

Capacitación para técnicos aspirantes a operadores de una refinería de petróleo

2023

Ing. Andrea Caballero

EQUIPO DOCENTE

Andrea Caballero

Ing. Industrial

andrea.caballero@ingenieria.uncuyo.edu.ar

MÓDULO N°2

HIDROCARBUROS

Origen del Petróleo

El petróleo es un combustible fósil, por ende un recurso no renovable.

Los combustibles fósiles se originan a partir de sustancias orgánicas provenientes de rocas sedimentarias. La sustancia orgánica está compuesta por:

- **Materia orgánica proveniente de la microflora y microfauna que se desarrollan en el mar.**
- **Restos de vegetales y animales que llegan por arrastre.**

El proceso consiste en la eliminación de O₂ y N en H₂O, CO₂ y NH₃ y en el enriquecimiento de C e H.

Consta de tres etapas que comienza por actividad bacteriana anaeróbicas, para continuar con un proceso controlado por la temperatura y la profundidad en el cual se destila la materia.

Origen del Petróleo: Primer Etapa

Diagénesis:

Esta etapa comienza desde la sedimentación de la materia orgánica a temperatura ambiente hasta 65°C.

Las primeras transformaciones consisten en la eliminación de productos solubles (glúcidos y prótidos), la eliminación de O₂ y N y la concentración de productos insolubles.

Existe una gran producción de metano (CH₄) producto de la actividad bacteriana (gas biogénico o de pantano).

Residuo orgánico se denomina Kerógeno, compuesto por productos insolubles (moléculas orgánicas de gran número de C).

Durante esta etapa no se generan HC, sólo metano, y se genera un aumento paulatino de la temperatura hasta 65°C.

Origen del Petróleo: Segunda Etapa

Catagénesis

Etapa que se produce entre los 65 y 150°C.

Consiste en la destilación de Kerógeno en los distintos hidrocarburos (ruptura de las cadenas de C a medida que aumenta la temperatura).

Al final de esta etapa se obtendrá gas (metano a propano), ya sea por la ruptura de las cadenas de Kerógeno y de los HC líquidos formados).

Los diferentes tipos de HC se formarán dependiendo del tipo de Kerógeno, es decir del origen de la materia orgánica.

Para clasificar los Kerógenos se estudian los contenidos de H y C:

Tipo I: Es el que mayor contenido de H tiene y proviene de la acumulación de algas unicelulares (alginita). Es el que genera mayor cantidad de petróleos livianos y que tienen mayor grados API.

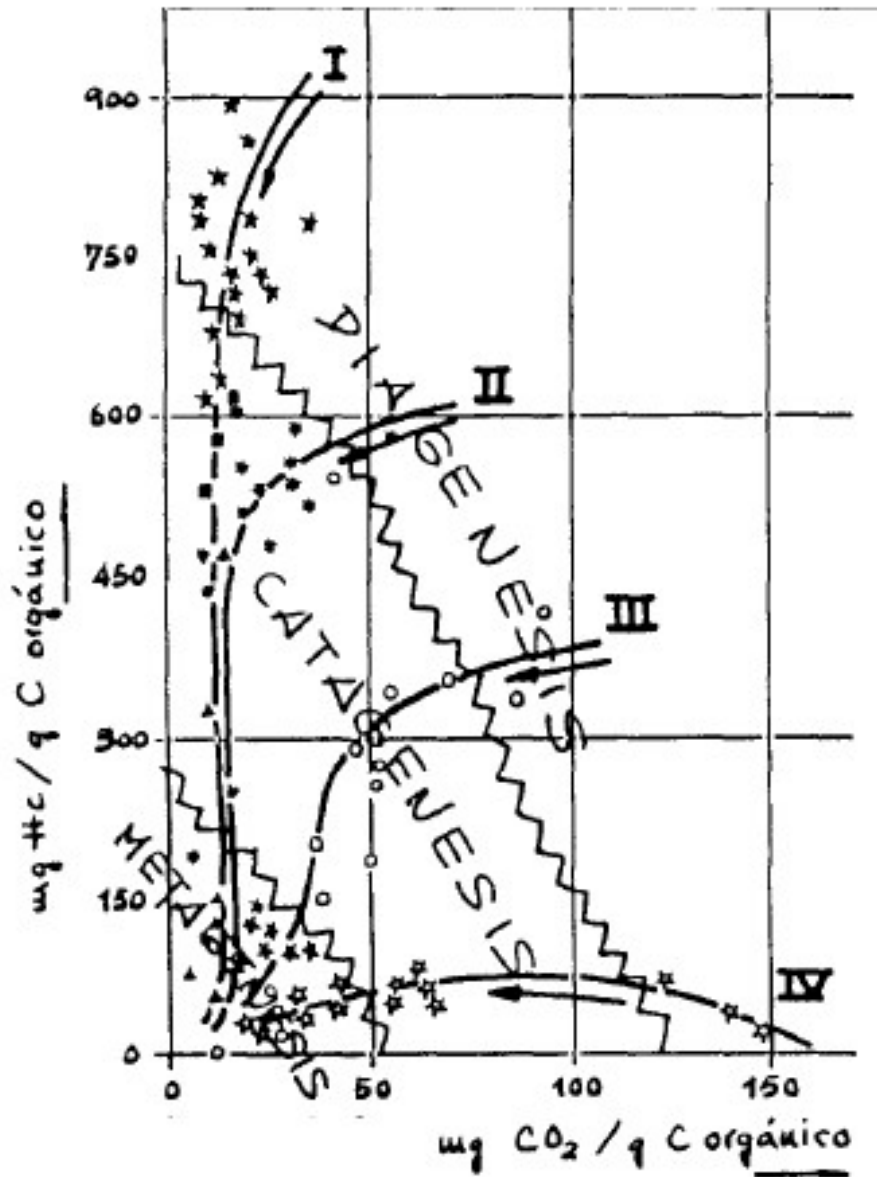
Origen del Petróleo

Tipo II y tipo III: Son Kerógenos intermedios.

Tipo IV: Son los más ricos en C y procede de vegetales superiores (se lo denomina vitrinita). Está más cerca de generar carbón que HC.

En general se puede decir que el Kerógeno Tipo I y II son los que general el petróleo de mayor calidad, el Tipo III genera gas y petróleo y el Tipo IV genera sólo gas.

El estudio del tipo de Kerógeno permite asimismo prever el tipo de hidrocarburos que se generarán en una cuenca si se conoce la composición de la materia orgánica existente en las posibles rocas madre.



Origen del Petróleo: Tercer Etapa

Metagénesis

En esta etapa las temperaturas van desde 150 a 200°C

Comienza la descomposición de hidrocarburos líquidos y Kerógeno en gas.

