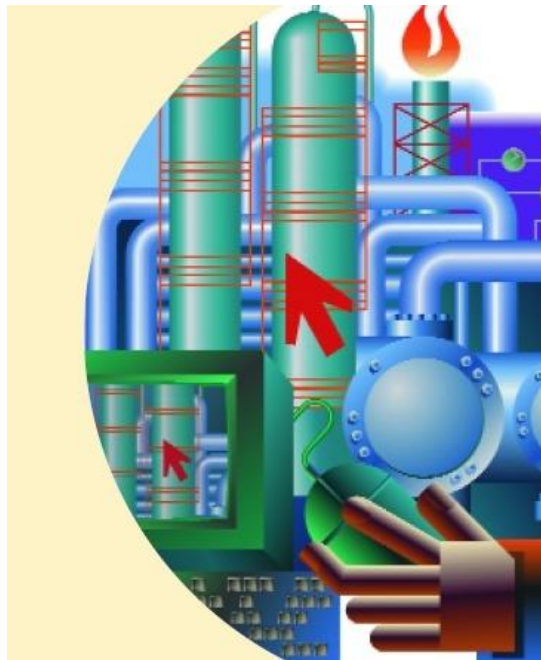


UT1: Caracterización de Crudos



¿Qué es el petróleo?

¿Cómo se formó?

¿Qué aspecto tiene?

¿Conocen alguna propiedad?

¿Qué es el petróleo?



Diferentes tipos de crudo de Argentina

¿Qué es el petróleo?

El petróleo (del griego: «aceite de roca») es una mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos insolubles en agua. También es conocido como oro negro, petróleo crudo o simplemente crudo.

Se produce en el interior de la Tierra, por transformación de la materia orgánica acumulada (fundamentalmente zooplancton, algas y turba) en sedimentos del pasado geológico y puede acumularse en trampas geológicas naturales y de donde se extrae mediante la perforación de pozos.

En condiciones normales de presión y temperatura es un líquido bituminoso que puede presentar gran variación en diversos parámetros como color y viscosidad (desde amarillentos y poco viscosos como la gasolina hasta líquidos negros tan viscosos que apenas fluyen), densidad (entre 0,66 g/ml y 0,9785 g/ml), poder calorífico, etc. Estas variaciones se deben a la diversidad de concentraciones de los hidrocarburos que componen la mezcla, esto hace que el petróleo de cada pozo o fuente sea distinto de otro.

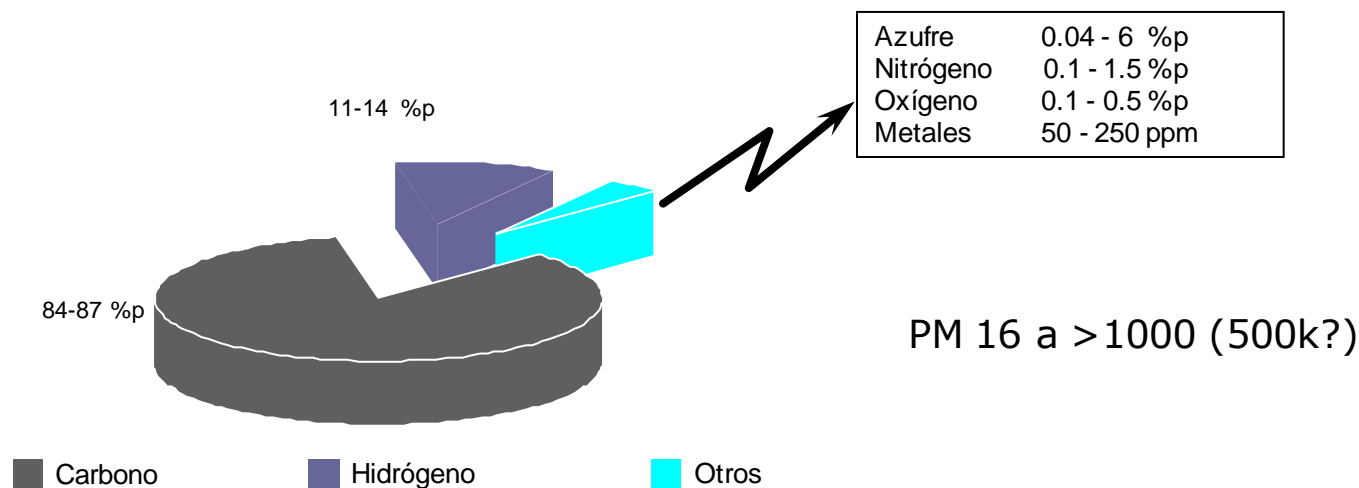
Es una mezcla muy compleja de composición variable, de hidrocarburos de muchos puntos de ebullición y de estados sólido, líquido y gaseoso, que se disuelven unos en otros para formar una solución de viscosidad variable.

Es un recurso no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía y materia prima para la generación de una gran variedad de derivados, entre los que se incluyen la mayoría de los plásticos. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre.

¿Qué es el petróleo?

El petróleo crudo es la materia prima principal de la industria de Refinación del Petróleo, está constituido por una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, cuyas moléculas se componen de Carbono e Hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos conformando hidrocarburos de estructuras más o menos complejas como compuestos heterocíclicos de nitrógeno, oxígeno y azufre, compuestos organometálicos, además contiene sedimentos inorgánicos y agua.

El crudo es una mezcla compleja de moléculas de hidrocarburos de diferente peso molecular. En un estudio realizado en el Instituto Americano del Petróleo (API) fueron identificados cerca de 300 hidrocarburos individuales y alrededor de 200 compuestos de azufre, pero existen probablemente cientos o miles de compuestos más. Las moléculas de hidrocarburos son más complejas a medida que aumenta el punto de ebullición de las mismas. En un crudo están presentes, en mayor o menor proporción, hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos.



PARAFINAS NORMALES				
	% EN PESO H ₂	C1	C2	C3
		25	30	18.2
				17.3
				16.7
				14.3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ H} \text{ H} \text{ H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
METANO		ETANO	PROPANO	BUTANO
				PENTANO

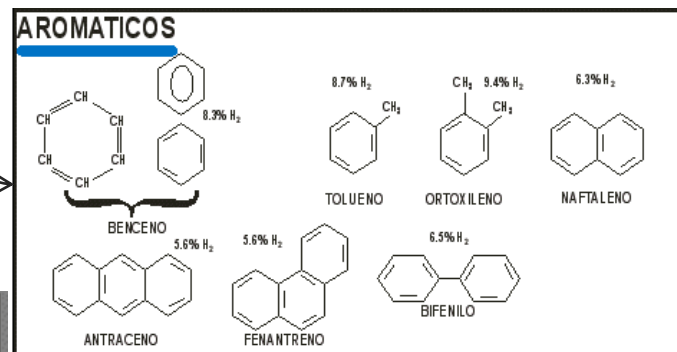
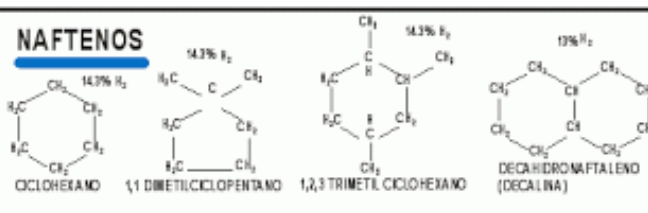
ISOPARAFINAS				
	% EN PESO H ₂ : IDEM	No. DE ISOMEROS	C4	C5
			2	3
			5	9
			18	35
			355	4347
			60523	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H} \text{ H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \text{ H} \text{ CH}_3 \end{array}$
ISOBUTANO		ISOPENTANO	NEOPENTANO	ISO OCTANO

Composición promedio de crudos argentinos tradicionales

Parafínicos 32%
Lineales e isómeros

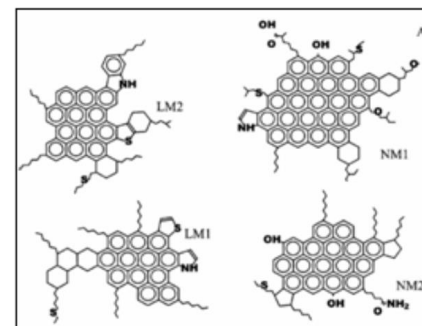
Cicloparafinas 21%
(naftenos)

Aromáticos 47%



OLEFINAS				
14.3% H ₂	14.3% H ₂	14.3% H ₂	14.3% H ₂	11.1% H ₂
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$
ETILENO	PROPILENO	BUTILENO	ISOAMILENO	1,3 BUTADIENO

Hay muy pocas olefinas porque estas sólo se producen por craqueo



Asfaltenos. Moléculas poliaromáticas de alto peso molecular

PARAFINAS NORMALES					% EN PESO H ₂		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	...	∞
							25	30	18.2	17.3	16.7		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$									
METANO	ETANO	PROPANO	BUTANO	PENTANO									

ISOPARAFINAS					% EN PESO H ₂ : IDEM		No. DE ISOMEROS		C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	...	C ₁₂	...	C ₁₅	...	C ₁₈
									2	3	5	9	18	35	...	355	...	4347	...	6 0523
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$																	
ISOBUTANO	ISOPENTANO	NEOPENTANO	ISO OCTANO																	

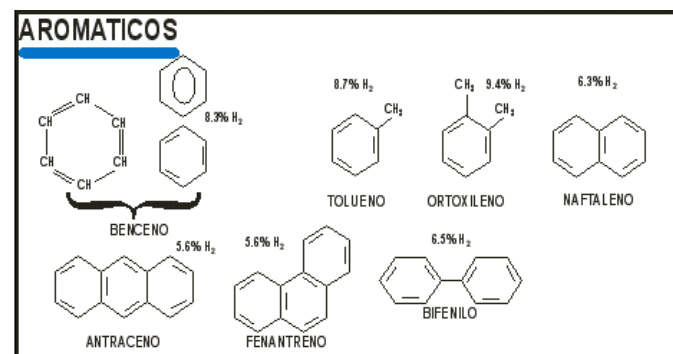
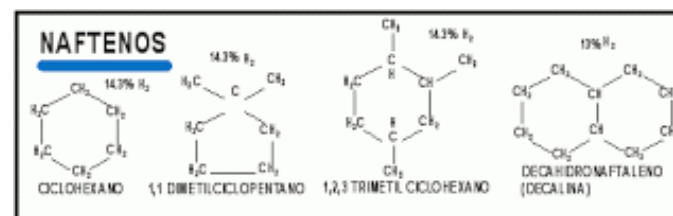


- Aptos para Lubricantes
- Bajo RON (naftas)
- Alto N° Cetano (Diesel)
- Altos puntos de escurrimiento
- Producen depósitos de parafinas
- Requieren calefacción
- Típico en Shale Oil
- En general son dulces y livianos

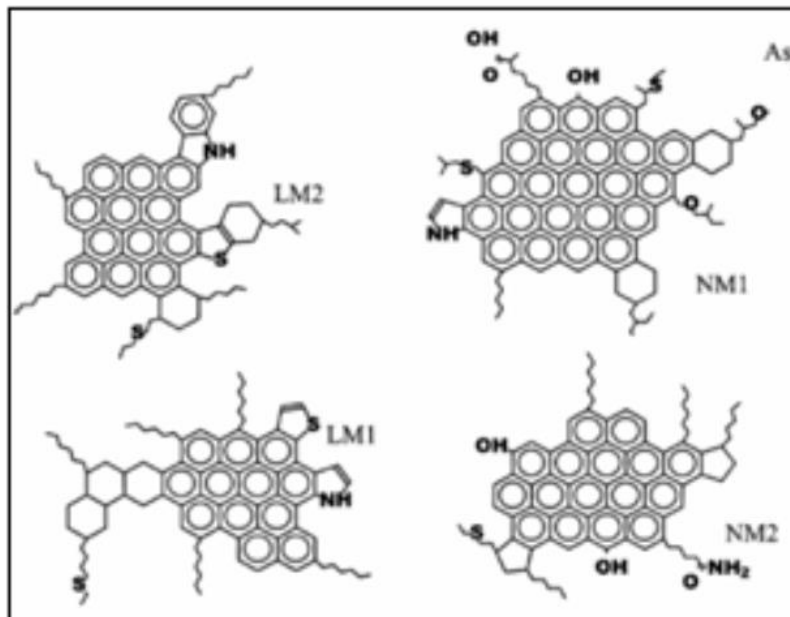


- Mejor RON (naftas)
- Menor N° de Cetano (Diesel)
- Menores puntos de escurrimiento
- En general son dulces y livianos

- No aptos para lubricantes
- Aptos para solventes
- Alto RON (naftas)
- Bajo N° Cetano (Diesel)
- Alto rendimiento en DM
- Bajos puntos de escurrimiento
- Normalmente bajo S
- Pueden tener alto TAN
- Crudos convencionales tipo



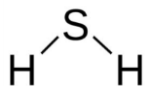
- No aptos para lubricantes
- Poco rendimiento en destilados
- Normalmente alto S
- Pueden tener alto TAN
- Pesados (Densidad alta)
- Requieren calefacción
- Viscosos
- Baratos
- Requieren conversión profunda
- Aptos para hacer asfaltos
- Alto rendimiento en Coke
- Muchos metales



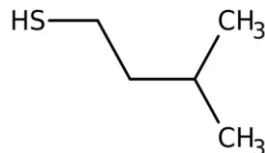
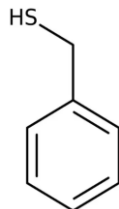
Asfaltenos. Moléculas poliaromáticas de alto peso molecular

Contaminantes del crudo

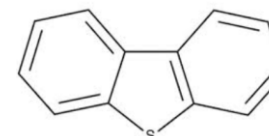
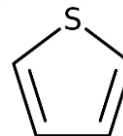
Algunos compuestos de Azufre:



Sulfuro de
Hidrógeno

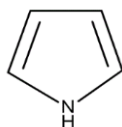


Mercaptanos

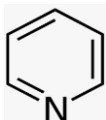


Tiofenos

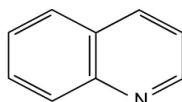
Algunos compuestos de Nitrógeno:



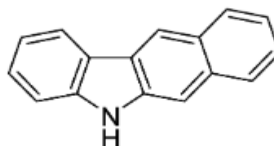
Pirrol



Piridina

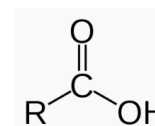


Quinoleína

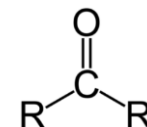


Benzocarbazol

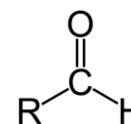
Algunos compuestos Oxigenados:



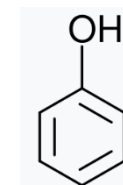
Ácidos
carboxílicos



Cetonas



Aldehídos



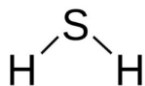
Fenoles

Sales: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, etc.

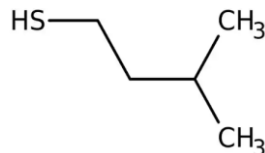
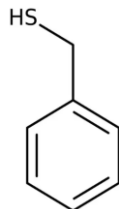
Metales: V, Ni, Co, Mo, Fe, etc.

