

INGENIERIA DE PETROLEO



PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS

GUIA TEORICA / PRÁCTICA

RAFAEL B ACOSTA



OBJETIVO GENERAL

Caracterización fisicoquímica de crudos y derivados, necesaria para la selección de métodos de tratamientos y control de la calidad de los mismos.

Analizar el sistema de control de calidad de las refinerías destacando la importancia de los resultados en términos de calidad de productos y el rol del laboratorio en las operaciones de refinería.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de crudos y derivados, mediante la medición de sus propiedades (gravedad API, densidad, viscosidad, presión de vapor Reid, temperatura de inflamación, punto de fluidez y de turbidez)

2. Determinar y cuantificar la presencia de sustancias contaminantes que afectan el tratamiento de crudos y derivados (agua, sedimentos, asfáltenos, azufre, entre otras.)

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera nacional se ha esforzado por cumplir los requerimientos de calidad exigidos por los clientes, lo cual le ha permitido colocarse a la vanguardia como un suplidor de productos confiables de alta calidad y ventajas en el mercado nacional e internacional.

Los métodos ASTM cubren todos los todos los materiales que se utilizan en la industria y el comercio. Dentro de la ASTM existen comités que se especializan en las especificaciones y pruebas que se refieren a los productos de cada una de las grandes ramas industriales conocidas industria metalmecánica, industria del cemento y cerámica, industria petrolera entre otras.

En un principio, el método utilizados para medir y controlar la calidad de los derivados de los derivados del petróleo constituyó procedimientos empíricos que se adaptan a las necesidades locales de una organización o de una zona. Luego, con la expansión y tecnificación de la industria petrolera se hizo necesario normalizar dichos métodos, en forma tal que pudiesen ser utilizados e interpretados en forma amplia y universal.

Hoy en día existen organizaciones técnicas, de reconocimiento universal, que se ocupan de establecer y redactar los procedimientos utilizados para tal fin. Entre esas organizaciones, las principales son: La sociedad Americana de ensayo de materiales (ASTM) de Estados Unidos y el Instituto de Petróleo (IP) de Inglaterra. Los métodos que estudiaremos en el laboratorio han sido elaborados o modificados por la (ASTM), la cual, en todo caso, los ha aprobado y adaptado oficialmente. Los comités de la ASTM hacen revisiones y modificaciones periódicas a estos métodos.

El comité de la ASTM, que se ocupa de lo concerniente a la industria del petróleo, se identifica con la letra D, y así los métodos ASTM que se refieran al petróleo se designan de la siguiente manera: las dos últimas cifras del año en que el método fue aprobado o revisado por última vez. Así por ejemplo, el método que se utiliza para determinar el número de octanos Research de las gasolinas se identifica con las siglas D 2699 – 82, lo cual significa que fue estudiado y aprobado por el Comité D, que se le asignó el número 2699 y que fue revisado por última vez el año 1982.

COMPOSICIÓN DEL PETROLEO

Para los fines de este curso bien podemos definir al petróleo como una mezcla de hidrocarburos e impurezas, entre las cuales, las más comunes están constituidas por compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales.

Desde el punto de vista elemental, la mayoría de los petróleos muestran la siguiente composición:

Carbono	83.0 a 87.0 % en peso
Hidrógeno	1.4 a 14.0 % en peso
Azufre	De 0.5 a 5.0 %
Nitrógeno	''
Oxígeno	''
Metales	''

Entre los compuestos de azufre son significativos: el sulfuro de hidrógeno (H S), los mercaptanos (RSH), los sulfuros (PSH) y los disulfuros (R-S-S-R). Estos compuestos de azufre además de su carácter corrosivo, poseen un olor sumamente desagradable, indeseable en los productos del petróleo. Los compuestos de oxígenos (ácidos peftenicos)

y de nitrógenos (amoniacos, aminos etc.) También contribuyen a aumentar la acidez y el mal olor de los crudos y productos. Los metales contenidos en los crudos, dificultan y encarecen los procesos de refinación a los que son sometidos dichos crudos. Entre los metales mas frecuentemente presente en los crudos se encuentran el hierro, vanadio.

EVALUACIÓN Y CLASIFICACION DE LOS CRUDOS

La evaluación consiste en separar al crudo, en fracciones de un estrecho intervalo de ebullición, que incluyen desde los gases disueltos (metano, etano, etc.) hasta los asfaltos más pesados.

En principio, se analiza cada una de esas fracciones y mediante ese análisis se le determinan las características más importantes de cada una de ellas. Simultáneamente se calcula el porcentaje que cada una de ellas representa en relación al crudo total.

Luego, utilizando parte de esas fracciones se mezclan todos los productos de petróleo más comunes y se le determina su calidad, mediante un análisis completo de ellos.

Los datos obtenidos durante la evaluación se presentan en formas de tablas y gráficos que ayudan mucho en el momento de utilizarlos e interpretarlos. Estos datos se obtienen en equipos de destilación cuya eficiencia es equivalente a un mínimo de 15 platos teóricos, cuando se opera a una rata de reflujo de 5/1.

En vista de la inmensa variedad de petróleos crudos conocidos, se les ha clasificado en cuatro grupos, en función de ciertas propiedades, que los refinadores conocen con el nombre. Cada Grupo

tiene ciertas características, y la experiencia nos ha enseñado que los productos que se obtienen de cada grupo de crudo, son apropiados para ciertos usos específicos.

CRUDOS DE BASE NAFTÉNICA

Estos crudos se encuentran generalmente en Rusia, en Perú y en los yacimientos petrolíferos de los Estados Unidos en el Estado de California y en la Costa del Golfo de México. Por lo general, contienen una proporción relativamente grande de fracciones volátiles; es decir, compuestos que se evaporan con facilidad, y en algunos casos aislados son tan livianos, que son casi gasolina pura. Hablando en términos generales, los crudos de Base Nafténica producen buenos combustibles para motores. En Venezuela la mayoría de los crudos presentan características propias de los crudos nafténicos, pero poseen gravedades mucho más pesadas que las correspondientes a los Crudos Nafténicos típicos. Entre ellos se pueden mencionar el Crudo Quiriquire y el Tía Juana 102.

CRUDOS DE BASE PARAFÍNICA

Los yacimientos de Pennsylvania, West Virginia y de la parte central de los Estados Unidos son ejemplo de esta clase de crudos. Las parafinas livianas nos dan buenos aceites combustibles para uso doméstico, que no producen humo cuando se queman; otros tienen una viscosidad casi constante cuando se les somete a severos cambios de temperatura y, como consecuencia, son especialmente apropiados para la manufactura de lubricantes, las parafinas más espesas, contienen cristales blancos y blandos, que cuando son aislados y refinados,

forman el producto común que llamamos cera parafínica. Entre estos crudos podemos mencionar el Crudo Santa Rosa y el San Joaquín.

CRUDOS DE BASE ASFÁLTICA

México y Venezuela y también algunos yacimientos situados en California, nos dan los ejemplos más conocidos de estos crudos. Tienen una estructura química sumamente compleja y no muy bien entendida y contienen, además de hidrógeno y carbono, una considerable cantidad de azufre y metales. Su nombre les proviene del hecho de que los residuos resultantes de la destilación al vacío de dichos crudos, constituyen sustancias sólidas a temperatura ambiente, muy parecidas a los alquitranes o asfaltos naturales los cuales se utilizan en la pavimentación de carreteras y trabajos de impermeabilización. Es a partir de los crudos asfálticos que se obtienen los combustibles residuales utilizados en la calefacción y operación de barcos e instalaciones industriales. Entre los de Base asfáltica podemos mencionar el Boscán, Bachaquero y Tía Juana Pesado.

CRUDOS DE BASE MIXTA O INTERMEDIIO

La mayoría de los crudos venezolanos, están compuestos de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y asfálticos, en proporciones tan balanceadas que sería correcto ponerlos en ninguna de las tres clases anteriores. Por lo tanto, tenemos un cuarto grupo que se conoce por el nombre de Crudos de Base Mixta o intermedios.

En el Manual de Inspecciones del Ministerio de Minas e Hidrocarburos se contempla una clasificación, para efectos de fiscalización, basada en la gravedad API a 15,6°C (60°F) y en el Punto de Fluidez de los petróleos crudos. Dicha clasificación contempla las siguientes variedades de petróleos crudos:

a) CONDENSADOS NATURALES. Que son crudos en cuya composición entran en forma considerable, hidrocarburos contienen 6 a 7 átomos de carbono y cuya gravedad a 15,6 °C (60 °F) es igual o mayor que 50 API.

b) PETROLEO LIVIANO es uno cuya gravedad a 15,6°C (60°F), determina mediante el método D-287 de la ASTM (M-11) está comprendida entre 30,0 y 49,9° API.

c) PETROLEO MEDIANO es uno cuya gravedad a 15,6 AC (60 AF), determina mediante el método D-287 de la ASTM (M-11) está comprendida entre 23,0 y 29,9° API.

d) **PETROLEO PESADO** es uno cuya gravedad a 15,6°C (60°F), determina mediante el método D-287 de la ASTM (M-11) es menor que 23,0° API.

e) **PETROLEO PARAFINICO.** Es aquel cuyo Punto de Fluidez, determinado mediante el método D-97 de la ASTM (M-06) es igual o mayor que 20,0°C (68°F).

f) **PETROLEO INTERMEDIO.** . Es aquel cuyo Punto de Fluidez, determinado mediante el método D-97 de la ASTM (M-06) está comprendido entre 0°C y 20,0°C (32 y 65°F).

g) **PETROLEO NAFTÉNICO .** Es aquel cuyo Punto de Fluidez, determinado mediante el método D-97 de la ASTM (M-06) es menor de 0,°C (32°F)

PRECIOS DEL PETROLEO

Sin considerar los efectos de la ley de la oferta y la demanda, y las implicaciones de política internacional que influyen decisivamente en este sentido, podríamos afirmar que existen tres factores, puramente técnicos que influyen en la determinación del precio que se paga por un crudo: (a) la calidad y valor en el mercado de los productos que se pueden obtener del crudo; (b) la cantidad relativa de cada uno de esos productos; (c) la facilidad con que se presta a la refinación.

A. Todos los crudos no son iguales en relación a la calidad y el valor en el mercado de los productos que se obtienen de ellos. Tal como se dijo anteriormente, crudos nafténicos producen buenos combustibles para motores, crudos parafínicos, rinden lubricantes y aceites combustibles para uso doméstico de alta calidad, y los crudos asfálticos, buenos asfaltos y aceites combustibles residuales. La calidad de los productos que se obtienen de los crudos de base mixta no sigue ninguna regla fija, pues su composición tampoco la sigue. Al considerar este primer factor, y el efecto que tiene sobre los precios del crudo, hay que recordar que “el valor en el mercado” se determina no solamente por la calidad de los productos, sino también por la ley de oferta y demanda con relación a los mismos.

B. El segundo factor que afecta el precio de los crudos depende de la cantidad de gasolina, kerosén, aceite lubricante, aceite combustible, etc, que se podría obtener de ellos, ya que no existen dos crudos que sean idénticos por lo que respecta a esta característica. En vista de que los productos obtenibles varían en valor, naturalmente el precio del crudo también varía en esa misma dirección, aún cuando no necesariamente en esa misma proporción. Por cuanto hoy en día la gasolina es el producto que tiene más demanda, y debido a que el rendimiento de la gasolina es más alto en los crudos de mayor gravedad API (menor gravedad específica), se ha establecido el concepto, dentro de la industria, de asignar mayor precio a los crudos de más alta gravedad API.

De esta manera, el precio de un crudo en cualquier yacimiento específico, es una indicación aproximada de su contenido en gasolina, lo cual significa que los crudos más livianos tienen precios más altos.

C. El tercer factor que afecta al precio de un crudo con facilidad, o, contrariamente, la dificultad con que se producirán los refinados. Esto se determina principalmente por la cantidad y carácter de las impurezas presentes en el crudo.

Compuestos de azufre, nitrógeno, metales y otros que también son indeseables para estos propósitos, se encuentran en distintas cantidades en todos los crudos; y cuando la cantidad de esas impurezas

es grande, estas ocasionan dificultades costosas en el momento de refinarlos. Cómo cualquier elemento que aumente los costos de refinación reduce el margen de ganancia, y por consecuencia el valor del crudo para el refinador, esto resulta en precios más bajos para tales crudos.

HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos formados por varias combinaciones de átomos de hidrógeno y carbono. De ahí el nombre de Hidro-carburos. Hay miles de combinaciones posibles de hidrógeno y carbono. Por tanto hay miles de hidrocarburos diferentes. Pero cada hidrocarburo es una sustancia definida que posee propiedades que lo distinguen de los demás hidrocarburos.

Los puntos fundamentales que debemos recordar son los siguientes: (1) que los hidrocarburos están formados de átomos de hidrógeno y carbono combinados químicamente (o unidos estrechamente); (2) que hay miles de hidrocarburos diferentes; (3) que cada hidrocarburo tiene propiedades y características diferentes a las de los demás; (4) que el petróleo es una mezcla compleja de centenares de hidrocarburos diferentes; y (5) que prácticamente cada proceso de refinación de petróleo supone: a) la separación de hidrocarburos, y b)

la transformación de un hidrocarburo o de un grupo de hidrocarburos en otros de mayor valor o grado de utilización.

CLASIFICACIÓN DE LOS HIDROCARBUROS

Los átomos de carbono forman el esqueleto de los hidrocarburos. Su número y disposición o arreglo determinan la clase de hidrocarburos que se tiene.

Los átomos de carbono pueden combinarse en forma de una cadena larga; en forma de una cadena larga con ramificaciones laterales; en forma de un anillo de dos o más anillos; y combinaciones de cualquiera de estos tipos. Para una mejor comprensión del tema que estudia los hidrocarburos, éstos se clasifican en familias o series, de acuerdo con el arreglo o disposición que tienen los átomos de carbono dentro de la molécula de hidrocarburo.

Las series de hidrocarburos son las siguientes:

<u>Serie de Hidrocarburos</u>	<u>Características distintivas</u>
Parafinas	Cadenas no ramificadas de átomos de carbono
Iso-Parafinas	Cadenas ramificadas de átomos de carbono.
Oleofinas	Uno o más pares de átomos de carbono unidos por una “doble unión”
Cicli-parafinas (o naftenos)	Tres o más átomos de carbono en forma de anillos.
Aromáticos	Seis átomos de carbono en forma de anillo con tres ligaduras dobles (doble unión).

Los hidrocarburos de cualquier serie poseen propiedades similares y se comportan en forma parecida, pero cada uno de los miembros de la serie sigue siendo diferente a los demás.

HIDROCARBUROS PARAFINICOS

El hidrocarburo más simple es el Metano, un gas. El gas natural contiene alrededor de 90% de Metano. El Metano sólo tiene un átomo

de carbono al cual se unen 4 átomos de hidrógeno por medio de enlaces sencillos.

HIDROCARBUROS CON CADENA RAMIFICADA O “ISO-PARAFINA”

El ejemplo más simple de un hidrocarburo de cadena ramificada es el que tiene 4 átomos de carbono. Este hidrocarburo se conoce como iso-butano.

Estos 2 hidrocarburos tienen la misma fórmula C_4H_{10} , pero es evidente que tienen estructuras diferentes. Como una consecuencia de esto, tienen propiedades y usos muy distintos. Estos tipos de compuestos se llaman “isómeros”, del latín “iso” que significa igual. Tienen la misma fórmula y el mismo número de átomos de carbono e hidrógeno, pero dispuestos en forma diferente.

HIDROCARBUROS OLEFINICOS O NO SATURADOS

Los hidrocarburos Oleofinicos son similares a las parafinas, con la excepción de que tienen un par de átomos de carbono unidos por una ligadura doble llamada “doble unión”. Para explicar el significado de esto nos referiremos al hidrocarburo oleofinico más simple, el etileno. El etileno tiene dos átomos de carbono y cuatro de hidrógeno. Por

tanto, su fórmula es C_2H_4 . Los dos átomos de carbono del etileno están unidos por una doble ligadura.

DI – OLEOFINAS

Hay también muchos hidrocarburos que tienen dos uniones dobles en su estructura. Estos se llaman Di-olefinas. También se llaman “dienos” y sus nombres siempre terminan en dieno. Un ejemplo es el butadieno que se usa para hacer goma sintética

CICLO PARAFINAS (O NAFTENOS)

Una cadena de tres o más átomos de carbono saturados se puede doblar para formar un hidrocarburo cíclico o circular. Estos hidrocarburos se llaman “ciclo parafinas”, pero también reciben el nombre de “naftenos” o “hidrocarburos nafténicos”.

