

## Hidrocarburos

---



## INDICE

---

<b>1 CARACTERÍSTICAS</b> .....	<b>3</b>
1.1 Tipos de Hidrocarburos.....	3
1.1.1 Familias Químicas de Hidrocarburos.....	3
1.1.2 Compuestos Sulfurados.....	8
1.2 Propiedades de los Hidrocarburos.....	10
1.2.1 Factor de Caracterización.....	11
1.2.2 Tensión de Vapor.....	14
1.2.3 Propiedades Críticas.....	15
1.2.4 Densidad.....	15
1.2.5 Propiedades Térmicas.....	17
1.2.6 Viscosidad.....	20
1.2.7 Punto de Congelamiento.....	21
1.2.8 Solubilidad.....	22
1.2.9 Acidez.....	22
1.2.10 Punto de Inflamación.....	22
1.2.11 Número de Octano.....	23
1.2.12 Número de Cetano.....	26
<b>2 PRODUCCIÓN Y REFINACIÓN</b> .....	<b>27</b>
2.1 Exploración y Explotación.....	27
2.1.1 Exploración.....	28
2.1.2 Sistemas de Producción.....	29
2.1.3 Tecnologías de Producción.....	30
2.1.4 Prospección-Desarrollo-Explotación.....	31
2.1.5 Servicios Auxiliares.....	32
2.2 Transporte de Hidrocarburos.....	33
2.2.1 Oleoductos y Gaseoductos.....	33
2.2.2 Transporte por mar.....	35
2.2.3 Carga y Descarga de buques.....	36
2.3 Refinación.....	36
2.3.1 Principales Procesos de Refinación.....	36
2.3.2 Procesos.....	40
2.3.3 Esquemas de fabricación.....	47
2.3.4 Diagramas Refinerías.....	48
2.3.5 Fabricación de Lubricantes.....	49
2.3.6 Plantas de Gas.....	52
2.3.7 Procesos de la Industria Petroquímica.....	54

## 1 CARACTERÍSTICAS

### 1.1 Tipos de Hidrocarburos

El petróleo crudo y las fracciones que provienen de él están conformados de moléculas denominadas hidrocarburos y por una combinación de átomos de carbono tetravalentes con átomos de hidrógeno monovalentes. Pero en el petróleo crudo no existen determinados tipos de estructuras moleculares; mientras que otras como las formas olefínicas inestables, se se ha formado, se transforman de manera total e íntegra, en moléculas estables en los propios yacimientos durante el transcurso de los siglos.

Mediante la realización de distintos tratamientos sobre el petróleo crudo, el refinador puede hacer reaparecer estas combinaciones moleculares inexistentes.

Por otro lado, el petróleo crudo contiene, azufre, oxígeno y nitrógeno bajo la forma de compuestos tales como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos R-SH, disulfuros y polisulfuros (R-S-S-R)<sub>n</sub>, ácidos nafténicos, etc.

Finalmente, y no obstante una decantación prolongada, se observan en el petróleo crudo sedimentos y agua salada, provenientes del yacimiento o del transporte en buques petroleros.

#### 1.1.1 Familias Químicas de Hidrocarburos

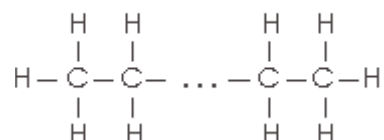
Dada la tetravalencia del átomo de carbono y de la monovalencia del hidrógeno, las distintas posibilidades de combinación de estos átomos pueden clasificarse según dos reglas generales: adición de los átomos de carbono en cadenas o en ciclos y con saturación, o no.

#### Hidrocarburos alifáticos.

**A. Saturados:** Parafínicos de fórmula general  $C_nH_{2n+2}$ .

- Cadena recta única: parafínicos normal

Fórmula Desarrollada:



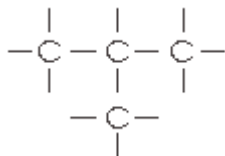
Nomenclatura: terminación en ... ano.

El metano, CH<sub>4</sub>, primero de la serie, el etano, el propano y el n-butano son gaseosos a temperatura ambiente; del n-pentano al n-cetano, C<sub>16</sub>, son líquidos; las moléculas para fínicas normales de peso molecular superior son sólidas y constituyen la parafina. Todos estos hidrocarburos se encuentran en el petróleo crudo.

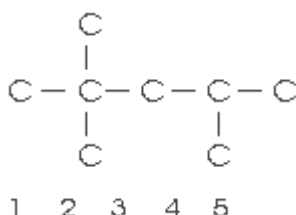
- Cadena ramificada: isoparafinas

Son formas isómeras de los hidrocarburos parafínicos normales, es decir, que con el mismo número de átomos de carbono, tienen igual peso molecular. Se los diferencia de los anteriores utilizando el prefijo iso ... ano.

Fórmula desarrollada del isobutano:  $C_4H_{10}$



El isoctano elegido como carburante patrón en la definición del número de octano es el 2.2.4 trimetilpentano:



La isomerización no es posible más que para las combinaciones en la cual intervienen cuatro átomos de carbono o más. Cuanto mayor es el número de átomos de carbono, mayor es el de isómeros posibles.

ATOMOS DE CARBONO	ISOMEROS	ATOMOS DE CARBONO	ISOMEROS
4	2	9	35
5	3	12	355
6	5	15	4.347
7	9	18	60.523
8	18	25	36.797.588

Los isómeros de cadena recta o ramificada tienen propiedades físicas bastante próximas: densidad, punto de ebullición e índice de refracción

**B. No Saturados:** : olefínicos o eilénicos

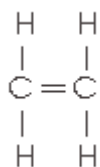
Según el número de dobles enlaces, la fórmula de estas moléculas será:  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ ,  $C_nH_{2n-4}$ , etc. Los carbonos se disponen en cadena recta o ramificada. Estos hidrocarburos olefínicos no se encuentran en el petróleo crudo.

- Cadena recta:

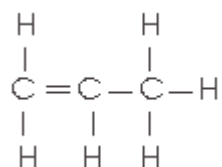
1 doble enlace: olefinas normales:  $C_nH_{2n}$

Nomenclatura: terminación ...eno

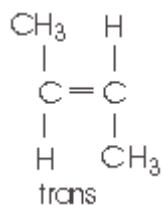
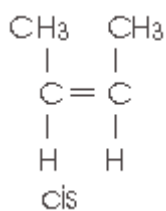
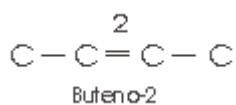
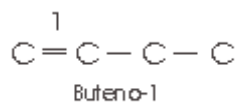
Los dos primeros hidrocarburos de la serie son el etileno y el propeno o propileno.



y

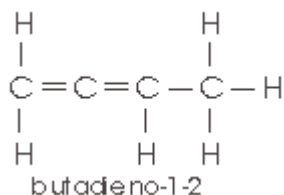
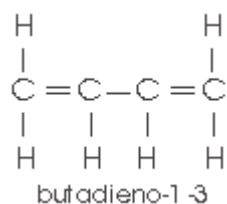


Para los hidrocarburos superiores de la serie, es necesario precisar, en su denominación, la posición de doble enlace.