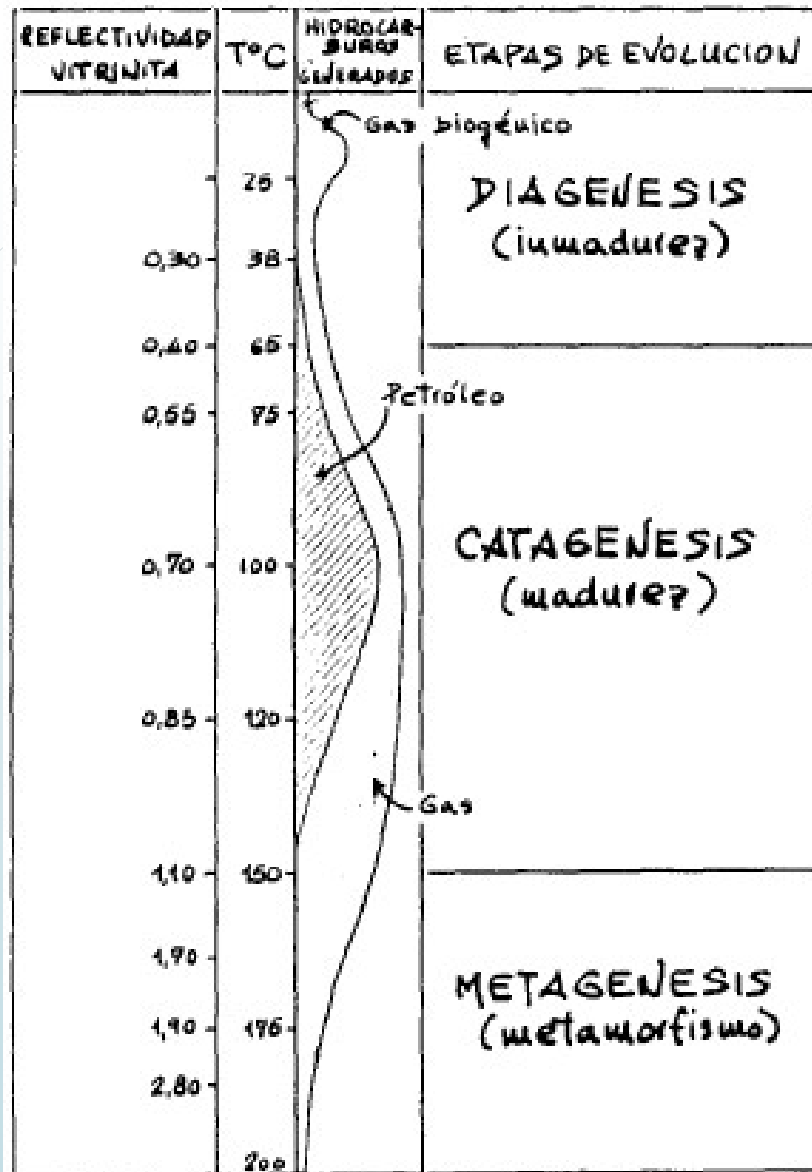
El metano es el más estable de los gases y bajo ciertas condiciones de profundidad puede soportar temperaturas hasta 300°C. Los demás compuestos pueden reducirse hasta grafito.

Valor de reflectividad de vitrinita

Es uno de los macerales más abundantes en el carbón y se encuentra presente en todos los tipos de Kerógenos.

Se estudia la reflectividad de la luz en la vitrinita

Es una forma de medir la temperatura a la que ha sido sometido el Kerógeno y por lo tanto saber en qué grado de maduración se encuentra



¿QUÉ SON LOS HIDROCARBUROS?

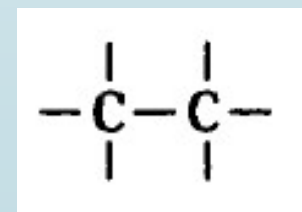
El *petróleo* es una mezcla compleja de compuestos de distintos pesos moleculares y estructura química.



HIDROCARBUROS: Formados por átomos de dos elementos: Carbono e Hidrógeno.

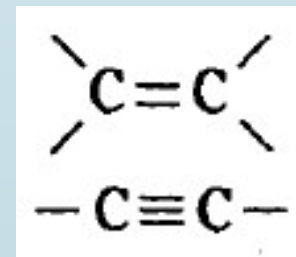
HETEROCOMPUESTOS: Incluyen otros elementos como azufre y nitrógeno.

El carbono tiene la propiedad de unirse con otros átomos de carbono para formar cadenas de longitud ilimitadas.



HC
Saturados

HC No
Saturados



rea Caballero

¿QUÉ SON LOS HIDROCARBUROS?

Los HC pueden contener desde un átomo de carbono hasta más de 90.

En conjunto, el petróleo está formado por 84-87% de carbono y 11-14% de hidrógeno.

El petróleo se encuentra compuesto esencialmente por HC, por lo que su gravedad específica varía de forma inversa, en función de la relación H/C de las moléculas que lo componen.

De esta manera, podemos caracterizar el petróleo en dos grandes grupos:

Petróleo Liviano

Petróleo pesado.

¿QUÉ SON LOS HIDROCARBUROS?

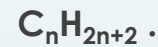
	Relación atómica		Poder Calorífico
Combustible	Hidrógeno/Carbo no	Estado Físico	Btu/lb
Gas Natural	4-3	Gas	21000
Petróleo	<2	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;"> A menor proporción de H₂ con respecto a la de C, menor su Poder Calorífico (excepto para los sólidos) </div>	19000
Bitúmenes	1,6		17800
Lignito	1		16000
Hulla (bituminoso)	<1	Sólido	15500
Antracita	<0,8	Sólido	15000

HIDROCARBUROS SATURADOS

Nombre	Fórmula	Estructura	Estado Físico	Punto de ebullición °C
Metano	CH ₄	<pre> H H-C-H H </pre>	Gas	-162
Etano	C ₂ H ₆	<pre> H H H-C-C-H H H </pre>	Gas	-88,5
Propano	C ₃ H ₈	<pre> H H H H-C-C-C-H H H H </pre>	Gas	-44,5
Butano	C ₄ H ₁₀	<pre> H H H H H-C-C-C-C-H H H H H </pre>	Gas	-0,55
Pentano	C ₅ H ₁₂	<pre> H H H H H H-C-C-C-C-C-H H H H H H </pre>	Líquido	36,2

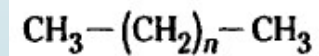
Hidrocarburos Saturados de cadena abierta

Parafínicos o alcanos de fórmula general



Nomenclatura: Terminación en ano

Los carbonos forman enlaces simples entre sí (parafínicos normal o n-alcanos).



A partir del pentano los HC comienzan a ser líquidos.

A partir del hexadecano (C16) comienzan a ser sólidos (parafinas).

HIDROCARBUROS SATURADOS

Hidrocarburos saturados isómeros

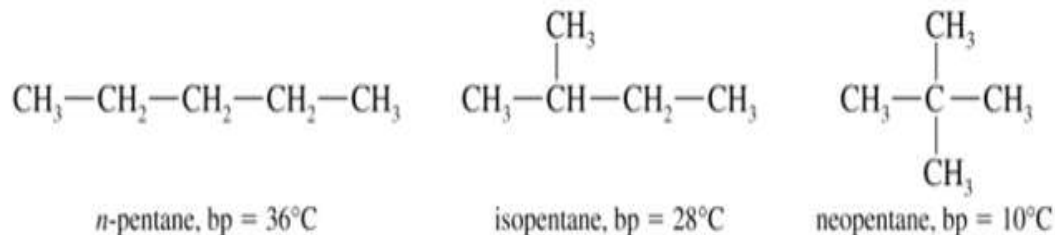
Cuando un átomo de H₂ es reemplazado por un átomo de carbón o una cadena de HC.

A partir de los HC C₄ (isoparafinas o isoalcanos)

Misma fórmula general (misma cantidad de átomos) pero distinta estructura.

Tienen igual peso molecular y distintas propiedades.

