

El comienzo de la revolución del *shale* en América latina

Por **Jeffrey A. Zurlo** y **Tatiana Barbosa** (GE Water & Process Technologies)

Un repaso por las lecciones aprendidas en la extracción de los no convencionales norteamericanos y su comparación con los desafíos que presentan hoy para las refinerías sudamericanas.

Este trabajo ha sido seleccionado por el Comité Organizador del 4° Congreso Latinoamericano y del Caribe de Refinación (noviembre de 2015).



América del Norte ha disfrutado de la revolución del crudo hacia fines de la última década con la proliferación de la producción del *shale gas* y del *shale oil* lo que supuso mayores márgenes de ganancias y menores costos operativos para las refinerías. Estudios recientes demostraron que las reservas de petróleo y gas de esquisto en América latina son una de las más importantes en el mundo, que posicionan a la región como una posible superpotencia mundial de *shale gas* y *shale oil*. Como ejemplo, y

conforme a la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA, por sus siglas en inglés), Argentina posee la cuarta reserva más grande de *shale oil* en el nivel mundial; y Venezuela, la séptima.

El procesamiento de los *shale oils*, especialmente cuando se mezclan con las pizarras bituminosas de petróleo pesado más tradicionales que constituyen mucho de la “dieta” de las actuales refinerías en América del Sur, presenta un conjunto de desafíos de procesamiento complejos en diversas áreas de la refinería, por ejemplo en los desaladores, en la gestión del patio de tanques, control de corrosión y en la acumulación de suciedad (*fouling*), en el rendimiento del producto y operación de la planta de tratamiento de aguas residuales.

Este informe hace hincapié en las lecciones aprendidas en la última década en lo que respecta a *shale oils* en América del Norte, compara y contrasta los *shale oils* de América del Norte y América latina, muestra los desafíos actuales que enfrentan las refinerías de América del Sur y analiza cómo aumentar exitosamente el petróleo de esquistos en la dieta de las refinerías de América latina.

Introducción

El mercado de las refinerías de América del Norte, importador neto durante más de treinta años, se ha enfocado en el procesamiento de petróleo crudo con alto contenido de azufre y pesado para aprovechar los precios más bajos ofrecidos en estas categorías de crudo. La enorme multiplicación de la producción de *shale oil* y de *shale gas* en América del Norte durante la última década ha cambiado literalmente el escenario de las refinerías en esta región, según parece de la noche a la mañana. Actualmente, Estados Unidos es un exportador neto de productos de hidrocarburos y es probable que se encuentre camino a la independencia energética. Las refinerías de América del Norte han cambiado sus condiciones operativas de manera significativa, están reconfigurando sus equipos, expandiendo la producción y construyendo nuevas instalaciones para manejar de manera específica las características de menor grado y bajo azufre de los *shale oils* que actualmente se encuentran disponibles en abundancia.

En América latina, y más específicamente en la Argentina, están dadas las condiciones para una revolución similar del *shale*. En 2014, la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA) confirmó el potencial de la reserva de hidrocarburos de la Argentina, y posicionó al país como el tercero más grande en recursos de *shale gas* técnicamente recuperables (un 11% del total mundial) y el cuarto más grande en recursos de *shale oil* técnicamente recuperables (un 8% del total mundial)¹. Además, Venezuela se encuentra séptimo en el puesto de recursos de *shale oil* técnicamente recuperables (un 4% del total mundial)². En términos geológicos, las formaciones de *shale* descubiertas en la provincia de Neuquén, Argentina, fueron consideradas de una excelente profundidad y presión para una producción favorable de *shale oil* y de *shale gas*. El terreno es bastante plano, lo que contribuye al emplazamiento de la plataforma de pozos y movimiento de equipos. La provincia también presenta un nivel de estrés hídrico relativamente bajo, clave para las grandes

Tipo de producción estimada de gas natural y crudo en cuatro países. Año 2014

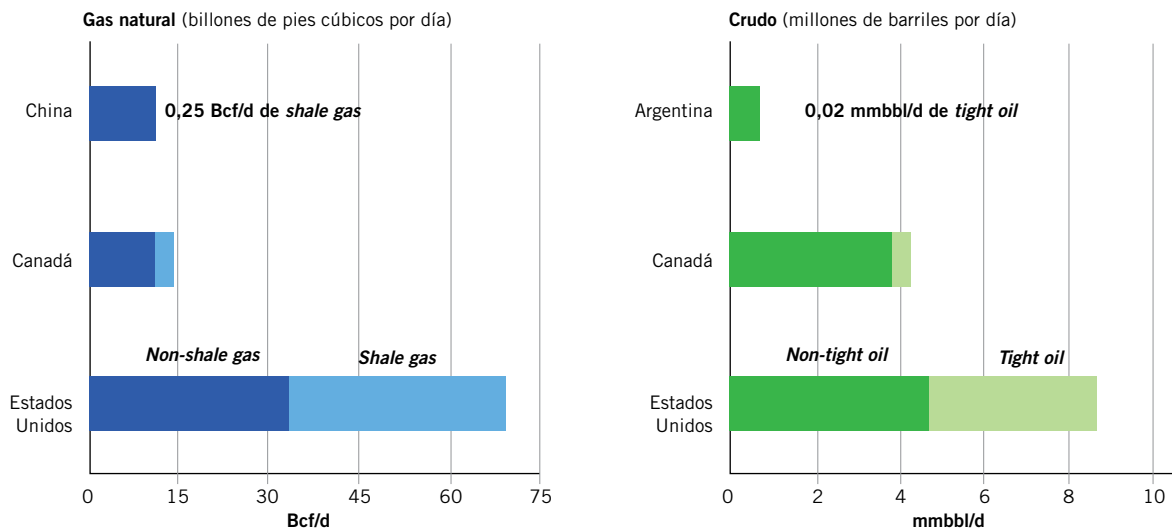


Figura 1. Producción de *shale gas* y de *shale oil*. Fuente: Administración de Información Energética de los Estados Unidos (EIA, 2015).

cantidades de agua que se necesitan en la fractura hidráulica³. Dado que la provincia de Neuquén ya cuenta con una importante producción de hidrocarburos, el conjunto de la infraestructura en el lugar es más desarrollado respecto a lo que ha sido en América del Norte cuando comenzó a aumentar la producción de *shale*.