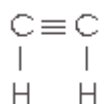


2 dobles enlaces: diolefinas:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Los butadienos son conocidos debido a que uno de ellos se utiliza como materia prima en la fabricación del caucho sintético.



Un triple enlace: acetilénicos:

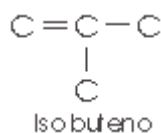


- Cadena ramificada:

Son todos los hidrocarburos isómeros de los precedentes:

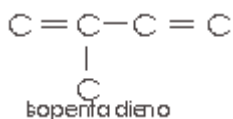
1 dobles enlace: isoolefinas

Nomenclatura: iso...eno



2 dobles enlaces: disoolefinas

Nomenclatura: iso...dieno

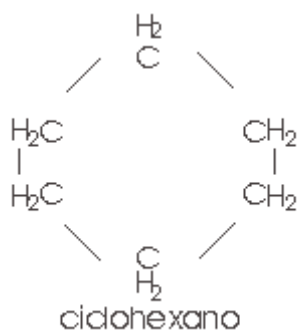


### Hidrocarburos cíclicos

El ciclo, o núcleo, puede estar constituido por un número cualquiera de átomos de carbono. No obstante es más frecuente que contenga seis carbonos, por corresponder a los 109° del ángulo normal de unión de los átomos de carbono.

**A. Saturados:** Naftenos de fórmula general  $C_nH_{2n}$

Son isómeros de los hidrocarburos olefínicos. Su denominación es la misma de los parafínicos, procedida del prefijo ciclo. Existen el ciclopropano, el ciclobutano, el ciclopentano y el ciclohexano, de fórmula  $C_6H_{12}$ . La condensación de dos núcleos cualesquiera da un hidrocarburo complejo saturado y pesado.



### B. No saturados

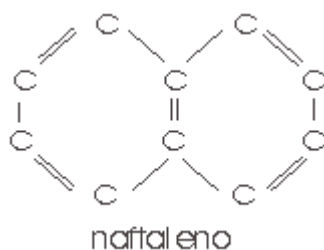
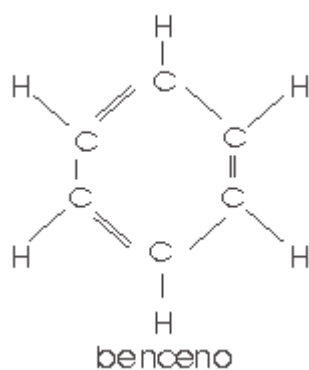
Teniendo en cuenta sólo el ciclo de seis átomos de carbono, la insaturación puede darse en tres formas: simple, doble o triple, ya que en este núcleo resulta imposible que se den dos dobles enlaces consecutivos.

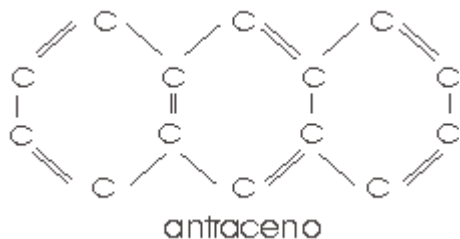
1 doble enlace: cicloolefínicos, como el ciclohexeno;

2 dobles enlaces: ciclodiolefínicos, como el ciclohexadieno;

3 dobles enlaces: bencénicos o aromáticos.

Esta última estructura cíclica no saturada responde a una forma estable de la molécula, motivo por la que es mucho más frecuente que las dos anteriores. Los hidrocarburos bencénicos se encuentran en los petróleos crudos en proporciones variables; los crudos de Borneo y Sumatra poseen una naturaleza aromática muy pronunciada. Por otro lado, ciertos catalizadores permiten obtener formas bencénicas atractivas por su propiedad antidetonante.





### **Hidrocarburos mixtos**

Las familias precedentes pueden calificarse de puras. Las reacciones de sustitución admiten su unión para dar lugar a una molécula híbrida que presenta caracteres comunes a las mismas. Tanto los ciclos como las cadenas parafínicas pueden sustituirse unos con otros. Las propiedades de la molécula mixta es función de la importancia relativa de los núcleos y de las cadenas en la estructura.

La denominación considera el elemento predominante de la molécula; en el caso del ciclo, se antepone a su nombre, el del radical parafínico sustituido; en el de la cadena sustituida por un solo núcleo bencénico, se precede de fenil.

Nombres de radicales usualmente utilizados:

- CH<sub>3</sub>: metilo
- CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: etilo
- CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: propilo
- CH<sub>3</sub>- CH- CH<sub>3</sub>: isopropilo
- C<sub>4</sub> H<sub>10</sub>: butilo
- CH = CH<sub>2</sub>: vinilo
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: fenilo.

La sustitución de un hidrógeno por una cadena recta en un núcleo bencénico da un hidrocarburo mixto que se llamado a veces, alquil-aril.

Las combinaciones por sustitución permiten construir una infinidad de moléculas mixtas, relativamente complejas. Estas moléculas son muy abundantes en los petróleos crudos; asimismo podría afirmarse que ellas constituyen las fracciones pesadas: gasoil, fueloil y cortes lubricantes; asegurando además la continuidad de propiedades entre los ciclos y las cadenas.

### **1.1.2 Compuestos Sulfurados**

Además de su posibilidad de existencia en estado libre, el azufre interviene, formando moléculas relativamente complejas, en la composición de los petróleos crudos. Por otro lado, los diversos tratamientos de refinación también pueden modificar la distribución y la naturaleza de los componentes sulfurados. En general, se reconocen cuatro grandes clases:

#### **1- Compuestos ácidos malolientes**

El primero de la serie es el sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S. Luego vienen los mercaptanos, de fórmula general R-SH:

Metilmercaptano: CH<sub>3</sub>-S-H

Bencilmercaptano:  $C_6H_5-S-H$

## 2- Sulfuros, disulfuros y polisulfuros

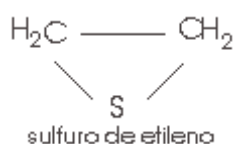
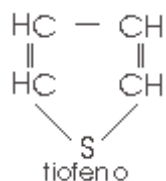
Son neutros pero inestables en caliente, se descomponen para volver a dar los compuestos del primer grupo:

Sulfuro:  $R-S-R$

Disulfuro:  $R-S-S-R$

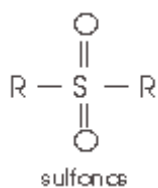
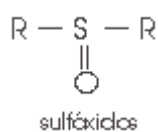
## 3- Sulfuros cíclicos

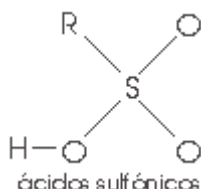
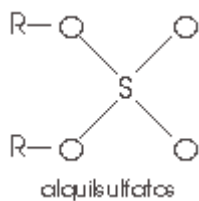
Estos compuestos son neutros pero estables en caliente



## 4- Compuestos oxigenados

Tienen estructuras muy variables, dada la intervención del azufre con una valencia superior a dos. Es factible localizarlos en las fracciones pesadas del petróleo crudo, usualmente como trazas; no obstante el tratamiento con ácido sulfúrico de ciertas fracciones medias transforma los compuestos de los grupos anteriores en compuestos oxigenados complejos; siendo eliminados en forma de alquitranes ácidos:





El contenido en azufre de los crudos es muy variable. Los crudos argentinos tienen muy bajos contenidos de azufre, lo que los convierte en crudos de excelente calidad.