A medida que aumentan las ramificaciones, los puntos de ebullición disminuyen.



HIDROCARBUROS SATURADOS

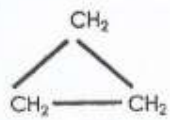
	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Boiling point, °C (1 atm)	Specific gravity d_4^{15} (liquid)
Methane	CH ₄	C	16.0	-161.5	0.260
Ethane	C ₂ H ₆	C—C	30.1	-88.6	0.377
Propane	C ₃ H ₈	C—C—C	44.1	-42.1	0.508
<i>n</i> -Butane	C ₄ H ₁₀	C—C—C—C	58.1	-0.5	0.585
Isobutane	C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	58.1	-11.7	0.563
<i>n</i> -Pentane	C ₅ H ₁₂	C—C—C—C—C	72.1	+36.1	0.631
<i>n</i> -Heptane	C ₇ H ₁₆	C—C—C—C—C—C—C	100.2	98.4	0.688

Table
1.1

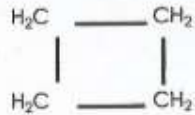
Physical constants of selected alkanes.

* Hydrogen atoms are omitted to simplify illustration.

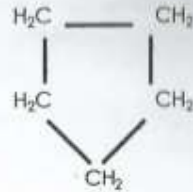
HIDROCARBUROS SATURADOS



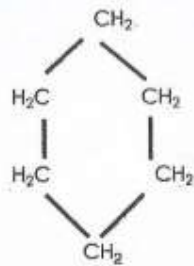
Ciclo propano
 C_3H_6



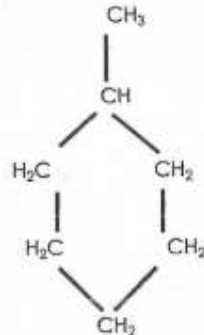
Ciclo butano
 C_4H_8



Ciclo pentano
 C_5H_{10}



Ciclohexano
 C_6H_{12}



Metil ciclohexano
 C_7H_{14}

Estos hidrocarburos cíclicos saturados también se conocen con el nombre de "nafténicos" o "ciclo parafinas".

Hidrocarburos saturados cíclicos

Denominados Cicloparafinas o Naftenos.

Fórmula general: C_nH_{2n}

Cuando las cadenas de carbono se cierran entre sí.

Nomenclatura: Igual a las parafinas precedido por el prefijo ciclo.

A partir de hidrocarburos C3.

Tienen mayor punto de ebullición y densidad que los n-alcanos con igual número de átomos de C.

Los naftenos, se agrupan en multianillos en fracciones pesadas de crudo

Ing. Andrea Caballero

HIDROCARBUROS SATURADOS

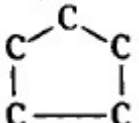
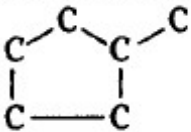
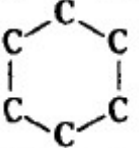
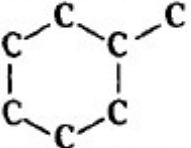
	Overall formula	Structural* formula	Molecular weight	Bolling. point, °C (1 atm)	Specific gravity d_4^{15} (liquid)
Cyclopentane	C_5H_{10}		70.1	49.3	0.750
Methylcyclopentane	C_6H_{12}		84.2	71.8	0.753
Cyclohexane	C_6H_{12}		84.2	80.7	0.783
Methylcyclohexane	C_7H_{14}		98.2	100.9	0.774

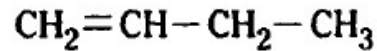
Table 1.2

Physical constants of selected cycloparaffins.

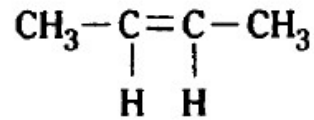
• Hydrogen atoms are omitted to simplify illustration.

HIDROCARBUROS NO SATURADOS

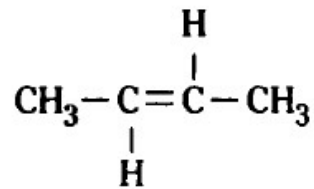
• 1-butene



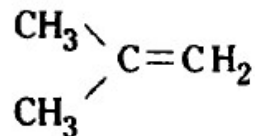
• cis 2-butene



• trans 2-butene



• isobutene



Hidrocarburos Alquenos u Olefínicos

En la cadena de HC, uno o más átomos se encuentran unidos con otros tres átomos.

Existe un doble enlace entre C, por lo menos.

Cadena recta: Nomenclatura terminado en eno,

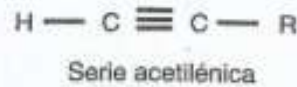
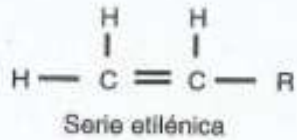
Fórmula general: C_nH_{2n}

Si tienen dos enlaces dobles diolefinas: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Son HC que se encuentran en poco porcentaje en el crudo, pero suelen estar en fracciones provenientes de procesar los residuos pesados en la destilería.

Son de importancia para la industria petroquímica y son más reactivos que las parafinas : Etileno, propileno y butileno

HIDROCARBUROS NO SATURADOS



Tienen mayor punto de ebullición y menor poder calorífico que los HC saturados

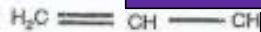
etilénicos

se pueden

los respectivos

¿Cuál es el motivo?

Don
Ejem

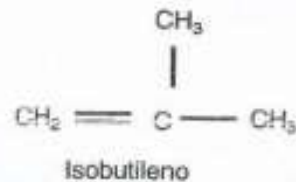
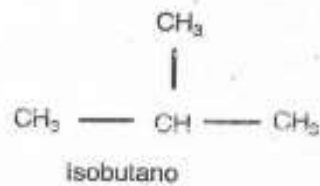


etc.

etc.

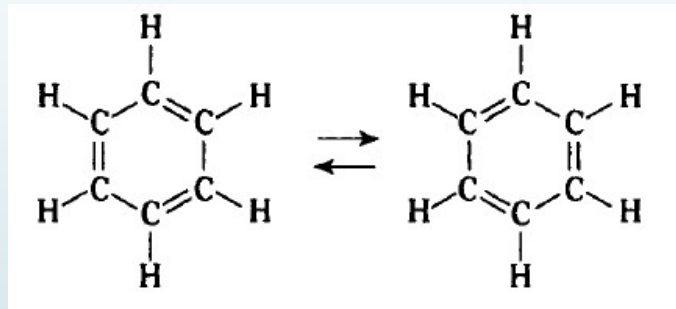
o etil acetileno

A partir del C₃ se pueden obtener los respectivos isómeros, igual que en el caso anterior de los hidrocarburos saturados
Ejemplos:



Hidrocarburos Aromáticos

Se caracterizan por tener en su estructura por lo menos un anillo con tres dobles enlaces entre C, denominado benceno, cuya estructura es:



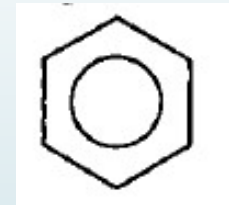
Fórmula General: C_nH_{2n-6}

Son los HC más se encuentran en los crudos.