Contaminantes del crudo

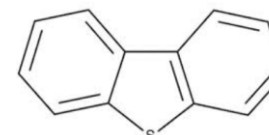
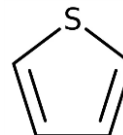
Algunos compuestos de Azufre:



Sulfuro de Hidrógeno

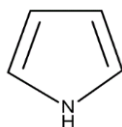


Mercaptanos

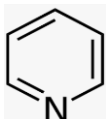


Tiofenos

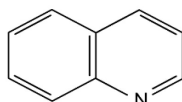
Algunos compuestos de Nitrógeno:



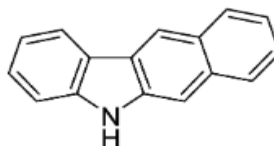
Pirrol



Piridina



Quinoleína



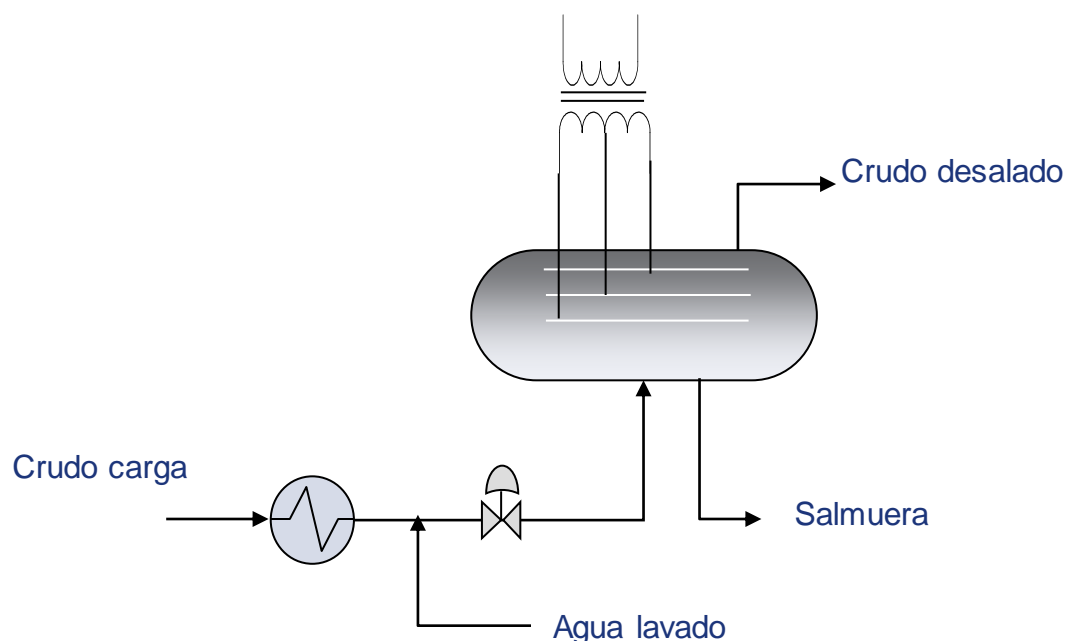
Benzocarbazol

Se eliminan por craqueo e Hidrogenación CoMo (S) y NiMo (N)

Contaminantes del crudo

Sales: NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , etc.

El desalado es el primer proceso al que se somete al crudo en una refinería. A veces, dependiendo del crudo de formación, también hay desaladores en los yacimientos para alcanzar la especificación de sales <100 ppm



Formación Emulsión



Sales pasan al agua



Campo eléctrico
produce coalescencia



El agua decanta

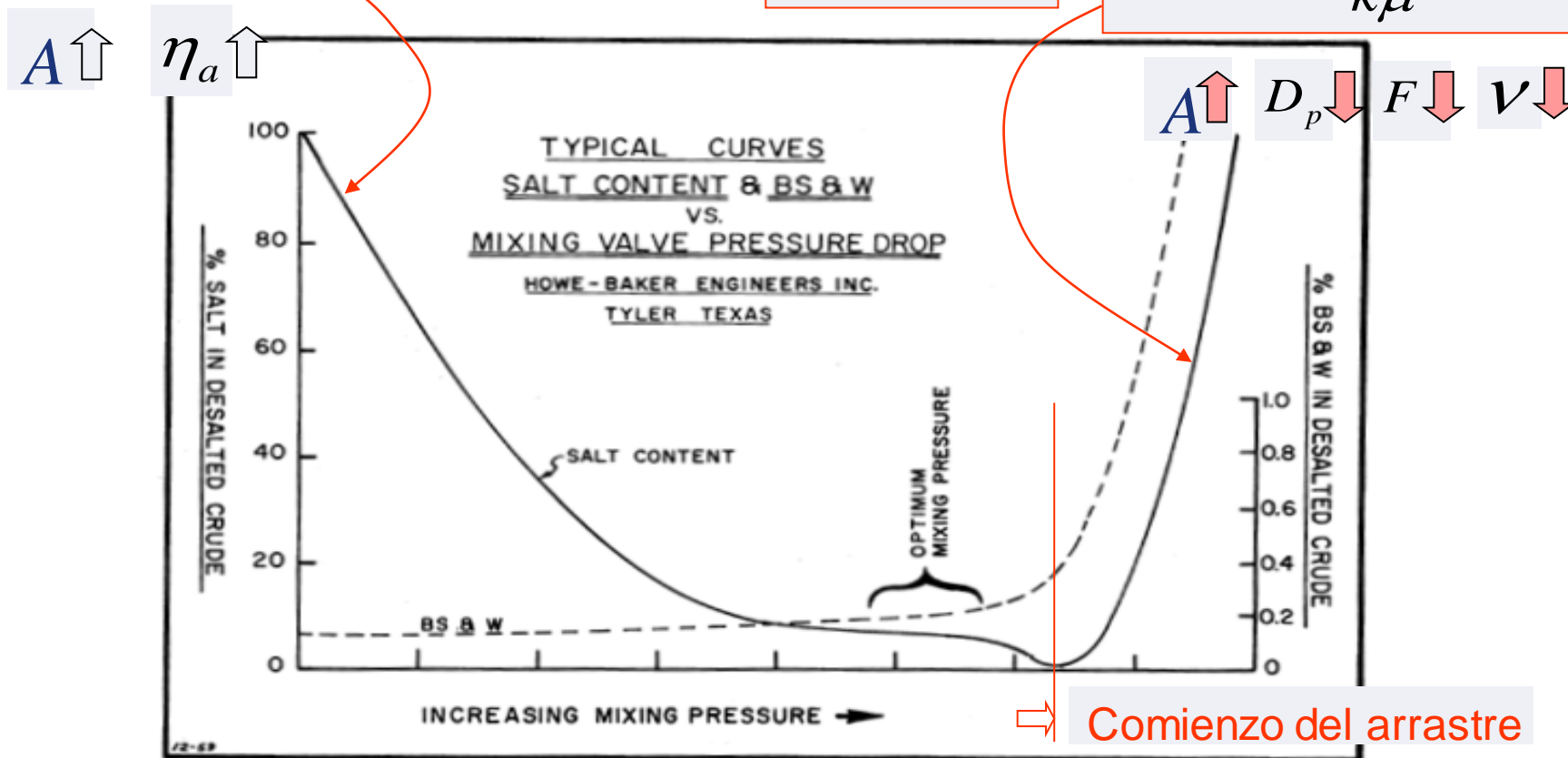
Contaminantes del crudo

Sales: NaCl, CaCl₂, MgCl₂, etc.

$$\eta_a = \kappa_a A \Delta C_a$$

$$F = \frac{k^\circ E^2 D_p^6}{a^4}$$

$$v = \frac{g D_p^2 (\rho_p - \rho_l)}{k \mu}$$



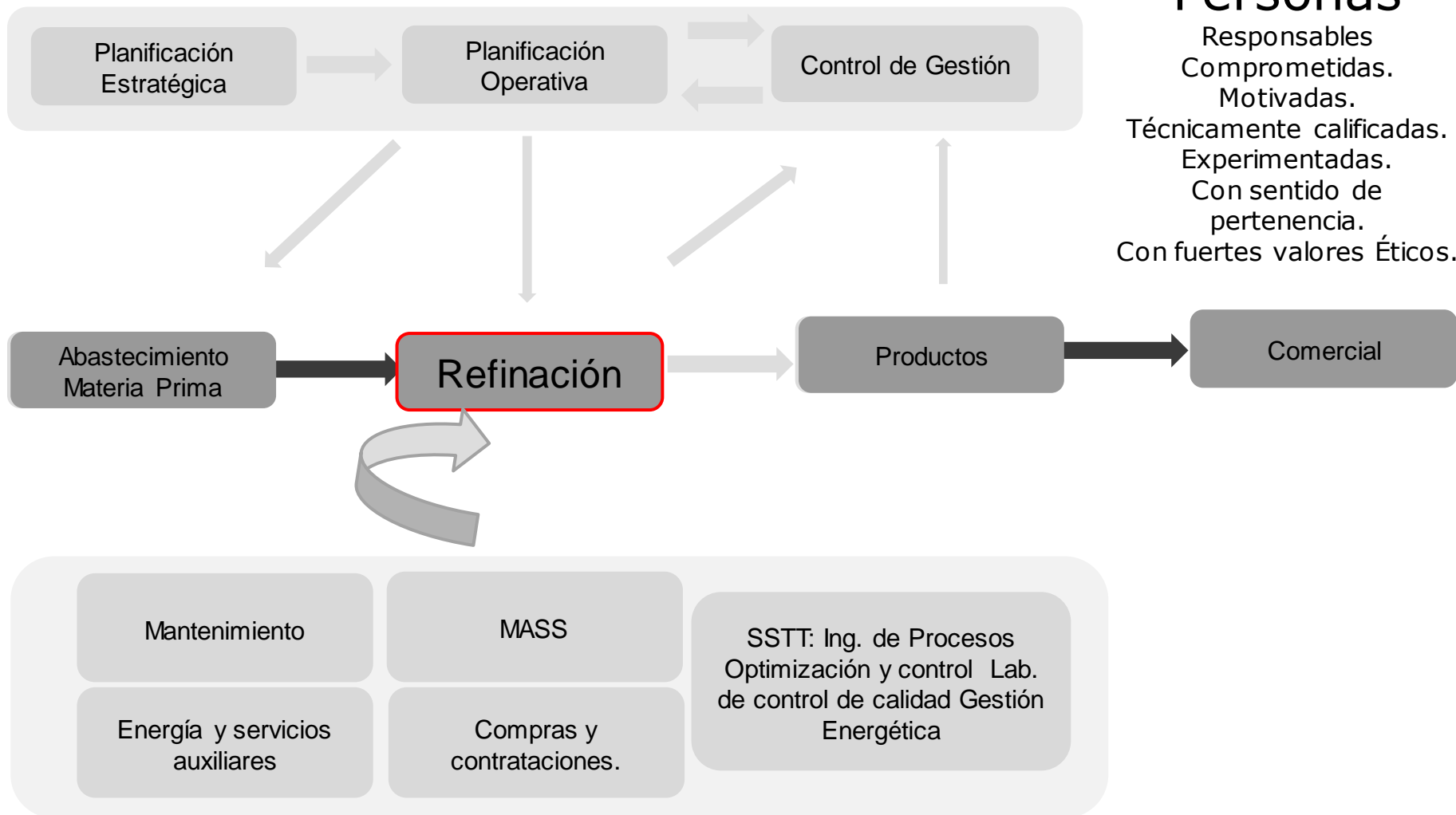
El petróleo crudo (materia prima) es convertido en una gran variedad de productos con distintas aplicaciones, utilizando un gran número de procesos.

Crudo



Productos	Usos	N° C	
Gases	Combustible doméstico (GN-GLP) – M.P. Petroq.	C1-C4	
Nafta	Combustible Ciclo Otto – M.P. Petroquímica (BTX)	C4-C12	
Kerosén	Combustible – JP1 – M.P. detergentes (LAB-LAS)	C6-C16	DM
Gas Oil	Combustible Ciclo Diesel	C8-C21	
Aceites	Lubricantes – aislantes	C18-C34	
Fuel Oil	Comb. Industria – Buques – Generación Eléctrica	C20-C70	
Asfalto	Caminos – membranas.	Hasta C150?	
Coque	Combustible – Fabricación de electrodos	N/A	

El procesos productivo y su integración en el Downstream



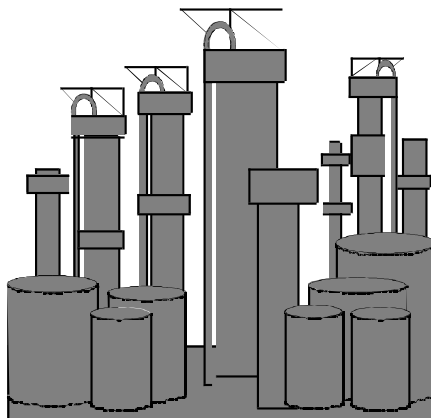
Personas

Responsables
Comprometidas.
Motivadas.
Técnicamente calificadas.
Experimentadas.
Con sentido de pertenencia.
Con fuertes valores Éticos.

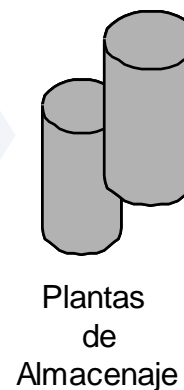
La refinación comprende diversas operaciones industriales destinadas a obtener productos a partir del crudo de petróleo, los cuales se transportan mediante distintos medios de logística.