De hecho, la revolución ya ha comenzado. La Argentina es uno de los cuatro países productores de cantidades comerciales de *shale oil* y de *shale gas* (los otros países son Estados Unidos, Canadá y China) y el único productor de *shale* en América latina⁴. Varias uniones transitorias de empresas (*joint ventures*) entre la empresa nacional de petróleo

de Argentina, YPF, y productores internacionales han estado reforzando la producción. Asimismo, la introducción de tecnologías más nuevas está reduciendo el costo de perforación y producción de las reservas de *shale oil* y de *shale gas*. Una serie de refinerías de la Argentina ya están procesando *shale oil* en alguno de sus niveles, o bien están debatiendo seriamente acerca de cómo comenzar a procesar este recurso local.

El *shale oil*, con su grado leve, bajo azufre y falta de grandes cortes de residuos (*residuuum cut*), rompe definitivamente el molde de las características históricas de los crudos "de oportunidad". Sin embargo, el procesamiento de este nuevo crudo no sucede sin ciertos desafíos y obstáculos. De aquí en adelante se presentan las características del crudo, identificando los principales desafíos y algunos métodos posibles para procesar con éxito los *shale oils* en las refinerías existentes.

Medición de la calidad del *shale oil*

El término *shale oil* deriva del hecho de que los depósitos de petróleo y de gas se encuentran muy comprimidos dentro de formaciones geológicas de rocas *shale*. A diferencia de la producción convencional, este petróleo no fluye libremente, ya que la roca *shale* es muy densa y no es porosa. Los pozos horizontales se utilizan para multiplicar el área de la superficie del pozo expuesta a depósitos ricos



Figura 2. Muestras de *shale oil* Eagle Ford.

en hidrocarburos, mientras que la fractura hidráulica se emplea para aumentar la porosidad de la formación y permitir que los hidrocarburos fluyan. La producción de *shale oils* no sería económicamente viable sin estas tecnologías.

Las técnicas utilizadas para extraer suministros de *shale oil*, a menudo, da como resultado un petróleo que contiene más químicos de producción y mayor cantidad de sólidos con menor tamaño de partículas si se los compara con los crudos convencionales. Al ingresar en el proceso de refinación, los *shale oils* pueden alterar significativamente los volúmenes de cortes de destilación producidos por las unidades de crudo y de vacío, estabilizar emulsiones en el desalador, aumentar el potencial de corrosión y *fouling* (contaminación) del sistema e impactar negativamente en el tratamiento de aguas residuales.

Las características del *shale oil* pueden variar enormemente de un lote a otro, aun cuando el tipo de suministro

de petróleo crudo sea el mismo. Por ejemplo, en la figura 2 se pueden observar muestras de petróleo crudo que fueron vendidas como crudo Eagle Ford. Si bien el crudo *shale* en la Argentina se produce de manera similar al crudo Eagle Ford, los sistemas de recolección y de transporte en el área de Vaca Muerta en la Argentina son más avanzados que las capacidades actuales en la formación Eagle Ford, motivo por el cual no se espera una variación real tan drástica en el caso de las refinerías argentinas; sin embargo, se ha observado una variación de la calidad del crudo entre embarques. Además, el margen de grado API para los *shale oils* puede ser bastante amplio, entre 20 y 55 grados, ubicándose la mayoría en 40 grados API, y por encima también.

En general, los *shale oils* tienen un bajo contenido de nitrógeno y un alto contenido de parafinas. Los metales pesados, como el níquel y el vanadio, generalmente son bajos, pero los metales alcalinos (calcio, sodio y magnesio) pueden ser altos, aunque no necesariamente. Los sólidos filtrables (SSFF) pueden ser más altos que los crudos convencionales, con un mayor volumen y un tamaño de partícula más pequeña.

En términos generales, el refinador actual se adapta permanentemente a la variabilidad creciente de la calidad del petróleo crudo. Esto, combinado con la mezcla de *shale oils* dentro de la pizarra bituminosa de crudo estándar, provoca que las operaciones normales de la refinería sean difíciles de mantener. El procesamiento de estas mezclas complejas puede tener un impacto negativo importante en

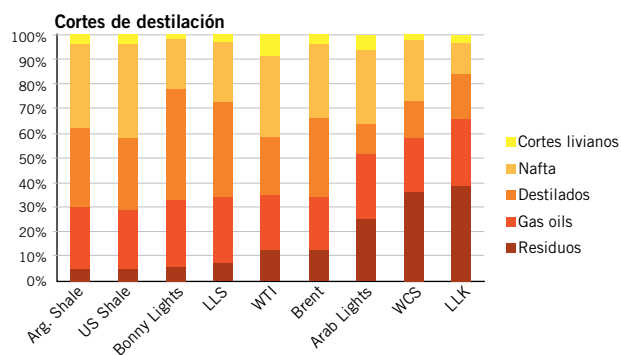


Figura 3. Cortes de destilación de diversos crudos.

la rentabilidad total, afectando la calidad del producto, la confiabilidad de la unidad y el tiempo *on-stream*. Determinar cómo encaja un nuevo crudo dentro de la operación de una refinería implica un entendimiento cabal de las propiedades físicas y de las características distintivas de ese crudo y cómo interactuará con el resto de la pizarra bituminosa de crudo típica.

En la figura 3 se muestran los cortes de destilación de *shale oil* en la Argentina comparados con los crudos *shale* en los Estados Unidos y diversos crudos convencionales. Para los *shale oils* (las dos barras de la izquierda) nótese que la producción de residuos es baja comparada con los altos volúmenes de la gasolina y destilados. Para las

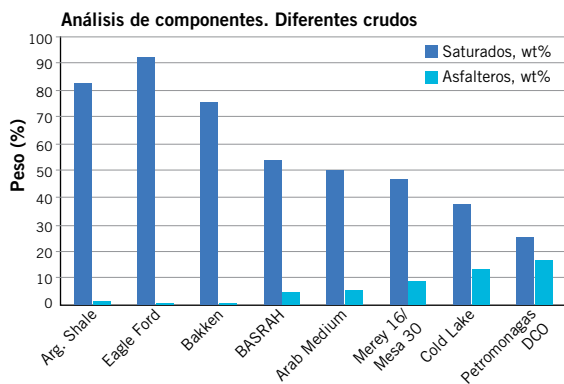


Figura 4. Saturados y asfalteros de diversos crudos.