En los crudos con alto contenido de azufre implica que aproximadamente la mitad de las moléculas del crudo están combinadas con aquel.

También algunos yacimientos de gas natural son muy ricos en azufre: 15 a 17%, pero la mayor parte de éste se encuentra bajo forma de sulfuro de hidrógeno; el cual puede separarse con bastante facilidad de la fracción hidrocarburada propiamente dicha.

## 1.2 Propiedades de los Hidrocarburos

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

Las principales características son:

- A- Tensión de vapor de los hidrocarburos puros, de las fracciones del petróleo y de sus mezclas.
- B- Propiedades críticas. Temperatura y presión críticas.
- C- Densidad
- D- Propiedades térmicas: calor específico; coeficiente de compresión adiabática; calor latente de vaporización; entalpía y conductividad térmica.
- E- Viscosidad
- F- Potencia calorífica o poder calorífico
- G- Número de octano
- H- Índice de cetano

- I- Puntos de congelación
- J- Límites de explosividad y punto de inflamación
- K- Tensión superficial
- L- Solubilidad de los hidrocarburos y de los hidrocarburos en el agua.
- M- Penetración y reblandecimiento de los asfaltos
- N- Curvas de destilación

A continuación se detallan los principales parámetros que afectan mayormente el impacto ambiental; en primer lugar resaltamos el factor de caracterización  $K_{UOP}$ , usado para la clasificación de los crudos de petróleo.

### 1.2.1 Factor de Caracterización

Para la clasificación de los crudos, resulta útil la utilización de un índice como el método desarrollado por UOP (Universal Oil Product), el cual se basa en un factor de caracterización (K) según la relación  $K=TB/S$  donde TB es el punto de ebullición molar promedio en grados Ranking (°F absoluto) y S es el peso específico a 60 °F.

Un valor K de 12.1 estará representado por un crudo de base parafínico, mientras que un valor menor de 11.5 determinará que se trata de un nafténico. Siendo los valores intermedios representados por crudos mixtos.

### Familias químicas de hidrocarburos, de acuerdo al número de átomos de carbono.

N°	Parafínicos Normales e Iso	d	P.E (°C)	Formula		Relacion H/C
				C	H	
1	Pentano normal	0.628	36	5	12	2.4
2	2. Metilbutano (isopentano)	0.620	28	5	12	2.4
3	2.2 Dimetilpropano (neopentano)	0.590	9.5	5	12	2.4
4	Hexano normal	0.659	69	6	14	2.33
5	2. Metilpentano (isohexano)	0.653	60	6	14	2.33
6	3. Metilpentano	0.664	63	6	14	2.33
7	2.2. Dimetilbutano (neohexano)	0.649	50	6	14	2.33
8	2.3. Dimetilbutano	0.662	58	6	14	2.33
9	Heptano normal (NU = U)	0.684	98.5	7	16	2.29
10	2. Metilhexano (isohexano)	0.679	90.1	7	16	2.29
11	2.3. Dimetilpentano	0.695	89.8	7	16	2.29
12	2.4. Dimetilpentano	0.673	80.60	7	16	2.29
13	2.2.3. Trimetilbutano (triptano)	0.690	80.90	7	16	2.29
14	3. Etilpentano	0.698	93.5	7	16	2.29
15	Octano normal	0.703	125.6	8	18	2.25
16	2. Metilheptano	0.698	118	8	18	2.25
17	3. Etilhexano	0.713	118.7	8	18	2.25
18	2.2.3. Trimetilpentano	0.716	109.8	8	18	2.25
19	2.2.4. Trimetilpentano (N = 100)	0.692	99.2	8	18	2.25
20	2.3.3. Trimetilpentano	0.726	114.6	8	18	2.25
21	2.3.4. Trimetilpentano	0.719	113.4	8	18	2.25
22	2.2.3.3. Tetrametilbutano	0.722	106.5	8	18	2.25
23	Nonano normal	0.718	150.7	9	20	2.22
24	Decano normal	0.730	174	10	22	2.20
25	Undecano normal	0.740	195.8	11	24	2.18
26	Dodecano normal	0.749	216.3	12	26	2.16
27	Tridecano normal	0.757	236.5	13	28	2.15
28	Tetradecano normal	0.763	253.5	14	30	2.14
29	Pentadecano normal	0.769	272.7	15	32	2.13
30	Hexadecano normal	0.773	286.5	16	34	2.13
31	Heptadecano normal	0.778	305.8	17	36	2.12
32	Octadecano normal	0.782	318	18	38	2.11
33	Nonadecano normal	0.786	336	19	40	2.11
34	Eicosano normal	0.789	350	20	42	2.10
35	Henecosano normal	0.795	366	21	44	2.10
36	Docosano normal	0.798	378	22	46	2.09
37	Tetracosano normal	0.810	403	24	50	2.08
38	Hexacosano normal	0.810	423	26	54	2.07
39	Octacosano normal	0.812	442	28	58	2.07
40	Triacotano normal	0.814	458	30	62	2.06
41	Tetraatriacontano normal	0.816	492	34	70	2.05

Nº	Oleofinicos Normales	d	P.E. (°C)	Formula		Relación H/C
				C	H	
1	1.Pentano	0.641	30.1	5	10	2.00
4	1.Hexano	0.673	63.7	6	12	2.00
9	1.Heptano	0.697	92.8	7	14	2.00
15	1.Octano	0.715	121.3	8	16	2.00
23	1. Noneno	0.731	146	9	18	2.00
24	1.Decileno	0.740	172	10	20	2.00
25	1.Undecileno	0.751	189	11	22	2.00
26	1.Dodecileno	0.758	213	12	24	2.00

Nº	Naftenos Puros y sustituidos	d	P.E. (°C)	Formula		Relación H/C
				C	H	
42	Ciclobutano	0.704	13.1	4	8	2.00
43	Metilciclobutano	0.694	35.5	5	10	2.00
44	Bilciclobutano	0.728	70.7	6	12	2.00
45	Propilciclobutano	0.744	99.5	7	14	2.00
46	Ciclopentano	0.745	49.2	5	10	2.00
47	Metilciclopentano	0.749	71.8	6	12	2.00
48	1.1.Dimetilciclopentano	0.751	87.5	7	14	2.00
49	1.2.3.Trimetilciclopentano	0.759	112	8	16	2.00
50	1.1.3.Trimetilciclohexano	0.770	139	9	18	2.00
51	Propilciclopentano	0.776	130.8	8	16	2.00
52	Butilciclopentano	0.785	157.2	9	18	2.00
53	Pentilciclopentano	0.790	178	10	20	2.00
54	Ciclohexano	0.779	80.8	6	12	2.00
55	Metilciclohexano	0.770	100.8	7	14	2.00
56	Bilciclopentano	0.766	103	7	14	2.00
57	Dimetilciclohexano	0.781	120	8	16	2.00
58	Bilciclohexano	0.784	130.4	8	16	2.00
59	Propilciclohexano	0.793	155	9	18	2.00
60	1.3.dietilciclohexano	0.800	174	10	20	2.00
61	Butilciclohexano	0.800	180.5	10	20	2.00
62	1.Metil-3-butilciclohexano	0.801	195	11	22	2.00
63	Amilciclohexano	0.804	201.5	11	22	2.00
64	Heptilciclopentano	0.800	223	12	24	2.00
65	Hexilciclohexano	0.806	221	12	24	2.00
66	Heptilciclohexano	0.812	235	13	26	2.00
67	Octilciclohexano	0.817	254	14	28	2.00
68	Dodecilciclohexano	0.825	326	18	36	2.00