Los hidrocarburos cuyas moléculas tienen forma de anillo con 3, 4, 7 y 8 átomos de carbono son muy inestables, y rara vez se encuentran en el petróleo. Sin embargo, el ciclo-pentano y el ciclo-hexano son hidrocarburos muy estables y una cantidad considerable de ellos se encuentra presente en el petróleo, especialmente en los llamados Crudos Nafténicos.

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Los hidrocarburos aromáticos son muy importantes, debido a que poseen un elevado octanaje y sirven para elaborar una diversidad de productos químicos. Generalmente los hidrocarburos aromáticos se llaman simplemente “aromáticos” porque tienen olores característicos y además, sirven para la fabricación de muchos perfumes aromáticos. También se les llama miembros de la “serie bencénica”, debido a que el “Benceno” es el miembro más simple de los hidrocarburos aromáticos,.

Los hidrocarburos aromáticos al igual que el ciclohexano tienen un anillo de 6 átomos de carbono. La característica distintiva del anillo aromático, es las tres uniones dobles que juntan alternadamente pares de átomos de carbono.

CAMBIO DE ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS HIDROCARBUROS

Mediante los procesos térmicos y catalíticos, es posible cambiar la estructura molecular de los hidrocarburos. Tal es el caso de la producción de aromáticos a partir de las parafinas y cicloparafinas.

CONCEPTOS BÁSICOS DE REFINACIÓN

REFINACIÓN DEL PETROLEO

El petróleo crudo, tal como se obtiene del subsuelo, casi no tiene uso. Es necesario someterlo a una serie de procesos de separación y purificación, a fin de convertirlo en productos utilizables en innumerables usos que van desde la simple combustión en una lámpara del alumbrado hasta en los complicados mecanismos de las turbinas de un avión supersónico. Estos procesos constituyen la esencia misma de la Refinación del Petróleo.

PRINCIPALES DERIVADOS DEL PETROLEO

Entre los productos que se obtienen de la refinación de los petróleos crudos citaremos los siguientes:

A. GASES DE REFINERÍA: Compuestos principalmente de metano, etano, propano y pequeñas proporciones de butanos y pentanos. En las refinerías donde existen procesos de descomposición térmica o catalítica, los gases de refinería contienen además, considerables cantidades de oleofinas de 2, 3 y 4 átomos de carbono. Mediante separación posterior de los gases de refinería se obtiene el etano, el propano comercial, el butano comercial y mezcla de ambos productos, conocidos comúnmente con el nombre de Gases de

Petróleos Licuados, GPL. También se obtienen fracciones livianas compuestas predominantemente de hidrocarburos con 5 átomos de carbono, conocidas con el nombre de concentrados de etanos. Las oleofinas también pueden separarse en varios productos de uso comercial.

B. NAFTAS, compuestas por hidrocarburos cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 32 y 240°C (90 y 464°F). Las naftas vírgenes se redestilan en tres fracciones, conocidas con los nombres de naftas livianas, medianas y pesadas.

Entre las naftas livianas algunas se conocen con el nombre químico de los hidrocarburos que predominan en su composición: isopentano, concentrados de pentanos, hexanos, heptano, etc. Las naftas vírgenes constituyen algunos de los componentes básicos para las mezclas de gasolinas de aviación y de motor, para los solventes industriales y para la alimentación de muchos procesos de reformación catalítica.

C. KEROSEN, es la fracción de petróleo que se obtiene entre los 200 y los 285°C. Se utiliza como combustible de iluminación y de turbinas de aviación, como solventes industriales y para mezclar combustibles destilados y residuales.

D. DESTILADOS LIVIANOS, que constituyen aquellas fracciones cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 230 y

340°C. Constituyen la base de los combustibles para la calefacción y motores diesel. Se les utiliza además como alimentación de procesos catalíticos.

E. DESTILADOS MEDIANOS, cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 340 y 380°C. Constituyen la base para combustibles diesel y alimentación de procesos catalíticos.

F. DESTILADOS PESADOS, compuestos de hidrocarburos que destilan entre 380 y 565°C. Constituyen los destilados que se utilizan para la obtención.

G. RESIDUOS, que son las fracciones que no se evaporan a temperatura igual o menor de 565°C y de los cuales se obtienen los combustibles residuales y los asfaltos.

CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE REFINACIÓN

Para visualizar un poco mejor los innumerables procesos a que se someten los petróleos crudos en una refinería, se les ha clasificado en los siguientes grupos:

- a.- Procesos de Separación.
- b.- Procesos de Purificación.
- c.- Procesos de Conversión.
- d.- Procesos de Mezclas.

Antes de tratar de explicar en lo que consisten estos procesos, conviene recordar algunos conceptos de Física elemental que, sin duda alguna, nos ayudarán a una mejor visualización de esos procesos.

Evaporación o Volatización

La evaporación o volatización es un fenómeno físico por el cual un líquido se convierte en vapor, cuando absorbe o se añade calor. Así por ejemplo, cuando calentamos agua hasta una temperatura de 100°C, se observa que de la superficie del líquido empiezan a desprenderse vapores, los cuales no cesarán de producirse hasta que dejemos de calentar, o el agua se haya consumido por completo.

Ebullición

Ebullición es, simplemente, una evaporación rápida.

Condensación

Se conoce con el nombre de condensación, el fenómeno físico mediante el cual un material en estado gaseoso pasa al estado líquido. Como es fácil deducir, la condensación es un fenómeno opuesto a la evaporación, y por ello siempre va acompañado de un desprendimiento de calor. Cada compuesto puro se condensa, prácticamente, a la misma temperatura a la cual se evapora.

Punto de Ebullición

Cuando calentamos un compuesto puro en estado líquido, llega un momento en que dicho líquido empieza a desprender vapores, cuya composición es exactamente igual de la del líquido que proviene. Como se trata de un compuesto puro, se mantendrá siempre la misma temperatura, hasta que el líquido se evapore completamente. Esa temperatura se conoce con el nombre de Punto de Ebullición.

Cuando el calentamiento se efectúa en el vacío, la temperatura necesaria para que se inicie el desprendimiento de vapores (Punto de

Ebullición) es mucho menor por tanto cuando se da el punto de ebullición de una sustancia se entiende que él ha sido medido a la presión atmosférica.

Margen ó intervalo de Ebullición

Cuando calentamos una mezcla de líquidos volátiles, como es el caso de los hidrocarburos, los vapores que se desprenden del líquido no tienen la misma composición de la mezcla líquida, sino que presentan una composición en la que predomina el componente más volátil. A medida que la evaporación prosigue, el porcentaje del componente más volátil se va haciendo cada vez menor hasta prácticamente desaparecer por completo. Por otra parte, la temperatura de evaporación no se mantiene constante, como en el caso de los compuestos puros, y por el contrario, varía entre el punto de ebullición del compuesto más volátil hasta el de más alto punto de ebullición del compuesto más volátil hasta el más alto punto de ebullición. Por esta razón, cuando se trata de mezclas de líquidos volátiles es más apropiado hablar de “margen” o “intervalo” de ebullición.

PROCESOS DE SEPARACIÓN

Los procesos de separación son los que se utilizan para separar el petróleo en fracciones de diferentes puntos de ebullición o para liberarlo de otras sustancias extrañas, que frecuentemente le acompañan cuando se obtienen de los yacimientos. Entre esas sustancias, las más comunes son: el agua, las sales más comunes en agua y los sedimentos sólidos solubles en agua.

Conviene mencionar que en muchos casos es difícil distinguir un proceso de separación de un proceso de refinación, ya que en un proceso de refinación también consiste en la separación de ciertas fracciones, que son consideradas como impurezas en el producto que se refina o purifica, pero que tiene su aplicación como productos terminados de extenso uso industrial. Tal es el caso de la extracción de solventes a las que se somete la fracción de lubricantes para aumentar su índice de viscosidad. En efecto, mediante la extracción con solvente se elimina la mayoría de los compuestos nafténicos y aromáticos de bajo índice de viscosidad, contenidos en las fracciones o destilados de lubricantes. Pero al mismo tiempo, esos compuestos nafténicos y aromáticos recuperados, tienen gran valor como solventes aromáticos, comúnmente utilizados en los procesos industriales.

Hecha esta aclaratoria, consideramos en este tema solo dos procesos auténticos de separación entre los muchos que pudiesen ser

considerados como tales en una refinería de petróleo. Estos procesos son los siguientes:

a. Destilación

Es un proceso de evaporación seguido de una condensación. Como es de suponer, la destilación se empleara siempre para separar compuestos o sustancias volátiles, con diferentes puntos de ebullición.

En la practica, esto no se hace de esta manera, ya que esto seria un proceso muy largo y costoso. En una refinería de petróleo, el crudo se calienta en un horno tubular, hasta una temperatura cercana a los 400° C. Esta temperatura es suficiente para evaporar la mayoría de los hidrocarburos que se encuentran en el petróleo. No obstante, esos hidrocarburos volátiles no logran evaporarse en el horno debido a que se encuentran disueltos en los hidrocarburos no volátiles, por efecto de la alta presión existente en el interior de los tubos del horno, tal como pertenece el dióxido de carbono (gas carbónico) disuelto en el líquido de las botellas de bebida gaseosa.

Las fracciones volátiles y medianas de petróleo se separan mediante un proceso de Destilación que se efectúa a, o muy cerca de, las presión atmosférica: en tanto que las fracciones menos volátiles o más pesadas se separan mediante Destilación al vacío.

b. Decantación

En una refinería el proceso de decantación se utiliza para separar del petróleo crudo el agua y los sólidos que normalmente contiene en suspensión. Como ambas sustancias son normalmente más pesadas que el petróleo crudo, tienden a sedimentarse cuando este se deja en reposo por cierto tiempo. La sedimentación puede acelerarse calentando al petróleo o mediante el uso de aditivos de emulsionantes.

La necesidad de separar el agua del crudo, se debe a que una rápida evaporación de ella en los hornos de calentamiento o en las torres de fraccionamiento, puede dar lugar a serias explosiones.

PROCESOS DE PURIFICACIÓN

Los procesos de purificación son aquellos que se utilizan para eliminar las impurezas y /o las fracciones indeseables contenidas en las fracciones provenientes de la destilación, a fin de hacerlas aptas para el uso al cual se le destinará.

Por cuanto los procesos de purificación son muy numerosos y en muchos casos específicos para ciertos productos los más utilizados a manera de introducción.

a. Tratamientos Químicos

En un principio, la refinación de las fracciones obtenidas del petróleo crudo por destilación eran liberadas de sus impurezas mediante tratamientos con sustancias químicas, entre las cuales jugaban un papel preponderante el ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio. Conviene mencionar además que esos procesos de purificación al igual que los que se usan en la actualidad, estaban dirigidos u orientados a mejorar el olor y el color de los productos vírgenes obtenidos por destilación.

Los tratamientos químicos generalmente consisten en lo siguiente:

- a. Contacto del producto a tratar con la sustancia química tratante.
- b. Separación del producto mediante la decantación
- c. Eliminación de los restos del material tratante en suspensión o solución en el producto
- d. Re-uso y disposición del material tratante.

b.- Extracción con solventes

Los procesos de extracción con solventes, mencionaremos a continuación los procesos utilizados para el tratamiento de las fracciones pesadas de petróleo, orientadas a producir las bases para los aceites lubricantes.

En las fracciones pesadas de petróleo, que se utilizan para producir los lubricantes, se encuentran presentes tres tipos de hidrocarburos: los parafínicos, los nafténicos y aromáticos. El primero de ellos posee un alto índice de Viscosidad; en tanto que los nafténicos y aromáticos presentan un índice de viscosidad regular y muy bajo, respectivamente. Existen solventes tales como el Fenol, el Furfural, el Nitrobenceno, el Chlorex (2,2 diclo - etil - eter), etc. Que puede disolver selectivamente los nafténicos y los aromáticos contenidos en dichas fracciones dejando en ellas sólo los hidrocarburos parafínicos de alto índice de viscosidad.

c) Extracción de fracciones de lubricantes

Muy pocas sustancias naturales poseen buenas características lubricantes; sin embargo es bastante frecuente encontrar fracciones pesadas de petróleo con buenas características de lubricación. Por otra parte no siempre es posible obtener esas fracciones de petróleo en cantidades suficientes como para abastecer la demanda actual de lubricantes, por lo cual se hace imperativo el desarrollo de procesos y aditivos que corrijan las características malas, o mejoren las buenas, originalmente presentes en esas fracciones de petróleo.

Para la obtención de aceites lubricantes a partir del petróleo crudo, se obtienen del crudo, por destilación, cortes de viscosidades apropiadas y se tratan de acuerdo con el uso final del aceite que se desea preparar.

La temperatura a la cual los cortes normales de aceites lubricantes destilan del crudo, es suficientemente alta para ocasionar la degradación del destilado por desintegración térmica, si la destilación se lleva a cabo a presión atmosférica. Por tanto, los cortes lubricantes se obtienen del petróleo por destilación al vacío. En general podríamos decir que hasta hace poco los procesos usados para mejorar la resistencia de un aceite a cambiar su viscosidad con la temperatura, eran procesos de extracción. Hoy en día se están utilizando procesos de tratamiento con hidrógeno para mejorar el color y el índice de viscosidad. Los detalles de los procesos de extracción varían con el solvente usado, pero en general el solvente se mezcla con el destilado, a una temperatura apropiada y en un recipiente especialmente diseñado para permitir el íntimo contacto de los dos líquidos. Luego se permite la separación del solvente, el cual se lleva consigo los componentes de bajo índice de viscosidad. El aceite ya sometido a extracción se llama refinado, y a la solución de los componentes de bajo índice de viscosidad en el solvente, se le conoce con el nombre de Extracto. El solvente se recupera por destilación, tanto del refinado como del Extracto, y se usa nuevamente en una operación continúa.

d) Desparafinacion de fracciones con lubricantes

El resultado del proceso de extracción tiene un alto índice de viscosidad, pero todavía contiene cierto tipo de parafinas con un punto de congelación y fluidez muy alto, que causa que el aceite tratado se solidifique a una temperatura relativamente alta, haciéndolo en esta forma inefectivo como lubricante. Para remover esta parafina, el refinado es sometido a una operación de desparafinación. Nuevamente se hace uso de la propiedad de ciertas sustancias de disolver, a bajas temperaturas, fácilmente el aceite pero no a la parafina. Principalmente dos tipos de solventes se usan en procesos modernos de desparafinacion, a saber, **el propano** y **las acetonas**, especialmente **cetona metil- etilica**.

Hidro-refinación

Este proceso es simplemente un tratamiento con hidrógeno de las fracciones obtenidas del petróleo por destilación.

Este proceso con pequeñas variaciones, puede aplicarse a todas las fracciones del petróleo producidas en una refinería. Su objeto principal es el de mejorar el color, el olor, la estabilidad y otras características importante de los productos. Tambien se usa para remover el azufre y los compuestos oxigenados presentes en los destilados del petróleo.

La hidro-refinación se usa principalmente para el tratamiento de la gasolina (Nafta), aceite diesel y aceite lubricantes, aunque también puede usarse para el tratamiento de kerosén, aceite de calefacción, gas oil pesado parafina (cera).

La hidro-refinación de naftas mejora su estabilidad, eliminando compuestos oxigenados que forman sustancias gomosas e interfieren en el proceso de hidroformación. También disminuye el contenido de azufre de la nafta, lo cual la hace menos corrosiva, más susceptible al tetraetilo de plomo y más susceptible a la hidroformación.

Proceso de conversión

Los procesos de conversión, son aquellos mediante los cuales se cambia la estructura molecular de los hidrocarburos, originalmente presente en el petróleo crudo o sus derivados.

La estructura molecular de los hidrocarburos, puede cambiarse mediante desintegración térmica o catalítica, por combinación o síntesis de moléculas (polimerización y alquilación), o por reformación molecular (hidro-formación).

Descomposición térmica

La desintegración o descomposición térmica es una de los pocos procesos que no se valen de un catalizador. En un desintegrador térmico, el destilado de petróleo se calienta a una temperatura superior a los 500 °C (923 °F), mientras se somete a presiones cercanas a las 1000 lb/in². En estas condiciones, las moléculas de hidrocarburos más pesadas se parten en porciones más pequeñas, del tamaño de las que se encuentran en la gasolina.