**Logística de
Materia Prima****Complejos industriales
Procesos****Logística de
Productos****Comercial**

Oleoductos
Buques Tanques
Ferrocarril
Camión



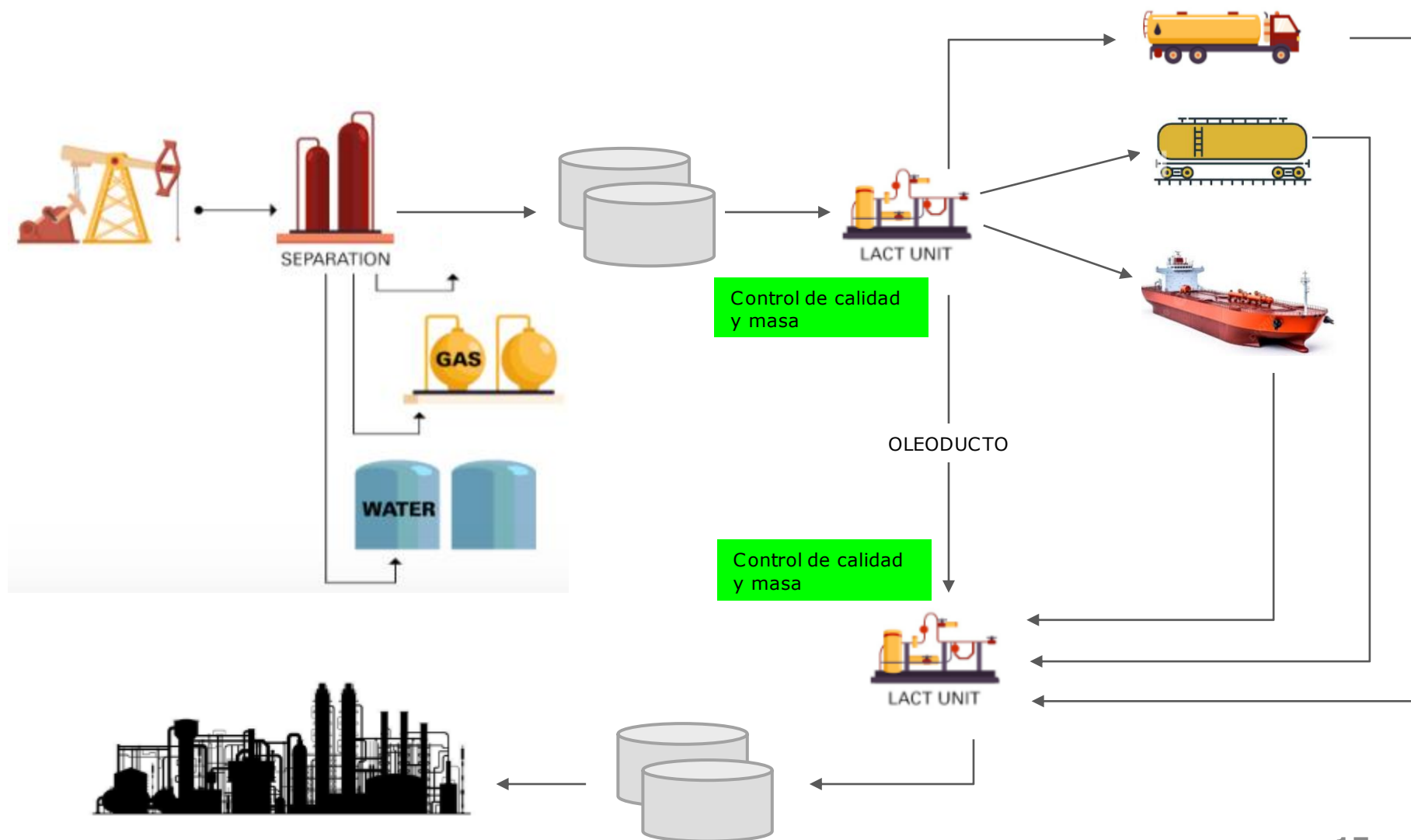
Poliductos
Buques Tanques
Ferrocarril
Camión



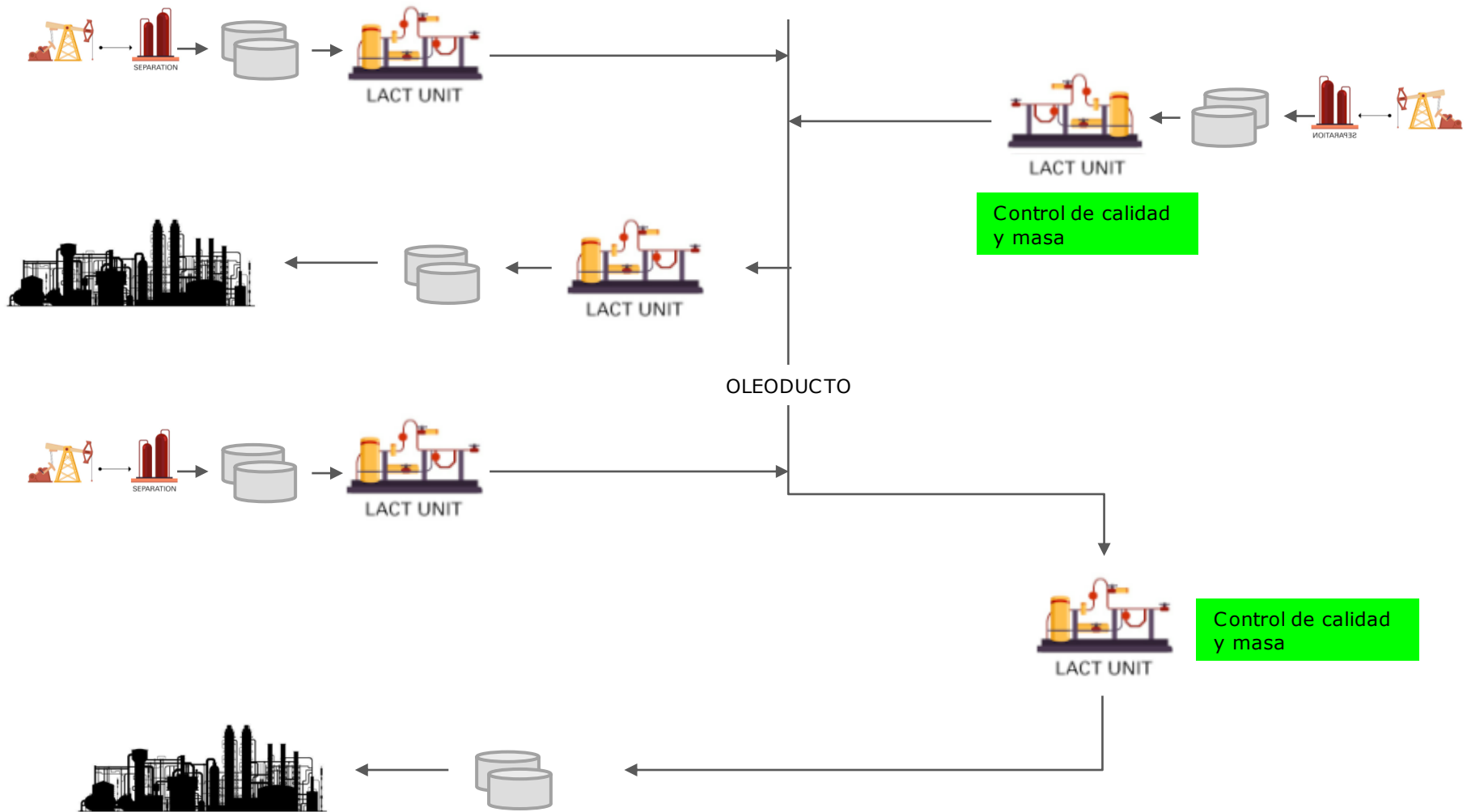
Camión

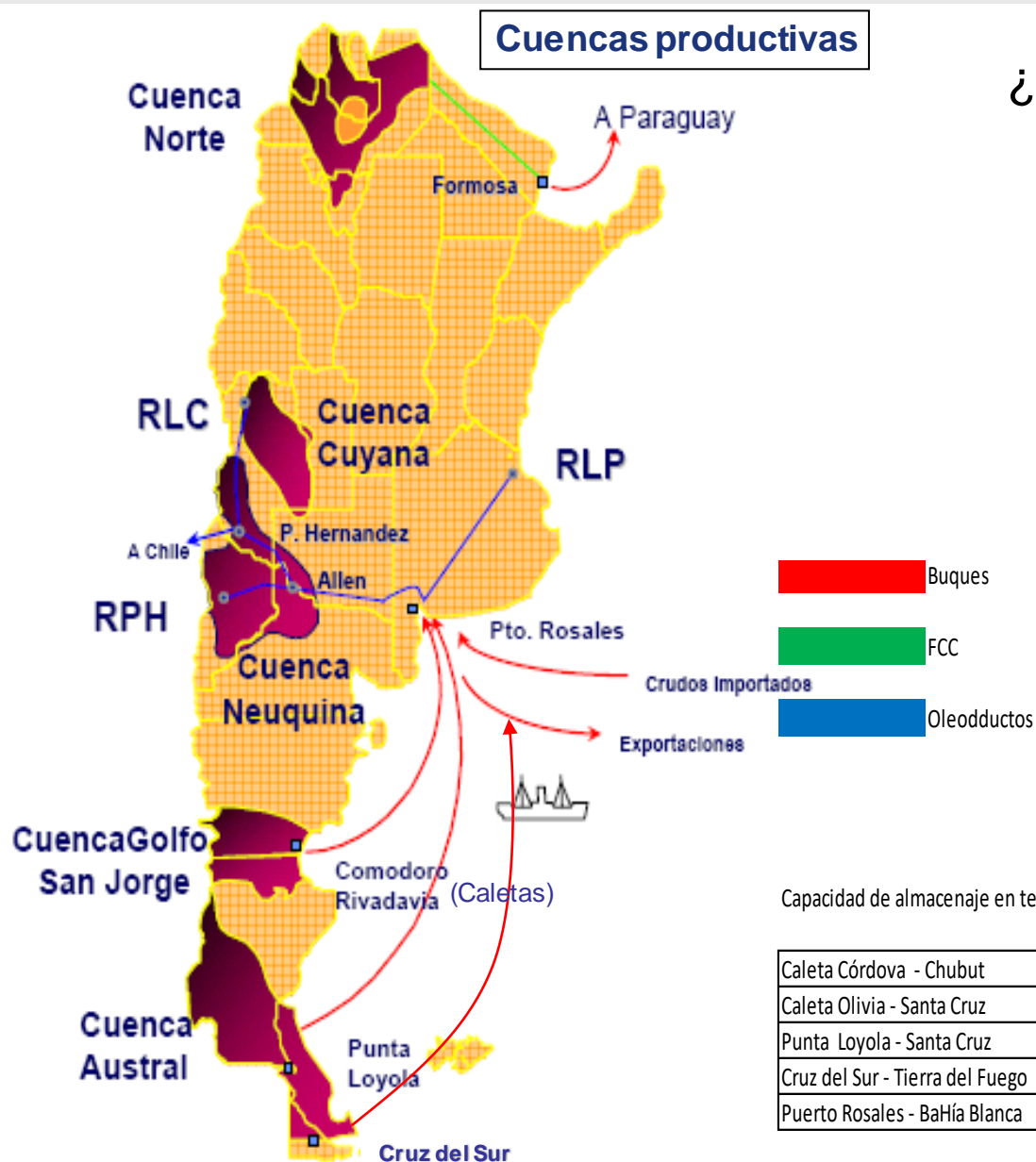
**CLIENTES****ABASTECIMIENTO
DE CRUDOS****REFINACIÓN DE
CRUDOS****DESPACHO DE
PRODUCTOS****DISTRIBUCION DE
PRODUCTOS**

¿Como llega el petróleo a las refinerías?



¿Como llega el petróleo a las refinerías?





¿Como llega el petróleo a las refinerías?

Transporte y almacenaje

Puerto Rosales	-	La Plata	53.000 m3/d
Allen	-	Puerto Rosales	35.000 m3/d
Puerto Hernandez	-	Lujan de Cuyo	14.000 m3/d

Capacidad de almacenaje en terminales marítimas

Caleta Córdova - Chubut	230.000 m3
Caleta Olivia - Santa Cruz	230.000 m3
Punta Loyola - Santa Cruz	120.000 m3
Cruz del Sur - Tierra del Fuego	55.000 m3
Puerto Rosales - Bahía Blanca	385.000 m3

Clasificación y propiedades de los crudos

Existen una serie de propiedades de los crudos, que se miden y agrupan con distintos objetivos:

Clasificación General:

Dan una idea del tipo de crudo de que se trata, y en general, permiten estimar su precio en base al precio de otros crudos de referencia.

Cualidades asociadas al transp., almacenamiento, procesabilidad y rentabilidad:

Son aquellas propiedades que hacen más o menos apto o atractivo, a un crudo para su logística y procesamiento en cada Refinería en particular.

Cualidades sine qua non (Especificaciones):

Son condiciones que deben alcanzarse en las plantas de tratamiento que están en los yacimientos, independientemente del crudo de que se trate, para que sean aceptables por el mercado de Refinadores. Son de aplicación internacional.

Caracterización y propiedades de los crudos

Clasificación General:

- Densidad o Gravedad API
- Contenido de Azufre
- Composición Química (KUOP)
- TAN

Cualidades asociadas al transp., almacenamiento, procesabilidad y rentabilidad:

- Viscosidad
- Punto de escurrimiento
- Curva de destilación TBP
- Contenido en metales
- Contenido de cenizas
- Contenido de Nitrógeno
- Contenido de Residuo de Carbón
- Etc.

Cualidades sine qua non (Especificaciones):

- Contenido en sales
- Agua y sedimentos
- Contenido de Sólidos Filtrables (SSFF) ←
- Contenido de Cloruros Orgánicos ←

Caracterización de petróleo (Crude Oil Assay)

La caracterización de los crudos se realiza normalmente en Niveles, siendo cada nivel de investigación con un propósito diferente. Los niveles son progresivos y las compañías los hacen según su conveniencia. **Esta información es normalmente confidencial.**

Nivel 1. Propiedades Generales: Densidad, Azufre, Nitrógeno, viscosidad, otros contaminantes, etc.

Objetivo: Conocimientos generales del crudo para determinar su precio y la factibilidad de procesamiento con la configuración de la Refinería. Estimación gruesa de rendimientos en destilados.

Nivel 2. Agrega Curvas de destilación TBP (True Boiling Point) y Destilación simulada, con rendimientos potenciales de Nafta y gases, Kerosene, Gas Oil y Residuo Atmosférico.

Objetivo: Ver a grandes rasgos los rendimientos potenciales y los márgenes económicos de su procesamiento.

Nivel 3. Se hacen todas las propiedades de los Niveles 1 y 2 para cada corte.

Objetivo: Sirve para la planificación de operación de las Refinerías. Se utiliza un método Simplex (PIMS) que permite definir, en función de las restricciones de cada unidad de proceso, la maximización de la función económica a través de la locación de cada corriente intermedia en calidad y cantidad a cada unidad de proceso, con el objetivo de obtener la canasta de productos finales más valiosa. El Nivel 3 se mantiene actualizado con cierta periodicidad.

Nivel 1 - Caracterización de petróleo: Propiedades para Valorización

La calidad de un crudo usado para su compra, se especifica a través de una serie mínima de propiedades:

- **Densidad o Gravedad API**
- **Contenido de Azufre**
- **Composición Química (KUOP)**
- **TAN**

La Densidad o Gravedad API, permite una diferenciación entre los crudos en términos de ligero, medio o pesado. Los crudos más livianos (menos densos), dan mayores rendimientos en destilados, menos en carbón, y requieren instalaciones más sencillas y baratas por cuanto son más caros. En función de este parámetro se puede “estimar grosso modo” los rendimientos en destilados.

El contenido en azufre permite una primera valoración de las dificultades de procesamiento, asociada a temas de materiales y corrosión, y además de especificaciones de productos cada día más exigentes, que obligan a tener procesos de hidrotratamiento de esos productos.

El KUOP, es un Número calculado en base a la curva de destilación TBP y la densidad, que permite clasificar al crudo como parafínico, nafténico, aromático o asfáltico.

El TAN (Total Acid Number), mide el contenido de ácidos nafténicos presentes, que dan una idea de la complejidad y tipo de metalurgia que una Refinería debe tener para poder procesarlos.