Nº	Nucleos Bencericos Sustituidos	d	P.E. (°C)	Formula		Relación H/C
				C	H	
69	Benceno	0.880	80.1	6	6	1.00
70	Tolueno (metilbenceno)	0.867	110.6	7	8	1.14
71	Etilbenceno	0.867	136.1	8	10	1.25
72	Paraxileno	0.861	138.4	8	10	1.25
73	Metaxileno	0.864	139.2	8	10	1.25
74	Isopropilbenceno (cumeno)	0.861	152.4	9	12	1.33
75	Ortoxileno	0.880	144.5	8	10	1.25
76	Propilbenceno	0.862	159.2	9	12	1.33
77	1.Metil-3-isopropilbenceno	0.861	176	10	14	1.40
78	1.3.Dimetil-5-etilbenceno	0.861	185	10	14	1.40
79	Butilbenceno	0.864	182.5	10	14	1.40
80	1.4.Dietilbenceno	0.862	183.5	10	14	1.40
81	3.Fenilpentano	0.865	190.5	11	16	1.45
82	1.Metil-2- isopropilbenceno	0.876	175.5	10	14	1.40
83	1.Metil-2-propilbenceno	0.877	184	10	14	1.40
84	1.Metil-3-5-dietilbenceno	0.879	200	11	16	1.45
85	Amilbenceno-1-fenilpentano	0.858	205	11	16	1.45
86	1.Fenilhexano	0.860	226.5	12	14	1.50
87	1.Fenilheptano	0.859	240	13	20	1.54
88	Octilbenceno-1-feniloctano	0.858	250	14	22	1.57
89	1.Metil-4-heptilbenceno	0.859	261	14	22	1.57
90	1.Fenilnonano	0.859	280	15	24	1.60
91	2.Fenildecano	0.861	300	16	26	1.62
92	Tetradecilbenceno	0.856	350	20	34	1.70
93	Octadecilbenceno	0.856	380	24	42	1.75
94	5.Fenilhexacosano	0.853	420	32	58	1.80
95	Pentaetilbenceno	0.899	277	16	26	1.62
96	1.2.4.Trietilbenceno	0.882	218.0	12	18	1.50

N°	Policiclos	d	P.E. (°C)	Formula		Relación H/C
				C	H	
101	Decalina (nafténico)	0.870	185.5	10	18	1.8
102	Tetralina (nafténico – aromático)	0.970	206.8	10	12	1.2
103	Naftaleno	1.010	218	10	8	0.8
104	Metilnaftaleno	1.022	244.8	11	10	0.91
105	Etilnaftaleno	1.019	252	12	12	1.00
106	Butilnaftaleno	0.966	293	14	16	1.04
107	Octilnaftaleno	0.937	336	18	24	1.33
110	Difenilo	1.041	255.2	12	10	0.83

Nelson, Watson y Murphy de la sociedad U.O.P (Universal Oil Products) propusieron la siguiente fórmula, que determina el factor de caracterización  $K_{UOP}$ :

$$K_{UOP} = \frac{3\sqrt{T} (^\circ R)}{sp. gr. 60/60}$$

siendo T la temperatura de ebullición expresada en grados Rankine

### Mezclas de hidrocarburos: Temperatura media ponderada

Un petróleo crudo o una fracción de petróleo, mezclas de numerosos hidrocarburos puros, poseen características físicas claramente definidas, como densidad, peso molecular medio, viscosidad, número de octano, etc, posibles de conocer por un análisis de laboratorio.

Unicamente la densidad es accesible, ya sea por medio del laboratorio o bien ponderando las densidades de los constituyentes según la ley:

$$d = \frac{\sum vd}{\sum v}$$

Los crudos se pueden clasificar según lo señalado anteriormente en:

Tipo Químico Preponderante	Factor $K_{UOP}$
A- Parafínicos Normales e Iso	13
B-Mixtos con Ciclos y Cadenas Equivalentes	12
C-Nafténicos Puros o Aromáticos Ligeramente Sustituídos	11
D-Aromáticos Puros	10

De acuerdo a esta clasificación los crudos nacionales mayormente presentan valores de factor  $K_{UOP}$  que los ubican como mezclas de hidrocarburos con ciclos y cadenas equivalentes.

El siguiente cuadro resume los valores de factor  $K_{UOP}$  para crudo considerado:

PETROLEO CRUDO	FACTOR $K_{UOP}$
1. CENTENARIO	12.10
2. MEDANITO	11.93
3. CHALLACO	11.94
4. TIERRA DEL FUEGO	12.15
5. CAMPO DURAN PESADO	12.70
6. CAMPO DURAN LIVIANO	12.30
7. ESCALANTE	12.10
8. CANADON SECO	12.20
9. MENDOZA SUR	11.70
10. MENDOZA NORTE	12.50
11. CERRO REDONDO	12.20

### 1.2.2 Tensión de Vapor

La tensión de vapor mide la tendencia de las moléculas a dispersarse de una fase líquida para generar una fase vapor en equilibrio termodinámico. Es una función creciente de la temperatura y específica de cada cuerpo puro. Esta característica es muy significativa ya que de una manera indirecta indica el contenido en productos livianos que determinan la seguridad durante el transporte; las pérdidas en el almacenamiento, en el transporte y la volatilidad de las naftas.

Representa el factor clave en la emisión de compuestos Volátiles, COV.

Además, los elementos volátiles benefician el arranque del motor en frío durante el invierno, pero podrían provocar la formación de escarcha en el carburador como resultado de la humedad atmosférica, mientras el motor logra su temperatura de régimen. Dicho inconveniente se soluciona limitando la presión de vapor y adicionando aditivos antiescarcha a la nafta. Igualmente, en verano, una exagerada proporción de hidrocarburos livianos puede generar la parada del motor por formación de una bolsa de vapor o "vapor lock"

En épocas cálidas y específicamente en la montaña, la elevación de temperatura y la disminución de presión favorecen la vaporización de la nafta en el conducto de aspiración localizado entre la bomba y el depósito. Se ha registrado que el desprendimiento de gases puede iniciarse en el depósito y llegar a ser muy importante junto a la bomba, que puede descebarse. El motor se detiene y se debe esperar a que el enfriamiento sea suficiente para volver a ponerlo en marcha.

Se considera la conveniencia de no sobrepasar los máximos siguientes: 900 g/cm<sup>2</sup> absolutos para una temperatura ambiente de 15°C, y 350 g/cm<sup>2</sup> absolutos para 50°C. Estas cifras justifican los valores de la especificación para el invierno y para el verano.