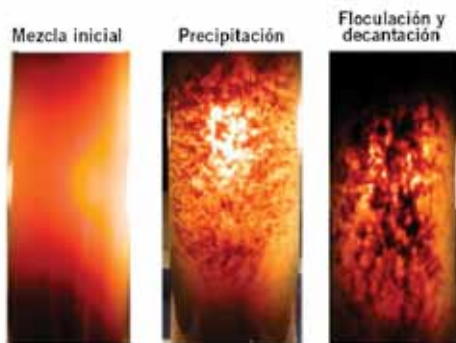


Figura 5. Precipitación de asfalteros.

refinerías que se encuentran configuradas para un mejoramiento gradual del fondo-del-barril (*bottom-of-the-barrel upgrading*), esto puede ser negativo y limitar la cantidad de *shale oil* que puede agregarse a la mezcla de crudo. Para equilibrar la mezcla de productos de la torre de destilación de crudo a fin de adecuar varias operaciones de la refinería, la mezcla de *shale oils* con crudo asfáltico pesado tiene sentido, ya que la mezcla puede representar un perfil de destilación deseable para muchos refinadores. Sin embargo, esta práctica probablemente cause problemas de compatibilidad de mezcla que pueden afectar negativamente las operaciones de la refinería.

Aunque la estabilidad del asfalteno siempre ha tenido un papel importante en la mezcla de crudos, el alto contenido de parafinas de los *shale oils* aumenta enormemente el impacto posible de mezclar la precipitación de asfaltenos y el impacto negativo en el proceso de la refinería. A modo de ilustración, en la figura 4 se muestran los saturados y el contenido de asfaltenos para diversos crudos. Mientras que el contenido de asfaltenos de los *shale oils* producidos comercialmente es bajo, los componentes de hidrocarburos saturados son notablemente más altos que la mayoría de los demás crudos. Tal como se mencionó, la refinería típica configurada para procesar alimentaciones más pesadas necesitará mezclar *shale oils* con otros crudos más pesados y asfálticos. Debido a que los asfaltenos, por definición, son insolubles en hidrocarburos parafínicos, la mezcla de *shale oils* tiene, por lo general, un impacto importante sobre la estabilidad de los asfaltenos dentro de los otros componentes de la mezcla.

Existen varios métodos de prueba establecidos y en desarrollo que pueden evaluar un crudo de manera individual, o una mezcla de dos o más crudos para determinar la estabilidad de los asfaltenos. Las fotografías en la figura 5 muestran la progresión (de izquierda a derecha) de una prueba de compatibilidad realizada en mezclas incompatibles de crudos que generan asfaltenos aglomerados. El mezclado inicial de los crudos produce una mezcla homogénea. Con el tiempo, los asfaltenos comienzan a aglomerarse de manera tal que forman una fase separada muy marcada en el fluido. Finalmente, ha ocurrido una aglomeración significativa y las partículas de asfaltenos forman partículas más grandes. Estos asfaltenos precipitados contribuyen a la acumulación de suciedad (*fouling*) y también pueden estabilizar las emulsiones del desalador.

Otra preocupación con respecto al manejo y el procesa-

miento del *shale oil* es la posibilidad de formación de ceras (*waxes*) a baja temperatura. Estas ceras pueden contener una cadena muy larga de compuestos de parafinas e isoparafinas. La posterior formación de un lodo ceroso (*waxy sludge*) puede ser problemática para el proceso de transporte y los tanques de almacenamiento, impactando en la capacidad de almacenamiento y drenaje de tanques; asimismo puede aumentar la ocurrencia de *fouling* en el intercambiador de enfriamiento del tren de precalentamiento de la unidad de crudo aguas arriba de los desalinadores. En la figura 6 se muestra una cromatografía de gases para una cera extraída de una muestra de *shale oil* en la Argentina. Nótese que las parafinas C70 están presentes en la muestra. Para referencia, una isoparafina C50 generalmente se fundirá a los 100°C.

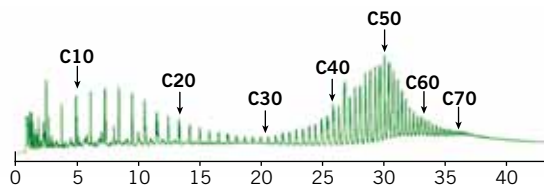


Figura 6. Cromatografía del depósito de una cera de *shale oil*.

Si bien los *shale oils* tienen generalmente un bajo contenido de azufre pueden, sin embargo, tener altos niveles de H₂S (ácido sulfhídrico) que podrían requerir un tratamiento de protección del personal durante la producción, el transporte y el almacenamiento. Los secuestrantes de H₂S como la triazina se utilizan normalmente aguas arriba para el cumplimiento de la norma EHS (seguridad, salud ocupacional y medio ambiente). Sin embargo, la triazina y sus productos reactivos contaminan el crudo y pueden contribuir con la estabilización de la emulsión, la acumulación de suciedad en las sales de aminas-haluros, y la corrosión debajo del depósito en toda la refinería. Más recientemente, la deposición de los productos reactivos tratados a niveles altos (Figura 7) ha contribuido al atascamiento de equipos⁵. La modificación del pH en el desalador puede ser muy efectiva para remover estas aminas del crudo y evitar impactos aguas abajo.

El contenido de material particulado en *shale oils* varía considerablemente si se lo compara con las fuentes de crudo convencionales. Además, el tamaño de partícula de los sólidos es, con frecuencia, muy pequeño, posiblemente como resultado del proceso de fracturación. Los sólidos



Figura 7. Depósitos del crudo tratado con agentes secuestrantes de H₂S.

de un tamaño de partícula pequeño pueden aumentar la formación de una emulsión relacionada con los sólidos en el desalador, pueden ser más difíciles de remover por el efecto de su diámetro pequeño según la Ley de Stokes o aumentar la acumulación de suciedad en el sistema de precalentamiento. Cuando los sólidos del desalador son removidos y transferidos a la salmuera directamente para el tratamiento de residuos, pueden causar problemas en la decantación durante los procesos primarios de la unidad de tratamiento de residuos. Los problemas en la decantación pueden aumentar los costos químicos y/o provocar problemas relacionados con los sólidos en el proceso de tratamiento biológico. Para graficar el alcance del problema, en la figura 8 se registran los resultados del ensayo de sólidos filtrables (SSFF) en un crudo de esquistos o *shale crude*, utilizando diferentes filtros clasificados en micrones (el ensayo según la norma ASTM D4807 utiliza un filtro de 0,45 mm). Nótese que el filtro de tamaño pequeño captura sólidos de una orden de magnitud superior (en peso) respecto del filtro de ensayo estándar.