Clasificación General

Según su densidad (°API)	Muy liviano	> 37
	Liviano	de 31 a 37
	Medio	de 22 a 31
	Pesado	de 10 a 22
	Extra pesado	< 10
Según su contenido de Azufre (% S)	Dulce	< 1
	Medio	de 1 a 2
	Agrio	> 2
Según su comp. Química (KUOP)*	Asfálticos	Kuop < 10,5
	Nafténicos	10.5 < Kuop < 11.5
	Intermedio	11.5 < Kuop < 12.2
	Parafínicos	Kuop > 12.2
Según su acidez (TAN mg HOK/g muestra)	No Ácido	< 0.5
	Ácido	> 0.5

- PARAFÍNICOS: Elevados rendimientos en naftas, reducido contenido en azufre y elevados puntos de congelación.
- NAFTÉNICOS: Elevados rendimientos de destilados medios, bajo contenido en azufre y bajo punto de congelación.
- ASFÁLTICOS: Elevado rendimiento en residuo, alto contenido en azufre y metales y alta viscosidad.

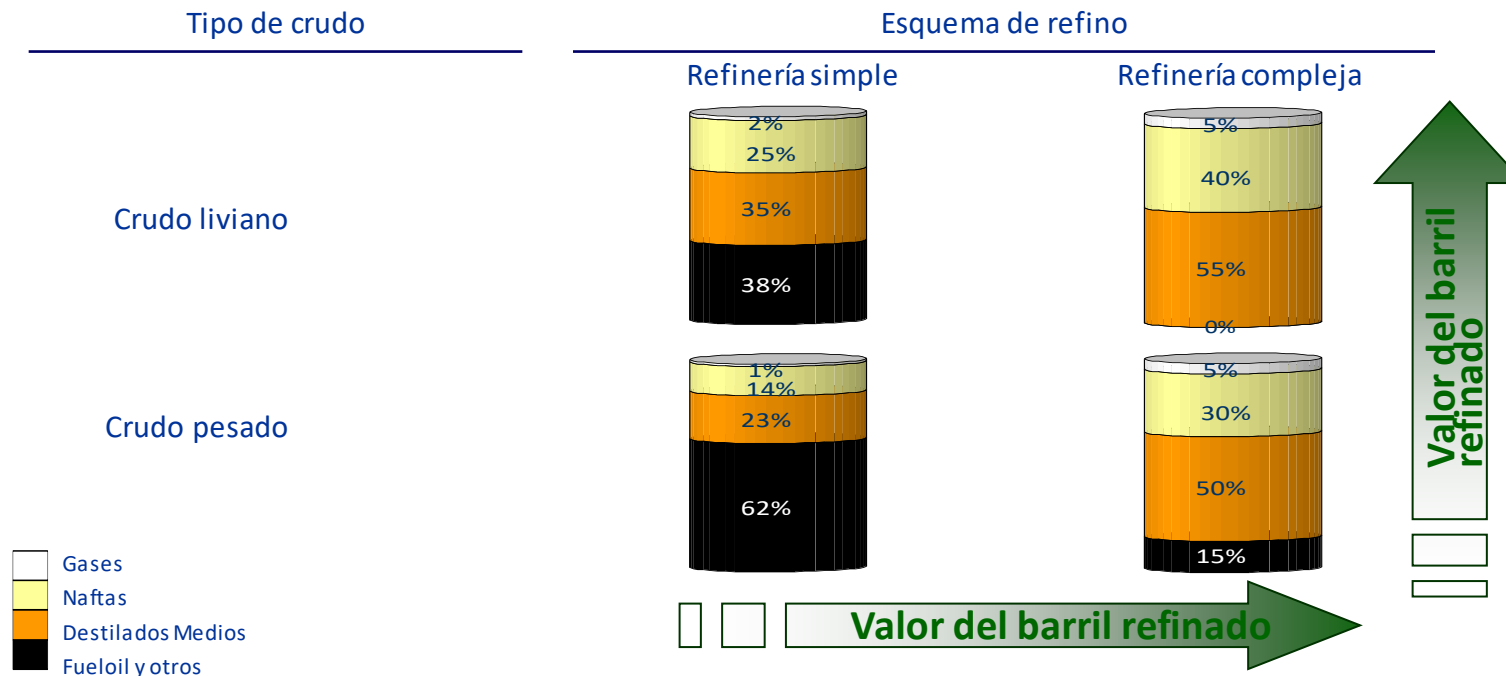
• **La mayoría de los crudos argentinos son base Nafténica a Parafínica, dulces, livianos o medios y de bajo TAN**

• $*KUOP = 1,216 \cdot TMP^{1/3} / \text{Dens (15)}$

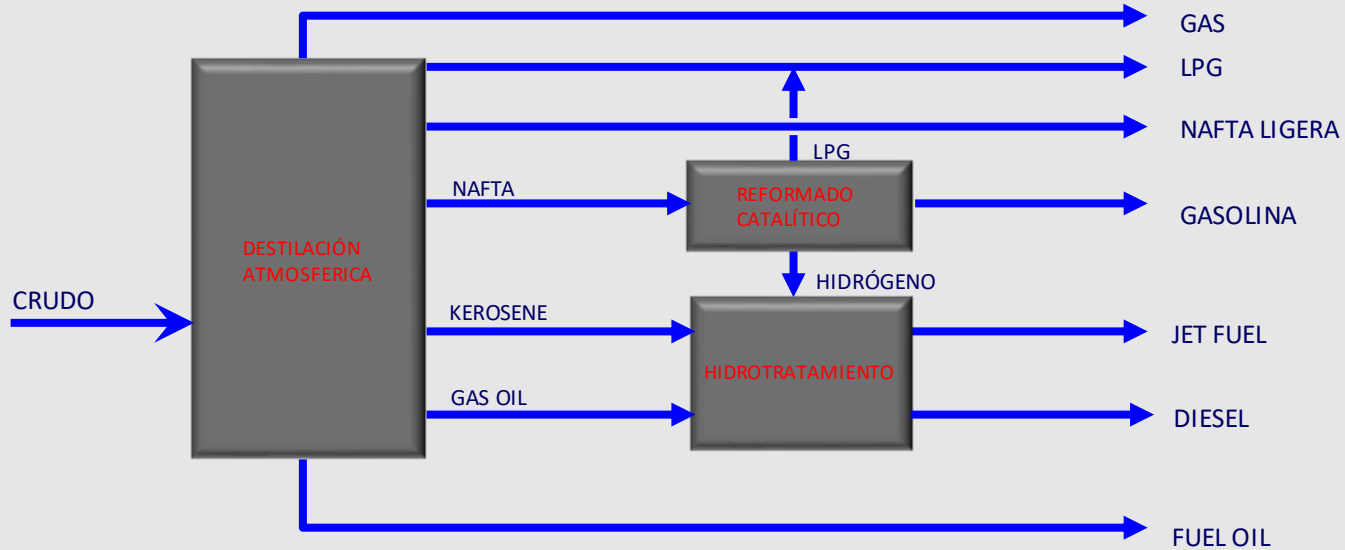
Siendo TMP= temp media ponderada °K = $T_{20} + T_{50} + T_{80} / 3$ de curva TBP

Rendimientos según tipo

Los rendimientos de los distintos productos dependen del tipo de crudo procesado y el esquema de refinación.

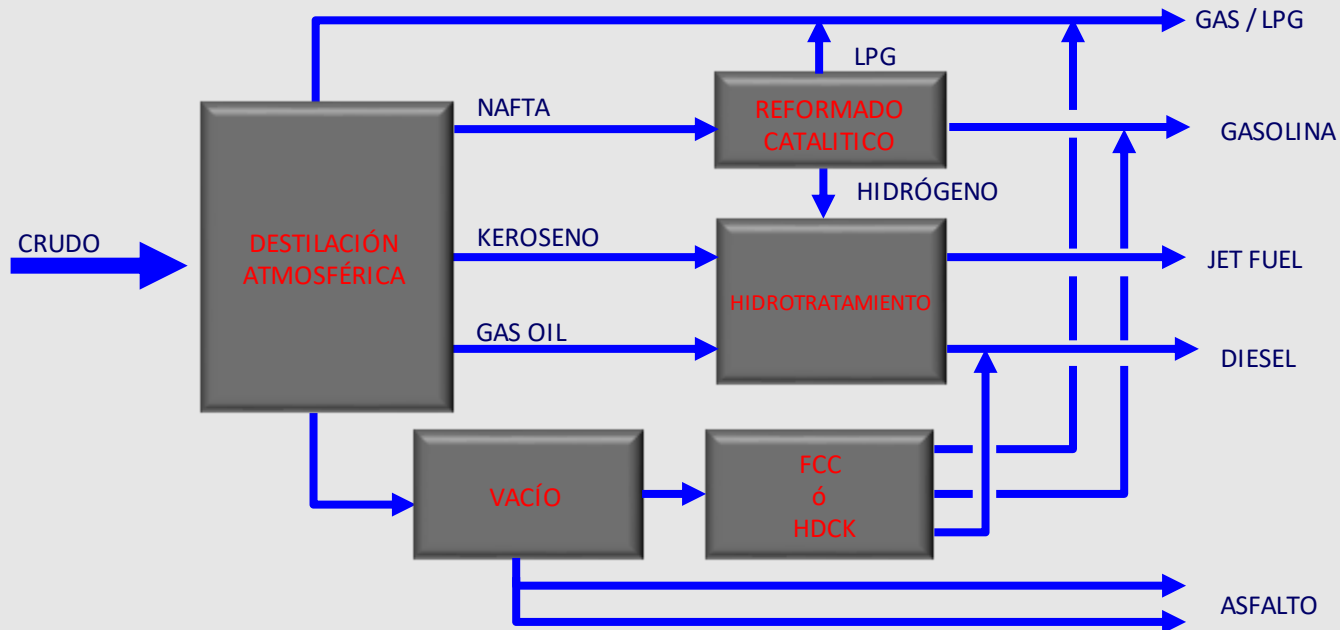


Esquema de Hydroskimming



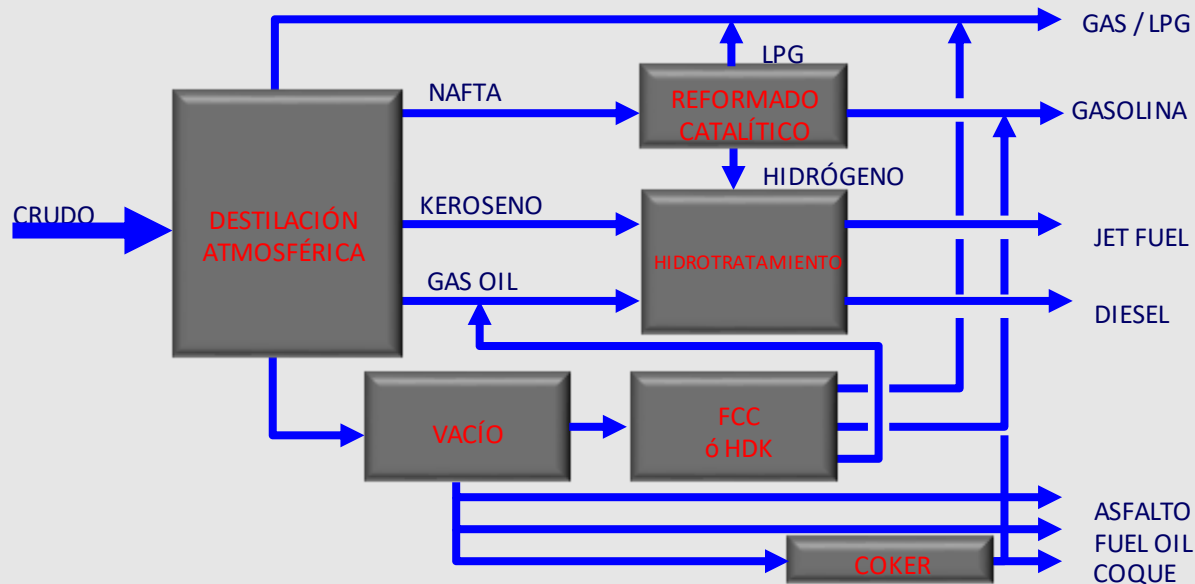
Esquema de complejidad baja – Crudos livianos

Esquema de Conversión



Esquema de complejidad media – Crudos medios

Esquema de Conversión Profunda



Esquema de complejidad alta – Crudos pesados

Principales Rendimientos y Productos CILC

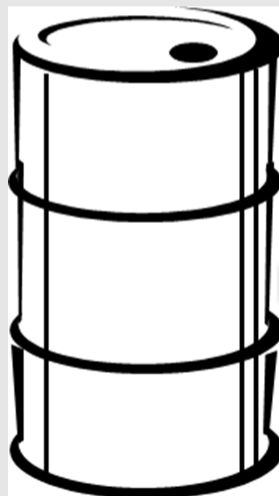
Transformación del Barril de Crudo

Destilación: 19.600 m³/d (123.282 bbl/d)

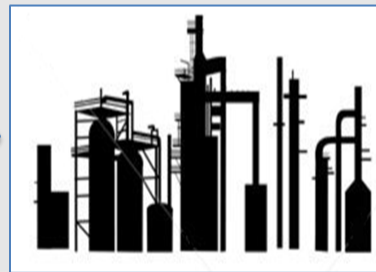
Conversión: 13.500 m³/d (84.900 bbl/d)

HDS (N+GO): 7.970 m³/d (50.120 bbl/d)