Descomposición catalítica

La descomposición catalítica esta orientada hacia la misma función de la descomposición térmica, no obstante el uso de catalizadores permite controlar el proceso hacia la obtención de productos con características más definidas, y al mismo tiempo se logra aumentar notablemente la eficiencia del proceso de conversión. El uso de catalizadores permite además condiciones de operación menos severas que las imperantes en los procesos de desintegración térmica.

Reformación térmica

La reformación térmica o catalítica es en realidad una variedad de descomposición, térmica o catalítica respectivamente, que se aplica a las naftas de bajo octanaje para transformarlas en componentes de gasolina de alto octanaje. por lo general dichos procesos envuelven la transformación de hidrocarburos parafínicos o naftenicos a hidrocarburos aromáticos, con formación o evolución de hidrógeno. Entre estos se encuentran los siguientes procesos normalmente presentes en la mayoría de las refinerías que operan en el mundo: hidroformación, platformación, ciclación, etc.

Coquificación

Estos procesos son destinados a obtener el mayor rendimiento de productos livianos, a partir de los destilados pesados. Durante los procesos de desintegración térmica o catalítica siempre se produce carbón (coque) como resultados de las acciones que tienen lugar en el proceso. A medida de que avanza el proceso de descomposición, la cantidad de coque producido se hace cada vez mayor. En virtud de este hecho, es posible concebir procesos que den como resultados destilados livianos de coque. Estos procesos son los que se conocen con el nombre de coquidificación o coquización.

Procesos de Mezclas.

Una gran mayoría de los productos que se obtienen en una refinería de petróleo, son el resultado de mezclas de dos o más cortes primarios, provenientes de las plantas de destilación. Dichas mezclas se realizan en los tanques de almacenamientos de producto, donde la homogenización se logra, mediante un proceso de recirculación, mediante inyección de aire, mediante un sistema mecánico rotatorio, o una combinación de ellos.

ASFALTENOS:

Los asfaltenos son moléculas de hidrocarburos que se encuentran presentes en el petróleo, poseen un alto peso molecular que varía entre (1000- 50000 Kg/Kmol), están compuestos por una cadena carbonada de policíclicos aromáticos de estructura amorfa . Se caracterizan por ser insolubles en alcohol y en las fracciones livianas de hidrocarburos parafínicos como el n-pentano y el n-heptano , son solubles en solventes aromáticos como el benceno, tolueno, xileno y también en cloroformo y bisulfuro de carbono, son ligeramente solubles en éter y acetona. [2]

Se consideran heterocompuestos formados por los fragmentos más polares del crudo, no volátiles, muy difíciles de craquear y por lo contrario tienden a polimerizar y a condensar hasta formar coque. Contienen porciones bastante elevadas de oxígeno y azufre. Es de suma importancia mencionar que la floculación y la precipitación de los asfaltenos son dos fenómenos separados ya que es posible que bajo ciertas condiciones ocurra la floculación sin que ello dé lugar a que las partículas floculadas lleguen a precipitar.

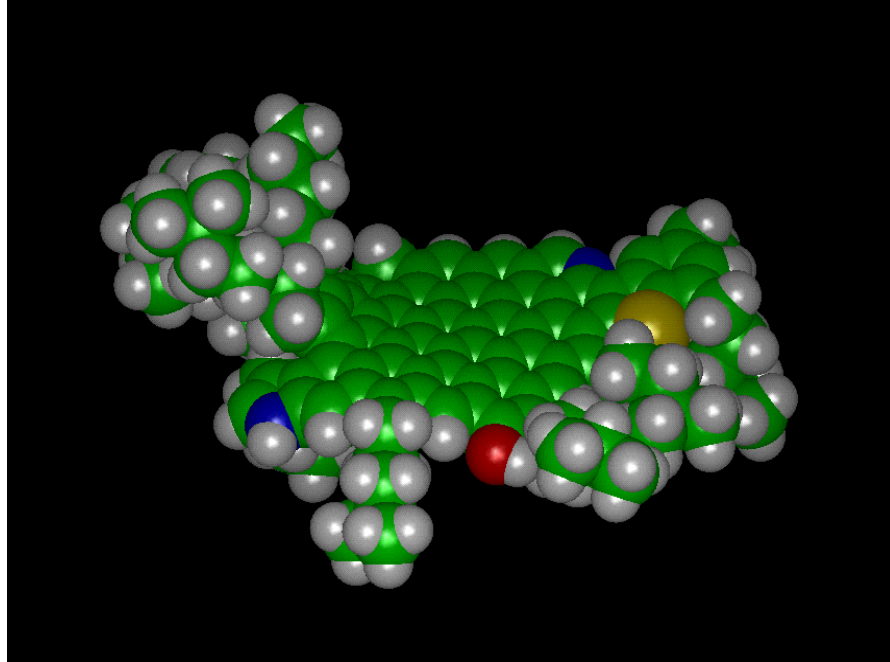


Figura 1. Vista 3D de una Molécula de Asfaleno de un Crudo Venezolano
(Cortesía del Prof. J. Murgich)

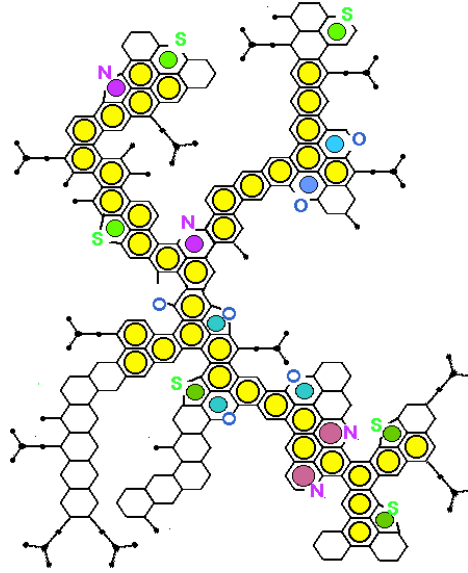


Figura 2. Molécula de asfalteno propuesta para un crudo mexicano
RESINAS:

Las resinas son la fracción de crudo constituidas por agregados de anillos aromáticos fusionados entre sí, la cual es insoluble en propano líquido, pero soluble en n-heptano, sus estructuras son similares a los asfaltenos, pero su peso molecular es menor. Poseen una relación más alta de cadenas parafínicas y anillos aromáticos. [2] Por esta causa cuando los núcleos de asfaltenos, los cuales tienen una relación baja de cadenas parafínicas /anillos aromáticos, son recubiertos por las resinas, éstas se constituyen en una interfase de transición entre el núcleo del asfalteno y el resto de la matriz de crudo, la cual tiene una relación alta de parafinas aromáticas.

La diferencia existente entre las resinas y los asfaltenos se basa en que éstas son solubles en algunas parafinas normales como el n-pentano, n-hexano y n-heptano, mientras que, los asfaltenos no lo son.

TEORÍAS DE PRECIPITACIÓN DEL ASFALTENO:

Las investigaciones sobre la composición química de las fracciones pesadas de petróleo tales como resinas y asfaltenos ha sido muy difícil debido a lo complejo de su naturaleza. La primera aplicación científica conocida del asfalteno fue la del químico francés Nicéphore Niépce (1765-1833). De acuerdo con los expertos del “Instituto de Conservación Getty”, la primera fotografía sobreviviente de Niépce (1826-1827), actualmente en Austin, Texas fue hecha exponiendo una delgada capa de bitumen cepillado en un plato de estaño. Cuando se expuso por 8 horas en una cámara oscura la imagen pudo ser producida disolviendo el bitumen no expuesto en aceite de lavanda. [3]

El concepto de asfalteno se introdujo por J.B Boussingault en Francia 1837. Boussingault describió los constituyentes encontrados en algunos bitúmenes del este de Francia y en el Perú. Uno de los primeros modelos más destacados es de Hirschberg y Burke (1984), quienes realizaron experimentos para determinar el fenómeno de la precipitación del asfalteno mediante un equilibrio termodinámico líquido-líquido de una mezcla de pseudocomponentes, una de los cuales representa el asfalteno y el otro el resto de las fracciones que constituyen el crudo. Bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, el crudo se puede separar en dos fases líquidas, una de las cuales está formada por el asfalteno y la otra está formada por ambos componentes. [4]

Kawanaka, Park y Mansoori (1988) modificaron el modelo de Hirschberg y Burke, introduciendo la suposición de que los asfaltenos en solución son polidispersos con una distribución másica discreta de N clases, aunque este modelo sigue suponiendo que los depósitos están constituidos por un solo componente. [5]

Ngheem et al. (1989), desarrolló un modelo que integra los cálculos de solubilidad termodinámica del asfalteno con los balances de masa de un proceso “Flash”. Este modelo consistió en un punto “Flash” bifásico de vapor –líquido con el cálculo

adicional de la solubilidad del asfalteno en el líquido resultante del equilibrio Vapor-Líquido.

Leontaritis y Mansoori (1987), desarrollaron un modelo coloidal el cual considera al asfalteno como una partícula coloidal en solución que se encuentra peptizada de moléculas de resinas que evitan la agregación del asfalteno. Estos establecen un equilibrio termodinámico líquido-sólido de la misma forma que los modelos anteriores, pero aplicado a la resina en lugar del asfalteno. Ellos también introducen conceptos como el de potencial químico o fugacidad crítica para la resina, por debajo de la cual el asfalteno se agregaría. [6]

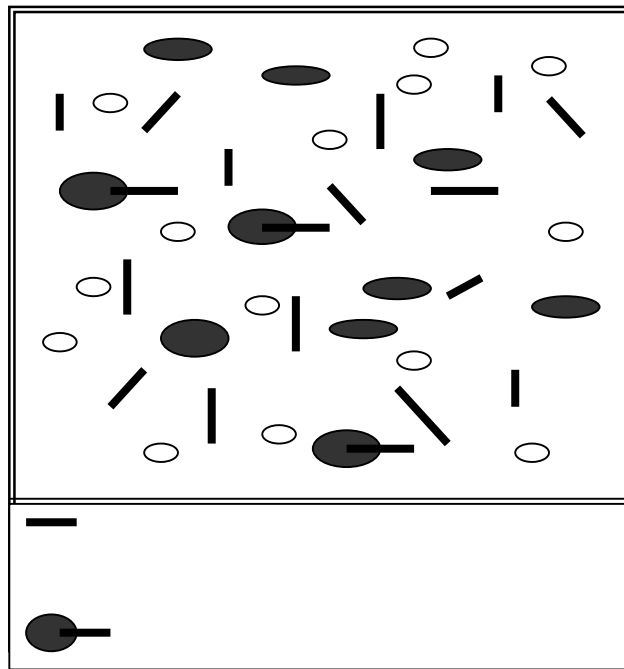


Fig 3. Disposición de asfaltenos en el crudo según el modelo termodinámico molecular

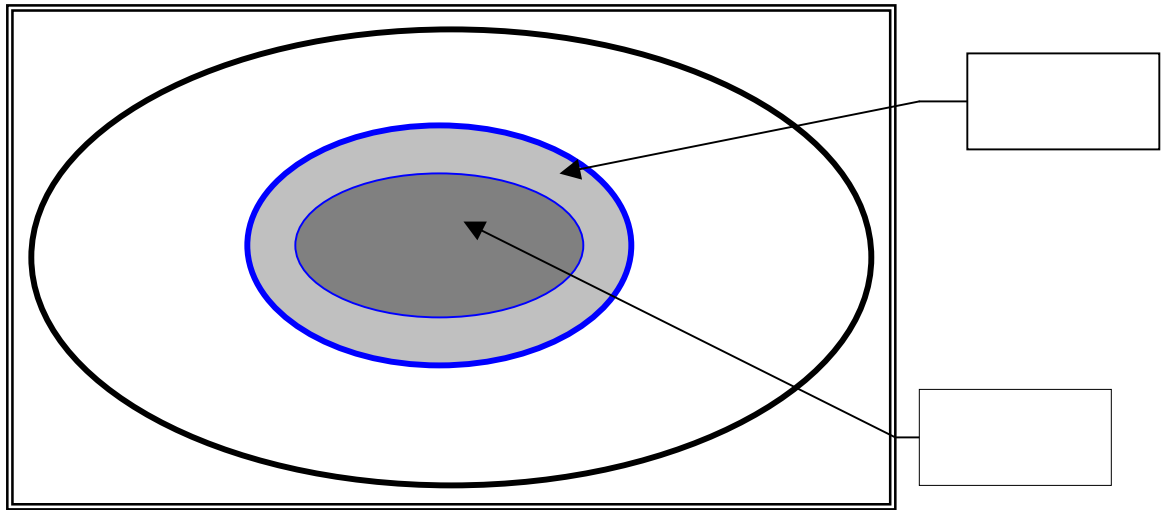


Figura 4. Modelo termodinámico coloidal

SOLUBILIDAD DE LOS ASFALTENOS

Los asfaltenos son solubles en solventes aromáticos como benceno, tolueno o xileno y son insolubles en parafinas lineales como n-pentano, n-hexano y n-heptano, los cuales son considerados como los agentes precipitantes de los mismos. La cantidad de precipitado que se obtiene con cada uno de los agentes precipitantes difiere. Lo que normalmente sucede es que se obtendrían mayor depósito con n-pentano en vez de con n-heptano. [7]

Es decir, el porcentaje de asfalto que puede ser precipitado está relacionado con el tipo de solvente utilizado para su precipitación. Por medio de experimentos se ha determinado que el uso de parafinas de cadena lineal y ramificada u olefinas terminales causan importantes variaciones en el porcentaje de asfaltenos obtenidos (mayor al 15%).

También se ha determinado que las cicloparafinas tienen un efecto muy marcado sobre el asfalto precipitado y los resultados que se obtienen son distintos a los de cualquier otro solvente hidrocarburo no aromático. Ejemplo de esto que cuando

usamos ciclopentano, ciclohexano o sus metil-derivados como precipitantes, sólo cerca del 1% del bitumen permanece insoluble. Esto hace que el poder de solvente en estos hidrocarburos entre en el rango de poder de solvencia de los aromáticos.

DESCRIPCIÓN DE LA PRECIPITACIÓN DE LOS ASFALTENOS

La precipitación de los asfaltenos no es más que el fenómeno en el que un crudo referido bajo ciertas condiciones favorables de presión, temperatura composición química y régimen de flujo se separa en una o dos fases fluidas de grandes proporciones (gas y/o líquido) y una fase de menor tamaño que es sólida que está constituida principalmente por los asfaltenos ya antes definidos . [8]

Para un crudo definido el porcentaje de precipitado generalmente es mayor a medida que disminuye la cantidad de átomos de carbono del agente que lo precipita.

La precipitación del asfalteno se pone de manifiesto en todas las fases de la producción, transporte y procesamiento del hidrocarburo. Por esta razón es considerado un problema de peso ya que éste puede causar daño a todo el camino que recorre el crudo afectando a la formación, pozos, equipos y accesorios de superficie.

FACTORES QUE INDUCEN A LA PRECIPITACIÓN DE ASFALTENOS

Básicamente lo que causa que los asfaltenos sean depositados es un cambio de solubilidad de los mismos en el crudo, dichos cambios se deben a alteraciones del balance termodinámico que mantienen las moléculas de éstos en solución. La presión, temperatura y la composición del crudo son los principales parámetros que controlan la solubilidad del asfalteno y a su vez éstos son afectados por cualquier acción de naturaleza química, eléctrica, mecánica presente durante el proceso de producción.

Los principales factores que pueden originar la floculación y precipitación del asfalteno son:

Factores termodinámicos

La presión y la temperatura son las variables operacionales más importantes del proceso de producción y la solubilidad de la molécula del asfalteno se ve afectada cuando existen cambios graduales en éstas, estos cambios están sujetos a la velocidad del fluido, a su interacción con obstrucciones tales como los canales porosos, perforaciones, válvulas de subsuelo, conexiones entre tuberías, reductores etc., que son entes controladores de flujo. Con un buen manejo de estos factores se puede controlar la precipitación del asfalteno.