Además de la inestabilidad de los asfaltenos y sólidos, los *shale oils* podrán introducir otros contaminantes que pueden perjudicar la transferencia de calor en toda la refinería. Los programas de tratamiento químico pueden abordar con eficacia muchos de los problemas relacionados con el procesamiento de las mezclas de *shale oil*, aunque el mejor programa de tratamiento para una mezcla puede ser muy diferente del mejor programa para otra mezcla. Un análisis crítico de las características de los crudos, así como el de las mezclas que se están procesando, será necesario para abordar correctamente un rendimiento pobre del desalador, temas de corrosión y de acumulación de suciedad (*fouling*).

Desafíos del *shale oil*

En la figura 9 se destacan las principales áreas en toda la refinería que pueden ser afectadas por la introducción de *shale oils*, comenzando por el patio de tanques. La presencia de ceras, sólidos y problemas de compatibilidad de la mezcla pueden conducir a problemas de descarga, de acumulación de lodo ceroso (*wax sludge*) y de atascamien-

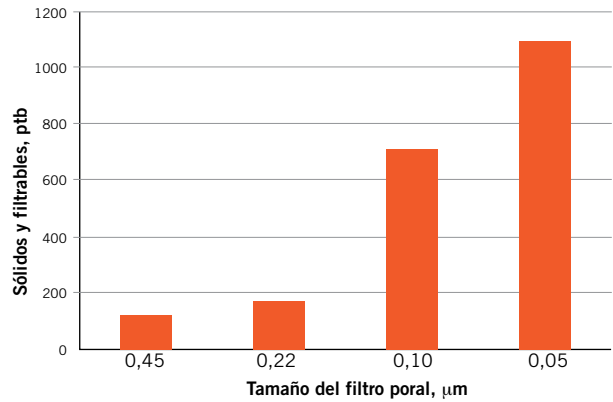


Figura 8. Prueba de sólidos filtrables utilizando diferentes filtros.

to del drenaje del tanque. El aumento de sólidos, sales y otros contaminantes contribuye a la acumulación de suciedad en los intercambiadores de calentamiento y de enfriamiento, hornos y columnas atmosféricas. Las ceras, los asfaltenos precipitados en la mezcla y los sólidos también pueden causar problemas con la estabilidad de la emulsión en los desaladores, y así el control del desalado y de la calidad de la salmuera será un desafío aún mayor.

Los bajos rendimientos de *gas oils* y residuos pueden significar que los índices de producción de *heavy ends* se encuentren afectados; los volúmenes de asfalto probablemente se reducirán. Asimismo, el poco empleo de las plantas de azufre y de mejoras del *heavy-end*, debido a la escasez de volumen de alimentación también puede suponer la disminución de las limitaciones para estas unidades.

El proceso de reformado de la gasolina puede verse afectados porque los *shale oils* no producen, en general, productos de alto octanaje. En contraste, las unidades de craqueo catalítico pueden beneficiarse, ya que los *shale oils* producen buena materia prima de *gas oil* para estas operaciones.

Además, el bajo contenido de porfirinas metálicas puede indicar que el craqueo de residuos sea una nueva opción válida para el refinador. Los *shale oils* tienden a producir una cantidad un poco menor de *jet-fuel* (combustible de aviación) y las propiedades de fluido en frío de los combustibles de destilación media pueden cambiar y requerir

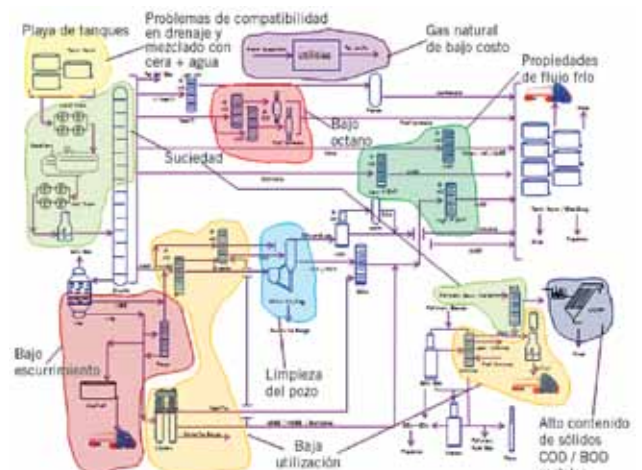


Figura 9. Áreas afectadas en la refinería de *shale oils*.

nuevas recetas de mezclado y/o cambios en los programas de tratamiento de propiedades de flujo frío. Como la producción de *shale oil* y la de *shale gas* están muy alineadas, a medida que la producción de *shale oil* aumenta, los precios del gas natural generalmente bajarán, debido al mayor suministro. Si esto ocurre, el aspecto económico del gas combustible comprado también mejorará.

Finalmente, la planta de tratamiento de aguas residuales puede sufrir dificultades operativas al mezclar los *shale oils* dentro del suministro. Los altos niveles de sólidos y el tamaño más pequeño de partículas pueden significar un desafío para el equipo de tratamiento de residuos primarios, que podrá requerir un rediseño o un cambio en el programa de tratamiento químico. Los niveles altos de COD (demanda química de oxígeno), BOD (demanda bioquímica de oxígeno) y de carga de nitrógeno en la planta de residuos que surge de los contaminantes removidos por el desalador; por ejemplo, los sólidos, otros contaminantes y los secuestrantes de H₂S introducidos en el suministro de crudo aguas arriba de la refinería pueden colocar una carga adicional en el sistema biológico.

A partir de las experiencias de aprendizaje de América del Norte, los principales enfoques del procesamiento exitoso de crudos de esquisto (*shale oil crudes*) pueden describirse en un par de puntos importantes. Estos enfoques incluyen:

- Permitir mejores estrategias de mezclado para identificar y responder a temas de compatibilidad.
- Definir nuevos márgenes seguros de funcionamiento de la unidad e incentivar los mercados para que prueben los cambios en el volumen de producción.
- Adoptar diferentes enfoques de tratamiento, desde los patios de tanques hasta el tratamiento de residuos, el enfoque de tratamiento químico tradicional no siempre funciona con este nuevo crudo, por lo tanto a menudo se necesita de un cambio de paradigma.
- Identificar las inversiones en bienes de capital (CaPex) necesarias para eliminar los cuellos de botella que se generan al transportar *shale oils* a la dieta de crudos de la refinería.