Contribuyen al número de octano en las naftas

Generan contaminación ambiental y de catalizadores

Benceno, tolueno y xileno son materias primas de la industria petroquímica



HETEROCOMPUESTOS

Los componentes del petróleo son los que contiene la materia orgánica que le dio origen: Hidrógeno, carbono, oxígeno y nitrógeno. También se encuentran acompañados por pequeñas cantidades de azufre, fósforo y otros elementos.

El carbono y el hidrógeno son los componentes que forman hidrocarburos, presentes en los tres estados en el petróleo.

Los demás componentes son impurezas que luego serán eliminadas durante el proceso de refinación.

Existe una relación entre el número de átomos de hidrógeno y de carbono que contiene un HC, con su estado físico. A medida que disminuye la proporción de hidrógeno respecto a la de carbono, el HC pasa de gas a líquido y luego a sólido.

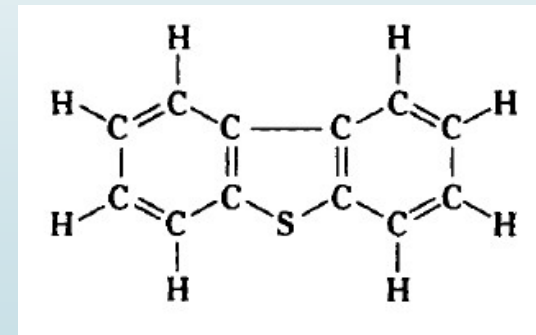
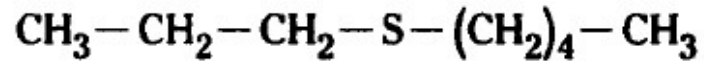
HETEROCOMPUESTOS

Compuestos sulfurados

El azufre es el heteroátomo más común que puede encontrarse en el petróleo e influye en su densidad (disminuye), por ende en la calidad del crudo.

La concentración en peso del azufre es del 0,1 a 8% (En Argentina: 0,11 y 0,92%)

Puede presentarse como: azufre (S), sulfuro de hidrógeno (H₂S), sulfuro de carbonilo (COS) o posicionado en las moléculas de HC:



El conocimiento de estos compuestos es importante porque generan contaminación ambiental, envenenamiento de catalizadores y el caso particular del sulfhídrico es mortal.

HETEROCOMPUESTOS

Compuestos nitrogenados

Estos HC tienen en su cadena un átomo de nitrógeno en lugar de carbono. Estos compuestos se encuentran en fracciones cuyo punto de ebullición es menor a 250 °C

El petróleo puede contener entre 0,1 a 0,9% de compuestos nitrogenados.

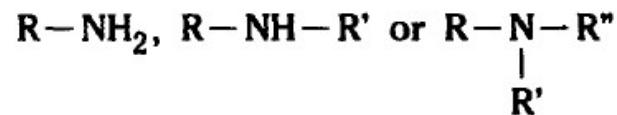
El contenido de nitrógeno aumenta con la disminución de grados API.

Son responsables del envenenamiento de los catalizadores en el cracking catalítico

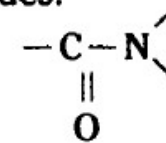
Contribuyen a la formación de gomas en los combustibles pesados.

En aceites lubricantes reduce la estabilidad del color y la resistencia a la oxidación.

amines:



saturated or aromatic amides:



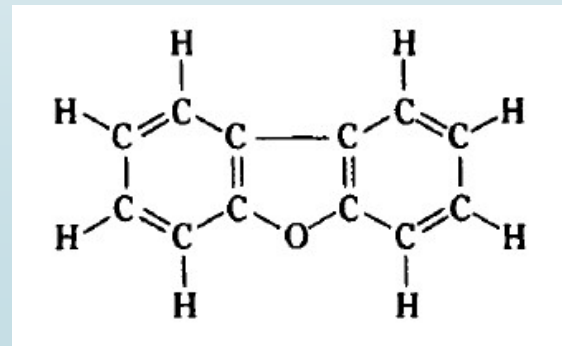
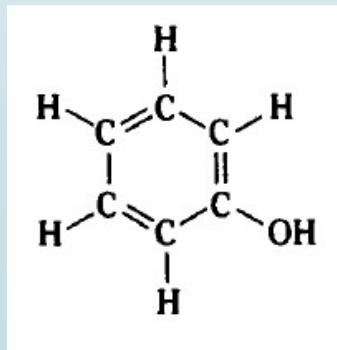
HETEROCOMPUESTOS

Compuestos oxigenados

El O₂ se encuentra en forma de alcoholes, éteres, ácidos, cetonas, fenoles y compuestos heterocíclicos.

Tiene un efecto similar al nitrógeno y modifica la acidez del petróleo

Su contenido puede llegar hasta el 2%.



HETEROCOMPUESTOS

Sales metálicas

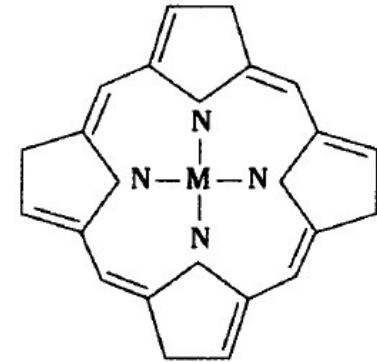
En las fracciones pesadas como resinas y asfaltenos es común encontrar átomos de metales como níquel y vanadio.

Los cationes metálicos afectan el correcto funcionamiento de los catalizadores

Cloruros en solución

Cloruro de sodio proviene de la salmuera que se encuentra con el petróleo.

El cloruro de sodio en suspensión o emulsión en el petróleo produce un efecto corrosivo en las instalaciones.



OTROS COMPONENTES

Estos compuestos son los que se encuentran en las fracciones más pesadas de petróleo.

Los métodos analíticos modernos no son capaces de aislar y caracterizar estas moléculas completamente.

De esta manera, se separan las fracciones pesadas en dos categorías:

Asfaltenos

Resinas

OTROS COMPONENTES

Asfaltenos:

Se obtienen mediante precipitación en n-heptano o n-pentano (dependiendo su origen).

Contiene sólidos de color blanco y brillantes, cuyo peso molecular se encuentra entre 1000 y 100000. También se han encontrado capas donde se encuentran “apilados” HC aromáticos.

La porción que es soluble en el n-heptano, se la denomina maltenos (es la fracción que le da calidad a los asfaltos).

Efectos de la presencia de asfaltenos en el crudo:

- Los asfaltenos contienen un alto porcentaje de heterocompuestos: azufre, nitrógeno, níquel y vanadio. Causando grandes problemas en la industria del petróleo
- La presencia de asfaltenos en el petróleo, produce que la roca generadora se humedezca en HC, limitando su producción.
- Durante la producción, si los asfaltenos precipitan, pueden bloquear los ductos.
- También son en parte responsables de la alta viscosidad y gravedad específica de los crudos pesados, causando dificultades en el transporte del mismo.

En la refinería, se opta por eliminar los asfaltenos o convertirlos en fracciones de HC más livianos, ya que la presencia de los heterocompuestos causan problemas ambientales, envenenamiento de los catalizadores y corrosión.

OTROS COMPUESTOS

Resinas:

Si al someter al malteno a una cromatografía líquida, donde los componentes extraídos por las sustancias más polares son los que componen la resina

Las resinas generalmente son moléculas de características similares a los HC aromáticos que contienen heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre y, ocasionalmente, níquel y vanadio)

El peso molecular de los componentes de las resinas se encuentran entre 500 y 1000.