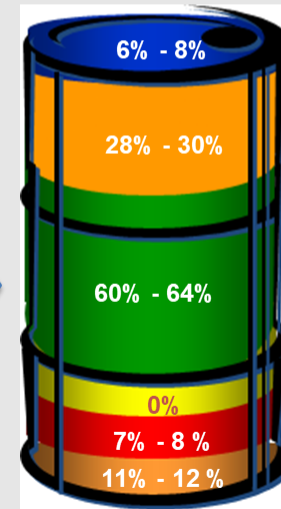
Índice de Complejidad: 11,5



CRUDO



PROCESAMIENTO

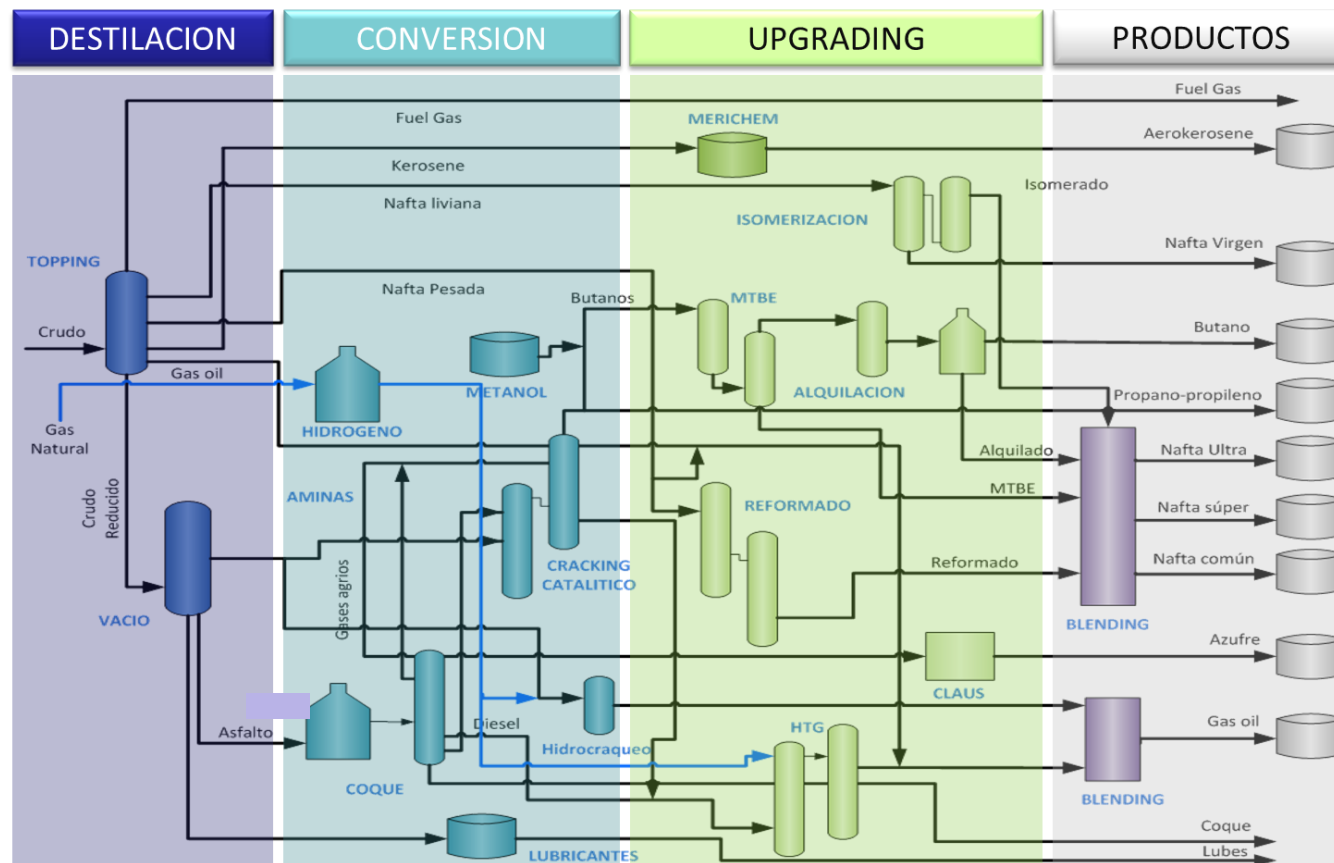


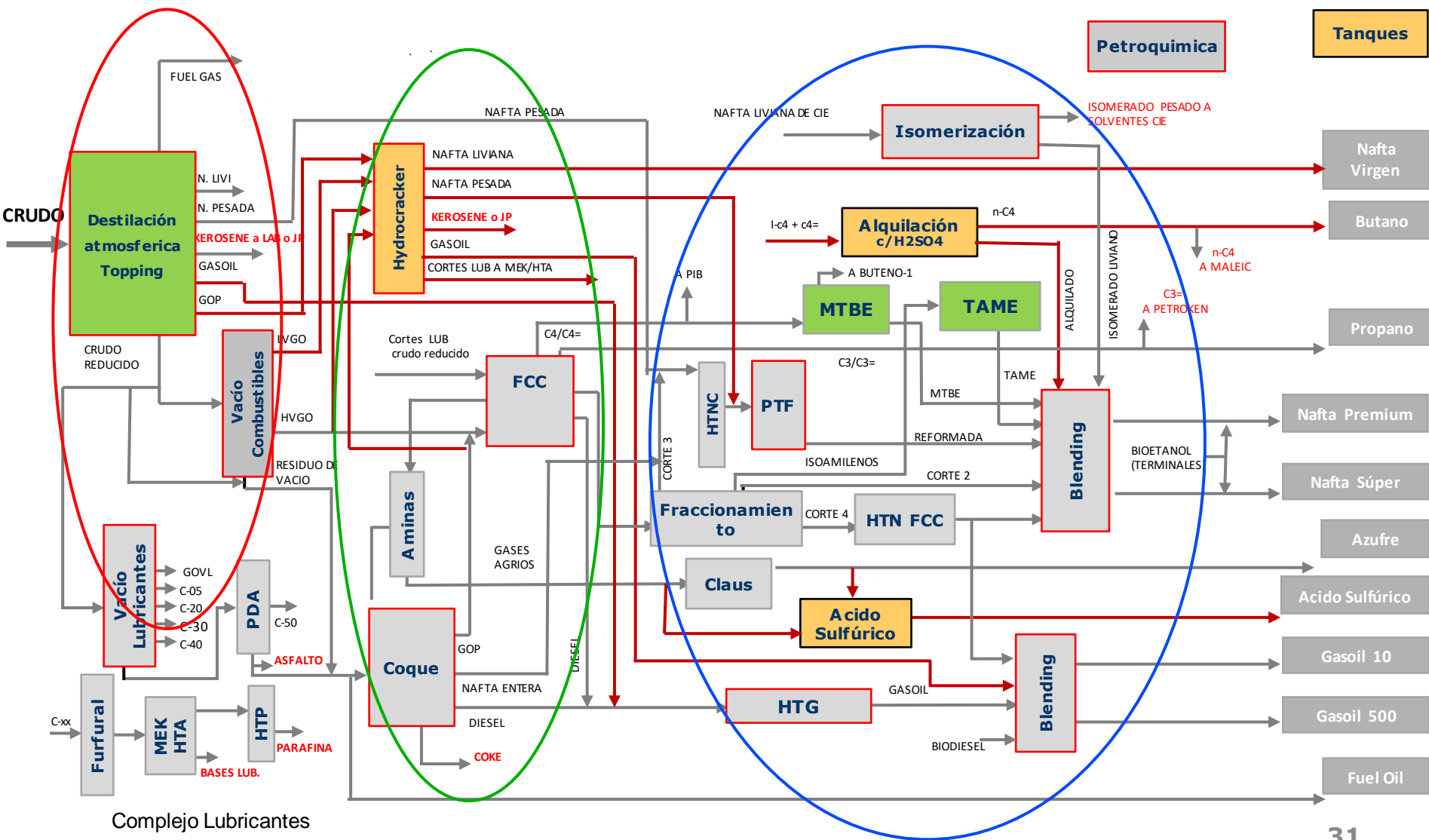
RENDIMIENTOS

- GLP
- Naftas
- Destilados Medios
- Fuel Oil
- Carbón
- Consumos y Mermas
% en Peso

El CILC es una Refinería de conversión profunda y completa, orientada a Destilados Medios (Gas Oil – Kero). No produce Fuel Oil, ya que convierte todo el mismo a cortes más livianos y valiosos.

Esquema genérico de refino





Caracterización de petróleo: Propiedades para Valoración

En base a las propiedades indicadas (TBP, API, S y TAN), los crudos se “precian” en comparación a crudos de referencia que cotizan en los mercados. Algunos ejemplos:

- WTI: West Texas Intermediate: liviano dulce típico de Texas
- Brent: liviano y dulce del mar del Norte
- Dubai Crude: medio, ácido del Golfo Pérsico
- Urals Oil: mezcla de pesado de la región de los montes Urales y liviano del oeste de Siberia, ambos ácidos

Así, de acuerdo a la referencia que se tome, un crudo se valoriza por ejemplo como WTI -2,2 %

Como se indicó, las Refinerías se diseñan para procesar ciertos tipos de crudo, por cuanto serán aptas para procesar crudos similares al de diseño y como son instalaciones medianamente flexibles, tal vez puedan procesar otros crudos al menos como parte de su canasta, pero con menores márgenes de ganancia.

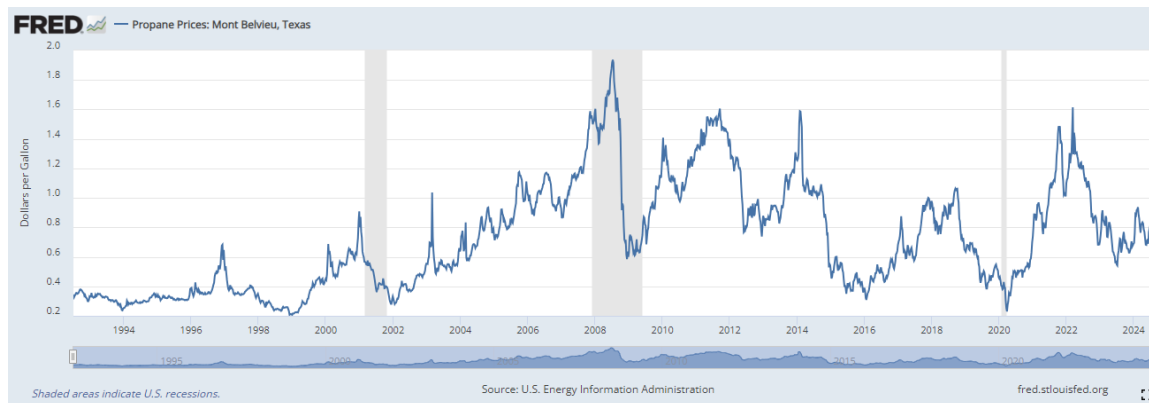


NOTA: Otros referentes de precios de HC

Además del crudo, existen otros mercados de referencia para hidrocarburos, siendo los más relevantes:



Henry Hub
Referencia Gas Natural



Mont Belvieu
Referencia C3

Nivel 1 – Densidad (valoración)

La densidad en °API se define a partir de la densidad relativa o “specific gravity 60/60°F” mediante la siguiente expresión:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 / \text{Sp.Gr.}) - 131,5$$

Físicamente, la densidad API da una idea de la composición del crudo, que será más ligero cuanto mayor es su °API, con mayor proporción de destilados ligeros y por lo tanto más favorable para la obtención de productos destilados de mayor valor añadido como nafta y gasoil mediante un esquema de refino simple, mientras que un crudo con menor °API, más pesado, necesitará de un esquema de refino más complejo (y más caro) que incluya procesos de conversión para obtener los mismos destilados.

La determinación de la densidad, de la densidad relativa o de la gravedad API se puede realizar fácilmente a través de dos ensayos normalizados: ASTM D 5002, densidad y densidad relativa por analizador digital. Otra norma que utiliza un medidor digital de densidad es el ASTM D 1298.

CRUDO	°API	Sp. Gravity
Arabia Ligero	33.19	0,8592
Brent	38,18	0,8339
Condensado Argelino	64,37	0,7224
Forcados	29.81	0,8772
Maya	21,44	0,9252
Mezcla Nacional	25	0,9041
Neuquén RN	35,07	0,8495

Nivel 1 – Azufre (valoración)

El contenido en azufre de un crudo es un factor importante, ya que se trasladará casi en su totalidad a los productos de refino, que están sometidos a fuertes restricciones de calidad respecto a su contenido. Por lo general son más abundantes en las fracciones más pesadas. Será necesario eliminarlo de forma adecuada mediante una serie de procesos industriales que encarecen la operación, como procesos de endulzado o HDS.

El azufre puede presentarse como ácido sulfhídrico, que se encuentra disuelto en el crudo, o formando parte de compuestos hidrocarbonados como mercaptanos, sulfuros, tiofenos y benzotiofenos.

También puede desprenderse como sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual es altamente tóxico. Estos compuestos de azufre contribuyen a la corrosión de las instalaciones productivas, al envenenamiento de los catalizadores involucrados en los procesos y también al incremento de la contaminación ambiental como resultado de la combustión de los derivados utilizados como combustibles.

El contenido en azufre depende del origen y antigüedad del crudo, los hay con un contenido muy bajo, con valores del orden del 0,1 % en peso hasta valores superiores al 6% en peso.

La determinación del contenido de Azufre se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D 4294, de fluorescencia espectroscópica por energía dispersiva de rayos X, o por ASTM D-2622.

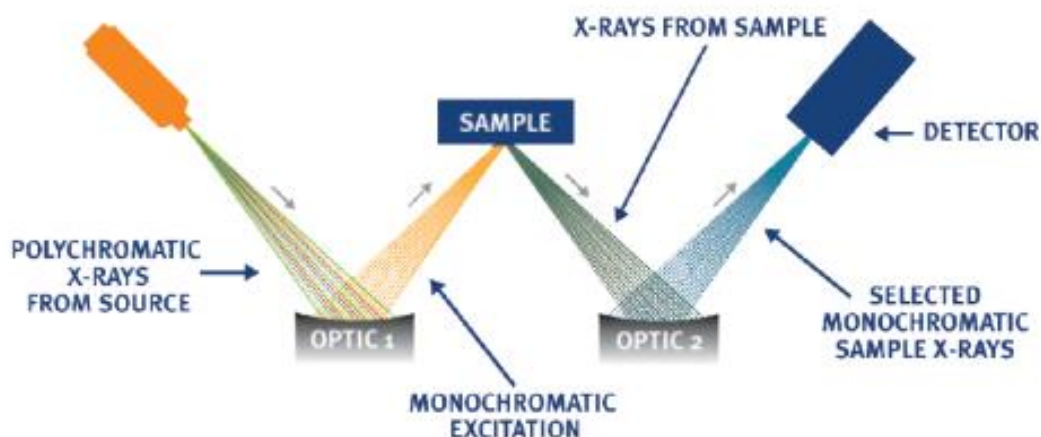
CRUDO	S % peso
Arabia Ligero	1,91
Brent	0,38
Condensado Argelino	0
Forcados	0,18
Maya	3,17
Mezcla Nacional	0,15
Neuquén RN	0,42

1500 ppm
800 ppm
500 ppm
50 ppm
10 ppm

Nivel 1 – Azufre (valoración)

ASTM D-2622

La fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda o FRX, utiliza rayos X de alta intensidad para excitar elementos de interés dentro de una muestra. Tras la exposición, la muestra emite rayos X fluorescentes a niveles de energía que son únicos para cada elemento. Además, la señal de fondo, una región de energía no característica del azufre u otros elementos interferentes se recoge y se resta de la señal de azufre para mejorar la precisión y el límite de detección.

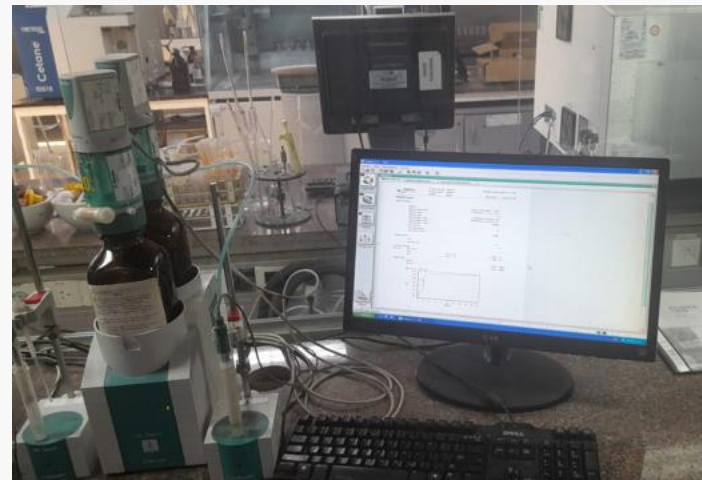
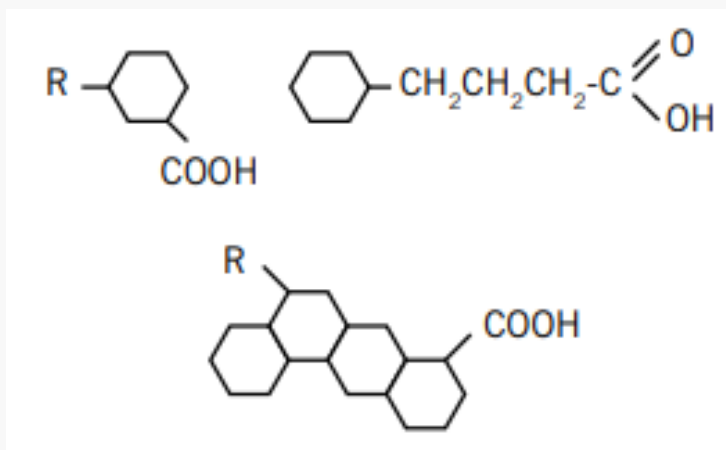


Nivel 1 – TAN (valoración)

ASTM D-664

Un ácido nafténico es un anillo alifático (o varios) o nafteno con un grupo ácido carboxílico.