- **Efecto de la Temperatura:**

En el yacimiento las condiciones de flujo son consideradas isotérmicas, por tal el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de los asfaltenos en la formación es constante teniendo poca influencia en futuras variaciones. Mientras que en las tuberías de producción tanto en el fondo como en la superficie además de los equipos de superficie, se ha observado un efecto contradictorio de la temperatura sobre la solubilidad de los asfaltenos, ya que para ciertos crudos un aumento de ésta favorece la dispersión y en otros ocasiona la precipitación. [9]

- **Efecto de la Presión:**

La presión tiene importante influencia sobre la precipitación de los asfaltenos, esto se debe a la acción que ejercen los gases disueltos y los componentes volátiles de la mezcla de hidrocarburos. De los distintos estudios realizados el efecto de la presión sobre la precipitación del asfalteno el que más se asemeja a la realidad es de Hirschberg y colaboradores en 1982, los cuales desarrollaron el modelo termodinámico molecular, con el que se pueden realizar predicciones sobre el comportamiento de los asfaltenos en cuanto a su precipitación.

La figura 5 muestra los resultados arrojados por el modelo de Hirschberg. En la misma se representa esquemáticamente la solubilidad de los asfaltenos de un crudo en función de la presión. El perfil de la curva generalmente es el mismo para cualquier tipo de crudo asfalténico y de ella se pueden hacer las siguientes observaciones:

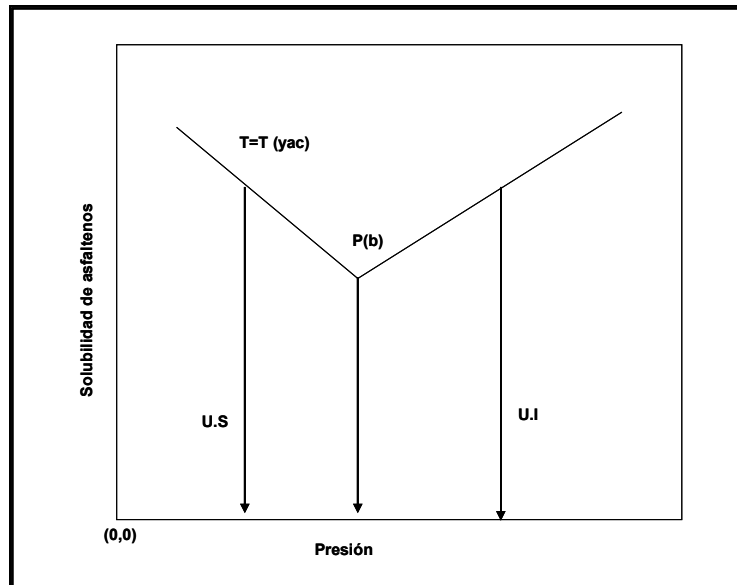


Figura 5. Solubilidad del asfalteno en el yacimiento en función de la presión.

- Inicialmente la cantidad de asfaltenos solubles es máxima cuando la presión de la celda que simula el yacimiento está por encima del punto de burbujeo y se aproxima a su equilibrio natural y original en el yacimiento.
- A medida que la presión disminuye, ocurre lo mismo con la solubilidad de los asfaltenos como consecuencia de la expansión de los componentes livianos del crudo, los cuales alteran el equilibrio original de la solución.
- La solubilidad de los asfaltenos en el crudo tiene un valor mínimo a la presión de burbuja, ya que se producen cambios en la composición del crudo.

Por debajo del punto de burbujeo, aparece una capa de gas libre que constituye los componentes más livianos, los cuales son los causantes directos de la precipitación; por lo que si la presión llegara hasta este punto, a nivel de la celda de laboratorio, el crudo es capaz de redisolverse en su seno, al asfalteno que flocculó, es decir el proceso de floculación se revierte y parte del asfalteno precipitado es redisolto por el crudo. Este estudio ha sido comprobado a nivel de producción en los campos

Haasi-Messaoud en Argelia y Ventura Avenue en California. Los problemas por precipitación de asfaltenos se detuvieron una vez que la presión del yacimiento fue menor que la presión de burbuja del crudo presente.

Dicho de otro modo, Hirschberg y colaboradores demostraron que para una temperatura y composición constantes, existe un valor de presión a través del cual se inicia la floculación de asfaltenos, el cual es definido como onset o umbral de floculación. Así en la figura 6 que representa la curva típica de floculación, asfaltenos dispersos vs presión, se puede observar que para este tipo de sistemas existen dos tipos de umbrales de floculación, un “umbral superior” y un “umbral inferior” que se encuentran a valores de presión superior e inferior a la presión de burbuja, respectivamente. Esta curva presenta un mínimo el cual corresponde al máxima precipitación de asfaltenos para una composición y una temperatura definida. A partir de este valor una disminución de la presión originará un aumento de solubilidad de los asfaltenos en crudo.

Con base a estas observaciones se concluyó que los problemas de deposición de asfaltenos se producen en crudos provenientes de yacimientos sub-saturados en etapa monofásica líquida, es decir cuando la presión cae desde la presión estática del yacimiento hasta la presión de burbujeo del crudo. De Boer, determinó que la variación de la solubilidad de asfaltenos en un crudo, por unidad de caída de presión en el caso de crudos livianos sub-saturados ($P_y > P_b$) es mucho mayor que en el caso de crudos pesados, los cuales generalmente están saturados ($P_y = P_b$). Este efecto explica el por qué muchos yacimientos de crudos livianos con porcentajes de asfaltenos insignificantes, causan serios problemas de precipitación de asfaltenos, mientras que muchos yacimientos de crudos pesados con contenidos

de asfaltenos de hasta el orden de 16%, operan en condiciones normales en cuanto a la estabilidad de los asfaltenos en el crudo.

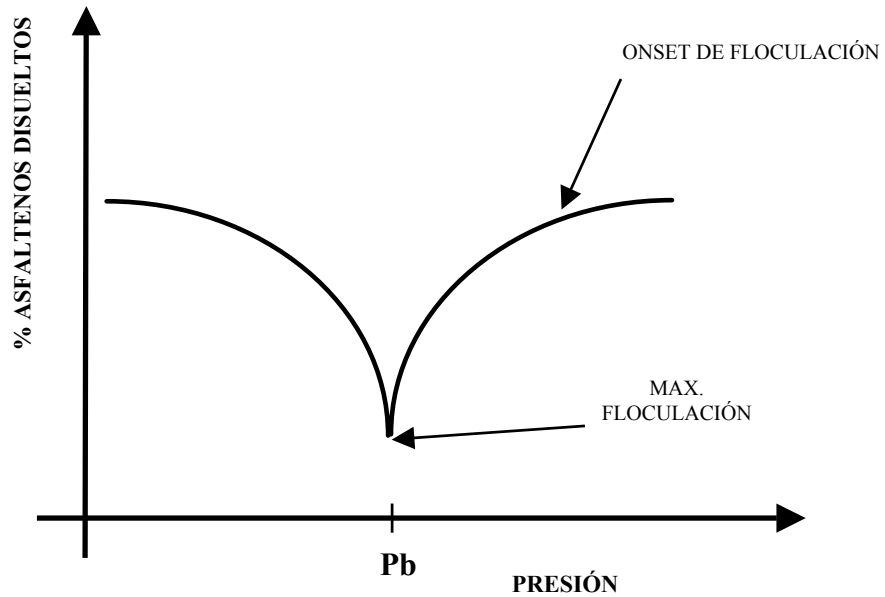


Figura 6. Curva típica de floculación de asfaltenos

- **Efecto de la Composición.**

Con respecto a la composición del crudo es importante conocer la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos que posee el crudo, pues tanto los saturados como los asfaltenos favorecen la precipitación, mientras que las fracciones aromáticas como las resinas evitan la precipitación. Por ejemplo el crudo Boscán tiene alto contenido de asfaltenos, pero la cantidad de resinas que posee mantienen los asfaltenos estables. Así mismo posee una baja relación saturado-aromático.

En INTEVEP se caracterizaron 29 crudos de diferentes campos de Venezuela y graficaron los resultados obtenidos para observar la influencia de las fracciones de aromáticos, saturados, resinas y asfaltenos en la estabilidad de los crudos. Es notable la influencia de las fracciones de saturados en la inestabilidad de los crudos asimismo las resinas juegan un papel muy importante en la estabilidad. En la figura 7 se puede observar que el porcentaje de asfaltenos está aproximadamente en el mismo rango de valores tanto para crudos estables como para los inestables. Es decir que un pozo con bajo contenido de asfaltenos puede generar más problemas que un pozo con alto porcentaje, dependiendo de sus relaciones saturado/aromático, resina/asfalteno. . [9]

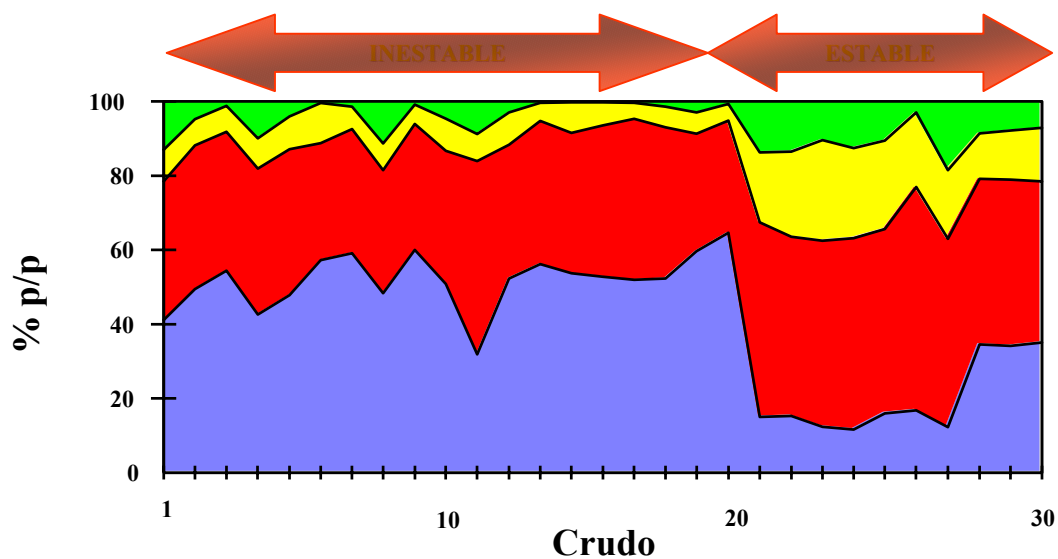


Figura 7. Efecto de la composición

- **Factores Químicos:**

Desde el punto de vista químico, existen diferentes vías por las cuales se puede provocar cambios en la composición del crudo y por consiguiente, la floculación de asfaltenos. Estas se encuentran asociadas a los casos de contacto íntimo del crudo

con sustancias no involucradas en el proceso natural de producción. Los factores exógenos que más influencia tienen en la estabilidad de los asfaltenos en el crudo son:

1. Inyección de Gas Natural y Mezcla con Diluentes Condensados y Livianos:

La precipitación de los asfaltenos ha sido explicada como un fenómeno de solubilidad. La dilución de un petróleo con gases de hidrocarburos y parafinas livianas, causa la precipitación de asfaltenos como consecuencia de los cambios producidos en la composición del crudo, al disminuir la relación de carbono hidrógeno. Si se toman en cuenta los resultados, se podría esperar que la desgasificación o liberación de estos componentes mejore la solubilidad de los asfaltenos y esto sucede cuando la presión cae por debajo del punto de burbujeo permitiendo la formación de la fase gaseosa.

2. Tratamientos de estimulación con ácidos, solventes, surfactantes y álcalis:

El uso de ácidos en tratamientos de estimulación promueve la formación de películas rígidas o viscosas que taponan la cara del pozo y perforaciones, siendo sumamente difíciles de remover, puesto que una vez formado, es muy difícil conseguir un contacto íntimo entre el solvente y las partículas de asfaltenos. Asimismo se han presentado casos de taponamiento luego de tratamientos con solventes con alto contenido de parafinas de bajo peso molecular. (Ej. kerosén y diesel utilizados en labores de limpieza) o con tensiones superficiales menores de 25 dinas/cm^2 a 25°C y por el sobre tratamiento con determinados surfactantes o álcalis que originan alteraciones en el pH y en la composición del medio.

3. Mezclas de Crudos de Diferente Origen:

La mezcla accidental o deliberada de crudos diferentes puede causar la floculación y precipitación de los asfaltenos. Esto sucede por ejemplo, cuando se mezclan crudos asfálticos con crudos parafínicos o condensados muy livianos. Para evitar estos inconvenientes es necesario realizar pruebas de compatibilidad de los crudos, mezclándolos proporcionalmente según condiciones operacionales y determinando la estabilidad de las mezclas .

- **Factores Eléctricos:**

Los estudios en cuanto al fenómeno de la precipitación de asfaltenos a nivel del medio poroso llevados a cabo por Preckshot et al., Dykstra et al., y continuados por Lichaa, permitieron determinar que una de las causas de la floculación de asfaltenos era la desestabilización de estos compuestos por la presencia de un campo eléctrico que se segregaba debido al flujo de los fluidos dentro del medio poroso.

Asimismo estudios realizados por Leontaritis y Mansoori demostraron que los asfaltenos poseen una carga eléctrica intrínseca. Esta carga ha sido considerada parcialmente como responsable de la estabilidad de la micela asfalto resina, según el modelo coloidal propuesto por los mismos. La generación de un potencial de corriente producido por el flujo de fluidos a través del medio poroso o la aplicación de un potencial externo suficientemente grande, puede neutralizar las cargas eléctricas y perturbar el balance de fuerzas entre las micelas causando la floculación.

- **Factores Mecánicos:**

Dentro de los factores mecánicos se encuentran los efectos de cizalla por equipos de bombeo de subsuelo, fuerzas de fricción, fuerzas de impacto entre dos partículas etc.

- **Otros Factores :**

Hay evidencia de que cualquier sólido suspendido en el crudo (finos de arcillas o minerales, limaduras de metales, sedimentos, grava, etc.) a menudo favorecen los procesos de precipitación de asfaltenos. Estas partículas suspendidas en el crudo, pueden servir de núcleos o sitios de nucleación que promueven la adhesión de las partículas de asfaltenos, formándose así grandes cadenas de moléculas o partículas que tienden a precipitar más rápidamente de la solución del crudo. Este efecto ocurre sobre todo a nivel de las perforaciones y por supuesto será más marcado a nivel de las tuberías donde las rugosidades internas también representan sitios de nucleación para estos compuestos.

EFFECTO DE LA PRESIÓN DURANTE LA PRODUCCIÓN DE UN POZO

La terminación de un pozo se lleva a cabo con la finalidad de establecer comunicación entre la formación y el hoyo del pozo, de tal forma que sea posible llevar la producción de fluidos a la superficie. Cualquier tipo de restricción en la vecindad inmediata del hoyo, que cause reducción en la productividad del pozo, se conoce como daño a la formación. Durante las operaciones de perforación, completación, reacondicionamiento, estimulación producción o inyección, ocurren movimientos de fluidos hacia fuera y adentro de la formación que crean un daño por la restricción en los canales de flujo.

La presencia de daño en las cercanías del pozo. Ocasiona una caída de presión adicional cerca del hoyo del pozo donde pone a los asfaltenos en condiciones de precipitación. Esta caída de presión está relacionada con las condiciones termodinámicas (umbral de floculación, valor de presión a partir de la cual se inicia la floculación de asfaltenos). Con base a estas observaciones se puede decir que la deposición de asfaltenos se produce en crudos provenientes de yacimientos sub saturados en etapa monofásica líquida, es decir, cuando la presión cae desde la presión estática del yacimiento hasta la presión de burbujeo del crudo. Una vez ocurrida la precipitación obstruye los poros de la formación y ocasiona pérdida en

la productividad del pozo , esta caída de presión puede ser tratada como un efecto inercial turbulento (sturb). Este factor usualmente se determina mediante pruebas de restauración y es equivalente a un factor de pseudodaño que abarca: componentes originados por el flujo que no obedece la ley de Darcy y componentes causados por las condiciones actuales de las perforaciones y sus alrededores. En general este daño puede eliminarse por medios químicos, salvo en algunas ocasiones, que habrá que recurrir a medios mecánicos como el fracturamiento hidráulico de la formación para sobrepasar la zona dañada. Las reducciones de temperatura o presión asociadas al flujo de petróleo crudo que contengan cantidades apreciables de material asfáltico y parafínico, pueden dar por resultado una deposición de estos materiales. Esta deposición puede reducir la permeabilidad de la formación, mediante el bloqueo de los espacios porosos.

INSTRUCTIVO DE PRÁCTICAS



LAS PRACTICAS A REALIZAR SON LAS SIGUIENTES

Práctica N° 1: PORCENTAJE DE AGUA Y SEDIMENTOS EN DERIVADOS DEL PETRÓLEO.