Las resinas frecuentemente se denominan “compuestos polares” o “compuestos N,S,O”

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

La mayor parte de los productos de origen petrolífero son mezclas más o menos sencillas en el caso de los gases, pero muy complejas al tratarse de fracciones líquidas. Además, los productos comerciales, los cuales deben responder a determinadas especificaciones, son generalmente mezclas de fracciones complejas.

Los petróleos se clasifican en “livianos” o “pesados” en función de la cantidad de HC de bajo punto de ebullición que contengan. Se caracterizan con una serie de determinaciones.

Además se determina el precio. Un crudo más liviano y bajo contenido de azufre es más cotizado.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Petróleos asfálticos: Negros, viscosos y de elevada densidad: $0,95 \text{ g/cm}^3$. En la destilación primaria se obtiene bajo contenido de naftas y alto de fueloil. Se obtienen del flanco Sur del Golfo San Jorge Chubut y Santa Cruz.

Petróleo parafínico: De color claro, fluido y de baja densidad: $0,75\text{-}0,85 \text{ g/cm}^3$. Rinde más nafta que el petróleo asfáltico. Se encuentra en Mendoza y Salta

Petróleo Mixto: Características y rendimientos intermedios. En Chubut y en Neuquén se encuentran este tipo de petróleo.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Densidad y Grados API

Las transacciones comerciales y las operaciones del crudo y sus derivados líquidos se realizan intercambiando volúmenes debido a su estado líquido.

Se comercializa, transporta o procesa energía, por lo que es necesario saber la cantidad de energía contenida por unidad de volumen.

La energía es una variable extensiva, depende de la cantidad de masa

La densidad es la que nos indica la cantidad de masa por unidad de volumen.

Gravedad Específica: Nos da la relación entre la densidad del líquido y la densidad del agua a la temperatura referencia (15°C o 60°F)

La densidad de un hidrocarburo se puede correlacionar con su clasificación y por lo tanto se puede determinar un rango de HC que forman un crudo de cierta densidad.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

La gravedad específica del agua es 1, su densidad es de 62,371 lb/pie³ a 60 F (15°C, 1 kg/l). Si se tiene un crudo de peso específico 0,8

Ej: Crudo de peso específico 0,8

Esto quiere decir que es un crudo es más liviano que el agua a 60 F

Su densidad será de:

$$\delta = 0,8 \times 62,371 \frac{lb}{pie^3} = 49,897 \frac{lb}{pie^3}$$

Es necesario estandarizar los procesos de medición de las densidades.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

API Gravity: Densidad de grados API consiste en una unidad de densidad adoptada por el Instituto Americano del Petróleo (API) desde años parás.

Según la escala API, cuanto más alto el índice, menor la densidad del crudo. La mayoría de los crudos se encuentran entre los 27 y 40 grados API; crudos con valores inferiores a 27 grados API se consideran pesados y aquellos por sobre los 40 grados API, livianos.

$$\text{Grados API} = \frac{141,5}{\text{Peso específico } 60^{\circ}/60^{\circ}} - 131,5$$

La medida API se obtiene calculando la densidad del crudo a 60 °F mediante analíticas estandarizadas y relacionándola con la densidad del agua a la misma temperatura.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Clasificación del crudo según su densidad:

Livianos > 31 API: Bonny Light (Nig.). Medanito (33), Hydra, Vaca Muerta

Intermedios 22-31 API: Caño Limon (Col.)

Pesados 11-22 API: Cerro Negro (Ven), Marlim (Br)

Ultra Pesados < 10 API Producto de arenas bituminosas y Faja del Orinoco

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Punto de ebullición

Se define como la temperatura a la cual un líquido puro, pasa al estado de vapor a una presión preestablecida en cualquier punto de su masa líquida.

Para todas las series de hidrocarburos homólogos, el punto de ebullición se incrementa con el número de átomos de carbono.

En el caso de mezclas, a presión constante, existe un rango de temperaturas en el cual el vapor y el líquido coexisten en equilibrio. En este rango el límite inferior es la temperatura de burbuja y el superior la de rocío.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Acidez: Azufre

El azufre se determina quemando una muestra pesada de petróleo y analizando los gases de combustión. Se obtiene dióxido de azufre, se oxida a ácido sulfuroso y se titula para determinar el azufre.

Clasificación del crudo, según el contenido de azufre:

Dulces < 0.5% Escalante (0.19), Medanito (0.47)

Semi dulces 0.5-1.5% Oriente (Ecu), Caño Limón (Col)

Agrios > 1.5% Maya (Mex), Arabian Light

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Residuo Carbonoso

Es el porcentaje de material carbonoso remanente después de que se expone una muestra a alta temperatura.

Indica la tendencia de formar coque.

Se obtiene calentando el petróleo y obteniendo el peso de las cenizas del residuo carbonoso obtenido (porcentaje del residuo total).

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Cenizas

**Es el peso del residuo obtenido por combustión y calcinación del producto.
Se investigan y determinan sales de metales que pueden influir los catalizadores y depositarse durante la combustión.**

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Ensayo de destilación ASTM-TBP

Es un ensayo donde se obtiene la curva de destilación, es decir se obtiene la relación entre los puntos de ebullición (TBP) y las fracciones en peso o volumen recuperado.

El ensayo se encuentra normalizado según normas ASTM donde se describe cómo realizar los ensayos y qué aparatos utilizar.

Norma ASTM D2892: La técnica de laboratorio se realiza en una columna de destilación de 15 a 18 etapas teóricas y con una relación de reflujo 5:1, se puede trabajar a presión atmosférica o a presiones bajas 0,266 kPa. Este método es conocido como TBP (True Boiling Point). El procedimiento puede aplicarse a cualquier crudo, excepto para GLP, nafta liviana y aquellas fracciones con punto de ebullición superior a 400°C.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

La muestra puede ser de 0,5 a 30 litros, permitiendo:

Recuperar gas licuado, distintos cortes de destilación y residuo de destilación.

Determinar el peso o volumen porcentual de las distintas fracciones.

Generar la curva de destilación, representando temperatura en función del peso o volumen recuperado.

Por encima de 340°C, comienza a generarse un cracking térmico del residuo. Si se detiene el proceso de destilación en ese punto, el residuo obtenido es el denominado “residuo atmosférico”. Para continuar, se necesita disminuir la presión de trabajo, “vacío”, a fin de disminuir la temperatura de trabajo en las distintas etapas de la torre.

La destilación continúa hasta el punto de ebullición correspondiente a una temperatura de 535 °C a presión atmosférica. El material remanente, es el denominado “residuo de vacío”.

DIFERENTES TIPOS DE CRUDOS Y SU CARACTERIZACIÓN

Norma ASTM D86: El método se aplica a muestras cuyo punto de ebullición es de 0 a 400 °C, como naftas, querosén, aceites y productos similares de petróleo

El tamaño de la muestra es de 100 ml y las condiciones para llevar a cabo se especifican según el tipo de muestra. Los datos de temperatura y volumen de los distintos condensados se obtienen de manera simultánea.

Como se dijo, si calentamos el petróleo a temperaturas por encima de 340°C, se genera un cracking térmico. Por este motivo, el análisis de las fracciones pesadas se realizan según la norma ASTM D1160.

De esta manera, se trabaja a una presión de 0,113 a 6,5 kPa, con una temperatura máxima de 400°C. La curva de destilación obtenida, es aquella donde se corrigieron todos los puntos de ebullición a presión atmosférica.