Se presentarán más detalles específicos asociados con el procesamiento de los *shale oils* en tres secciones diferentes: desafíos del desalado, corrosión y acumulación de suciedad o *fouling*. Las experiencias prácticas en campo

con estos crudos destacan lo que tienen en común, así como también sus diferencias.

Desalado de crudos

El rendimiento del desalador se ha medido tradicionalmente por su capacidad de remover las sales, la deshidratación del petróleo y la eficiencia en el control de cloruros en la torre de crudos; sin embargo, el influjo de crudos de oportunidad, que incluye a los *shale oils*, ha introducido una enorme variabilidad en la calidad de las mezclas de crudo, lo que motivó a varios refinadores a repensar el rol del

desalador. Actualmente y con frecuencia, los refinadores usan este equipo como una unidad de extracción, removiendo muchos más contaminantes, no solo la sal. Mientras que los desafíos individuales del desalador pueden no ser particularmente nuevos, sí lo son la combinación de temas.

Los problemas de compatibilidad pueden surgir de la mezcla de crudos de alto contenido de parafinas con crudos asfálticos, lo que conduce a la desestabilización de los asfaltenos que pueden estabilizar las emulsiones, así como también acelerar el precalentamiento y la acumulación de suciedad en el horno. Los *shale oils* también pueden provocar la precipitación de las ceras, lo que puede producir un lodo ceroso en los tanques de almacenamiento, degradar las temperaturas del desalador y atascar los intercambiadores del tren de enfriamiento. La variabilidad, debido a la sal y al BS&W (porcentaje de agua y sedimentos), puede estabilizar las emulsiones en el desalador, así como también afectar el control de corrosión en el sistema de tope (*overhead system*). El aumento de carga de sólidos puede exceder la capacidad de diseño del desalador, generando problemas de control de la emulsión, la aceleración en la acumulación de suciedad en el tren de precalentamiento y en el horno, así como también una separación de fases aguas abajo más difícil en los sistemas de separación primaria de aguas residuales y de manejo de residuos sólidos impregnados con hidrocarburos (*slop oil*).

Uno de los efectos observados en las refinerías de la Argentina que procesan crudos de esquistos es el de las temperaturas del desalador relativamente bajas, de 100 °C. Las temperaturas bajas del desalador dificultan el éxito del desalado creando emulsiones más estables, reduciendo la movilidad del fluido debido a una mayor viscosidad del mismo e inhibiendo el lavado eficiente del crudo. En general, se recomienda operar los desaladores a altas temperaturas (superiores a los 120 °C para la pizarra de crudo típica presente en la Argentina y que contiene *shale oils*).

Las aminas conocidas como "tramp" se definen como aquellas aminas que no se introducen intencionalmente

en el sistema de tope de la torre de destilación de la unidad de crudo para la neutralización de haluros. Las aminas tramp encontradas en crudos de esquistos son predominantemente el resultado de secuestrantes de H₂S basados en triazina, pero pueden estar presentes en otros tratamientos aguas arriba (no es común que las aminas se presenten naturalmente en las formaciones de crudo). Estas aminas pueden causar problemas de emulsificación en el desalador, así como también aumentar el potencial de sal en la torre de crudo y en el sistema de tope. La formación de sales de aminas puede aparejar una corrosión severa si no se maneja adecuadamente. Las aminas y los amoníacos adicionales en las corrientes de agua de proceso aumentan la carga de nitrógeno en los sistemas de tratamiento de residuos. Diversos metales pueden provocar el envenenamiento catalítico en la unidad de craqueo catalítico fluido (FCCU, por sus siglas en inglés) así como también perjudicar la calidad del coque. Por lo tanto, se sugiere un nuevo paradigma para tratar los desaladores. Se demanda el uso de "palancas" múltiples de químicas seleccionadas para un fin específico a fin de abordar temas relativos a una planta de refinería. El anterior enfoque de una química única introducida en un solo lugar, en general, no conduce a un rendimiento operativo más eficiente cuando se procesan crudos shale. Estas "palancas" pueden incluir opciones, como la alimentación dividida (*split-feed*) del demulsificador, inyectando el demulsificador primario tanto en el petróleo como en el agua, los estabilizadores de crudo, los agentes humectantes, demulsificadores para revertir la emulsión, ácidos de eliminación de aminas/metales y modificadores de pH.

Como siempre, los programas químicos deben evaluarse cuidadosamente. Se deberán tener en cuenta varias consideraciones, que incluyen la deshidratación del tanque de crudos, el manejo del sistema de residuos sólidos impregnados con hidrocarburos (*slop system*) y la calidad del agua de lavado. También debe considerarse la preparación de la química elegida al acceder al programa de tratamiento completo. La tecnología de aplicación es otra variable

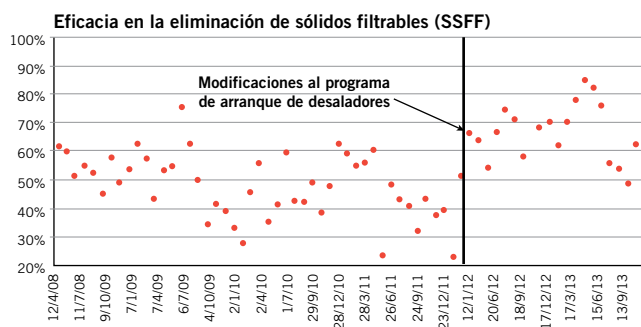


Figura 10. Mejora de la eliminación de sólidos.

que puede afectar el rendimiento del programa. Por ello, cómo y dónde se aplica el tratamiento químico es casi tan importante como la selección de la química en sí.

La eliminación de aminas y amoníaco puede mejorarse reduciendo el pH del agua, de este modo se contribuye al particionamiento de componentes más básicos en el agua. Existe un enorme beneficio asociado con la remoción de aminas del desalador. Si las aminas o amoníaco no se particionan en el agua, permanecen en el crudo y forman sales de aminas y cloruros de aminas en la torre de crudo y en el sistema de tope. Son especialmente problemáticas cuando se forman en las áreas circundantes a la bomba superior.