Estos ácidos se encuentran en los crudos en concentraciones relativamente pequeñas y por su relativamente alto peso molecular tienden a concentrarse hacia los cortes más pesados durante el proceso de destilación (gasoil liviano atmosférico; gas oil pesado atmosférico; gasoil liviano y pesado de vacío).



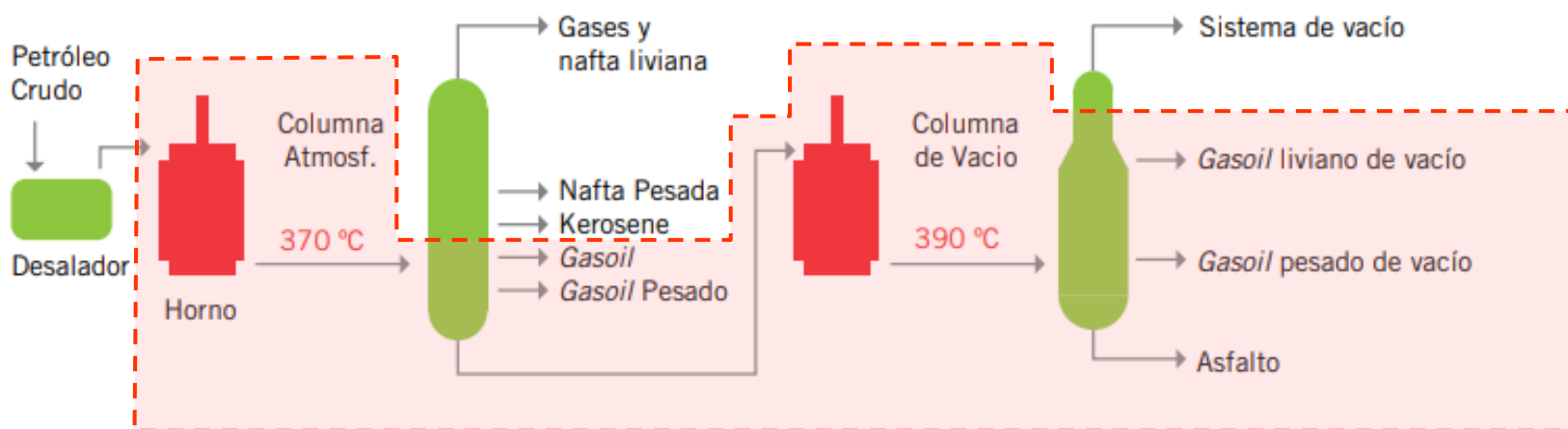
El TAN (Total Acid Number), mide el contenido de ácidos nafténicos presentes, que dan una idea de la complejidad y tipo de metalurgia que una Refinería debe tener para poder procesarlos. Se determina por neutralización con KOH. El TAN mide los mg de KOH necesarios para neutralizar 1 g de crudo.

Nivel 1 – TAN (valoración)

La corrosión nafténica es extremadamente peligrosa, puesto que se da en cortes pesados (temperaturas de proceso superiores a las de autoignición) **en forma localizada**, por cuanto las técnicas normales de inspección metalúrgica no son efectivas.

La corrosión nafténica es una función del TAN, concentración de S, Velocidad, cambios de dirección o fase y metalurgia. Ocurre entre los 200°C (energía de activación) y los 400°C (inicio del cracking). Afecta principalmente a las unidades de Topping (destilación atmosférica) y Vacío (destilación al vacío) y en los circuitos de productos pesados que salen de estas unidades.

El máximo TAN procesable con metalurgia de 317L y aditivos pasivantes es de 1,8 en el crudo (en los cortes es de 2,5). Crudos con mayor TAN deben "blendearse" con otras de bajo TAN. Los crudos de alto TAN (>0.5) son más baratos.



Nivel 1 – TAN (valoración)



Nivel 1 - Caracterización de petróleo según necesidades de transporte:

El crudo debe transportarse desde su lugar de producción hasta una refinería para su procesamiento donde deberá almacenarse, ello implica una manipulación física del mismo: carga en buque tanque o petrolero, bombeo por oleoducto, descarga desde el barco a tanque de almacenamiento, etc..

Por ello es importante conocer las características del crudo que deben tenerse en cuenta en esta manipulación, se deberá conocer, además de su densidad, sus características de fluidez y comportamiento en frío para prever su bombeabilidad y manipulación, su volatilidad en términos de presión de vapor y su inflamabilidad son requisitos necesarios, para asegurar también su manipulación y almacenamiento en condiciones seguras tanto desde el punto de vista de explosión e incendio como de intoxicación, en este último aspecto su contenido en ácido sulfhídrico disuelto será un dato importante.

- **Punto de escurrimiento o pour point**
- **Viscosidad**
- **Presión de vapor**
- **Contenido en sulfhídrico**

Punto de escurrimiento o Pour Point (Logística)

El punto de escurrimiento de un crudo es una indicación de la mínima temperatura a la que un crudo puede ser movido con una bomba o almacenado en estado líquido.

En condiciones de bajas temperaturas, pueden precipitar los hidrocarburos parafínicos de bajo punto de congelación (especialmente notable en el SHALE OIL).

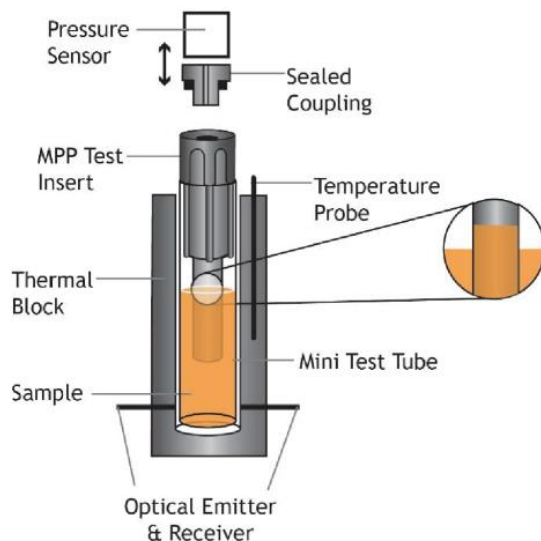
Para determinados crudos, altamente parafínicos, esta temperatura puede ser superior a la ambiental en determinadas latitudes y épocas del año, en cuyo caso hay que prever cuando se procede a su transporte o almacenamiento el adecuado calentamiento con serpentines o tracing con vapor u otros sistemas y el necesario aislamiento de líneas y tanques para evitar pérdidas de calor.

Los crudos con un alto contenido de aromáticos tienen más bajo punto de escurrimiento.

La determinación del punto de escurrimiento se realiza mediante ensayos normalizados como ASTM D 5853, ASTM D 97 (manual), ASTM D-6749 y ASTM D-7346.

Punto de escurrimiento o Pour Point ASTM D-7346 (Logística)

Al enfriar la muestra y el espacio de aire en la parte superior de la muestra, el volumen de aire disminuirá, lo que hará que la muestra fluya hacia la celda de medición. Cuando la viscosidad es demasiado alta (punto de escurrimiento), la muestra no fluirá y se medirá una presión diferencial. De esta manera, se detecta el punto de escurrimiento.



Viscosidad (Logística)

Esta propiedad es importante para fijar condiciones de transporte y para el diseño de equipos de bombeo, con la misma bomba a mayor viscosidad se podrá mover menor caudal.

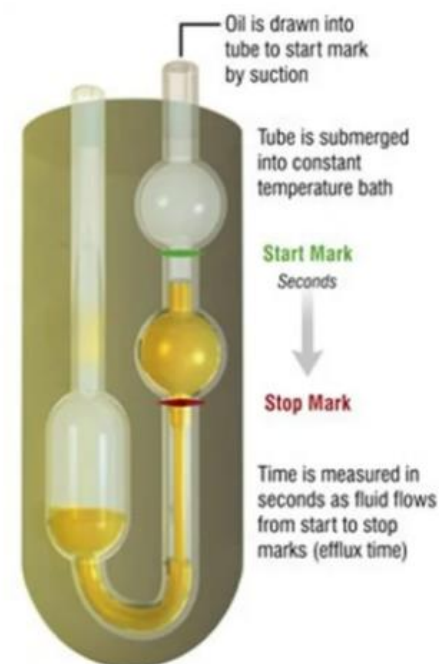
Se determina normalmente la viscosidad cinemática, que puede describirse como una medida de la resistencia de un líquido a fluir y se mide como el tiempo que un líquido tarda en descender en condiciones de gravedad a través de una restricción calibrada (capilar de cristal).

Se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D 445.

La viscosidad es función de la temperatura, de forma que a mayor temperatura del fluido menor es su viscosidad.



Working principle of kinematic viscometer :



Presión de vapor – Punto de Inflamación – Sulfhífrico (Logística)

La tensión de vapor mide la tendencia de las moléculas a dispersarse de una fase líquida para generar una fase vapor en equilibrio termodinámico. Es una función creciente de la temperatura y específica de cada compuesto puro.

Esta característica es muy significativa ya que de una manera indirecta indica el contenido en productos livianos que determinan la seguridad durante el transporte, las pérdidas en el almacenamiento y en el transporte, y la volatilidad de las naftas. Representa el factor clave en la emisión de compuestos Volátiles, COV. Y se determina con el método ASTM D-5191

El punto de inflamación de un líquido combustible es la temperatura a la cual debe calentarse para producir una mezcla inflamable del vapor procedente del líquido calentado y aire, situada en la superficie y expuesta a una llama abierta. El punto de inflamación de un crudo será menor cuanto mayor contenido en hidrocarburos gaseosos y volátiles contenga. La determinación del Punto de Inflamación se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D 93, Test Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester, o ensayo equivalente en otras normas nacionales o internacionales.

El ácido sulfhídrico al pasar a la fase vapor es un gas venenoso (Sulfuro de Hidrógeno) que puede ser causa de graves accidentes durante la manipulación del crudo, por la formación de atmósferas irrespirables y con consecuencias fatales.

La determinación del contenido en Sulfhídrico no está normalizada y su análisis se realiza mediante técnicas analíticas adecuadas (cromatografía).

Metales (Generales)

Los metales pesados forman parte de estructuras orgánicas complejas que se concentran en los residuos de destilación atmosférica o de vacío. Su presencia también es posible en fracciones pesadas de destilación a vacío como consecuencia de un pobre fraccionamiento que conlleva un arrastre de fracciones pesadas en destilados más ligeros.

Este tipo de metales pesados están formados principalmente por Níquel, Vanadio, Cobalto y Hierro (N° atómicos entre 23 y 28), pudiéndose encontrar también Sodio. Otros metales como Arsénico y Mercurio se encuentran en proporciones menores.

Alrededor de 30 trazas de metales diferentes se ha encontrado en los crudos y con el crecimiento de los métodos analíticos es probable que otros sean detectados.

Los compuestos de vanadio pueden causar daño en los tubos y refractarios de los hornos, los compuestos de sodio, así como algunos compuestos organometálicos volátiles pueden contaminar fracciones de destilados y provocar reducción en su estabilidad o mal funcionamiento de los equipos que los utilizan como combustible.

La presencia de los metales pesados tiene un doble significado, en primer lugar si se concentran en combustibles residuales tipo fuel oil darán lugar a cenizas corrosivas en su proceso de combustión y en este sentido está limitada su presencia en los mismos. Por otra parte, tanto los metales pesados como los ligeros pueden ser venenos para los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de conversión.

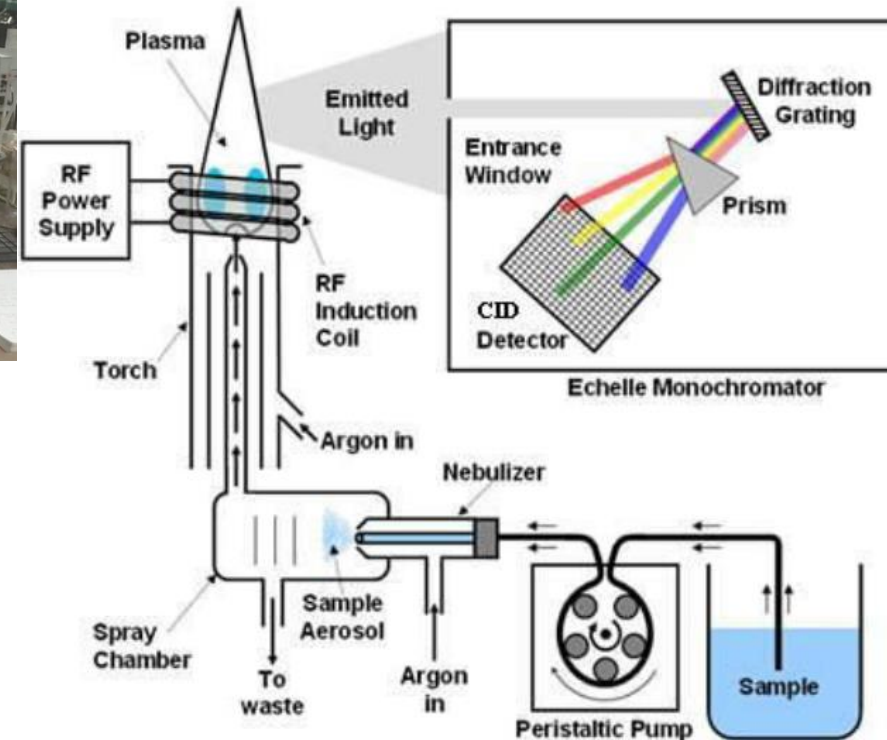
La determinación de los metales se realiza mediante técnicas específicas de análisis elemental. Las utilizadas frecuentemente son: Espectrometría de absorción atómica (AAS). Emisión por plasma inducido (ICP).

Metales

Espectrometría de emisión atómica (AES) acoplada con plasma inducido (ICP).



La Longitud de onda emitida depende de cada elemento (salto de electrones entre órbitas).