Práctica N° 2: GRAVEDAD API Y DENSIDAD DE CRUDOS Y DERIVADOS DE PETRÓLEO.

Práctica N° 3 VISCOSIDAD SAYBOLT, REOLOGÍA DE PRODUCTOS DEL PETRÓLEO.

Práctica N° 4: DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA DE CRUDOS O DERIVADOS.

Práctica N° 5: PUNTO DE INFLAMACIÓN Y COMBUSTIÓN EN PRODUCTOS DE PETRÓLEO.

Práctica N° 6: PUNTO DE ENTURBIAMIENTO Y FLUIDEZ DE PRODUCTOS DE PETRÓLEO.

Práctica N° 7: PRESIÓN DE VAPOR REID EN PRODUCTOS DE PETRÓLEO.

Práctica N° 8: ASFALTENOS MEDIANTE EXTRACCIÓN CON SOLVENTE.

PRÁCTICA N° 1

AGUA Y SEDIMENTOS

ASTM D 96, D 95 Y D 473

Si un combustible de petróleo debe ser quemado en una caldera o un motor, la materia extraña dentro de él es indeseable. Cantidades excesivas de estas impurezas como agua o sólidos contaminantes, pueden interrumpir la operación de la unidad y algunas veces dañarla.

En la industria los sedimentos afectan las operaciones de refinado a las cuales pueden verse sometido un crudo, ya que estos generan incrustaciones y taponamientos en los tanques de almacenamientos y líneas de flujo, además de taponar los quemadores cuando es usado como combustible directamente o en fracciones derivadas de este.

A nivel internacional se ha establecido que los crudos para poder ser comercializados deben poseer un porcentaje de agua menor de 1%, y en crudos destinados a operaciones de refinación este debe ser menor de 0.7%. Aquellos crudos que poseen un porcentaje de agua que

exceden el 1%, presentan problemas de corrosión en los tanques y líneas de flujo ya que el agua arrastra sales disueltas como sulfatos y carbonatos.

El agua y el sedimento, pueden ser determinadas por un procedimiento de centrifugación. El agua sola puede ser determinada con mas precisión por destilación, mientras que el sedimento puede ser mediante la extracción con solvente o por filtración en caliente.

Las pruebas referidas son las siguientes:

ASTM D 96 agua y sedimentos en petróleos crudos.

ASTM D 95 agua en los productos de petróleo y otros
Materiales bituminosos.

ASTM D 473 sedimentos en los petróleos crudos y los aceites combustibles por extracción.

AMS 80.61 E (método de laboratorio de Exxon), Sedimentos de los Combustibles Pesados (Fuel-Oils) por filtración en caliente.

MATERIALES Y EQUIPOS

Centrífuga con velocidad de 1500 rpm; Tubos centrífugos con capacidad para 100 ml; Baño de circulación 120 °F; Equipo de destilación (baño de cuello corto y unión esmerilada con capacidad de 250 ml, trampas de vapor, condensador de reflujo); Manta de calentamiento; Cilindro de 100 ml; perlas de vidrio.

SUSTANCIAS

Muestra de crudo; solvente (tolueno, xileno, kerosén).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

a) MEDICIÓN DE AGUA Y SEDIMENTO DEL PETRÓLEO CRUDO.

ASTM D 96

1. Se agita la muestra en su envase original con el fin de homogenizarla.
2. Se agregan 50 ml de muestra y 50 ml de tolueno (solvente) en dos tubos centrífugos y se agitan vigorosamente hasta homogenizar la mezcla.
3. Se sumergen en un baño de agua a 120 °F por 10 minutos, y se agitan por 10 segundos, luego se colocan en la centrífuga en una velocidad de 1500 rpm por un tiempo de 10 minutos.
4. Se lee el volumen combinado de agua y sedimento en cada tubo, y se vuelven a centrifugar los tubos. Después de tres lecturas consecutivas que den resultados equivalentes (la diferencia entre ella debe de ser menor a una subdivisión del tubo), la suma de los volúmenes de agua y sedimentos de los tubos es reportada como porcentaje de agua y sedimentos, por el método de centrifugación.
5. Cuando sea necesario, puede utilizarse un demulsificante para promover la separación, el cual deberá mezclarse con el solvente.

b) MEDICIÓN DE AGUA EN PRODUCTOS DEL PETRÓLEO Y OTROS MATERIALES BITUMINOSOS

ASTM D 95/IP 74

1. Agitar la muestra vigorosamente con el fin de homogenizarla. Seleccionar la trampa de vapor dependiendo del % de agua estimado.
2. Si la muestra contiene menos del 10% de agua, añadir 50 ml de muestra en el balón de destilación. Limpiar los restos de crudo en el cilindro con 25 ml de solvente y añadir esta porción al balón; luego repetir con dos porciones sucesivas de 12.5 de solvente. Agregar unas perlas de vidrio.
3. Montar el equipo de destilación, al balón se le adapta la trampa de destilación con un tapón de goma por uno de sus extremos (de ser necesario), la parte esmerilada va unida al condensador. Hacer las conexiones de agua en el condensador.
4. Calentar la mezcla hasta la ebullición y que la cantidad de destilado que se recobre en la trampa sea de 2 a 5 gotas por segundo. La destilación termina cuando ninguna parte del aparato, a excepción de la trampa, aparecen gotas de agua.
5. Medir la cantidad de agua en la trampa. El volumen de agua acumulado multiplicado por cien y dividido por el volumen de la muestra es reportado como porcentaje de agua en volumen.

Importancia de los resultados:

Lo mismo que en muchas otras pruebas, la determinación de agua y sedimento da resultado que debe de ser interpretados con base a experiencia previas. Es obvio que grandes cantidades de agua y/o sedimentos pueden causar problemas en casi cualquier aplicación. Sin embargo, las diferentes aplicaciones pueden tolerar concentraciones de diferentes impurezas. Además, cantidades de agua y sedimento determinadas por varios procedimientos de prueba, no son idénticas.

Por consiguiente, para cualquier aplicación particular es necesario determinar la relación entre la tolerancia de la misma aplicación y los resultados de una o de más pruebas. Cuando se han logrado estas pruebas pueden ser utilizadas como controles para esta aplicación.

Sería bueno recordar que todo producto de petróleo pueden estar limpio cuando sale de la refinería y ser contaminado durante el almacenamiento y el manejo, inclusive con agua de condensación. El agua y el sedimento son recogidos por el aceite en los tanques de los buques y otros tipos de transporte y almacenamiento.

Glosario

Agua y Sedimentos: Es la cantidad de agua y sedimento que permanece en suspensión en el petróleo o sus productos. Esta catalogado como impureza en suspensión.

Emulsión: Es una mezcla íntima de petróleo y agua que se hace imposible de romper sin un tratamiento adecuado, tal como el uso de los demulsores. Generalmente agregando unas pocas gotas de demulsor es posible romper la emulsión. La emulsión se presenta como una franja achocolatada entre el nivel superior del agua y el nivel inferior del petróleo.

El uso de demulsores con solventes se puede permitir siempre que exista consentimiento mutuo entre las partes involucradas en la inspección y que las pruebas demuestre que no pueden obtener en otra forma resultados correctos y siempre que el demulsor mismo no contribuya a incrementar el agua y el sedimento.

Entre los demulsores comerciales se encuentran:

Tetrolite F-46.

Tetrolite C-10.

Fenol.

Bases nitrogenadas.

Ácidos Nafténicos.

Agua Libre: Se le encuentra debajo del petróleo y cuando hay emulsión, debajo de esta. En algunos crudos se presenta turbia debido a la suspensión de limo.

Lodo y arena: Es la parte sólida que se deposita en el fondo de probeta. También se acumula en el fondo de los tanques formando extractos, lo que hace que el fondo del mismo sea bastante irregular. En muchos casos consiste en granos de arena y, en otros.

Trazas: Si cuando se pruebas a ciertos crudos, en su mayoría del tipo liviano, el agua y el sedimento que aparecen en cada tubo de muestreo es inferior a 0,05 ml o sea por debajo de la primera marca, lo que representa un total combinado menor a 0,10 ml, el resultado se anotará en la hoja de aforo como "trazas" y no se deducirá cantidad alguna de agua del volumen de crudo fiscalizado.

Columna de destilación: Columna de vidrio, en la cual entran los gases resultado del proceso de calentamiento, los cuales serán sometidos a un proceso de condensación a través del flujo de agua fría que circula por el espacio anular del condensador.

Tolueno: Solvente, cuya composición esta libre de agua suspendida, y se usa como un demulsificante, con el fin de separar el agua contenida en el crudo.

Perlas de ebullición: Pequeñas esferas de vidrio que se utilizan para mantener la temperatura de la mezcla en el balón de destilación, lo mas uniforme posible. Evitar la ebullición simultanea de dos o más componentes de la mezcla que presenten punto de ebullición bastante secanos.

PRÁCTICA N° 2

MEDICIÓN DE LA GRAVEDAD API Y DENSIDAD DE CRUDOS Y PRODUCTOS DERIVADOS

Gravedad API - Densidad

ASTM D 287

Parcialmente todos los Productos líquidos de petróleo son manejados y vendido a base volumétrica por galón, barril, carro-tanque, etc. Asimismo, en muchos casos, es importante conocer el peso del producto. La densidad es una expresión que relaciona el peso y el volumen del producto.

Cualquier producto expande cuando es calentado, reduciendo por consiguiente el peso por unidad de volumen. Debido a esto, la densidad es reportada usualmente a una temperatura normal, aunque otras temperaturas hayan sido usadas en la prueba. Existen tablas que convierten una temperatura a otra.

El método mas comúnmente utilizado para determinar la densidad, es el método del picnómetro. **Se define mediante la formula:**

$$\tilde{\rho} = \frac{W_{op} - W_p}{V_p} = \frac{(\text{Masa})}{(\text{Volumen})} = \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

Donde:

$\tilde{\rho}$ = Densidad del crudo a la temperatura deseada.

W_{op} = Peso del picnómetro con el crudo (grs).

V_p = Volumen del picnómetro (cc).

W_p = Peso del picnómetro vacío (gra).

La gravedad puede ser expresada en dos escalas. La gravedad específica es definida como la relación del peso del volumen dado a 60 °F, con el peso de un volumen igual de agua a la misma temperatura.

Sin embargo, en la industria del petróleo la gravedad API (American Petroleum Institute) es más usada. Esta es una escala arbitraria, calibrada en grados y que relaciona la gravedad específica, por medio de **la siguiente fórmula:**

$$\text{Densidad API (Grados)} = \frac{141.5}{\text{Gravedad Específica}} - 131.5$$

Como resultado de esta relación, entre mayor sea la gravedad específica de un producto menor será su gravedad API. Es claro que el agua, con una gravedad específica de 1.000 tiene una densidad API de 10.0°.

La gravedad es determinada por un hidrómetro que flota en un líquido, el cual indica el punto al cual el nivel del líquido intercepta la escala del hidrómetro. Algunas correcciones deben ser hechas de acuerdo con la temperatura de la muestra en el momento de la prueba.

La gravedad API es un factor gobernante en la calidad de un crudo, puesto que esta puede ser utilizada para dar un indicativo de la composición del petróleo y dar una idea de su calor de combustión, así como sus características fisicoquímicas y su posible comportamiento durante las operaciones en superficie. Por otro lado tenemos en el ámbito industrial los precios del crudo son fijados internacionalmente a partir de los °API que estos tengan, de allí la importancia de incluir en la caracterización de un crudo el estudio detallado de su gravedad API, densidad y densidad relativa.

MATERIALES Y EQUIPOS

Hidrómetros de vidrio con escala en grados API; Termómetros escala de (-5,+215) °F; Cilindro de vidrio, metal o plástico (con diámetro interno 25 mm mayor que el diámetro externo del Hidrómetro, y una altura que permita que el Hidrómetro flote por lo menos a 25 mm del fondo); Picnómetro de vidrio; Balanza analítica.

SUSTANCIAS

Muestra de crudo o producto derivado (heptano, hexano, aceites lubricantes, naftas, gasolinas).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A) Medición de la gravedad API

ASTM D 287

1. Ajustar la temperatura de la muestra en su envase.
2. Colocar el cilindro, limpio, seco y a temperatura ambiente, sobre un plano horizontal libre de corrientes de aire que varíen la temperatura de la muestra por mas de 5 °F.
3. Añadir muy lentamente la muestra en el cilindro, removiendo cualquier burbuja de aire en la superficie de cilindro con papel secante.
4. Introducir el termómetro y agitar cuidadosamente la muestra, manteniendo toda la columna de mercurio sumergida en él liquido. Anotar la lectura una vez estabilizada la temperatura, sacar el termómetro y eliminar nuevamente cualquier burbuja de aire.
5. Sumergir el hidrómetro en la muestra dejándolo descender suavemente, cuando éste permanezca en reposo presionarlo para que descienda dos divisiones de la escala y luego dejarlo que flote libremente, pero sin que toque las paredes del recipiente. Se mantiene el vástago del hidrómetro seco para evitar lecturas erróneas.
6. Leer la gravedad °API, anotando la lectura más próxima al punto en el cual el nivel del líquido intercepta la escala del hidrómetro. Medir nuevamente la temperatura, introduciendo el termómetro en la muestra.
7. Corregir la medición de gravedad a la temperatura estándar de 60 °F, utilizando las tablas respectivas de los factores de corrección.

B) Medición de la densidad

(método del picnómetro)

1. Pesar el picnómetro vacío, el cual debe de estar seco y limpio.
2. Llenarlo con la muestra y colocar su tapa; el liquido debe de salir por el orificio de la tapa.
3. Pesar el picnómetro lleno y determinar la densidad del crudo a temperatura ambiente.
4. Colocar el picnómetro con la muestra en un baño de circulación a la temperatura deseada (100 y 130 °F), limpiar el exceso de muestra que sale por el orificio debido a la expansión de liquido. El picnómetro se mantiene en el baño hasta que alcance temperatura (se observa cuando deja de fluir muestra por el orificio). Se deja enfriar y se pesa nuevamente.

Importancia de los resultados

La densidad tiene una pequeña importancia sobre el punto de vista de la calidad, aunque es usada en las operaciones de refinería. Su importancia son los cálculos de peso en volumen y viceversa. Estos datos son muy importantes en los cálculos de carga de aviones y buques, eficiencia de la combustión, etc.

En cierta forma, la densidad sirve para identificar el tipo de producto de petróleo. Los productos parafinicos tienen gravedad especificas bajas (altas densidades API) que los productos naftenicos o aromáticos en el mismo rango de ebullición. Los valores de la densidad

tambien pueden ser utilizados por los productores o consumidores para controlar los sucesivos baches de sus productos, como una continuidad en la composición del producto.

La densidad es importante en las aplicaciones en los procesos que dependen en las diferencia de densidad de los materiales usados. Por ejemplo, los productos del petróleo tienen altas gravedades especificas mayores de 1.000 son necesario en el campo de la preservación de maderas, para permitir la separación de los materiales relacionados. El rango de gravedad especificas en los productos del petróleo oscila entre 0.700 a 1.050.

La densidad es utilizada en estimados empíricos del valor térmico, usualmente en combinación con el punto de anilina. Con la excepcion de las aplicaciones anteriores, la densidad no debe usarse como indice de calidad.

PRÁCTICA N° 3

DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD ABSOLUTA Y CINEMÁTICA DE CRUDOS Y / O PRODUCTOS

ASTM D 88, D 445

.La viscosidad es probablemente la propiedad física más importante en un aceite lubricante de petróleo. Esta es la medida de la característica de flujo del aceite, entre más espeso sea, mayor es su viscosidad y mayor su resistencia a fluir. El mecanismo para establecer la adecuada película de lubricante, depende en gran parte de la viscosidad.

Para el entendimiento del termino de **viscosidad cinemática** se hace necesaria definir el concepto de viscosidad o viscosidad absoluta: por definición, la viscosidad es la resistencia que ofrece un fluido a fluir. De ahí que a mayor resistencia mayor viscosidad. Este fenómeno es atribuible a la atracción entre moléculas, y es una medida del razonamiento interno entre las moléculas originadas por cohesión molecular (fuerza de atracción entre moléculas). Matemáticamente la viscosidad se expresa por la relación entre el esfuerzo de corte o

cizallamiento y la tasa de corte o cizallamiento $\mu = \tau / \theta$, por lo tanto, la viscosidad es directamente proporcional al esfuerzo de corte, o sea al esfuerzo tangencial que tiende a deformar el elemento fluyente, e inversamente proporcional a la tasa de corte, que es la velocidad con la cual las partículas de un fluido de una capa individual se mueve respecto a las capas vecinas.