La química auxiliar de los agentes humectantes también puede ser muy útil cuando se procesan *shale oils*. El proceso de fracturación hidráulica o fracking aumenta la cantidad de sólidos arrastrados. Comparados con aquellos sólidos encontrados en crudos tradicionales, estos sólidos son más pequeños y, consecuentemente, el volumen generalmente es mayor. El aumento de la carga de sólidos puede superar fácilmente la capacidad del desalador de removerlos efectivamente. Las cargas que rondan las 300 libras por mil barriles (ptb) en el petróleo crudo bruto han sido documentadas al procesar ciertos *shale oils*. La contaminación por sólidos puede generar emulsiones estabilizadas que podrían provocar arrastre de agua en el petróleo que sale del desalador y salmuera aceitosa u oleosa. Esta salmuera puede ser una importante fuente de problemas en la planta de tratamiento de aguas residuales y reducir la capacidad total de la refinería aumentando los volúmenes de reprocesamiento de los residuos sólidos impregnados con hidrocarburos (*slop oil*). Los sólidos son partículas inorgánicas cubiertas de petróleo. Los agentes humectantes ayudan a eliminar la capa de petróleo de las partículas y facilitar su remoción del desalador.

Los programas de tratamiento del desalador pueden combinarse o modificarse para mejorar la eliminación de sólidos. Un refinador de la Costa del Golfo de los Estados Unidos quiso mejorar la eliminación de sólidos para abordar el problema de la acumulación de suciedad en el intercambiador de calor aguas abajo y en el horno. Las modificaciones del desalador incluyeron cambios del programa químico y de los parámetros de funcionamiento. Previo a estas modificaciones, el programa del desalador ha funcionado exitosamente en lo que respecta a la eliminación de sal y la deshidratación. Sin embargo, en la figura 10 se ilustra claramente el beneficio de las modificaciones al programa, con una eficacia de eliminación de sólidos cercana al 90%.

Cuando los *shale oils* parafínicos se mezclan con crudos asfálticos, los asfaltenos pueden desestabilizarse y

aglomerarse, provocando la estabilización de la emulsión, el aumento de petróleo en el efluente, así como también la acumulación de suciedad en el intercambiador de calor y en el horno. En la fotografía de la figura 11 se ilustra el beneficio de aplicar una química auxiliar, denominada estabilizador de crudo y diseñada para acondicionar el crudo y mantener a los asfaltenos fuera de la precipitación. Aquí la química auxiliar se usa independientemente del demulsificador para minimizar el desarrollo de la capa conocida como rag layer en el desalador y controlar la calidad del agua efluente. La química se agrega solo cuando sea necesaria, en base a la estabilidad de la mezcla que está en proceso en un momento determinado.



Figura 11. Mejora de la calidad de la salmuera en el desalador.

Maximización de la corrosión y del destilado

El aumento del rendimiento de la producción de destilado es una tendencia generalizada en las refinerías en el nivel mundial. Algunos refinadores están bajando las temperaturas de la parte superior de la torre para aumentar los volúmenes de destilación continua. Mientras esto redundará en una producción mayor de destilado, también podrá aumentar el potencial de corrosión y reducir la confiabilidad de la unidad. La formación de sales corrosivas y/o de cambios de la temperatura de la sal puede comprometer la integridad de la unidad de crudo.

Gracias a los mejores sistemas de agua de lavado y al menor uso de amoníaco como neutralizador primario, la industria ha presenciado un cambio drástico desde los mecanismos de corrosión tradicionales, léase ICP (Punto de condensación inicial) o punto de rocío hacia la corrosión por sales de aminas. Las aminas conocidas como tramp se están volviendo mucho más preponderantes contribuyendo a la corrosión inducida por sal y a un aumento de la acumulación de suciedad en intercambiadores del sistema de tope y ventiladores.

Además de los temas de corrosión de la parte superior de la torre y del sistema de tope, la corrosión ácida nafténica a alta temperatura puede ser una preocupación



Figura 12. Formación de sales en el sistema de tope (*Overhead system*).

indirecta cuando se procesan crudos de esquistos. Tal como se mencionó, la mezcla de *shale oils* con crudos más pesados es una práctica normal para lograr el volumen necesario de los diversos cortes de destilación de la refinería. En la Argentina se observó que los crudos que se mezclan con *shale oils*, con frecuencia, contienen altos niveles de ácidos nafténicos, lo cual produce un aumento neto de los valores TAN. Aunque fuera del alcance de este informe en lo que refiere a detalles, el aumento de ácidos nafténicos en el suministro de crudos puede aumentar la corrosión a alta temperatura en los sectores calientes de los sistemas de destilación al vacío y de crudo, estabilizar las emulsiones en el desalador y aumentar la toxicidad de las aguas residuales de la refinería a medida que algunos ácidos nafténicos son absorbidos en la salmuera que sale del desalador.

Aminas conocidas como tramp

Según las propiedades y la concentración de las aminas, las sales de aminas se pueden formar en el punto de rocío del sistema, o por encima de él, dificultando el control de la corrosión relacionada con los depósitos de sal. Además, cuando se introducen aminas tramp, puede ocurrir una neutralización de ácido no controlada y contribuir con la acumulación de sales en la parte superior de la torre y/o del sistema de tope. En algunas instancias, los sistemas de tope se saturan tanto de estas aminas que los neutralizadores tradicionales se desactivan. Aun sin el agregado de neutralizadores, el pH se mantiene muy por encima de los límites de control en algunos de estos sistemas. Los clorhidratos de aminas que se forman en esta situación pueden producir índices de corrosión de más de 1.000 mils por año bajo ciertas condiciones. Como consecuencia de la concentración de aminas tramp y la consiguiente formación de sal, la gestión total del sistema de aminas es extremadamente crítica en cuanto a la confiabilidad del equipo.

En la figura 12 se muestra cómo y dónde se pueden comenzar a formar estas sales tan corrosivas. Además de los secuestrantes de H_2S , existen muchas otras fuentes de aminas tramp que pueden ingresar al sistema a través de:

- Neutralizadores de vapor.
- Residuos sólidos impregnados con hidrocarburos (*slop oils*) recargados en el desalador.
- Aguas agrias usadas como agua de lavado del desalador.
- Corrientes de reflujo de la torre atmosférica.

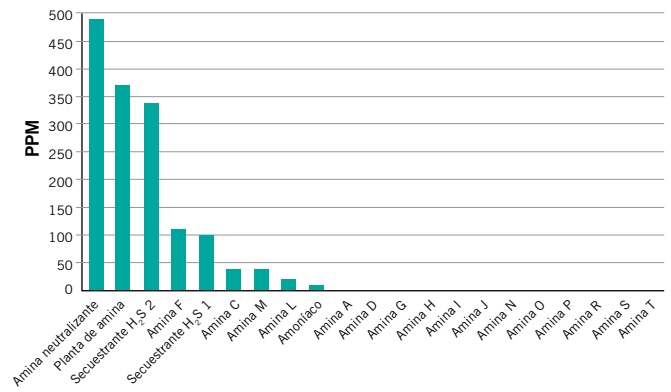


Figura 13. Análisis del depósito de aminas.