HISTORIA REFINERÍA

Originalmente, el petróleo se usaba para alumbrado y para lubricación de máquinas.

En 1862, se construye la primer “Refinería” en Pennsylvania para recuperar kerosene y así reemplazar al aceite de ballenas como combustible para lámparas.

En 1911, un “producto de descarte”, la gasolina, desplaza al kerosene en la demanda de derivados.

Tomó un siglo desarrollar mercados para todas las fracciones del petróleo

Actualmente hay especificaciones para más de 2000 productos individuales de refinación

¿PARA QUÉ SIRVE UNA REFINERÍA?

El crudo es una mezcla de HC compuesto con gases livianos hasta compuestos sólidos.

Estos HC tienen distintos puntos de ebullición y por ende no pueden satisfacer las necesidades de las aplicaciones.

Debido a que estas necesidades se encuentran bien definidas en el mercado, se pueden separar las fracciones que las satisfagan.

Para un aprovechamiento económico adecuado, los componentes naturales del petróleo deben segregarse y transformarse en componentes derivados de características específicas, alineados con la demanda del mercado:

- Cantidad y Calidad

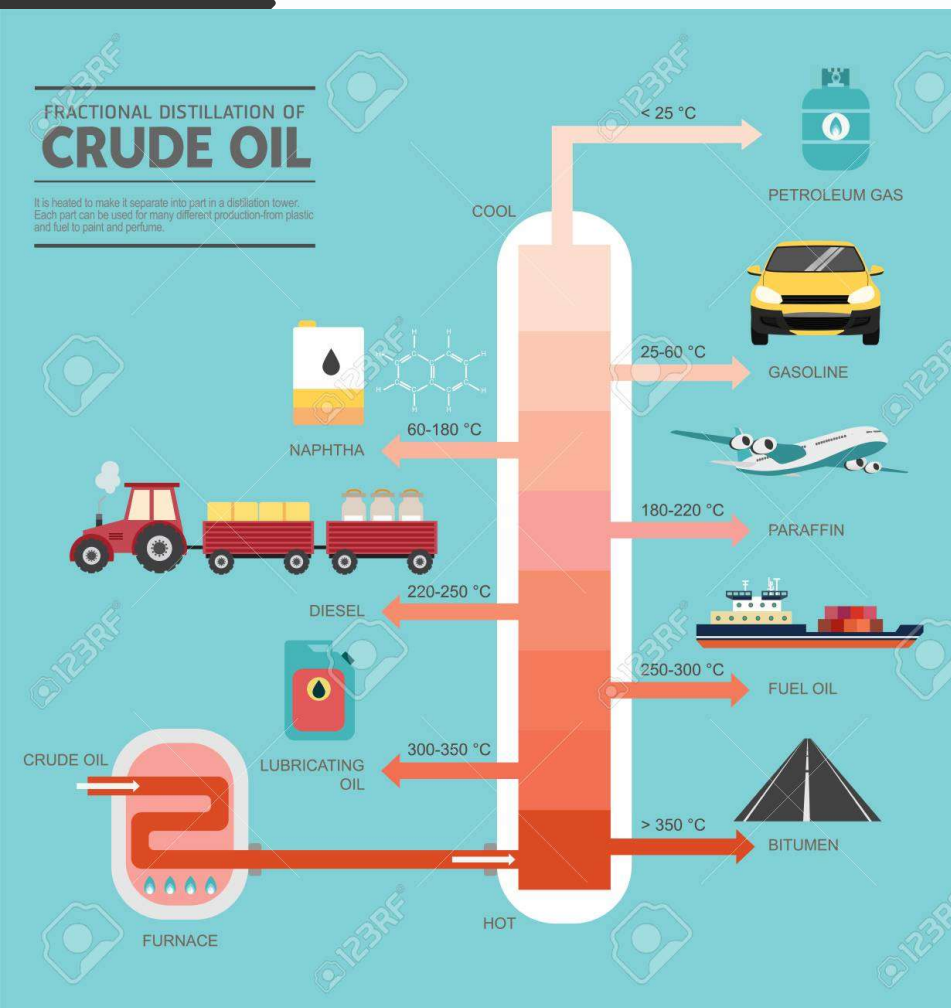
Se utilizan las refinerías que constan de diferentes procesos para extraer, refinar y modificar las distintas fracciones para satisfacer las demandas. Además de transformar aquellas fracciones de menor demanda en las de mayor consumo.

Esto se logra mediante la combinación de distintos procesos físicos y químicos.

Procesos de Refinación

Tipo de Procesos	Ejemplos	Objetivos
Fraccionamiento	Destilación atmosférica y al vacío	Separación de productos por rango de destilación
Conversión Térmica	Visbreaker, Delayed Coker, Coqueo continuo en lecho fluido	Rotura (craqueo) controlada de moléculas pesadas formando moléculas más livianas
Conversión Catalítica	Craqueo Catalítico Fluido, Hydrocracker	
Mejoramiento	Reforming, Isomerización, Alquilación	Modificación de la estructura molecular de los hidrocarburos
Tratamiento	Hidroprocesamiento	Remoción de impurezas y contaminantes

DESTILACIÓN PRIMARIA ATMOSFÉRICA O TOPPING



- Esta unidad se alimenta con petróleo crudo previamente calentado 370°C.
- Se trabaja a una presión constante de 1 atm.
- El residuo de la destilación primaria se acumula en el fondo de la columna y se bombea a otras unidades de la refinería para seguir su proceso de refinación.
- Los productos obtenidos son:
 - Gases: Residuos, cortes de GLP
 - Naftas Livianas: Pool de naftas después de reformado catalítico
 - Nafta: Utilizada para consumo en petroquímicas
 - Querosén: Utilizado como combustibles en aviones, producir solventes, calefacción de ambientes y producción de diésel
 - Uno o dos cortes de Gasoil: Utilizado para calefacción de ambientes

Ing. Andrea Caballero-Ing. Daniel Grosso

PRODUCTOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO

GAS DE REFINERÍA

Constituido por HC livianos que a temperatura y presión atmosférica se encuentran en estado gaseoso

Según su procedencia pueden contener

Hidrógeno

Amoníaco

Ácido Sulfhídrico

Dióxido de Carbono

Nitrógeno

Van a la unidad recuperación y tratamientos de gases

Purifican y se recuperan los condensables: C3 y C4

Gasolinas livianas


GAS LICUADO DE PETRÓLEO (GLP)

Producto más liviano en la demanda del mercado

**Compuesto por los cortes C3 y C4: Propano/propileno y
Butano/butileno, saturados e insaturados**

**Se obtiene en la refinería y en los pozos de petróleo donde se
separa directamente.**

Fuente principal de
obtención de GLP



Se comercializa de tres formas: A presión en estado líquido

Butano: Garrafas para uso doméstico, de 10 y 15 kg.

Propano: En garrafas de 35 kg, 45 kg y a granel

Mezcla de ambos

NAFTA

Es el producto más comercializado por el crecimiento de la industria automotriz. Compuesta por fracciones cuyo rango de destilación se encuentra entre 40°C y 225°C

Esta fracción debe cumplir con ciertas propiedades físicas como:

Densidad

Curva de destilación

Presión de Vapor

Asegurar un desempeño satisfactorio en situaciones ambientales extremas. Por ejemplo en Francia, rangos de temperatura -20 y 40 °C.