Procedimiento matemático para determinar la viscosidad en el viscosímetro rotacional "FANN"

$$\mu = \frac{\tau}{(dv/dr)}$$

$$\mu = \tau / \theta$$

Donde:

τ : esfuerzo cortante

θ : rata de corte

Para evaluar la **viscosidad absoluta** de un aceite, numéricamente, cualquiera de las muchas pruebas estándar puede ser utilizada. Aunque estas pruebas difieren unas de otras en mayor o menor grado, utilizan básicamente el mismo principio. Todas ellas miden el tiempo requerido para que una cantidad específica de aceite, a

una temperatura dada, para fluir por acción de la gravedad a través de un orificio o estrangulamiento de dimensiones especificadas. Entre más espeso sea el aceite, mayor será el tiempo requerido para que pase.

Es importante tener un control estricto de la temperatura. La viscosidad de cualquier aceite aumenta cuando es enfriado y disminuye cuando es calentado. Por esta misma razón, el valor de la viscosidad de un aceite debe ir siempre acompañado por la temperatura a la cual fue determinado. El valor de la viscosidad, por sí solo, no significa nada.

MATERIALES Y EQUIPOS

a) Viscosímetro Saybolt con orificios Saybolt y/o Furol; corcho con un pequeño cordón (se coloca en la parte inferior del orificio para prevenir el flujo de muestra antes del comienzo de la prueba); baño de circulación (aceite o agua) con agitador y calentadores controlados por un termorregulador (El nivel líquido en el baño se puede mantener por debajo de unos 6 mm del borde interior de la copa); soporte para el termómetro; termómetro; frasco recolector de 60 mL; cronómetro graduado en centésimas de segundos.

b) Viscosímetro Fann: especificaciones para el modelo 35^a están en la tabla anexa.

SUSTANCIAS

Aceites lubricantes, muestra de crudos, heptano, hexano, etc.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VISCOSIDAD SAYBOLT UNIVERSAL Y/O FUROL

ASTM D 88

Se utiliza un orificio Universal para aceites lubricantes que tengan un tiempo de flujo mayor de 32 segundos y menor de 1000 segundos, con valores bajos y medios de viscosidad. Para aceites muy viscosos se usa un orificio Furol, con el cual se reduce el tiempo de flujo.

- 1) Fijar la temperatura al baño mediante el regulador (temperatura ambiente, 100 y 130 °F), colocando el equipo en un sitio libre de corriente de aire.
- 2) Seleccionar el tipo de orificio de acuerdo a la muestra.
- 3) Llenar el tubo con la muestra hasta que sobrepase el borde interior del tubo.
- 4) Agitar la muestra con el termómetro, con movimiento circular, hasta que adquiera la temperatura del ensayo. Sacar el termómetro y extraer el exceso de muestra hasta que el nivel en la galería quede por debajo del borde de la copa.

5) Colocar el frasco recolector debajo del orificio del viscosímetro, centrado su cuello del frasco, con el fin de evitar la formación de espuma.

6) Quitar el corcho y poner en marcha el cronómetro, de manera simultánea. Parar el cronómetro en el instante en que el fondo del menisco alcance la marca grabada en el cuello del frasco recolector (volumen de 60 ml). El tiempo medido se registra dependiendo del orificio como “segundos Saybolt Universal, SSU! Ó “segundos Saubolt Furol, SSF”.

VISCOSIDAD FANN A DIFERENTES TEMPERATURAS

1. Añadir 350 ml de muestra al recipiente recolector del viscosímetro Fann.

2. Colocar el recipiente debajo del aparato y sumergir el rotor hasta la marca de referencia, se arranca el motor dándole agitación a la muestra hasta que la temperatura sea uniforme (realizar ensayo a temperatura ambiente, 100 y 130 °F).

3. Tomar las lecturas en el dial, comenzando por revoluciones altas y luego se leen los demás.

4. Anotar las desviaciones del dial para las diferentes lecturas.

Utilizar la tabla 1 para hacer los cálculos de la viscosidad en centipoise.

Importancia de los Resultados

La viscosidad es casi siempre la primera consideración en la selección de un aceite lubricante. Para una lubricación más efectiva, la viscosidad debe estar de acuerdo con la velocidad la carga y la temperatura de la parte lubricada. Una máquina que traba a alta velocidad, presiones bajas y temperaturas bajas, debe utilizar un lubricante con un grado de bajo de viscosidad. Un aceite que es más pesado de lo necesario introduce una fricción fluida excesiva y crea un arrastre innecesario.

Por el contrario, un equipo que trabaja a bajas velocidades y altas cargas y temperaturas, deberá ser lubricado con un aceite de alto grado de viscosidad. Un aceite muy delgado no provee una película resistente necesaria para soportar la carga y para dar una protección adecuada a las superficies en contacto. Por estas razones, la viscosidad sus pruebas juegan un papel importante en la determinación de las propiedades lubricantes de un aceite.

Sin embargo, en adicción a todas estas conclusiones directas y obvias para definir la viscosidad de un aceite, cierta información de una fuente indirecta es muy útil. Una vez que la viscosidad de un aceite lubricante ha sido determinada por su temperatura de destilación, se observa que la viscosidad y la volatilidad están relacionadas. De un modo general, los aceites más livianos tienen una mayor volatilidad;

por consiguiente, bajo de condiciones de temperaturas altas, la volatilidad de un aceite está indicada por su viscosidad; lo cual debe ser tenido muy en cuenta.

Aunque la importancia de los resultados de las pruebas de viscosidad, ha sido considerada desde el punto de vista de los aceites nuevos, estas pruebas desempeñan un papel en la evaluación de los aceites usados. Aquellos aceites drenados del cárter de los sistemas de circulación o de las cajas de engranajes, son casi siempre analizados para determinar su factibilidad de nuevo uso o para diagnosticar defectos en el rendimiento y funcionamiento de la máquina.

Un incremento en la viscosidad durante el servicio puede indicar una oxidación del aceite. La oxidación de moléculas de aceite incrementa su tamaño y por consiguiente el espesamiento del aceite. Cuando la oxidación ha avanzado hasta el punto de causar un aumento sensible en la viscosidad, es una señal de una apreciable deterioración del aceite.

Aparatos

El viscosímetro Saybolt Universal: es utilizado para aceites de bajas y medias viscosidades. Consiste de un recipiente cilíndrico para la muestra de aceite y de un frasco de contención, colocado abajo para recibir y medir el aceite descargado del recipiente. En la parte inferior

del recipiente existe un orificio de dimensiones específicas, a través del cual fluye el aceite. El flujo de aceite es controlado por una válvula.

El recipiente con el aceite está enchaquetado con un baño de agua para facilitar que la temperatura del aceite se mantenga constante. Las temperaturas son: controladas por dos termómetros, uno colocado en el aceite y otro en el baño. Para ajustar la temperatura se utiliza una fuente externa de calor, la cual es aplicada al baño. El tiempo de flujo del aceite hasta el frasco receptor es tomado con un cronómetro.

Para los aceites muy viscosos, se utiliza **el viscosímetro Saybolt Furol**. Este aparato difiere del viscosímetro Saybolt Universal, únicamente en el diámetro del orificio por donde escurre el aceite. Para aceites pesados, un orificio más largo reduce el tiempo de flujo el cual puede ser medido sin dificultad.

Viscosímetro FANN: es un viscosímetro de lectura directa y constituye un instrumento reológico superior. El fluido en el espacio anular entre el flotante (“Bob”) y la camisa es sometida a corte mediante la rotación de la camisa; aquí podemos nuevamente pensar que el cuerpo de fluido en ese espacio anular está formado por capas concéntricas cilíndricas. Esta vez, sin embargo, el flujo del fluido es rotacional, en vez de longitudinal. La capa más externa del fluido se mueve a la misma velocidad que la camisa. Las láminas más internas se mueven con mayor lentitud hasta que las más internas de todas imparte

una torsión al flotante. La velocidad de corte está relacionada con la velocidad de rotación de la camisa. A una velocidad constante de rotación la cantidad de torsión impartida al flotante está determinada por la resistencia que cada capa de fluido ofrece al desplazamiento de las capas vecinas es decir por la tensión del corte.

El principio que rige el viscosímetro Fann basado en la **Ley de Newton**. El principio el cual la medida básica es el momento rotacional necesario para rotar un vástago interior, en un recipiente estacionario lleno de fluido en este caso de crudo.

Las limitaciones del viscosímetro Fann son los mismos que afectan a la reología y por consecuencia al reograma y estos factores son: la presión, temperatura, oxidación del fluido, contenido de sólidos.

Temperatura: La reología de un fluido depende de la temperatura.

Sí, por ejemplo un crudo de una gravedad API de 20° se ensaya en un viscosímetro Fann a 90 °F y luego se la calienta y se vuelve a ensayar a 120 °F, se obtendrán resultados marcadamente diferentes. Generalmente, la viscosidad decrece a medida que aumenta la temperatura.

Presión: La presión ejerce poco afecto sobre la reología de un fluido.

Oxidación del fluido: A medida que pasa el tiempo el crudo va perdiendo el gas que tiene en solución y va quedando un fluido muerto, que por haber perdido el gas que contiene en solución aumenta su viscosidad.

Contenido de Sólidos: A mayor contenido de sólidos mayor será la viscosidad del crudo debido a los sólidos en suspensión que están en el crudo las cuales aumentan el choque de la partículas y por ende la fuerza que necesita el rotor para hacer mover el fluido.

Las limitaciones del viscosímetro Fann es el uso de correlaciones, formulas y gráficas para poder obtener la medida de viscosidad absoluta ya que en el mismo se lee solo esfuerzos y tasas de corte del crudo al ser analizado.

PRACTICA N° 4

DETERMINACIÓN DEL RANGO DE DESTILACIÓN DE SOLVENTE Y COMBUSTIBLES

ASTM D 86- 67/IP 123

Un hidrocarburo químicamente puro, igual que otro compuesto líquido puro, ebulle a cierta temperatura cuando la presión atmosférica se mantiene constante. Sin embargo, casi todos los combustibles y solventes comerciales, contienen muchos hidrocarburos comerciales diferentes, cada uno con diferente punto de ebullición. Si el producto del petróleo es calentado gradualmente, altas porciones de componentes con bajo punto de ebullición, son las que primero se convierten en vapor y sucesivamente los de alto punto de ebullición, a medida de que aumenta la temperatura. de este modo para cualquier producto del petróleo, la ebullición se lleva a cabo en un rango de temperaturas, en lugar de una sola temperatura constante. este rango es importante en las aplicaciones de combustibles y solventes, la cual es la media de las pruebas de destilación.

Mediante la realización del proceso de destilación, se obtiene un parámetro denominado: factor de caracterización de un crudo (k), el

cual es una alternativa para la gravedad API, aunque no tan común. En la clasificación de las mezclas de los hidrocarburos según su composición base. Esta composición base o composición fundamental depende de la naturaleza de la muestra y se encuentra relacionada con el punto de ebullición de las distintas fracciones que conforman un crudo. El factor de caracterización se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$k = \frac{\sum t}{G_e}$$

Donde:

T_b : Temperatura de ebullición promedio molal (T absoluta).

GE : La gravedad especifica a 60 °F.

DIFERENTES RANGOS DE "k"

k	Tipo de crudo
13	Parafínico iso normal
12	Mixto
11	Naftecnico puro o ligeramente aromático
10	Aromático puro
<10	asfáltico

Varias pruebas ASTM son usadas para medir los rangos de destilación de productos del petróleo. Estas pruebas son básicamente similares, diferenciándose solo en detalles de procedimientos, las siguientes pruebas son ampliamente usadas:

ASTM D 86-67 : destilación de productos de petróleo.

ASTM D 216-54 : destilación de gasolina natural.

ASTM D 850-70 : destilación de hidrocarburos aromáticos industriales.

ASTM D 1078-70 : rango de destilación de solvente y diluyentes de laca.

MATERIALES Y EQUIPOS

Equipo de destilación (balón de 500ml, condensador, tubo de tres vías), baño de enfriamiento, soporte universal, mechero o manta de calentamiento, cilindro graduado de 5, 10 y 100 ml, termómetro con divisiones 0,1°.

SUSTANCIAS

Muestra (gasolina, nafta, kerosén u otro derivado); hielo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

DESTILACIÓN DE PRODUCTOS DE PETRÓLEO

ASTM D 86-67/IP 123

1. Llenar el baño con suficiente hielo picado y agua para cubrir el tubo condensador.
2. Se añaden 100 ml de muestra en el balón de destilación. Se cuidan que no pasen líquidos al tubo de vapores del balón. Se cierra el balón colocando un corcho en la parte superior, que contiene el termómetro. El bulbo del termómetro debe estar a nivel con el interior del tubo de vapores.
3. Se conecta el condensador al tubo de vapores y la probeta graduada es colocada en posición para recibir el líquido que sale del condensador. Si la muestra a destilar es petróleo, se recoge el destilado en cilindros de 10 ml; los cuales se colocan en un baño de agua fría, teniendo cuidado que el agua no caiga en el interior del cilindro.
4. Luego se aplica calor al balón de destilación a una velocidad tal que permita que la primera gota de destilado salga del condensador en no menos de 5 ni más de 10 minutos. La lectura del termómetro en este punto, se anota como el “punto inicial de ebullición”.
5. Se regula el calentamiento de modo que se obtenga un volumen de condensado de 4 a 5 ml por minuto. La lectura del termómetro se registra cada vez que se recogen 10 ml de destilado en el cilindro. Conservar las muestras para determinar su composición por cromatografía.

6. La máxima temperatura observada en el termómetro, cuando el último vapor salga, es reportada como el “punto final de ebullición”. En ciertos casos, la temperatura a la cual, el fondo del balón se encuentra seco, es anotada como “punto seco”.

7. El volumen total de destilado recogido en la probeta se registra como “**Porcentaje Recuperado**”, y el material que permanece en el balón de destilación se reporta como “**Residuo de la destilación**”, una vez enfriado y medido el volumen. La diferencia del volumen entre la muestra inicial (100ml) y la suma del % recuperado y del residuo, se registra como “**Perdidas de destilación**”.

8. Repetir la operación de destilación con el fin de obtener una excelente precisión de sus resultados, teniendo en cuenta que: los puntos iniciales y finales de ebullición no deben diferir por más de 6 °F, y los volúmenes de destilado en esos puntos, no deben diferir por más de 2ml.

Importancia de los resultados.

Tanto para los combustibles como para los solventes, las características de destilación son importantes.

Gasolina de Automotor: El rango de destilación es importante en las gasolinas para automotores. Las características de destilación de la “primera porción” (la porción más volátil, quizás más del 30% evaporado). en conjunto con la presión de vapor de la gasolina (ver presión de vapor), controlan la habilidad de un buen rendimiento de arranque en frío. Sin embargo, estas mismas características controlan la tendencia al taponamiento por vapor. Un mejoramiento en la característica de arranque en frío, puede desmejorar la protección contra el taponamiento.

Las temperaturas a las cuales el 50% y el 90% de combustible se ha evaporado, son indicación de las características del desempeño de la gasolina al calentar el motor. Entre más bajos estos valores, mejor el desempeño en caliente. La temperatura baja al 50% es un índice de buena aceleración. El valor bajo al 90% es deseable para una combustión completa, distribución uniforme del combustible en los cilindros y menos formación de depósitos en la cámara de combustión.

Usualmente la volatilidad de la gasolina comercial es ajustada de acuerdo con la estación del año, y con el tipo de clima en la región en la cual va a ser utilizada.

En clima frío, un producto con mayor volatilidad es deseado, para obtener un buen encendido y calentamiento. Por el contrario, en clima caliente con un producto con menos volatilidad, se obtiene menos taponamientos por vapor.

Gasolina de aviación: En general, las gasolinas de aviación tienen en el 90% valores de temperatura de ebullición más bajos, que los de las gasolinas para automotores, pero manteniéndose la importancia de los varios puntos en la curva de destilación. Un límite mínimo de la suma de los puntos en 10 y 50%, es normalmente especificado para controlar el congelamiento en el carburador.