Las corrientes de reflujo frías y húmedas de la torre atmosférica pueden agravar este problema si se reciclan las diferentes aminas en el sistema de tope. Excepto que sean purgadas adecuadamente, estas aminas recicladas se pueden concentrar arriba y conducir a niveles de sal más altos y a un aumento del potencial de corrosión en el tope.

En la figura 13 se detalla el análisis del depósito de una bomba que falló en torno a un intercambiador en una refinería de la Costa del Golfo de los Estados Unidos. El sistema de tope experimentó tres fallas relacionadas con la corrosión en un lapso de dos años. Anteriormente, no habían experimentado un evento de corrosión no planificado durante décadas. Los resultados del análisis del depósito revelaron que la amina neutralizante, probablemente del reflujo húmedo, fue la concentración más alta; la segunda concentración más alta fue la amina de planta usada para el endulzamiento del gas ácido que ingresa a través del sistema de *slop-oil*, y la tercera concentración de aminas más alta provino de una fuente de crudo tratado con secuestrante de H_2S . Anteriormente, la planta no había tenido conocimiento de las aminas provenientes del secuestrante de H_2S . La planta ha mantenido un buen rendimiento del desalador y del control de cloruro en el sistema tope; sin embargo, las altas concentraciones de aminas aumentaron la temperatura de formación de sal a tal punto que se formaron en el área que circunda a la bomba superior de la torre, dando como resultado altos índices de corrosión.

Como se mencionó, la corrosión iniciada por sal prevalece en la industria. Los refinadores que están considerando procesar los crudos shale más livianos o disminuir las temperaturas de la parte superior de la torre deben estar al tanto de los cambios que se deberán producir en el monitoreo para optimizar los beneficios económicos mientras se maneja la corrosión.

A continuación se detalla como GE ayudó a un refinador a definir un nuevo margen seguro de funcionamiento (operating envelope) para limitar la corrosión en el sistema de tope y mejorar el equilibrio económico de la unidad. En primer lugar, la relación entre el punto de formación de sal y el punto de rocío de agua se calculó utilizando un modelo de (sistema de) tope de equilibrio iónico. Se identificó y calificó la corrosión en el sistema de tope mediante la superposición de los datos con las condiciones operativas. Cada una de las barras en la figura 14 representa las diferencias de temperatura en grados entre los puntos de rocío de agua y los puntos de depósito de sal.

Las barras violetas representan mediciones donde el punto de rocío de agua es de 10 °F o mayor que la temperatura del punto de depósito de sal. Las barras amarillas indican una temperatura diferencial de 0-10 °F. Las barras rojas son casos donde el punto de depósito de sal cae por debajo del punto de rocío de agua en el sistema. Antes de diciembre de 2010, el refinador había experimentado una corrosión muy alta como consecuencia de varios acontecimientos cuando el punto de depósito de la sal cayó por debajo del punto de rocío de agua. Al reconocer el impacto del punto de formación de sal sobre el control de corrosión, el resultado del modelo de equilibrio iónico fue utilizado para establecer margen de funcionamiento nuevo y más seguro a fin de minimizar la corrosión del sistema. Desde entonces, los índices de corrosión se han mantenido a 5 mils por año o menos, y el margen de funcionamiento seguro es manejado activamente en base a los puntos de depósito o formación de sal calculados a medida que cambian las condiciones del sistema.

Fouling o acumulación de suciedad

Además de los desafíos de desalado y de corrosión asociados con el procesamiento de shale oils, la acumulación de suciedad en los equipos también puede ser una preocupación importante. Generalmente, el procesamiento de crudos livianos con poco porcentaje de asfaltenos no es considerado particularmente problemático. Sin embargo, existen problemas específicos asociados con estos crudos que fueron identificados como la causa de problemas en el proceso de la refinería.

El tren de enfriamiento puede experimentar la precipitación de ceras con la resultante pérdida de transferencia de calor produciendo temperaturas bajas del desalador además de una mayor caída de la presión en todos los intercambiadores de calor del tren de enfriamiento. Tam-

bién, con estos crudos se puede experimentar un aumento de acumulación de suciedad en el precalentador y en el horno debido a la precipitación de asfaltenos, la polimerización catalítica por metales y/o depósitos de sólidos.

En general existen dos tipos de acumulación de suciedad en el tren de calentamiento y en los hornos. El coque y los sólidos inorgánicos son los principales culpables. El coque puede surgir de la precipitación de asfaltenos o de los subproductos de la polimerización que se separan del volumen de líquido o fluidos hacia las tuberías y se deshidrogena. En cierto modo, la polimerización catalítica por metal es poco frecuente en los crudos; sin embargo, ocurre ocasionalmente debido a picos esporádicos en los niveles de metales reactivos. Finalmente, la alta carga de sólidos –común en estos crudos–, junto con cualquier otro arrastre de material desde el desalador, puede contribuir significativamente a problemas de *fouling*. La mayoría de los refinadores funcionan durante años antes de que la acumulación de suciedad haga necesaria la limpieza de los hornos. Algunos refinadores en los Estados Unidos han tenido que esperar tan solo tres meses entre procesos (*turnarounds*) para limpiar los hornos de crudo al tiempo que trataban de procesar shale oils en sus regiones. Los tiempos de ejecución aumentaron mediante un enfoque combinado: la química, las modificaciones en el diseño del horno, el control de la fuente de crudo y una agresiva gestión del quemador.