También debe cumplir propiedades químicas, ya que se utiliza como combustibles de motores de ciclo Otto.

Alto poder antidetonante: Número de octano (RON o MON): determina la relación de compresión

Nafta súper: RON 95; MON 85

Nafta especial o Premium : RON 98; MON 88

NAFTA

PROPIEDADES QUÍMICAS: Las propiedades químicas de las naftas se encuentran especificadas por el número de octano (RON o MON), quien determina el poder antidetonante de un combustible.

Un motor que trabaja con nafta, basa su funcionamiento en el ciclo Otto. Este ciclo consta de cuatro etapas:

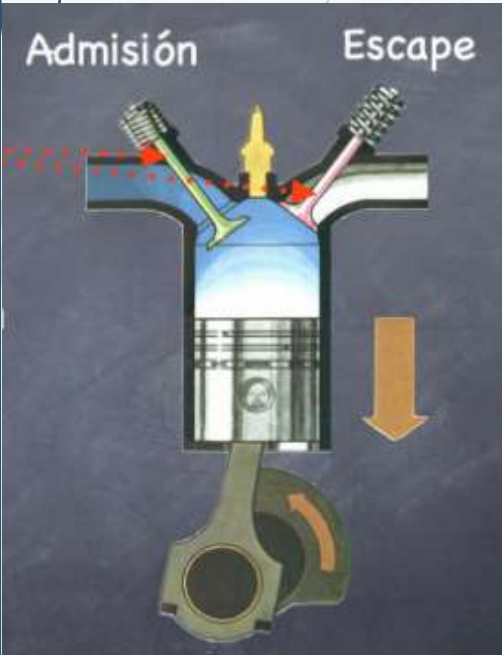
1. Admisión
2. Compresión
3. Explosión
4. Escape

La nafta especial se comenzó a comercializar por los nuevos motores que exigen una mayor relación de compresión, que se traduce en un mejor desempeño del motor

Permite mayor aceleración y velocidad de un motor.

Menor consumo de combustible.

Evita daño de los elementos que componen el motor.



NAFTA

Una mayor relación de compresión requiere un mayor poder antidetonante: Mayor número de octano

Número de octano insuficiente:

La mezcla combustible-aire detona antes de la chispa de la bujía

Se produce pistoneo: Ruido del pistón contra las paredes del cilindro

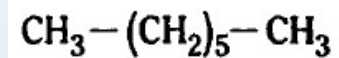
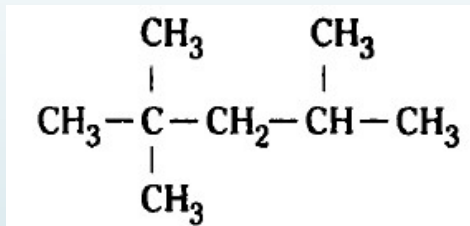
Número de octano suficiente:

La ignición se produce al final de la carrera del pistón por la chispa de la bujía.

El número de octano de las naftas se obtiene mezclando los diferentes cortes conseguidos en los distintos procesos y agregando aditivos

Se prefieren cortes que contengan los siguientes HC: parafinas y olefinas altamente ramificadas y aromáticos (benceno, tolueno, xileno). De manera contraria, las cadenas abiertas y largas de parafinas y olefinas con más de 4 átomos de carbono, son los más susceptibles al pistoneo.

El número de octano se determina a partir de la comparación del comportamiento de un motor que se encuentra alimentado por:



Isooctano: Se le asigna el valor 100

Normal heptano: Se le asigna el valor 0

Se compara el comportamiento de un combustible X en un motor bajo las mismas condiciones experimentales que una mezcla binaria de concentración x en isooctano y (1-x) de n-heptano.

En el caso de naftas con mayor octanaje que 100, se compara el comportamiento con una mezcla de isooctano y aditivos

NAFTAS

Las medidas del número de octano se llevan a cabo en un motor denominado CFR (Cooperative Fuel Research), el cual se caracteriza por trabajar a bajas revoluciones y aceleración constante.

Operating parameters	RON	MON
Engine speed, rpm	600	900
Ignition advance, degrees before Top Dead Center	13	14 to 26*
Inlet air temperature, °C	48	–
Fuel mixture temperature, °C	–	149
Fuel-air ratio	**	**

Table
5.8

Test conditions for the determination of the RON and MON in the CFR engine.

Dependiendo el método que se utilice, será la denominación que se le dará al número de octanaje:

Research o Método F1: RON (Research Octane Number)

Motor o Método F2: MON (Motor Octane Numbre)



Los métodos se diferencian por la velocidad del motor, temperatura de admisión y por el avance de la chispa

Stream type	RON	MON
Butane	95	92
Isopentane	92	89
Light straight run gasoline	68	67
Medium pressure reformat	94	85
Low pressure reformat	99	88
Heavy reformat*	113	102
Total FCC gasoline	91	80
Light FCC gasoline	93	82
Heavy FCC gasoline*	95	85
Alkylate	95	92
Isomerisate	85	82
Dimersol (oligomerization of light olefins)	97	82
MTBE	115	99
ETBE	114	98

**Table
 5.10**

Octane numbers (RON and MON) of some conventional refinery streams (orders of magnitude).

- ▶ Para aumentar el número de octano:
 - ▶ Plomo tetraetilo: Contaminante ambiental y del catalizador del caño de escape
 - ▶ MTBE (Metil Ter Butil Éter): Compuesto oxigenado que se obtiene a partir del isobutileno y metanol. RON 118
 - ▶ ETBE (Etil Tert Butil Éter): Se reemplaza metanol por etanol. RON 117
 - ▶ TAME (Ter Amil Eter): Se obtiene a partir de isoamileno (C5), obtenido en el cracking catalítico, y metanol. RON 111

KEROSENE

Este corte tuvo gran uso durante el siglo XIX como aceite iluminante

Destila a T 150°C y 300°C

En la actualidad se utiliza como combustible doméstico y como aceite iluminante en zonas rurales

Se comercializa como combustible para turbinas de avión (JP1)

Destila a T entre 150°C y 240°C

Debe mantenerse en estado líquido a T -50°C

Se hidrata u oxidan las impurezas con aire mediante catalizador

Bajo contenido de partículas

Punto de inflamación no debe ser < 25°C

GASOIL

Corte que destila entre 180°C y 370°C

Aplicaciones

Combustible industrial

Calefacción doméstica

Diluyente de cortes pesados

Combustible de motores diésel por sus mejoras

El menor precio del gasoil

Disminución del consumo de gasoil por debajo del consumo de nafta en motores de potencia equivalente

Disminución de ruidos del motor

Mejora en la calidad del combustible

La mayor demanda es la que fija las características del Gasoil

GASOIL

Comportamiento del combustible a bajas temperaturas: Las bajas temperaturas de trabajo generan problemas en el sistema de alimentación del combustible y en la producción del mismo en las refinerías.