Combustible Diesel: Los combustibles Diesel tienen mucha menos volatilidad que las gasolinas, aunque los efectos de los varios puntos de destilación es similar. Por ejemplo, entre más bajo el punto de ebullición para un número de cetano dado, mejor es la habilidad de encendido, pero mayores las posibilidades de taponamiento por vapor o de marcha lenta. Igualmente entre más alto el punto de ebullición, mayores las posibilidades de que existan problemas de humos y depósitos. El punto medio de ebullición (punto al 50%) está relacionado con la economía de combustible, debido a que el punto de

50% más alto, ocasiona mayores BTU y un mejor número de cetano del combustible Diesel.

Combustible para quemador: Para este tipo de combustible, la facilidad de inflamación depende de la volatilidad de la primera porción. Los humos dependen del punto final de ebullición: existirán muchos humos si el punto de ebullición final es muy alto.

Solventes: Muchas de las características de rendimiento de los solventes, están relacionadas con los rangos de destilación. El punto de ebullición inicial es una medida indirecta del punto de chispa y, por consiguiente, de la seguridad de los peligros de fuego. El rango entre IBP y el punto del 50% es un índice del comportamiento inicial, cuando es usado como solvente en caucho o pintura. El punto de 50% muestra, a grosso modo, una relación con la rapidez de evaporación; el valor de temperatura bajo en el punto de 50% para ciertos hidrocarburos, aumenta la velocidad de evaporación. Si el punto de 95% y el punto seco están muy cercanos, existe una muy pequeña o nula diferencia sobre la fracción de secado lento. También un pequeño rango de destilación de un solvente, en el espacio entre el punto inicial de ebullición y el 5% o entre el 95% y el punto seco final, da una indicación del rendimiento del solvente. Entre menor sea esa diferencia, más puro es el solvente

PRÁCTICA N° 5

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE IMPFLAMACIÓN Y COMBUSTIÓN DE PRODUCTOS DEL PETRÓLEO

PUNTO DE CHISPA-RECIPIENTE CERRADO

ASTM D 56 y D 93

Todos los productos del petróleo queman y bajo ciertas circunstancias sus vapores se encienden con una violenta explosión. Sin embargo, para que esto ocurra, la cantidad de vapor en el aire debe de estar comprendida bajo ciertos límites.

Cuando un producto líquido de petróleo es expuesto al aire, algunos de sus vapores, causan una cierta concentración de vapor y aire. Cuando la temperatura del líquido es elevada, más y más vapores son producidos, aumentando la relación vapor- aire. Eventualmente, se llega a una temperatura a la cual la mezcla vapor-aire puede mantener momentáneamente una combustión, si una fuente de ignición está presente.

Esta temperatura es el punto de chispa del producto. Para los combustibles y los solventes, el punto de chispa es usualmente

determinado por el método de "recipiente cerrado" en el cual es calentado en una cápsula cubierta. Esto hace que las condiciones de prueba, sean lo mas parecidas posibles a los productos en servicio. Productos que tengan puntos de chispa menores a la temperatura ambiente, deben ser enfriados antes de empezar la prueba.

Dos métodos parecidos de cápsula cerrada, son ampliamente usados. Difieren principalmente en detalles de los aparatos y en el campo específico de aplicación. Sin embargo estas pruebas son básicamente similares y pueden ser agrupadas para efectos de la descripción. Estas dos pruebas son:

ASTM D 56: Punto de chispa por medio de un probador **TAG**.

ASTM D 93: Punto de chispa por medio de un probador **PENSKY-MARTENS**.

La prueba "Tag" es usada para la mayoría de los solventes y combustibles, incluyendo solventes para lacas y diluyentes con puntos de chispa bajos. El segundo método (Pensky-Martens) es utilizado ordinariamente para "fuel-oils", pero también es usado para asfaltos líquidos y otros materiales viscosos y suspensiones de sólidos.

Aparatos: Una cápsula estándar con una tapa de metal, con orificios abiertos, una fuente de calor, un baño de calentamiento, dos termómetros y un quemador con llama para probar.

MATERIALES Y EQUIPOS

Aparato tag copa cerrada; protector (formado por tres caras rectangulares de 46 cm de ancho por 61 cm de alto, con el fin de proteger el equipo de corrientes de aire; una copa de bronce u otro metal para la muestra; baño de enfriamiento; mechero; 2 termómetros; cilindro graduado de 50 ml.

SUSTANCIAS

Aceites lubricantes.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN DE PRODUCTOS DE PETRÓLEO

COPA CERRADA TAG

ASTM D 56

Se aplica a líquidos volátiles con puntos de inflamación < 175 °F y viscosidad < 45 SSU a 100 °F.

1. Montar el equipo en un sitio libre de corrientes de aire y sin mucha luz.
2. Colocar la copa en el baño y agregar 50 ml de muestra. Eliminar las posibles burbujas de aire en la superficie limpiándolo con papel absorbente.
3. Ajustar la tapa sobre la copa, conjuntamente con el termómetro.
4. Se enciende la llama de ensayo, operando el obturador deslizante localizado en la tapa. La llama se aplica durante 1 segundo sobre los vapores de la muestra de la copa, y luego se devuelve a su posición inicial. Debe procurarse que la llama sea uniforme durante todo el ensayo. Cuando la aplicación de la llama ocasione una chispa perceptible en el interior de la copa se lee la temperatura y se anota como " **Punto de inflamación, Copa Tag cerrada** ". No debe

confundirse una verdadera inflamación con una aureola azulada que a veces rodea la llama de ensayo.

Importancia de los resultados

Para apreciar mejor la importancia de los resultados con pruebas del punto de chispa y el punto de encendido. Se debe tener en cuenta lo que mide la prueba. Es necesario comprender cómo se crea una mezcla de aire y combustible.

Para todos los propósitos prácticos. Un líquido de petróleo no debe quemar, antes de ser vaporizado. La mezcla de vapores con el oxígeno de aire, y cuando se logra una concentración suficiente de vapores, una mezcla puede ser inflamada, por una bujía o una llama. La mezcla sólo puede ser encendida cuando la concentración del vapor del combustible no es menor de 1% ni mayor de 6% en volumen, con relación al aire. Una mezcla que tenga más de 6% de vapor de combustible, se convierte en un peligro de explosión, a menos que sea ventilada para que admita una mayor cantidad de aire.

La importancia del punto de chispa y del punto de encendido, se contradice con la volatilidad de los productos de petróleo. Aun aquellos aceites lubricantes con viscosidades comparables, tienen variaciones apreciables a la volatilidad y por consiguiente en los puntos de chispa y encendido. Sin embargo, en general las temperaturas de almacenamiento y operación de los aceites lubricantes son lo suficientemente bajas, para prevenir cualquier riesgo de fuego. La excepción son los aceites para temple, que están en contacto con

metales a alta temperatura. Aceites para transferencia de calor , usados para calentamiento o enfriamiento, también alcanzan temperaturas cercanas al punto de chispa o al de encendido. De manera similar, un aceite para trenes de laminación, donde son aplicados en rodillos tan calientes como la lámina de metal , el peligro de fuego debe ser considerado. En mucho de estos casos , sin embargo, la temperatura de auto-ignición, tal como determinada en pruebas, el fuego no es solamente una posibilidad sino que de hecho ocurre espontáneamente sin ignición de fuente exterior alguna.

Sin embargo, una vez que los puntos de chispa y encendido están relacionados con la volatilidad, estos ofrecen una indicación a groso modo de la tendencias del aceite lubricante a vaporizarse en servicio. Es obvio que a menores puntos de chispa y encendido, aumentan las posibilidades de pérdidas por evaporación. Sin embargo, la relación entre estos resultados y la volatilidad, no son definitivos. La comparación es deformada por varios factores adicionales, siendo el más importante la forma cómo el aceite es producido. Un aceite parafínico, con una viscosidad dada, puede mostrar puntos de chispa y de encendido más altos que el de otros tipos de aceite, evaluados por estas pruebas. Los aceites parafínicos también pueden ser determinados por altos índices de viscosidad o por altos puntos de fluidez.

Los puntos de chispa y de encendido son quizás, de gran importancia para evaluar aceites usados. Si un aceite presenta aumento

en los puntos de chispa o de encendido durante el servicio, se presentan pérdidas por evaporación. Los componentes más volátiles se han vaporizado, dejando solamente los menos volátiles, aumentando por consiguiente la viscosidad. Un aumento excesivo de viscosidad, puede alterar las propiedades de lubricación de un aceite.

Si por el contrario, los puntos de chispa y de encendido disminuyen en un aceite en servicio, se debe sospechar contaminación. Esto puede ocurrir en los aceites de motor, que pueden ser diluidos por la acción del combustible que no haya quemado. La presencia de gasolina o combustible pesados en el cárter, reduce la viscosidad del aceite, ocasionando daños en los cojinetes y otras partes móviles, por adelgazamiento excesivo de lubricante. Estos combustibles, por tener mayor volatilidad que el aceite, rebajan los puntos de chispa y encendido de la mezcla. De esta manera, estas dos pruebas constituyen un método relativamente simple de medir o de evaluar la dilución.

PUNTO DE INFLAMACIÓN Y COMBUSTIÓN COPA ABIERTA CLEVELAND

ASTM D 92

Tanto el punto de inflamación como el punto de combustión de un líquido del petróleo son medidas de inflamabilidad. El punto de combustión es la temperatura mínima a la cual el líquido está suficientemente evaporado para crear una mezcla de aire y combustible, para arder si es encendida. Como su nombre lo indica, la combustión a esta temperatura solo se mantiene por un instante. Por el contrario, el punto de encendido significa algo más; este es la temperatura a la cual es generado a una velocidad lo suficientemente constante para mantener la combustión. En ambos casos, la combustión es solamente posible cuando la velocidad de vapor de combustible y de aire, se encuentra dentro de ciertos límites. Una mezcla que sea muy pobre o muy rica no quemará.

La práctica de las pruebas del punto de combustión y de encendido, fue originalmente aplicada al Kerosene para indicar su potencialidad de riesgo de fuego. Desde entonces, el objetivo ha sido ampliado para incluir aceites lubricantes y otros productos de petróleo. Aunque ha sido una costumbre indicar el punto de chispa (y algunas veces el de encendido) como datos de lubricantes, estas propiedades no son en realidad lo que parecen ser. Solamente tienen riesgo de encenderse. Sin

embargo, las características de evaporación por estar en estrecha relación, los puntos de chispa y de encendido dan, a grosso modo, una indicación de la volatilidad y de otras propiedades.

El punto de encendido de un aceite lubricante convencional está estrechamente ligado con el punto de chispa, que es usualmente eliminado de la hoja de datos. Para un producto comercial ordinario, el punto de encendido se encuentra a 50° F por encima del punto de chispa. Sin embargo estos dos valores no deben confundirse con la temperatura de auto – ignición, la cual es completamente diferente. Una combustión espontánea incluye, no solamente la volatilidad sino también la temperatura necesaria para precipitar una reacción química (combustión), sin una fuente externa de ignición. Aunque un producto de petróleo más volátil tiene puntos de chispa y de encendido más bajos que uno con menor volatilidad, la temperatura de auto-ignición **ASTM** es generalmente más alta.

APARATOS: La muestra de aceite es colocada en una cápsula de bronce especificada con precisión que descansa sobre una lámina de metal. Debajo del plato, se coloca una fuente de calor y termómetro en la cápsula, indica la temperatura de la muestra, Un pequeño soplete de gas es utilizado para probar la inflamabilidad de la mezcla aire-vapor. El espacio de tiempo de quema del punto encendido, es medido con cronómetro.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN Y DE COMBUSTIÓN DE PRODUCTOS DE PETRÓLEO

Copa abierta Cleveland

ASTM D 92

Se aplica a crudos y derivados con temperatura de inflamación > de 175 °F.

1. La muestra se coloca en la copa hasta la marca de referencia, que descansa sobre una lamina de metal, dispuesta de tal modo que los vapores no suban alrededor de la copa.
2. Se eliminan las burbujas de aire en la superficie de la muestra.
3. Se coloca el termómetro en posición vertical mediante el soporte. El extremo del tubo debe de estar $\frac{1}{4}$ de pulgada del fondo de la tapa. En un punto situado entre el centro y la parte posterior de la copa.
4. Aplicar calor a la muestra mediante el mechero, con una llama de gas muy pequeña, para inflamar cualquier vapor que se desprenda en el aire.
5. A cada 5 °F de incremento de la temperatura de la muestra, se pasa la llama sobre la superficie de la muestra. Cuando la temperatura se va acentuando al punto de inflamación previsto en el método anterior, se comienza a regular la temperatura a razón de 10 °F por

minuto. La temperatura a la cual aparece el fulgor se registra como “**Punto de inflamación, copa Cleveland abierta**”.

6. El punto de combustión o de fuego se obtiene continuando el calentamiento hasta que al pasar la llama, el fulgor se convierte en una combustión de toda la superficie de la muestra, que dura aproximadamente unos 5 segundos. La temperatura media se registra como “**Punto de combustión**”.

Importancia de los resultados

Para un combustible o solvente de petróleo, volátil, el punto de chispa es importante como una indicación de los peligros de fuego y explosión, relacionados con su utilización.

Si fuera posible, para cualquier aplicación, seleccionar un producto cuyo punto de chispa está por encima de cualquier temperatura ambiente esperada, ninguna medida de seguridad sería necesaria. Sin embargo, la gasolina y otros solventes livianos, tienen puntos de chispa más bajos que la temperatura ambiente. Cuando esto sucede, una controlada ventilación y otras medidas son necesarias para prevenir la posibilidad de fuego o explosión.

Se debe recordar que el punto de chispa es la menor temperatura a la cual un producto puede mantener una combustión momentánea. “si una fuente de calor está presente”. De esta forma, no debe ser confundida con la temperatura de auto-ignición, la cual es la temperatura donde ocurre una combustión espontánea. “sin ninguna fuente externa de ignición”. Los productos que tienen un punto de chispa bajo, por lo general, tienen temperaturas de auto-ignición altas y viceversa.

PRÁCTICA N° 6

DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE ENTURBIAMIENTO Y DE FLUIDEZ

ASTM D 97

Es útil conocer hasta que temperatura un aceite de petróleo puede llegar, antes de perder sus características de fluido. Esta información debe ser considerada de importancia considerable, por las variaciones existentes en este aspecto entre diferentes aceites, aun entre aquellos que tienen viscosidades similares.

Si un aceite lubricante es lo suficientemente enfriado, éste alcanzará una temperatura a la cual no fluirá más, bajo la influencia de la gravedad. Esta condición puede ser causada tanto por el espesamiento del aceite que por lo general va acompañado por la reducción de la temperatura, como también por la cristalización de los materiales parafínicos que están contenidos en el aceite y que pueden reducir el flujo de las partes fluidas. Para muchas aplicaciones, un aceite que no fluye por sí mismo a una baja temperatura, no dará una lubricación satisfactoria. El rango hasta el cual un aceite puede ser enfriado en forma segura, es llamado el punto de fluidez, la temperatura

más baja a la cual un aceite puede fluir desde su recipiente, por si mismo.

El comportamiento de un aceite a baja temperatura depende principalmente del tipo de crudo del cual es refinado, el método de refinación y la presencia de aditivos. Las bases parafínicas contienen compuestos que permanecen completamente en solución a temperaturas ordinarias. Sin embargo, cuando la temperatura baja, estos compuestos parafínicos se empiezan a cristalizar, hasta hacerlo por completo a una temperatura un poco más baja que el punto de fluidez. En este punto, el aceite no fluirá por si mismo bajo la influencia de la gravedad.

La cristalización de los componentes parafínicos; no significa que en realidad se solidifique el aceite, el flujo no es permitido por la estructura cristalina. Si esta estructura es rota por agitación, el aceite empezará a fluir, aunque permanezca la temperatura por debajo del punto de fluidez.

Por el contrario, un aceite esencialmente nafténico reacciona de una manera diferente. Además de tener un bajo contenido de parafina, un aceite nafténico se espesa más que un parafínico cuando son enfriados, aunque tenga una viscosidad similar. Por esta razón, su punto de fluidez debe ser determinado por el congelamiento de todo el cuerpo del aceite o por la formación de cristales parafínicos. En este caso, la

agitación tiene un pequeño efecto sobre la fluidez, hasta que sea alcanzada la temperatura.

El punto de fluidez de un aceite parafínico debe ser bajado sustancialmente mediante un proceso de refinación que remueva los componentes parafínicos. Sin embargo, para muchos aceites lubricantes, estos compuestos le imparten ventajas en el índice de viscosidad y en la estabilidad a la oxidación. Generalmente se establece un límite para un buen rendimiento, hasta el cual se deben retirar los componentes parafínicos. No obstante, es posible reducir el punto de fluidez de un aceite parafínico con la adición de un depresor de fluidez. Este componente actúa como un aditivo que impide el crecimiento de los cristales individuales, disminuyendo de esta manera la resistencia hacia la parte fluida del aceite. Sin embargo, es necesario hacer énfasis en que un depresor de fluidez como éste, puede tener un pequeño efecto, sino ninguno, sobre un aceite nafténico.