Otras determinaciones (Generales)

Contenido de Cenizas: Se incinera una muestra contenida en una vasija adecuada con un mechero hasta que sólo quede carbón y cenizas. El residuo de carbón se reduce a cenizas en un horno mufla a 775 °C, se enfría y se pesa, constituyendo este valor el contenido de cenizas del crudo, que puede ser el resultado de componentes metálicos solubles en agua o sólidos extraños tales como suciedad y polvo.

Nitrógeno.

Los niveles superiores a 0,5 % de este elemento causan problemas, la basicidad de los compuestos nitrogenados envenena los catalizadores. El nitrógeno es difícil de eliminar por hidrogenación, su concentración determina la severidad y el costo del proceso. Su medición se realiza por técnicas de combustión.

Residuo de carbón

Esta determinación provee alguna indicación relativa sobre la tendencia de formar coke. Es la cantidad de residuo que queda después de la evaporación y pirolisis. Se realiza según las normas: ASTM D 189, carbón Conradson, ASTM D 524, carbón Ramsbottom y ASTM D 4530, micro método.

Nivel 1 - Otras propiedades que se analizan en laboratorio

CARACTERISTICAS DEL CRUDO

<u>PROPIEDADES</u>	<u>METODO</u>	<u>UNIDAD</u>	<u>VALOR</u>
Densidad a 15°C	ASTM D-5002	g/ml	0,8415
P. Específico 15,6/15,6 °C	ASTM D-5002	g/ml	0,8419
Densidad API	ASTM D-5002	°API	36,57
Azufre	ASTM D-4294	%p/p	0,397
K(uop)	-	-	11,5
Punto de Vertido	-	°C	-15
Viscosidad 20°C	ASTM D-445	cSt	8,099
Viscosidad 30°C	ASTM D-445	cSt	6,346
Viscosidad 40°C	ASTM D-445	cSt	5,110
Residuo de Carbón	ASTM D-4530	%p/p	2,20
Asfaltenos	IP-143	%p/p	0,4
Nitrógeno	ASTM D-5762	ppm p/p	335
Vanadio	-	ppm p/p	6,7
Níquel	-	ppm p/p	1,9
Nº de Neutralización	ASTM D-664	mg KOH/g	0,42
Contenido en agua	ASTM D-4928	%p/p	0,23
Sales	ASTM D-3230	lb/1000bbl	20,0
Sedimentos	ASTM D-4807	%p/p	0,03
Hierro	-	ppm p/p	72
Contenido en LPG			
C3	Cromat. Gases	%p/p	0,11
iC4	Cromat. Gases	%p/p	0,53
nC4	Cromat. Gases	%p/p	0,54
iC5	Cromat. Gases	%p/p	0,95
nC5	Cromat. Gases	%p/p	1,35

Nivel 2 – Curvas de destilación

Si bien, como adelantamos, la Gravedad API (o densidad), permite estimar groseramente el rendimiento en destilados y por ende la canasta de productos a obtener, para una mejor valoración se requiere de una curva de destilación.

Existen dos curvas de destilación que se utilizan para determinar con mayor precisión la canasta de productos obtenibles de un crudo:

Curva TBP (True Boiling Point): Es la más importante y relaciona la temperatura de ebullición verdadera para cada fracción del crudo TBP: $T = f(\% \text{ volumen})$. Requiere de torres de destilación a escala laboratorio y demanda mucho tiempo.

Curva de Destilación Simulada: Es una curva que se realiza a través de un sistema de cromatógrafos y permite aproximar en un tiempo corto a la curva TBP.

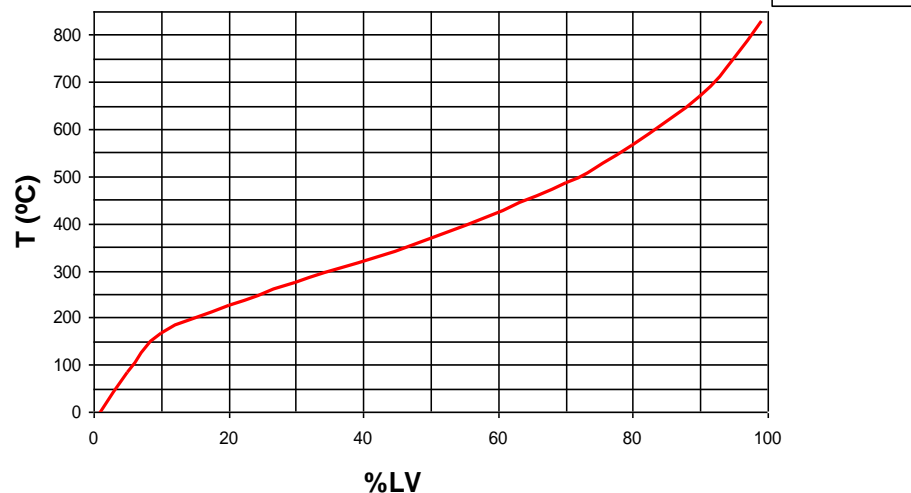
Con estas curvas se puede determinar en forma precisa el rendimiento que tendrá un crudo en cada corte (Naftas, Kerosene, Gas Oil, etc.)

Nivel 2 - Destilación TBP (True Boiling Point o Crude Assay Distillation) - Generales

ASTM D-2892. Es una destilación atmosférica efectuada en un equipo de destilación provisto con un relleno y un reflujo capaz de producir una buena separación de los componentes. Aproximadamente tiene 15 platos teóricos y un reflujo igual a 5 a 1. Grafica % de destilado vs T. La máx. temperatura de trabajo son 400°C.

ASTM D-5236. Es una destilación Batch, que se realiza a un vacío de 1 mm Hg. Permite destilar a menores temperaturas, fracciones que destilan a temperaturas >400° C a presión atmosférica.

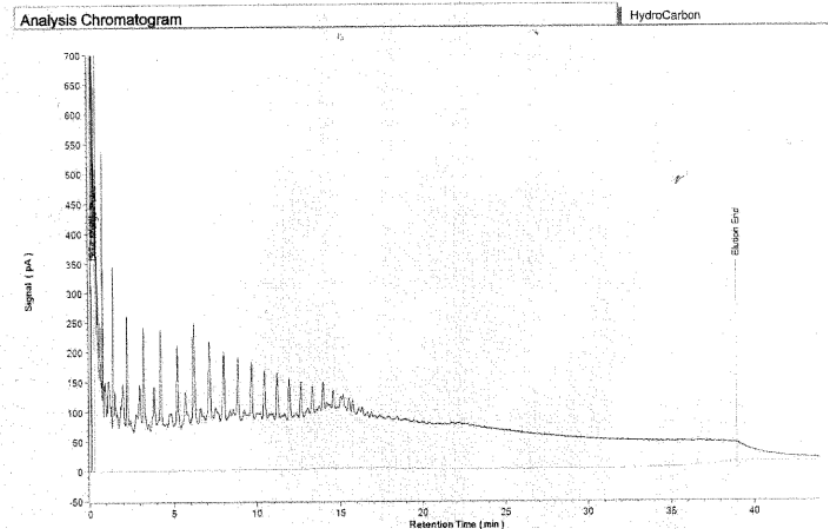
NOTA: A partir de los 400° C comienza el crackeo térmico



Nivel 2 - Destilación Simulada TBP (Generales)

Cromatografía en fase gaseosa para fracción liviana (ASTM D-7900) + cromatografía en fase líquida para fracción pesada (ASTM D-7169)

Métodos a consultar: ASTM D-7900 + ASTM D-7169



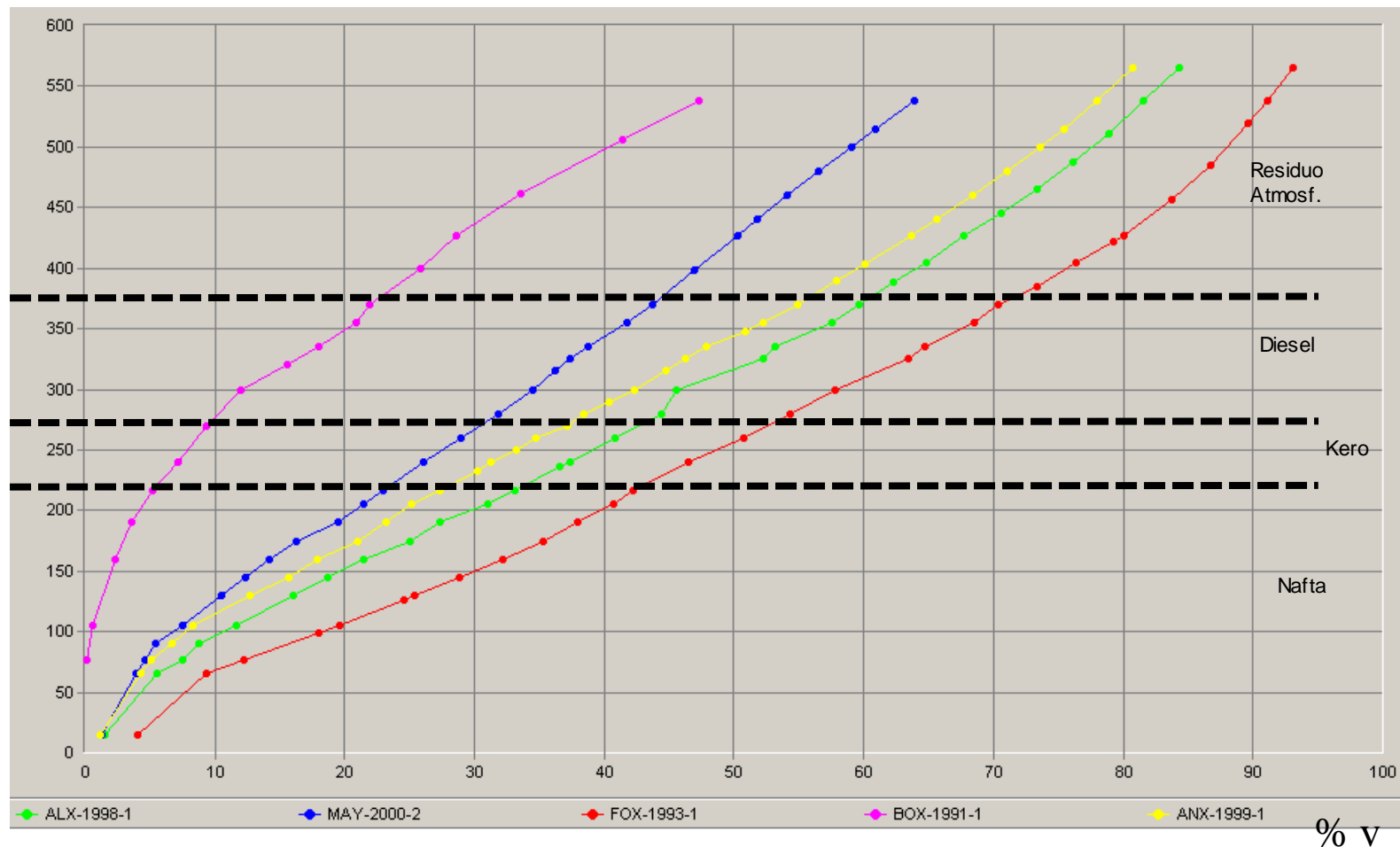
Values of Interest (BP vs Mass)

BP (°C)	Recovered mass (%)	Residual mass (%)	Fraction Name
15.00	0.79	99.21	0.79 GASES
96.00	6.04	93.96	5.25 NAFTA LIVIANA
170.00	13.82	86.18	7.79 NAFTA PESADA
250.00	23.52	76.48	9.69 KERO
350.00	40.83	59.17	17.31 GOIL
440.00	57.05	42.95	16.22 GOLV
540.00	72.98	27.92	15.02 GOPV
750.00	93.47	6.53	21.40 ASFALTO

HydroCarbon

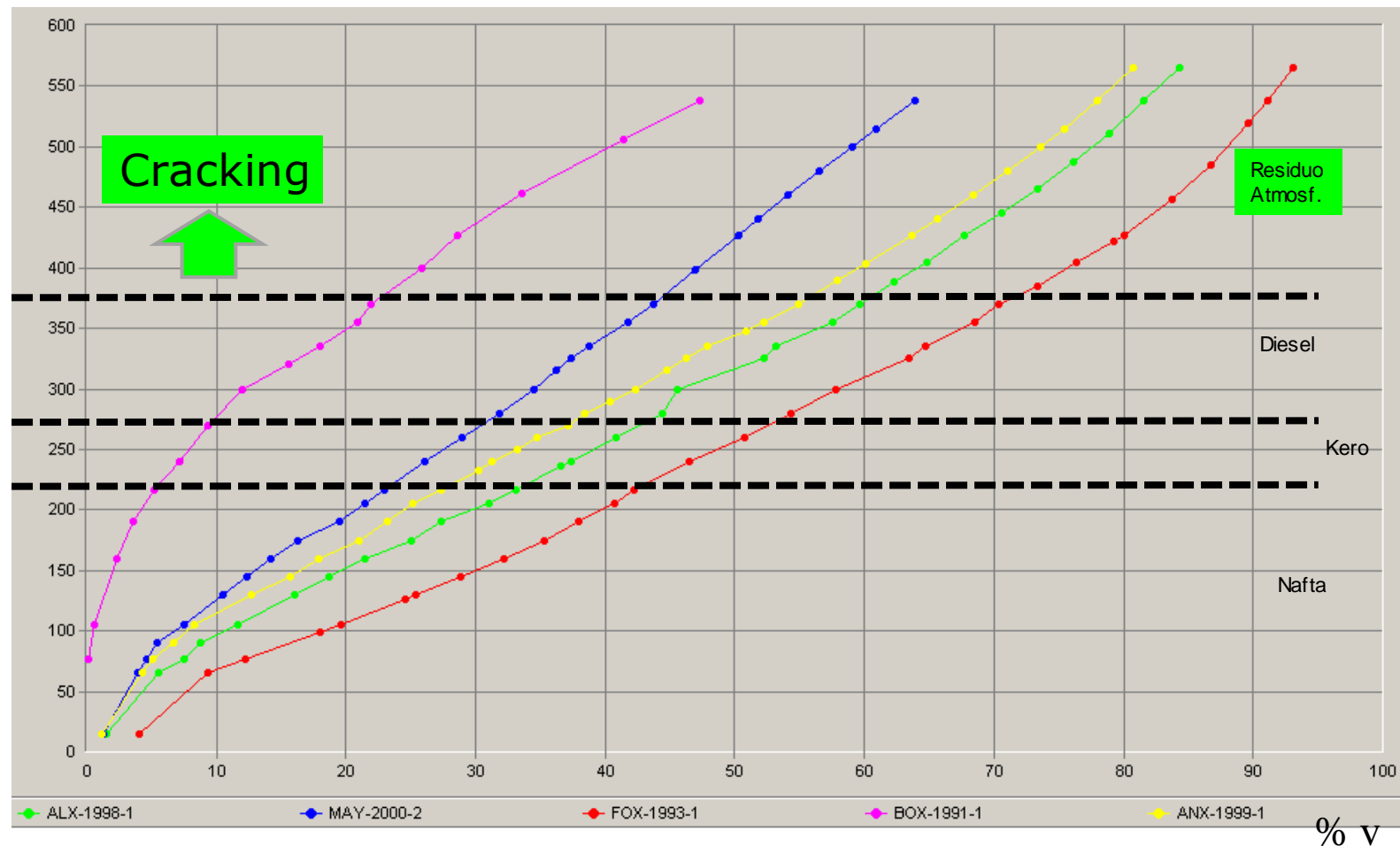


CUT POINTS - Curvas TBP de distintos crudos (Generales)



Como se ve el crudo de la línea roja tiene una capacidad de obtención de nafta de alrededor de 40%, mientras que el violeta cerca del 5%: De acuerdo al objetivo y a las instalaciones se podrá optar por uno u otro.

