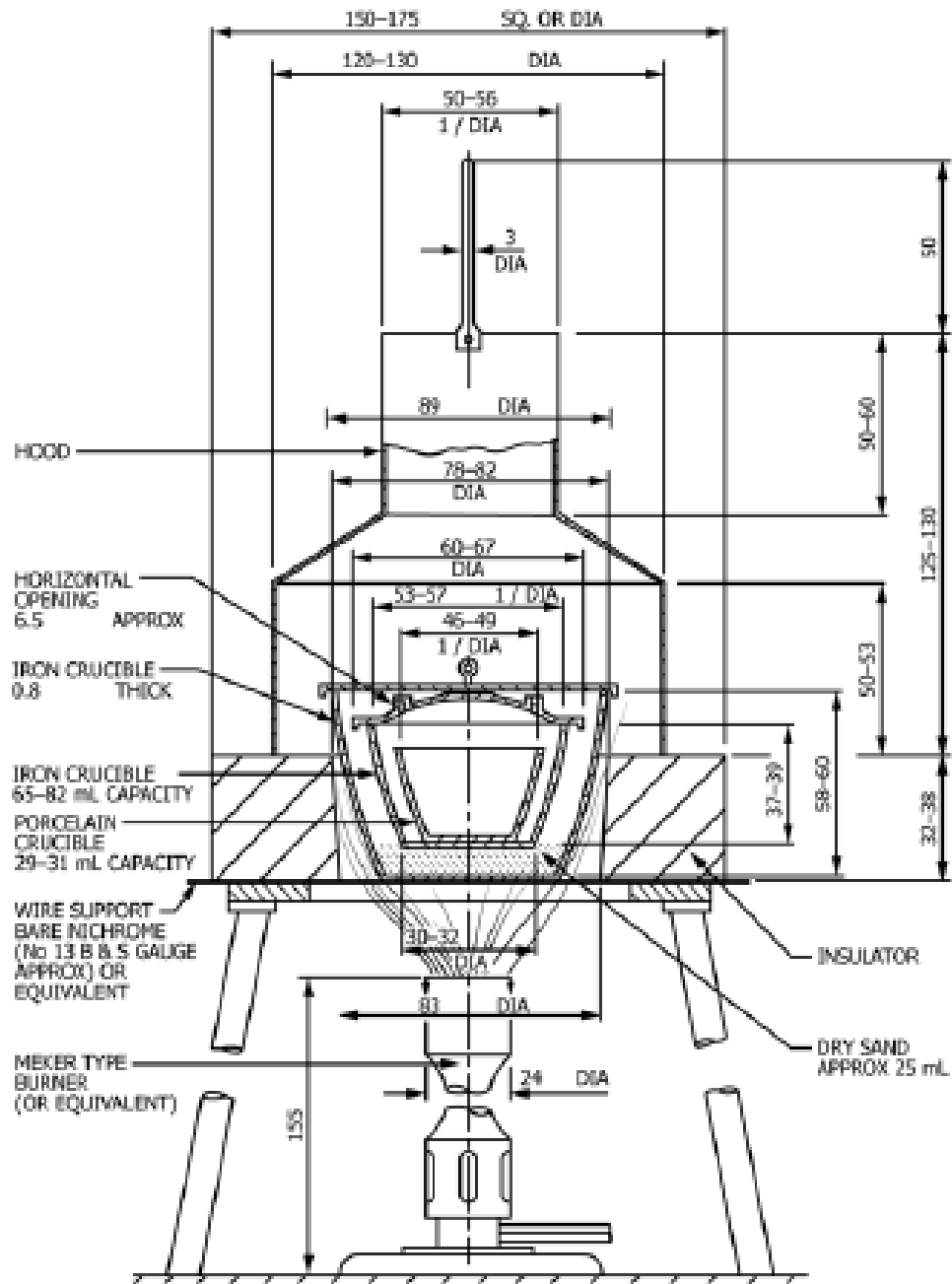


Figura 21. Esquema del equipo de destilación según norma ASTM D4006.

## ANEXOS 8. ESQUEMA DEL EQUIPO CONRADSON PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE CARBÓN



**Figura 22.** Esquema del equipo Conradson para determinación de carbón según norma ASTM D189.



**Figura 23.** Foto del equipo Conradson y complementos.