El punto de turbidez es la temperatura, un poco por encima al punto de fluidez, a la cual la formación de un cristal parafínico le da al aceite una apariencia oscura. No todos los aceites muestran un punto de turbidez y tiene además poca importancia para los aceites lubricantes. Sin embargo, este valor es importante para los combustibles destilados, el cual es evaluado por el método ASTM D 2500.

Aparatos: La muestra de aceite es colocada en un recipiente de prueba enchaquetado de vidrio. La boca del recipiente es sellada con un corcho a través del cual se coloca un termómetro para indicar la temperatura de muestra. Esta temperatura es controlada por baños fríos y calientes, en los cuales el recipiente debe ser sumergido parcialmente.

MATERIALES Y EQUIPOS

Equipo ASTM para puntos de enturbiamiento y fluidez: esta formado por cuatro tubos de ensayo enchaquetados donde se coloca la muestra, la boca del tubo es sellada con un corcho a través del cual se coloca un termómetro.

SUSTANCIAS

Aceites lubricantes, hielo seco.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PUNTO DE ENTURBIAMIENTO Y PUNTO DE FLUIDEZ

ASTM D 97

1. Se acondiciona el baño con hielo seco, tapándolo y colocando el termómetro fijado mediante un tapón de corcho.
2. La muestra se vierte en el tubo de vidrio hasta la marca de referencia, colocando el termómetro en el fondo del recipiente del tubo 1/8 pulgadas por encima de él.
3. Se observa la muestra cada 2°F de variación de temperatura, hasta que ésta se vuelva turbia en el fondo del recipiente, anote esa temperatura como “**Punto de Enturbamiento**”.
4. Se continúa enfriando la muestra, observándola a intervalos de 5 °F. En cada intervalo, el recipiente de prueba es sacado del baño e inclinado por no más de 3 segundos, si el flujo moja las paredes del tubo se vuelve a introducir en el baño. Este procedimiento se repite hasta que la muestra cese de moverse cuando es inclinado el recipiente. La temperatura de 5 °F por encima de este último valor medido se reporta como “**Punto de Fluides**”.

Importancia de los resultados

El punto de fluidez de un aceite está relacionado con su habilidad para empezar a lubricar, cuando una máquina fría se pone a funcionar. La agitación de una bomba puede romper la estructura cristalina que se haya podido formar, si el aceite no está realmente congelado, de este modo restaurándole su fluidez. Pero generalmente el aceite es alimentado a la bomba por gravedad y no se puede esperar que llegue a la bomba bajo estas condiciones, si la temperatura es menor que el punto de fluidez. Los motores de los carros de pasajeros y muchas maquinas que son parados y arrancados bajo condiciones de temperatura requieran un aceite que fluya adecuadamente cuando este frío.

Mas aún, los sistemas de lubricación por circulación aquellos alimentos por gravedad y los sistemas hidráulicos, requiere un aceite de buenas propiedades fluidas. Un aceite con bajo punto de fluidez ayuda a una lubricación completa, cuando un equipo es arrancado en frío. Un valor bajo es deseado tambien, en un aceite para transformador, el cual debe circular bajo todas las condiciones de temperatura. El control de los grandes aviones depende en gran parte de los aceites hidráulicos que deben permanecer fluidos después de ser expuestos a bajas de

temperaturas extremas. Para estas aplicaciones y otras similares, el punto de fluidez es una consideración bastante importante.

Si la temperatura de un aceite no desciende por debajo del punto de fluidez, el aceite podrá fluir sin ningún inconveniente. Sin embargo, algunas veces sucede que el aceite es almacenado por varios periodos a temperaturas menores que el punto de fluidez. En algunos casos, la estructura de cristales parafínicos que pueden ser formadas bajo estas condiciones, no se podrán derretir ni disolver cuando la temperatura del aceite es elevada nuevamente hasta el punto de fluidez. Para lograr nuevamente que el aceite fluya bajo estas condiciones, es necesario volver a poner las estructuras de cristales parafínicos en solución, mediante el calentamiento del aceite, por encima de su punto de fluidez.

PÁCTICA N° 7

DETERMINACIÓN DE LA PRESION DE VAPOR "REID" EN PRODUCTOS DEL PETRÓLEO

ASTM D 323

Todos los líquidos tienden a vaporizarse, esto es, volverse gases. Esta tendencia es una manifestación de la presión de vapor de los materiales, la cual es la presión ejercida por las moléculas en la superficie en su intento de escapar la atmósfera,. Para un líquido dado, esta presión es función únicamente de la temperatura. La presión de vapor de agua, a su temperatura de ebullición (212 °F) es de 14,7 que es la presión atmosférica. Entre mayor sea la volatilidad de un líquido, mayor es su presión de vapor a una temperatura específica y por consiguiente más rápida será su vaporización. A una misma presión atmosférica y a igual temperatura del líquido, la gasolina se evaporará mucho más rápidamente que el aceite diesel.

Por lo tanto, para una temperatura dada, la presión de vapor de un líquido es una medida de su volatilidad. Esto solamente es aplicable a la presión del vapor ejercida por un líquido. Las presiones del vapor, Disociado por el líquido son funciones del volumen, como tambien de

la temperatura y los cuales cubren un amplio rango de valores, relacionados en menor grado con la volatilidad. El termino presión de vapor, significa para los ingenieros presión de vapor de un líquido.

Un producto de petróleo, al contrario del agua, comprende fracciones muy diferentes, cada una con una composición y una presión de vapor propias. Por lo tanto la presión de vapor de producto es un valor combinado que refleja las diferentes presiones de vapor de las varias fricciones, de acuerdo a su participación molecular. De esta forma es posible que dos compuestos totalmente diferentes, tenga la misma presión de vapor a una misma temperatura, obtenidas por la acumulación de las presiones de vapor de las fracciones de cada compuesto. Un destilado de rango estrecho, puede tener la misma presión de vapor que la de una mezcla, donde el efecto de las fracciones más pesadas es compensado por las de las fracciones livianas.

Cuando un producto de petróleo se evapora, las primeras fracciones en liberarse son las más volátiles, dejando las partes menos volátiles, dejando las partes menos volátiles y de menor presión de vapor para después. Esto trae como consecuencia la elevación de la curva de destilación, donde el punto de ebullición está relacionado con la volatilidad.

La presión de vapor es usualmente medida por el método ASTM D 323 (Presión de Vapor Reid), la cual evalúa la presión de la gasolina y otros productos de petróleo volátiles a una temperatura de 100 °F.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PRESIÓN DE VAPOR "REID"

ASTM D 323

1. Lavar con agua la cámara superior, con el fin de dejar un residuo de agua dentro de ésta para asegurar una humedad relativa del 100%.
2. El envase que contiene la muestra y la cámara de gasolina deben ser enfriados de 32 a 40 °F, mientras que la cámara de aire debe sumergirse en el baño hasta alcanzar su temperatura.
3. Se vierte la muestra fría en la cámara de gasolina, se purga la cámara para eliminar burbujas de aire; se ensamblan las dos cámaras en un tiempo no mayor de 25 segundos.
4. Se agita la bomba de presión de vapor en sentido longitudinal y se sumerge en un baño a 100 °F, verificando que no haya fugas.
5. Para asegurar que todo líquido se evapore, la bomba es removida del baño después de 5 minutos, luego se repite la operación cada 2 minutos hasta obtener dos lecturas consecutivas iguales de presión en el manómetro. Esta lectura se reporta como **"Presión de vapor Reid"**.

Importancia de los resultados

La presión de vapor Reid tiene una importancia esencial para la gasolina, la cual contiene una parte de fracciones altamente volátiles, tales como butano, pentano, etc. Estas fracciones ejercen una influencia en los resultados de esta prueba. Una alta presión de vapor está relacionada con la presencia de estos compuestos de alta volatilidad, los cuales son necesarios para un buen encendido en frío. Sin la presencia de estas fracciones, sería muy difícil o casi imposible vaporizar la gasolina en la suficiente concentración para producir una mezcla combustible de aire y gasolina, a bajas temperaturas.

Por otro lado, la presión de vapor puede ser demasiado alta. Un exceso de fracciones altamente volátiles en un clima caliente puede causar el taponamiento por vapor, evitando de esta forma el paso de gasolina al carburador. Esto es el resultado del vacío parcial que existe en el lado de succión de la bomba de combustible y que en asociación con una alta temperatura, incrementa la tendencia de evaporación del combustible. Si la presión de vapor es muy alta, los vapores formados en la línea de succión interrumpirán el flujo del combustible líquido hasta la bomba, dando como resultado la parada del motor.

La presión de vapor Reid es el factor principal en la determinación, tanto del taponamiento por vapor como de las características de encendido en frío de la gasolina, aunque no es el único. Los datos referentes a la destilación, dan una definición de la

volatilidad en conjunto de la gasolina y deben ser también considerados.

En cuanto mayor sea la presión de vapor de las gasolinas para automotores, y de aviación, solventes y otros productos volátiles de petróleo, mayor es la posibilidad de pérdidas por evaporación y mayor el peligro de fuego. Los recipientes cerrados que contengan productos altamente volátiles, deben ser construidos con materiales resistentes a las altas presiones internas. En las refinerías, principalmente, la prueba de presión de vapor sirve para establecer y mantener la calidad de la gasolina.

PRÁCTICA N° 8

DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS

En los últimos años, la necesidad de incrementar las reservas de crudos livianos y medianos, se ha hecho necesario explorar a mayores profundidades. Los yacimientos de petróleo descubiertos bajo este concepto, normalmente presentan altos contenidos de asfáltenos, los cuales son inestables preferentemente ante los cambios de presión y composición del fluido original del yacimiento, y en función de sus variaciones forman agregados que producen grandes y costosos inconvenientes durante las etapas de producción, transporte y refinación; un ejemplo típico es el taponamiento de las tuberías de producción, la que se traduce en una merma de la tasa diaria de barriles producidos. En el área de refinación esta familia de compuestos envenena y a la vez disminuye drásticamente el tiempo de vida de los catalizadores, además generan una problemática adicional en cuanto la cantidad de residuos sólidos de desecho posteriores al proceso de refinación. En los yacimientos de precipitación de los asfáltenos se traduce en un taponamiento de los canales de flujo en la matriz porosa, disminuyendo así, e incluso obstruyendo, la producción de los fluidos desde el yacimiento.

La deposición de asfáltenos es uno de los grandes problemas que confronta la industria petrolera en los procesos de producción y transporte de ciertos crudos. Este hecho ha asignado diversas investigaciones tendentes a seguir la evolución progresiva de los métodos más apropiadas para eliminar la precipitación de compuestos asfálténicos, presentes en los crudos lo cual conlleva el taponamiento de las tuberías.

La precipitación de asfáltenos representa pérdidas para las refinerías en muchos aspectos: coeficientes de transferencia de calor más bajos reducen la recuperación de energía de trenes de intercambiadores y la acumulación de depósitos puede afectar el rendimiento y la eficacia operacional total; los intercambiadores que se obstruyen con frecuencia pueden ser limpiados dentro de un programa regular; las refinerías con limitaciones en su capacidad de horno pueden tener que reducir sus tasas de carga de crudo, ya que la obstrucción de precalentadores reduce las temperaturas internas de los serpentines. Se invierten cantidades considerables de dinero en programas preventivos., es por ello que la industria petrolera aplica constantemente metodologías para la separación de los asfáltenos del crudo. Existen varias maneras de separar los asfáltenos del crudo, entre estas están:

1. Deposición de asfáltenos por métodos eléctricos:
Consiste en separar los asfáltenos del crudo haciendo pasar una

corriente eléctrica durante un tiempo suficiente a través de este. Debido a la carga que poseen los asfáltenos, se logra la deposición. La corriente eléctrica, viaja a través del crudo por medio de dos electrodos, previamente pesados individualmente, que se sumergen en el crudo; al hacer pasar la corriente eléctrica durante el tiempo estipulado se extraen y se observan los electrodos y se determina en cual el electrodo se efectuó la deposición para así saber la carga de las partículas de asfáltenos depositados. Por diferencia de peso del electrodo se determina la cantidad de asfáltelo depositado.

2. Extracción por solventes: Esta manera de separar los asfáltenos consiste en utilizar solventes que disuelvan preferiblemente a los aceites, ceras y resinas y muestren poca afinidad por los asfáltenos, de esta manera se puede lograr la precipitación de los asfáltenos y luego su separación mediante decantación y filtración.

Existen diversos diluyentes para la separación de los asfáltenos, entre ellos los más usados son el heptano normal y el propano líquido, pero también se usa pentano, hexano, gas licuado, éter de petróleo, etc, El método usado para la separación de los asfáltenos es básicamente igual, lo que varía es el diluyente usado.

El diluyente se debe mezclar con el crudo bajo un proceso continuo de extracción, en este caso el diluyente debe presentar las

siguientes características de solubilidad frente a las fracciones que se consideran presentes en el petróleo:

- Debe disolver la fracción de aceites a cualquier temperatura.
- Debe disolver las resinas y ceras a temperaturas más altas que la ambiental.
- No disuelve los asfáltenos ni aún a elevadas temperaturas.

El contenido de asfáltenos en la muestra se calcula de la siguiente manera.

$$\% A = \frac{W_a * 100}{W_m} =$$

Donde:

% A = Porcentaje de asfaltenos presente en la muestra.

W_a = Peso de asfaltenos en grs.

W_m = Peso de la muestra de crudo en grs

3. Modificaciones de los internos de los separadores:

Para controlar la formación de espuma dentro de los separadores, se inyecta una química rompedora de espuma. Para que sea más efectiva, se debe inyectar diariamente sobre la superficie encima de la espuma.

MATERIALES Y EQUIPOS

Equipo de extracción Soxhlet con balón de 250 ml; manta de calentamiento; papel de filtro Whatman; cápsula de porcelana; calentador; balanza analítica; beaker de 100 ml.

SUSTANCIAS

Muestra de crudo, preferiblemente desulfurizada; n-heptano; benceno.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE ASFALTENOS

IP 143-57

1. En un beaker de 100 ml se colocan 50 ml de crudo, se calienta hasta que se alcancen 500 °F.
2. Se pesan aproximadamente 3 g de residuo de sólido y se colocan en un balón de 250 ml, luego se le añaden 150 cc de heptano normal.
3. Se hierve esta mezcla bajo reflujo en un extractor Soxhlet durante una hora, se desmonta el balón y se deja enfriar tapada por tres horas.
4. Se filtra la muestra con un papel de filtro Whatman N° 42, limpiando muy bien el recipiente con n- heptano caliente. De esta manera, se obtiene en la solución de filtrado los naltenos o petrolenos (ceras, aceites y resinas) y sobre el papel de filtro quedan los asfáltenos.
5. El papel de filtro con los asfáltenos se somete a reflujo con n-heptano para eliminar posibles petrolenos.
6. El precipitado remanente en el papel se coloca de nuevo en el extractor y se somete a flujo, esta vez con benceno y por espacio de 2 horas.
7. Si aún se observan trazas en el papel, se somete nuevamente a reflujo en el extractor con 100 ml de benceno hasta que los asfáltenos hayan sido totalmente disueltos.
8. Se transfiere la solución benceno-asfáltelo a una cápsula de evaporación limpia y seca, previamente pesada y se evapora el

benceno. Se pesa la cápsula con el asfáltelo y por diferencia se obtiene el peso del asfáltelo. El resultado se reporta como **“Porcentaje de asfáltenos”**.

Importancia de los resultados

Lo mismo que en muchas otras pruebas, la determinación de asfáltenos da resultados que deben de ser interpretados con base de experiencias previas. Es obvio que grandes cantidades de asfáltenos pueden causar problemas en casi cualquier aplicación. Sin embargo las grandes aplicaciones pueden tolerar concentraciones de diferentes impurezas. Además, las cantidades de asfáltenos determinada por varios procedimiento de prueba, no son idénticas.

Por consiguiente, para cualquier aplicación particular es necesario determinar la relación entre la tolerancia de la misma aplicación y los resultado de una o mas pruebas. Cuando se han logrado estas pruebas pueden ser utilizadas como controles para esta aplicación.