Las especificaciones de las naftas ubican la presión de vapor en un rango entre 800 g/cm<sup>2</sup> absolutos en invierno y 650 g/cm<sup>2</sup> absolutos en verano.

En termodinámica, la ecuación de Clapeyron aplicada a un gas perfecto se escribe:

$$d(L_n P) = - \frac{r}{R} d \left( \frac{1}{T} \right)$$

En donde:

P, es la presión del gas saturado o la tensión de vapor n del líquido;

r, el calor de vaporización molecular;

R, la constante de los gases perfectos;

T, la temperatura absoluta °K

La integración de esta ecuación diferencial conduce a:

$$L_n P = - \frac{r}{R} \frac{1}{T} + C$$

Esta ecuación señala la posibilidad de obtener una representación lineal de la tensión de vapor utilizando una escala logarítmica de presión en ordenadas y una escala hiperbólica de temperatura en abscisas

Ha sido establecida esta representación universal para los hidrocarburos parafínicos K=12 cuyas curvas de tensión de vapor se encuentran limitadas por los puntos críticos.

La fórmula propuesta por Maxwell para hidrocarburos con  $K_{uop}$  diferente de 12 es:

$$A t^{\circ} C = 1.39 (K-12) \log \frac{P_2}{P_1}$$

Muestra que, en el caso más desfavorable, la corrección de temperatura que afecta a los parafínicos no es superior a 10°C para  $K = 10$  y  $P_2/P_1 = 10.000$

Diverso diagramas si bien permiten la estimación aproximada de las tensiones de vapor de los hidrocarburos puros, encuentran mayormente su justificación al tratar de convertir una curva de destilación T.P.B a vacío, en curva atmosférica, así como en los desplazamientos de las curvas de vaporización en función de la presión.

### Fracciones del Petróleo

La tensión de vapor de una fracción del petróleo puede medirse como la de un cuerpo puro. El estudio de los equilibrios líquido-vapor determina la tensión de vapor en una mezcla compleja como la presión de burbuja de dicha mezcla a una temperatura dada. Esta tendencia de las moléculas es medida al escaparse por un ensayo más sensible, que arroja la presión de vapor Reid o P.V.R. El valor de la P.V.R a 37.8°C (100°F) es la suma de la tensión de vapor parcial de los hidrocarburos y de la presión parcial del aire. Dado que el volumen de la cámara de aire se encuentra normalizado, es factible establecer una correlación entre la presión de vapor Reid y la presión de vapor verdadera de la mezcla

#### 1.2.3 Propiedades Críticas

La temperatura y la presión críticas son características físicas de los hidrocarburos. Estos parámetros determinan el punto límite superior de la curva de tensión de vapor más allá del cual no se advierte el cambio de fase; este punto crítico corresponde a la identidad perfecta de las propiedades del líquido y del vapor: densidad, índice de refracción, etc. Particularmente, el calor de vaporización se hace nulo en dicho punto.

#### 1.2.4 Densidad

La densidad es la relación entre el peso de un determinado volumen de muestra a una temperatura  $t$  y el peso del mismo volumen de agua a una temperatura determinada.

Los americanos para medir la densidad utilizan el grado A.P.I., definido como una función hiperbólica de la densidad.

$$^{\circ}\text{Baumé} = \frac{140}{\text{densidad}} - 130$$

Esta unidad corresponde al antiguo grado Baumé, aún utilizado para caracterizar la concentración en ácido de soluciones acuosas:

Los coeficientes 141,5 y 131,5 de la fórmula del grado A.P.I han sido introducidos para compensar el error de calibrado de los primeros areómetros utilizados, que estaban graduados en escala Baumé.

La medida de la densidad a través de un areómetro involucra la lectura simultánea de la temperatura de la muestra. El valor obtenido se corrige por medio de tablas, fórmulas o ábacos para alcanzar el valor de la densidad  $d_4^{20}$  o la de la sp.gr. 60/60

F. Las aduanas aceptan la siguiente fórmula de corrección:

$$d_4^{20} = d_4^t + K (t - 20)$$

en donde K es un coeficiente que depende de la densidad del producto, según la tabla siguiente:

$d_4^{20}$	0,60-0,70	0,70-0,76	0,76-0,80	0,80-0,85	0,85-0,88	0,88-0,90
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062

Cuanto más ligero es un crudo, mayor es su número de °API. Los valores del peso específico relativo en °API para los crudos normales oscila entre 5 a 60 °API. En general, los crudos ligeros poseen un peso específico elevado en °API, pequeña viscosidad, escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse. Lo inverso ocurre para los crudos pesados.

Al agua (en donde se inicia la escala de valores de la densidad expresada en grados API), le pertenece un valor de 10 °API.

Los grados API se utilizan asimismo para determinar el precio de un crudo determinado, dado que cuanto mayor sea el valor en °API, mayor es la proporción de crudo utilizable, principalmente en fracciones ligeras (nafta, nafta ligera, etc).

Según la densidad, los crudos pueden ser clasificados en:

Tipo de Crudo	°API	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
Liviano	>31,1	<870
Medio	22,3-31,1	920-870
Pesado	10,0-22,3	1000-920
Extra Pesado	<10	>1000

Según la clasificación precedente, los crudos argentinos CENTENARIO, TIERRA DEL FUEGO, CAMPO DURAN LIVIANO, CAMPO DURAN PESADO Y CERRO REDONDO, se ubican dentro del rango de los denominados "LIVIANOS" (°API>31,1), los restantes crudos usualmente procesados, pueden clasificarse como "MEDIOS" (°API 22,3-31,1). Si bien nuestro país posee yacimientos de crudos considerados pesados o extra pesados (Llancanelo en Mendoza), si son alimentados a las refinerías existentes, lo hacen como constituyentes de mezclas de diferentes crudos que en la clasificación señalada pueden ser definidos como de características medias.

Además de esta magnitud es utilizada y determinada la densidad absoluta o masa de la unidad de volumen crudo.

Nos brinda información diversa y resulta muy útil para determinar la mayor o menor tendencia a hundirse parte del crudo derramado que forma una marea negra. Su valor es variable respecto de unos crudos a otros, dentro de un rango comprendido entre 0,804 kg/l para crudos del tipo Ekofisk y Saharan Blend, y 0,987 para crudos tipo Tía Juana Pesado.

Para los hidrocarburos, la densidad es función del peso molecular. Los crudos parafínicos poseen una densidad menor, los aromáticos una mayor densidad, mientras que los fagénicos poseen densidades intermedias.

Para los líquidos, excepto para cálculos que requieran una gran precisión, podrá ser utilizado de forma indistinta, la "specific gravity" 60/60 o la densidad a 20 ó 15 °C.

$$d_4^{15} = 0,99904 \text{ sp.gr. } 60$$

Para los gases o vapores la masa específica se expresa en  $\text{kg/m}^3$ , o la densidad relativa al aire.