Asfaltenos y precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos son compuestos insolubles en n-heptanos y solubles en tolueno; se cree que se encuentran suspendidos por las resinas. Las resinas son compuestos poliaromáticos con un peso molecular considerablemente más bajo que los asfaltenos y ayudan a la suspensión de los asfaltenos en el crudo. Cuando estas resinas se desestabilizan, por ejemplo cuando se las calienta o mezcla con crudos parafínicos, se

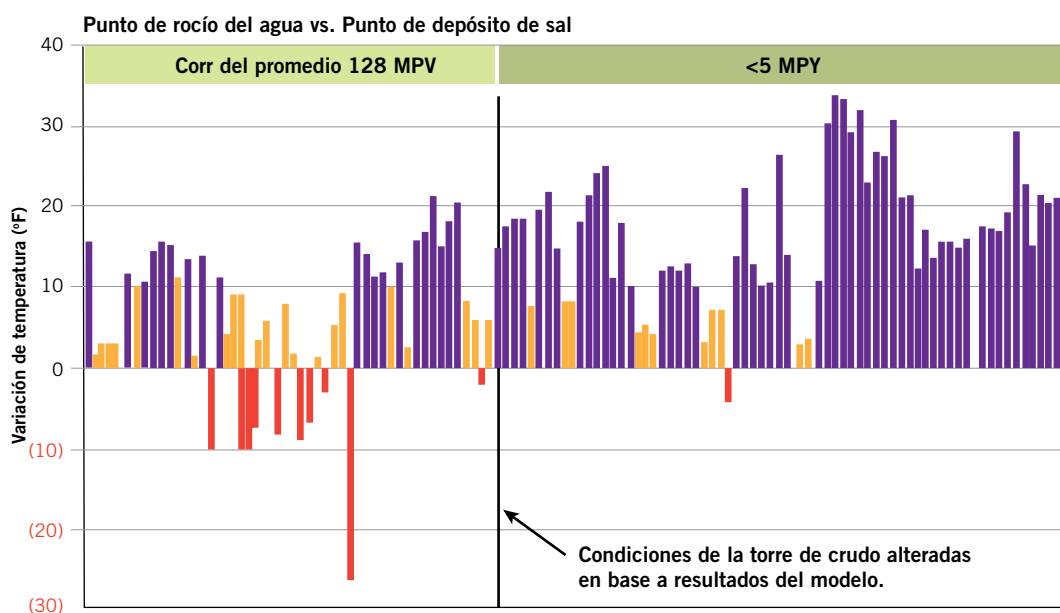


Figura 14. Evaluación de la condición de la torre de crudo.

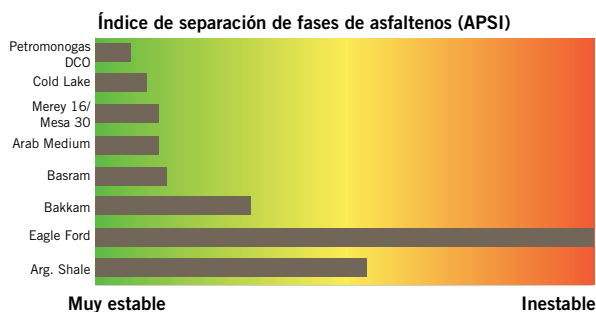


Figura 15. Índice de estabilidad de asfaltenos.

puede producir una aglomeración en el desalador, en el volumen de líquido, en el tren de precalentamiento o en el horno y provocar la acumulación de suciedad. Las fotografías de la figura 4 presentadas anteriormente, muestran los resultados de la técnica de laboratorio que GE desarrolló para ayudar a predecir la estabilidad de asfaltenos. Este ensayo puede desarrollarse in situ para ayudar a determinar el potencial de precipitación de los asfaltenos de un crudo específico o de una mezcla de crudos, permitiendo a los refinadores predecir mejor el comportamiento de las mezclas de crudo, así como también ayudar a establecer las estrategias de mezclado. En la figura 15 se muestra el Índice de Separación de Fases de Asfaltenos, una medida de un crudo o mezcla que causa una alteración en la estabilidad de los asfaltenos cuando se lo mezcla con otros crudos. Si se los compara con las otras referencias, se puede observar que los *shale oils* analizados de la Argentina se encuentran muy altos en esta escala, solo superados por el *shale oil* de Eagle Ford en los Estados Unidos.

Los refinadores utilizan muchas estrategias de gestión de performance para reducir o mitigar la acumulación de



suciedad en los equipos, incluyendo ajustes operativos y mecánicos así como también químicas *anti-fouling*. Algunos de los enfoques operativos o mecánicos comunes son la reducción de sólidos y sales mediante la optimización del rendimiento del desalador, el aumento de las velocidades de los fluidos para minimizar el potencial de deposición y la modificación de los patrones de llama del horno a partir de la limpieza o cambio de las boquillas del quemador para maximizar el rendimiento y minimizar el impacto que puede producir la coquización.

Estas químicas se han usado exitosamente a lo largo de los años para ayudar a reducir la acumulación de suciedad en los equipos. Se ha recomendado un enfoque multifuncional para los *shale oils* debido a los múltiples mecanismos que están en juego cuando se procesa este tipo de crudo, realizado a medida de la refinería en particular y enfocado a abordar cada problema específico con el programa más rentable o eficaz en función de los costos.

El uso de los métodos de caracterización adecuados para comprender cuál fue el origen de la acumulación de suciedad en los equipos puede ayudar a determinar las estrategias de gestión más adecuadas. Cuando se comienza a procesar mezclas de crudos problemáticas o se produce un aumento de un tipo de crudo problemático en una mezcla, un efectivo monitoreo estándar de referencia será extremadamente importante para comprender el estado del sistema actual así como también anticipar que limitaciones podría desarrollar.

Conclusión

Los desafíos singulares asociados al procesamiento de *shale oils* podrán superarse con una combinación de monitoreo estándar y permanente, mediante la definición e implementación de nuevos márgenes seguros de funcionamiento, la inversión de capital para modificar la configuración de los equipos y el uso de programas de tratamiento químico polivalentes que le proporcionan a las refinerías, las herramientas y la flexibilidad para abordar los problemas de proceso específicos a medida que van surgiendo. La revolución del *shale* en América del Norte ha cambiado verdaderamente la cara de la industria energética allí; existe la posibilidad de hacer lo mismo en América latina. ■

Referencias

1. More about Shale, Azabache Energy Inc. web article (www.azaenergy.com/more-about-shale/), 2014.
2. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States, US Energy Information Administration, Jun 13, 2013.
3. Argentina: Best Candidate for Next Shale Boom? G. Rudgley, Rigzone, Jan 26, 2015.
4. Can Argentina Capitalize on its Vast Shale Reserves? A. Arthur, oilprice.com, Mar 27, 2015.
5. Physical Fouling Inside a Crude Unit Overhead from a Reaction Byproduct of Hexahydro-1,3,5-tris (2-hydroxyethyl)-s-triazine Hydrogen Sulfide Scavenger, A. Patel, J. Contreras, J. Green, J. Wodarczyk, NACE Corrosion 2015. Paper no. 6054, 2015.