El este combustible debe pasar por filtros muy finos, a fin de eliminar cualquier HC parafínico que pueda cristalizarse parcialmente a baja temperatura, pudiendo tapar el filtro de combustible del vehículo

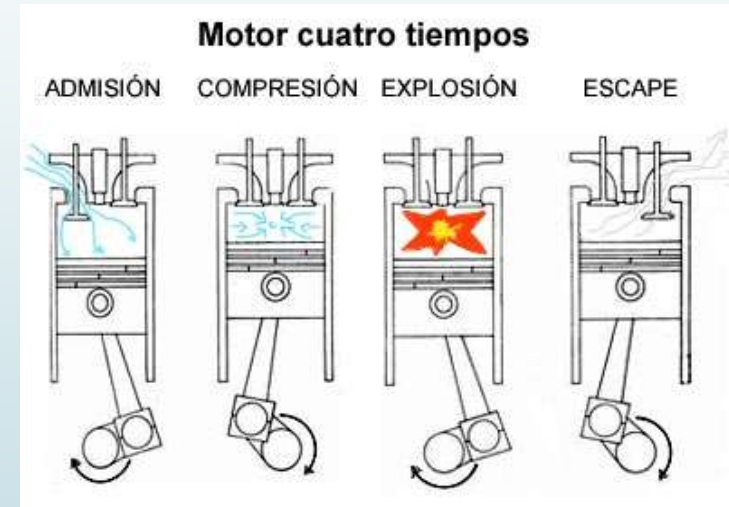
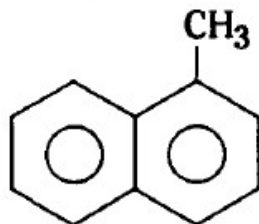
GASOIL

PROPIEDADES QUÍMICAS: El combustible que se utiliza en los motores Diesel, deben cumplir con una estructura química que favorezca la auto ignición. Esta cualidad se denomina número de cetano.

El comportamiento del gasoil como combustible diésel, se compara con el de dos HC referencia:

n-cetano o hexadecano $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$ a los cuales se les asigna el número de cetano 100.

Alfa-metil-naftaleno al que se le asigna el número de cetano 0



GASOIL

Si un combustible diésel tuviera un número de cetano X , debería comportarse como una mezcla binaria de $x\%$ (volumétrico) de *n*-cetano y $(100-x)\%$ de Alfa-metil-naftaleno

En la práctica no se utiliza Alfa-metil-naftaleno, sino el heptano-metil-nonano (HMN), un isómero del *n*-cetano. El HMN tiene un número de cetano 15, entonces, en una mezcla binaria con $x\%$ de *n*-cetano, el número de cetano de la misma se define como:

$$CN = x + 0,15(100 - x)$$

El número de cetano del combustible diésel debe ser mayor a 50.

Para aumentar el número de cetano:

Nitrato de octilo

Aditivo: Dispersantes detergentes, mejoradores del punto de enturbiamiento y escurrimiento

DIÉSELOIL Y FUELOIL

Diéseloil es un corte similar al gasoil pero más pesado

Se utiliza en motores diésel de menores revoluciones

Número de cetano: 40

Puro o mezclado con fueloil como combustible doméstico o industrial

Fueloil es un producto residual: Se usa como combustible industrial

Combustible líquido más pesado y de menor precio: Uso industrial según su viscosidad (cSt, 50°C)

IFO 60: Quemadores industriales

IFO 180: Motores diésel marino

IFO 380: calentamiento de calderas

ASFLATO

Se obtiene del residuo de la torre de vacío

Si se mezcla con un diluyente (Gasoil): Fuegoil

Si se destila con vapor de agua, vacío y calentamiento: Eliminar todos los residuos volátiles y obtener asfalto

Características:

Material termoplástico que se funde con el calor

Ligante

Cualidades adhesivas, impermeable, flexible y durabilidad

Cementos asfálticos

Residuo obtenido del fondo de la destilación

COQUE

El coque de petróleo se obtiene del coqueo retardado. Carbón formado por procesos de conversión contiene asfaltenos y resinas, la composición del grado combustible es 85% C y 4%

Usos

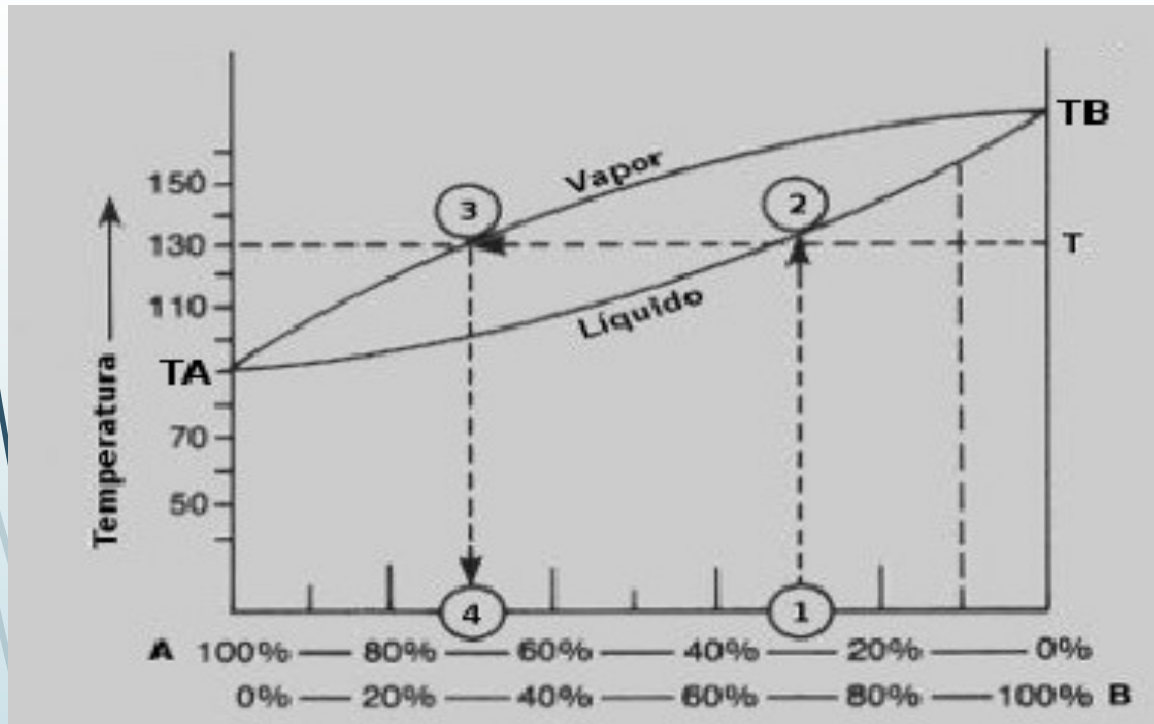
Producción de electrodos: Previa calcinación para eliminar las cenizas y azufre

Fabricación de ánodos para hornos eléctricos

Fabricación de aluminio

Producción de grafito

ADICIONAL



Cuando se habla de una mezcla de líquido y vapor, se refiere a dos estados de la mezcla A y B que conviven en equilibrio. Dónde a medida que aumenta el % de vapor, los mismos se enriquecen en el componente más liviano (aumenta su [A])

Para describir una mezcla, es necesario conocer la presión, temperatura y composición.

Suponemos la mezcla binaria compuesta por A (T_A) y B (T_B).

- Presión de trabajo constante.
- Una mezcla de concentración determinada, se produce la ebullición a una temperatura intermedia entre las temperaturas de ebullición de los componentes puros.
- Una vez alcanzada la temperatura de ebullición de la mezcla, cualquier transferencia de calor adicional, generará una mezcla de líquido y vapor, hasta que se haya evaporado la última gota de líquido.

ADICIONAL