Dado que la masa específica es muy sensible a la temperatura y a la presión, se ha elegido un estado de referencia, determinado por  $t = 0^\circ\text{C}$  y  $p = 1 \text{ atm}$ , para el que todos los moles-kilogramo ocupan sensiblemente el mismo volumen:  $22,4 \text{ m}^3$ . La masa específica  $M_s$  se calcula por:

$$M_s = \frac{\text{peso molecular}}{22,4} \text{ kg/m}^3 \text{ a } 0^\circ\text{C y } 1 \text{ atm}$$

En el sistema anglosajón, la fórmula se convierte en :

$$M_s = \frac{\text{peso molecular}}{359} \text{ lb/pie}^3 \text{ a } 0^\circ\text{C y } 1 \text{ atm}$$

Los métodos que se utilizan para el cálculo de la variación de la masa específica gaseosa en función de la presión y la temperatura son similares, sea que se trate de un hidrocarburo puro o de una mezcla.

Todos requieren tener en cuenta la ecuación de estado que relacione los tres parámetros: presión, volumen y temperatura; de aquí la utilización de la expresión: ecuación P.V.T.

### 1.2.5 Propiedades Térmicas

#### Calor específico

Es la cantidad de calor que se requiere aplicar a la unidad de peso para aumentar su temperatura en un grado. La unidad de calor específico es la misma en los sistemas métrico y anglosajón.

Industrialmente, se utiliza como unidad de peso el kilogramo, la tonelada o la libra. En estas circunstancias, tenemos:

$$\text{KJ/Kg}^\circ\text{C} = \text{Kcal/Kg}^\circ\text{C} = \text{th/t}^\circ\text{C} = \text{Btu/lb}^\circ\text{F}$$

Excepto que se especifique lo contrario y con la finalidad de simplificación, el término caloría significará siempre Kcal.

El calor específico en estado líquido es una función prácticamente lineal de la temperatura, excepto para los hidrocarburos ligeros ( $C_5^-$ ). Depende asimismo de la densidad y de la naturaleza química de los hidrocarburos existentes en las fracciones, lo que se tiene presente empleando una curva de corrección en función del factor de caracterización.

El calor específico a presión constante en estado vapor es función de las mismas variables; dependiendo además de manera muy sensible, de la presión.

#### Coefficiente de compresión adiabática

La compresión o la expansión adiabática de los gases se efectúa según la ley:

$$PV^\gamma = C^e$$

En el caso de los gases perfectos, conduce a la siguiente relación entre P y T:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

En estas expresiones interviene el coeficiente  $\gamma$ , que es igual al cociente de los calores específicos a presión constante  $C_p$  y a volumen constante  $C_v$ . El coeficiente  $\gamma$  será empleado en la compresión de los hidrocarburos ligeros con miras a su licuefacción parcial, como proceso previo al fraccionamiento de gases, así como en la expansión o recompresión de gases naturales.

Considerando los calores específicos molares  $C_p$  y  $C_v$ , tenemos:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - 1,99} = \frac{MC_p}{MC_p - 1,99}$$

Permitiéndonos calcular el coeficiente de compresión a partir del calor específico  $C_p$ .

### Conductividad térmica

La conductividad térmica  $\lambda$  representa el flujo de calor referido a la unidad de tiempo en un medio homogéneo, de superficie perpendicular a la dirección del flujo, y considerando el gradiente de temperatura entre las superficies de entrada y salida. La unidad de conductividad térmica práctica utilizada es la Kcal/h.m<sup>2</sup>°C/m; mientras que la unidad correspondiente anglosajona es la Btu/hr. Pie<sup>2</sup>°F/pie que vale 1,488 unidades métricas.

### Potencia calorífica o poder calorífico

La cantidad de calor liberada por la combustión de la unidad de volumen o de peso de un combustible se denomina su poder calorífico o potencia calorífica. El balance térmico de la reacción determinado para un combustible tomado a 15°C y los productos de la combustión gaseosos a dicha temperatura, arroja la potencia calorífica inferior I, mientras que, si se condensa el vapor de agua en los humos a 15°C, se alcanza la potencia calorífica superior P. La diferencia entre estos valores significa el calor de condensación del agua a 15°C, que es: 588 Kcal por Kg de agua, o bien 473 Kcal por m<sup>3</sup> de vapor de agua a 0°C, o 447 Kcal/m<sup>3</sup> de vapor de agua a 15°C. Usualmente se considera el estado de referencia a 15°C (60°F) con preferencia a 0°C, por concordar sensiblemente con la temperatura ambiente.

### Combustibles gaseosos

Los gases del petróleo se componen, únicamente de hidrocarburos parafínicos y olefínicos. Teniendo en cuenta una mezcla gaseosa que se caracteriza por su peso molecular medio M, las siguientes fórmulas determinan los valores de las potencias caloríficas P e I en función de M para las fracciones parafínica y olefínica.

-Parafinas : P = 0,5 M + 1,57 th/m<sup>3</sup> gaseoso a 0°C

I = 0,47 M + 1,03 th/m<sup>3</sup> gaseoso a 0°C

-Olefinas : P = 0,496 M + 1,10 th/m<sup>3</sup> gaseoso a 0°C

I = 0,463 M + 1,04 th/m<sup>3</sup> gaseoso a 0°C

## **Combustibles líquidos**

La potencia calorífica de los combustibles, expresada usualmente en Kcal/Kg, es función de la densidad y del factor de caracterización del producto o más precisamente del coeficiente H/C que condiciona a la ecuación estequiométrica de la combustión.

La presencia de azufre y de impurezas pueden modificar de manera moderada las potencias caloríficas superiores y el coeficiente H/C (las cuales permiten el cálculo de la potencia calorífica inferior), pero usualmente los combustibles gaseosos o líquidos poseen cantidades suficientemente pequeñas de dichas sustancias, permitiendo ser despreciadas; en caso contrario, sería favorable añadir el calor de combustión del azufre  $P = 2.250 \text{ Kcal/Kg}$ .

### **Punto de ebullición**

Este se define como la temperatura a la cual un líquido puro, pasa al estado de vapor a una presión preestablecida en cualquier punto de su masa líquida. Para todas las series de hidrocarburos homólogos, el punto de ebullición se incrementa con el número de átomos de carbono que conforman la molécula.

Generalmente, los aromáticos poseen puntos de ebullición más altos que los correspondientes nafténicos o parafínicos. En el caso de mezclas, a presión constante, existe un rango de temperaturas en el cual el vapor y el líquido coexisten en equilibrio. En este rango el límite inferior es la temperatura de burbuja y el superior la de rocío.

Estas temperaturas no se deben confundir con el punto inicial y final de ebullición de una destilación.

Las fracciones que se obtienen en el procesamiento del crudo están dadas por el rango de ebullición y la presión de vapor del producto.

Fracciones con temperaturas de ebullición por debajo de los  $200^\circ\text{C}$ , se usan como combustibles de motores a ignición por bujías y se encuentran agrupadas en las denominadas naftas.

En las mismas, no se admiten elevadas cantidades de hidrocarburos de alta volatilidad y los de alto punto de ebullición conllevan dificultades en la distribución de la mezcla en los cilindros. La fracción de ebullición comprendida entre los  $180$  y  $300^\circ\text{C}$  cumple requerimientos de iluminación y es designada como Kerosene. En éstos, no se admiten hidrocarburos de alta volatilidad por motivos de seguridad; los de peso molecular superior producen llamas humeantes, mientras que los hidrocarburos de altas viscosidades imposibilitan un flujo regular a través de las mechas de los artefactos.