CUT POINTS - Curvas TBP de distintos crudos (Generales)



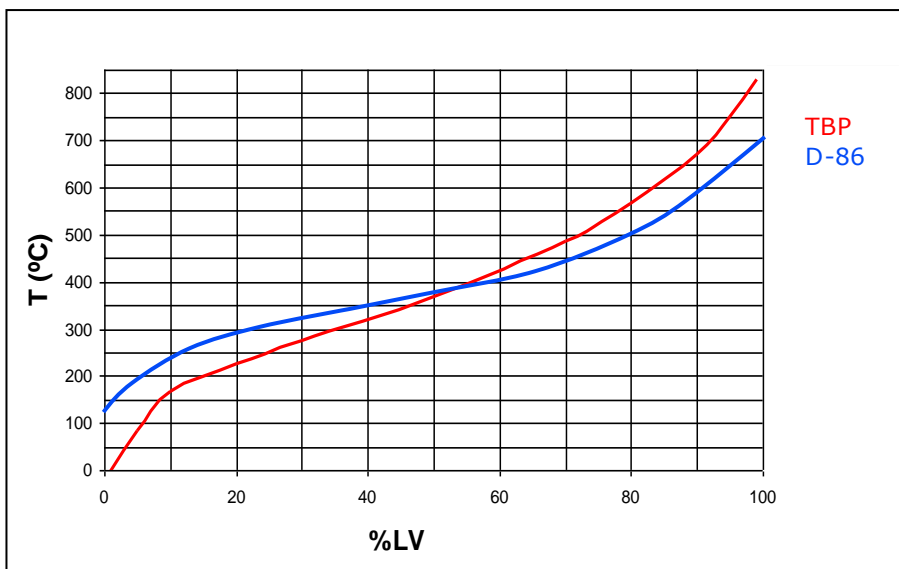
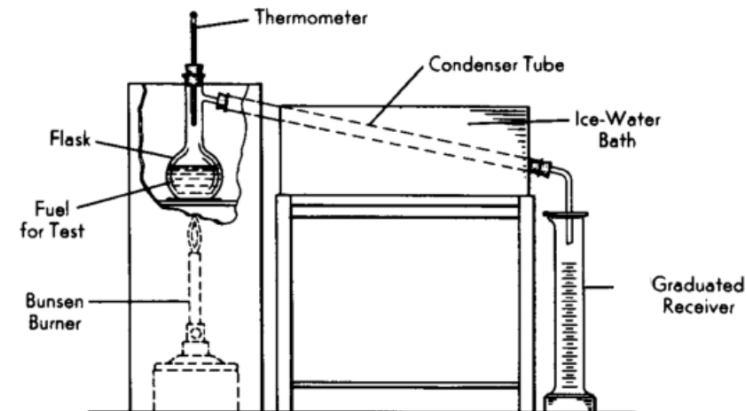
Como se ve el crudo de la línea roja tiene una capacidad de obtención de nafta de alrededor de 40%, mientras que el violeta cerca del 5%: De acuerdo al objetivo y a las instalaciones se podrá optar por uno u otro.

Destilación Batch ASTM D-86 (Generales Nivel 3)

Método sencillo de “Destilación Batch”, para determinar el rango de ebullición en cortes livianos hasta gasoil.

Es uno de los métodos de prueba más antiguos. Dado que el método de prueba se ha utilizado durante un período tan prolongado, existe una enorme cantidad de bases de datos históricas para estimar la sensibilidad al uso final de productos y procesos. Rápido y equipo sencillo y barato.

Métodos a consultar: ASTM D-86



Especificaciones: Contenido de agua y sedimentos

La presencia de agua y sedimentos en el crudo se debe a la propia localización del crudo, en yacimientos en los que se impregna con determinadas estructuras sedimentarias y se mezcla con aguas salinas. Además puede producirse un aporte adicional como consecuencia de toda la manipulación del crudo en el proceso de extracción, carga y transporte del mismo.

Los sedimentos, generalmente inorgánicos, pueden ser arenas, arcillas, rocas etc. El agua suele encontrarse libre o en emulsión (pequeñas gotas dispersas entre las moléculas hidrocarbonadas), en el agua se encuentran disueltas las sales.

La presencia de agua, además de causar problemas de corrosión, puede provocar sobre vaporizaciones con modificaciones puntuales de la presión en determinados equipos y que pueden provocar la rotura de los mismos.

Desde el punto de vista económico, por ejemplo en el caso de compra de crudo, el agua y los sedimentos, al no ser hidrocarburos, deben descontarse del volumen de crudo realmente comprado/vendido.

La determinación del contenido en agua y sedimentos se realiza mediante el ensayo normalizado ASTM-D 96 o ASTM D 4807, Test for water and sediments in Crude Oils.

El ASTM D 473 se aplica a crudos y fuel oil y es un método por extracción con tolueno y es más exacto.

El ASTM D 4006 de agua por destilación en crudo se utiliza como criterio de venta. También se puede utilizar el Karl Fisher, ASTM D 4928, agua por destilación en crudo, por titulación coulombométrica.

Especificaciones Contenido de agua y sedimentos

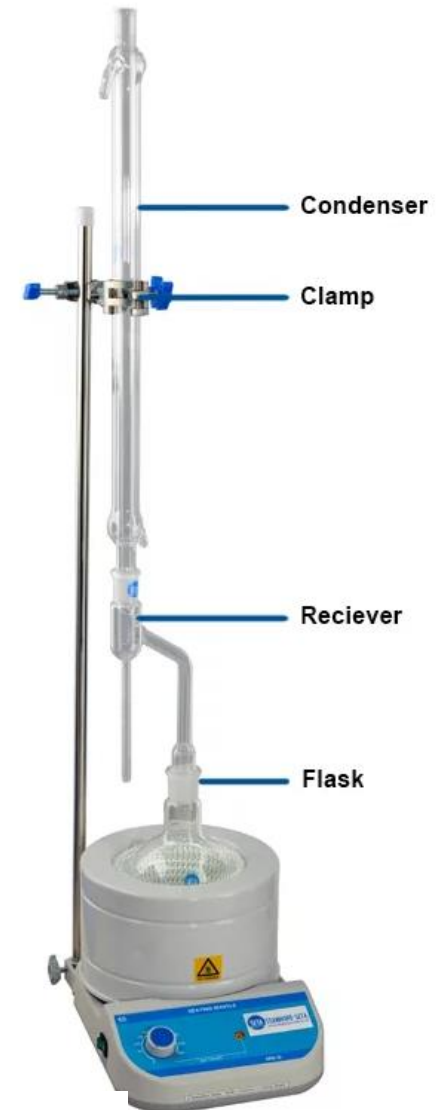
ASTM D 4007



ASTM D 4007



ASTM D 4006

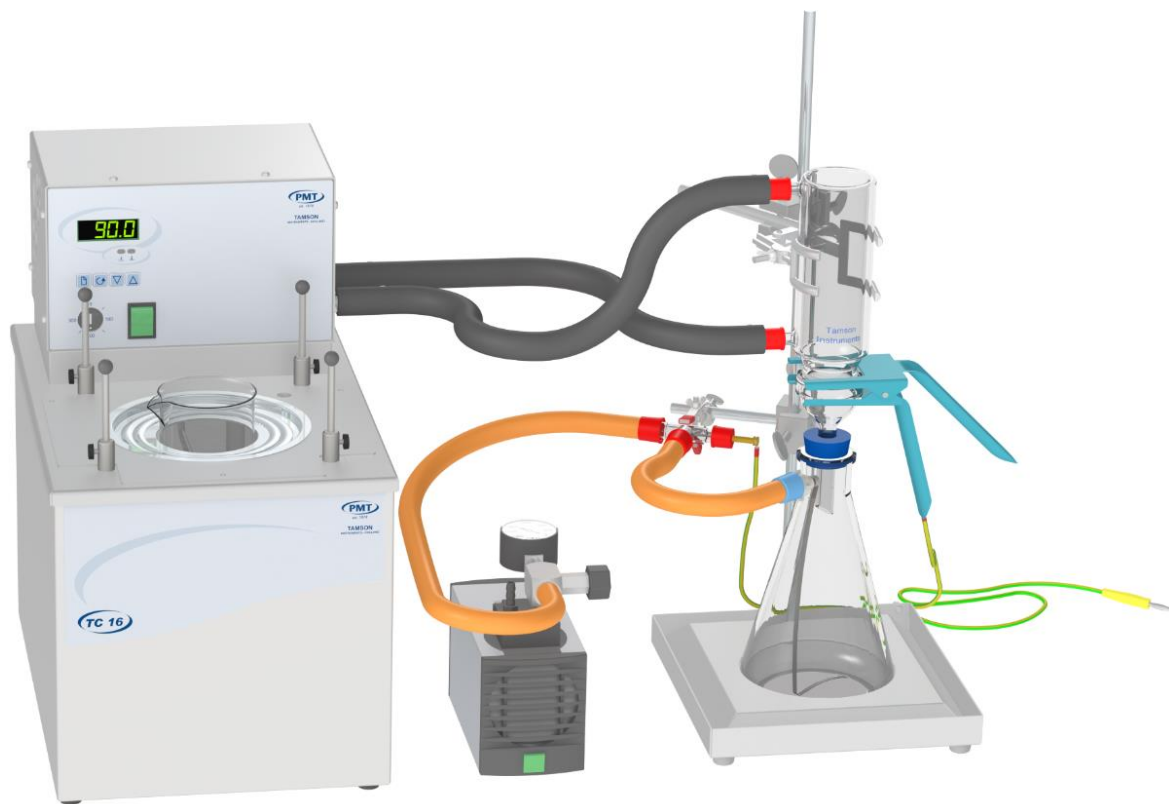


Especificaciones: Sólidos Filtrables (SSFF) **Nueva!**

La presencia de sólidos de muy baja granulometría, de naturaleza coloidal o pseudo coloidal (no separables por centrifugación), produce emulsiones estables Crudo-Agua, ya que los mismos poseen características similares a los agentes surfactantes.

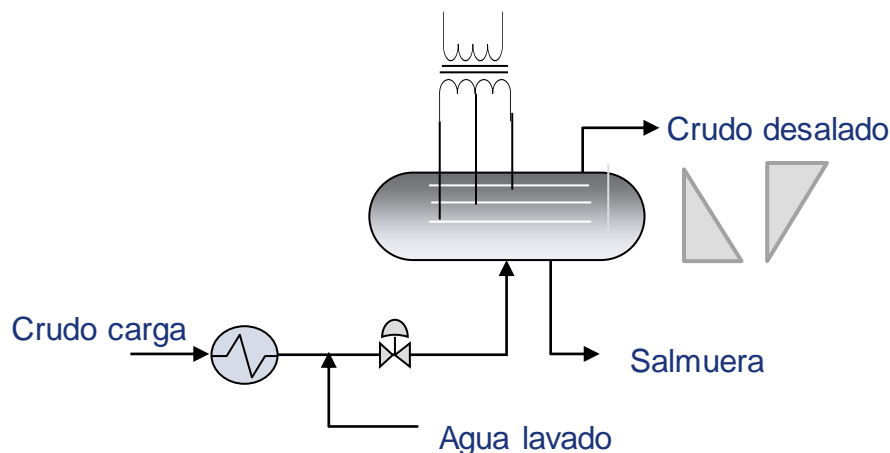
El agua y sales se extraen del crudo antes de ingresar a las unidades de procesos, en unos equipos denominados “Desaladores”. Los SSFF impiden el correcto funcionamiento de los desaladores.

El método de ensayo es el ASTM D 4807

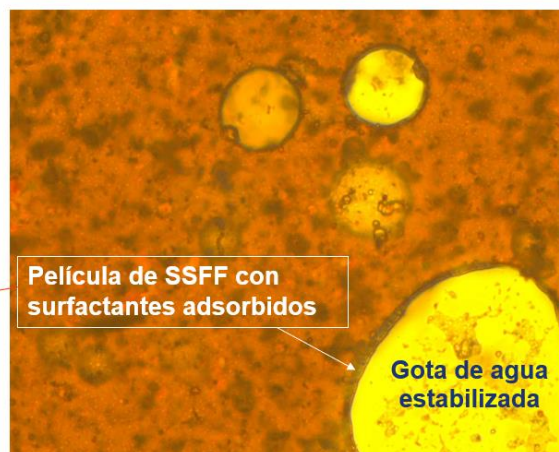
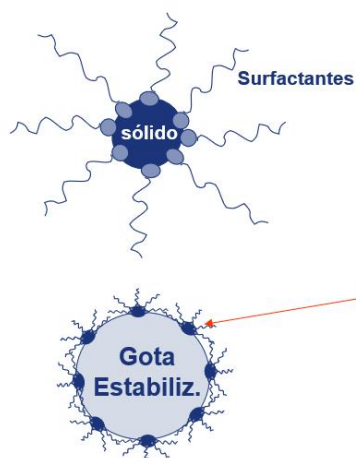
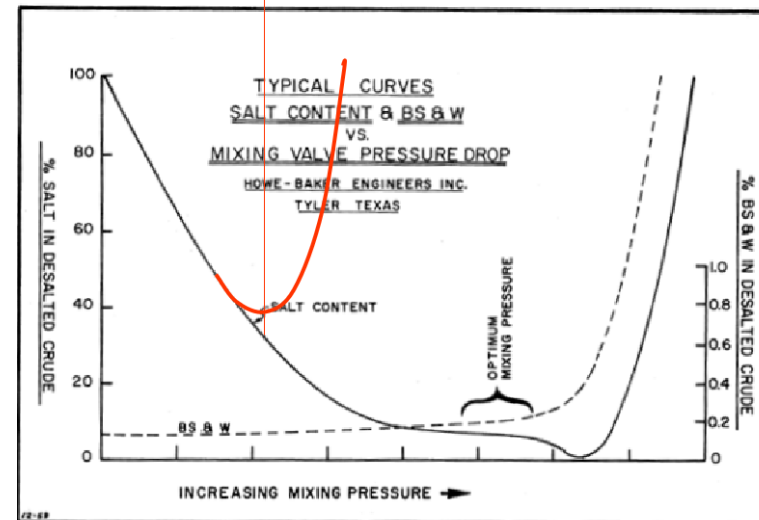


Especificación: Sólidos Filtrables (SSFF)

Nueva!



⇒ **Comienzo del arrastre**



SSFF consecuencias:

- Corrosión cabeza
- Emulsiones estables. Costo
- Ensuciamiento de trenes de intercambio
- Cokización de hornos

Muchas Gracias