Desde el punto de vista de la estabilidad térmica y el mejor poder antidetonante, los aromáticos son deseables en las naftas, no obstante un elevado contenido de éstos en el Kerosene produce llamas con hollín.

El Kerosene no debe poseer tendencia a la formación de hollín, humo o cenizas al ser utilizado como combustible para turbinas de aviación.

La fracción comprendida entre los  $270$  y  $350^\circ\text{C}$  es la denominada gas oil, la cual resulta adecuada como combustible de ignición por compresión (Diesel).

En ésta es elemental la estabilidad térmica de los hidrocarburos, dado que en los motores diesel el gas oil se enciende por la elevada temperatura que se genera por la compresión. Por otro lado, los parafínicos existentes en este rango de ebullición, se solidifican a temperatura ambiente provocando taponamientos.

La viscosidad de esta fracción también es relevante, dado que el combustible es atomizado dentro del cilindro, una alta viscosidad genera mala atomización y con ello un encendido

defectuoso, mientras que si es demasiado baja, produce goteo además de incrementar el desgaste en el equipo inyector.

La fracción restante del petróleo (>350°C) es denominada residuo “largo” y puede ser: parafínico: si predomina en su composición este tipo de hidrocarburos, o asfáltico: si predominan los nafténicos o aromáticos.

Los parafínicos preferentemente isoparafínicos son aconsejables para la obtención de aceites lubricantes.

### **BASE DE LANE Y GARTON**

Esta clasificación consiste en un sistema binario que define las denominadas “llaves”, obtenidas de la destilación del petróleo crudo por el método del Bureau of Mines. Es considerada la fracción llave “liviana” a la que destila entre 250 y 275°C a presión atmosférica y como fracción llave “pesada” a la que destila entre 275 y 300°C a 40 mm de presión. Cada una de estas fracciones tiene asociada una densidad que le brinda a este sistema de clasificación (basado en esta propiedad como característica) una determinada tendencia del tipo químico preponderante.

Descripción de la base de Lane y Garton de los crudos nacionales considerados:

<b>PETROLEO CRUDO</b>	<b>BASE DE LANE Y GARTON</b>
1. CENTENARIO	PARAFINICA-INTERMEDIA
2. MEDANITO	INTERMEDIA
3. CHALLACO	INTERMEDIA
4. TIERRA DEL FUEGO	PARAFINICA-INTERMEDIA
5. CAMPO DURAN PESADO	PARAFINICA- INTERMEDIA
6. CAMPO DURAN LIVIANO	INTERMEDIA
7. ESCALANTE	INTERMEDIA
8. CANADON SECO	INTERMEDIA
9. MENDOZA SUR	INTERMEDIA
10. MENDOZA NORTE	PARAFINICA- INTERMEDIA
11. CERRO REDONDO	INTERMEDIA

### **1.2.6 Viscosidad**

Es una magnitud física que mide la resistencia interna al flujo de un fluido, resistencia producto del frotamiento de las moléculas que se deslizan unas contra otras. La inversa de la viscosidad es la fluidez.

La viscosidad es un parámetro que influye en la potencial emisión de contaminantes dado que es una determinante en las condiciones de la combustión.

Además resulta importante para definir las posibilidades de bombeo de los productos y el tipo de régimen de los caños.

En los fueloils es el parámetro que se sigue en la clasificación de los productos pesados.

La viscosidad es una especificación de primer orden en los aceites lubricantes, ya que condiciona las cualidades requeridas para la lubricación.

Existen tablas que reflejan la viscosidad de los distintos hidrocarburos puros, líquidos, vapor y de fracciones del petróleo, estando en este último caso en estrecha relación con el peso molecular y la estructura química.

La magnitud de la viscosidad depende de la conformación química del crudo, de manera que a mayor proporción de fracciones ligeras, menor es la viscosidad. Este valor depende además de la temperatura ambiente, de forma que cuanto menor resulta ésta, más viscoso es un crudo.

Existen diversas unidades para definir la viscosidad, siendo las más utilizadas las descriptas a continuación:

- Viscosidad absoluta: Representa la viscosidad dinámica del líquido y es medida por el tiempo en que tarda en fluir a través de un tubo capilar a una determinada temperatura. Sus unidades son el poise o centipoise (gr/SegCm), siendo muy utilizada a fines prácticos.
- Viscosidad cinemática: Representa la característica propia del líquido desechando las fuerzas que genera su movimiento, obteniéndose a través del cociente entre la viscosidad absoluta y la densidad del producto en cuestión. Su unidad es el stoke o centistoke (cm<sup>2</sup>/seg).

$$\text{Viscosidad Cinemática (CSt)} = \text{Viscosidad Absoluta} / \text{Densidad}$$

Usualmente en refinería se utilizan varias unidades para referirse a la viscosidad cinemática. Además de centistokes existen las escalas (SSU) segundos Saybolt universal, (SSF) segundo Saybolt Furol, (RI) Segundos Redwood I y (°E) grados Engler.

### 1.2.7 Punto de Congelamiento

Determina la temperatura a la que un líquido se solidifica.

En los hidrocarburos, este aumenta con el peso molecular, no cumpliéndose en todos los casos.

En los parafínicos; se cumple en las cadenas normales mientras las cadenas isomeradas poseen puntos de congelamiento más bajos. Por otro lado, los parafínicos isomerados de alta simetría tienen puntos de congelamiento superiores para el mismo número de átomos de carbono en la molécula. De manera similar ocurre con los aromáticos.

Se debe distinguir entre el punto de enturbamiento (cloud-point), en el cual se forman microcristales, y el punto de congelación inferior (pour point) en el que el líquido se hace pastoso y no fluye. El punto de congelación superior es la temperatura en la cual el hidrocarburo retorna a su estado fluido al recalentar el producto luego de una prolongada solidificación.

Este parámetro caracteriza de manera adecuada el contenido en parafinas de los aceites, constituyendo además un factor básico para determinar los límites de temperatura de los bombeos de los productos en invierno.

No hay una regla general para prever el punto de congelación a partir de parámetros clásicos, tales como la densidad,  $K_{100}$  y el punto de anilina, debido que la composición de los destilados es muy compleja.

W.L Nelson propone estimar dicho punto, en el caso de los jet fuels y los gasoils, partiendo del factor de caracterización y del punto 50% A.S.T.M.

Para los aceites, el vapor del punto de congelación puede estimarse en función del factor de caracterización y del contenido en parafinas, según el siguiente cuadro establecido por W.L Nelson:

Punto de congelación	PORCENTAJES DE PARAFINAS EN EL ACEITE				
	K = 11.6	K = 11.8	K = 12	K = 12.2	K = 12.4
-7	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
4	5.0	5.5	6.0	8.0	10.0
16	7.5	8.5	10.0	12.0	16.0
27	10.0	12.0	14.5	18.0	24.0
38	13.5	18.0	23.0	30.0	40.0
50	17.0	23.0	30.0	40.0	54.0

En mezclas, se utilizó el método de los índices de mezcla propuesto por Reid y Allen. Este no se aplica más que a las fracciones de destilación directa. Generalmente, el punto de congelación de una mezcla es superior al que podría calcularse por una medida volumétrica. No obstante, se puede observar una situación inversa cuando hay presentes trozos de asfaltenos en uno de los destilados o cuando uno de los constituyentes es de naturaleza nafténica.

### 1.2.8 Solubilidad

Los hidrocarburos son solubles entre sí en todas las proporciones.

La separación de los componentes puede llevarse a cabo con solventes polares, como el dióxido de azufre, furfural y otros. En éstos, los aromáticos se disuelven de manera más fácil que los parafínicos y nafténicos.

Por otro lado, los hidrocarburos de elevado peso molecular con los de inferior peso molecular son miscibles en cierto grado; determinando que la solución se sature provocando la precipitación del componente de mayor peso.

### 1.2.9 Acidez

Este parámetro clasifica los crudos en agrios y dulces en función del contenido de azufre.

Los crudos que poseen contenidos de azufre superiores al 1%, son llamados agrios (son corrosivos), mientras que los que se encuentran por debajo de dicho valor, dulces.

El azufre debe ser eliminado de los productos destilados no sólo por los problemas de contaminación atmosférica que genera, sino porque el azufre es un veneno de los catalizadores utilizados en la refinación, disminuye la calidad de las naftas y se transforma en anhídrido sulfuroso por combustión, que en presencia de agua produce ácido sulfúrico muy diluido que corroe fuertemente los tubos de escape y las chimeneas.

### 1.2.10 Punto de Inflamación

Es la temperatura a partir de la cual un vapor se inflama al ser expuesto a una fuente de ignición.

El punto de inflamación, que representa el contenido de productos ligeros de una fracción, condiciona los riesgos de explosión eventual si la fase gaseosa de los recipientes de almacenaje contiene una concentración en hidrocarburos comprendida entre los límites de explosividad. A temperatura ambiente, son los destilados intermedios del tipo de disolvente pesado o keroseno, los que determinan el mayor peligro durante el almacenaje. Los productos ligeros como las naftas alcanzan una concentración en la fase vapor que excede el límite

superior, mientras que los productos pesados no emiten suficientes vapores como para obtener el límite inferior de explosividad. La presión afecta parcialmente al vapor del límite inferior; no obstante, su aumento tiende a disminuir apreciablemente el límite superior, es decir, a incrementar la zona de las concentraciones explosivas.

Algunos límites de explosividad y temperaturas de auto-inflamación de los hidrocarburos puros y de las fracciones comerciales:

PRODUCTOS	LÍMITES DE EXPLOSIVIDAD % VOLUMEN HIDROCARBUROS EN AIRE		TEMPERATURA DE AUTOINFLAMABILIDAD (°C)
	INFERIOR	SUPERIOR	
Hidrógeno	4.1	74.2	580
Sulfuro de hidrógeno	4.3	45.5	260
Metano	5.3	13.9	538
Acetileno	2.5	80.0	335
Etileno	3.02	34.0	543
Etano	3.12	15.0	510
Propileno	2.0	11.1	497
Propano	2.37	9.5	466
Isobutano	1.8	8.4	-
n-Butano	1.6	8.5	430
Pentano	1.4	8.0	309
Hexano	1.25	6.9	247
Heptano	1.0	6.0	233
Octano	0.84	3.2	232
Nonano	0.74	2.9	-
Decano	0.67	2.6	-
Ciclohexano	1.31	8.35	-
Benceno	1.40	8.0	580
Tolueno	1.27	7.0	552
Gas natural	4.8	13.5	-
Eter de petróleo	1.4	5.9	245
Nafta P.V.R = 0.7	1.3	6.0	260
Keroseno	1.16	6.0	255

### 1.2.11 Número de Octano

Es la característica fundamental de las naftas o carburantes utilizados en los motores de encendido por bujía, denominados impropriamente, motores de explosión. Determina las cualidades de combustión del carburante y sus condiciones óptimas de utilización, estando íntimamente asociada a la idea de rendimiento. El rendimiento termodinámico del ciclo del motor de automóvil o de aviación crece al incrementarse la relación de compresión. No obstante, existe un límite superior de este aumento de la relación de compresión, más allá del cual decrece el rendimiento con aparición de un ruido de golpeteo metálico denominado detonación o martilleo (Knock).

Las consecuencias de dichos golpeteos son de orden mecánico y térmico. La detonación determina esfuerzos anormales sobre las bielas del motor y picaduras en la cabeza del pistón.

Para un determinado motor, la detonación es función de la composición del carburante. Por ello, se ha creado un método que permite clasificar los carburantes en función de sus cualidades antidetonantes en el motor de encendido por bujía. El principio de todos los ensayos de clasificación de carburantes está basado en la comparación, en un motor patrón, del comportamiento de la muestra a ensayar con el de una mezcla de dos hidrocarburos puros tomadas como referencia.

#### Definición del número octano

Un carburante posee un número de octano igual a  $x$  si, en el motor C.F.R., genera un martilleo equivalente al observado para una mezcla de  $x$  partes, en volumen de isoctano y  $(100 - x)$  de heptano.

### Plomo tetraetilo

Dadas las operaciones clásicas de tratamiento de petróleos crudos en refinería, resulta imposible producir de manera económica carburantes con un número de octano elevado.

En 1922, los laboratorios de la General Motors, en los Estados Unidos, descubrieron que la adición a la nafta de pequeñas dosis de determinados compuestos orgánicos y órgano-metálicos poseía la virtud de inhibir la formación de peróxidos y retrasar la detonación de los carburantes. Luego de ensayar el pentacarbonilo de hierro, cuya producción produce óxidos de hierro abrasivos, se obtuvo finalmente el plomo tetraetilo,  $Pb(C_2H_5)_4$ , que se adiciona a la nafta en proporciones de hasta 8/10.000 en volumen.

El plomo tetraetilo (TEL) es un líquido tóxico, de densidad 1.66, insoluble en el agua, con un punto de ebullición de 200 °C aproximadamente. Es añadido como una mezcla cuyo monopolio de producción y distribución pertenece a la Sociedad Ethyl Fluid. Las características principales de esta mezcla son:

	Aviación (% en peso)	Aviación (% en peso)	Densidad	Punto de Ebullición (°C)
Tetraetilo de plomo	61.41	61.48	1.660	200
Dibromuro de etileno	35.70	17.86	2.175	131.7
Dicloruro de etileno	-	18.81	1.245	83.7
Disolvente y colorante	3.89	100.00	0.800	-
Mezcla Ethyl Fluid			1.745 (aviación) 1.585 (automóvil)	

La adición de dicloruro y de dibromuro de etileno admite la eliminación del plomo en forma de dicloruro y dibromuro de plomo volátiles con los gases de escape, pero se forma una pequeña cantidad de óxido de plomo, no volátil, que ocasiona varios inconvenientes, tales como depósitos en la cámara de combustión, que puede inclusive ocasionar el autoencendido de la mezcla carburada, depósito en el escape, sobre los vástagos de las válvulas, con riesgo de bloqueo, y depósitos en las cabezas de las válvulas que, al desprenderse, pueden alojarse entre la válvula y su asiento generando la destrucción de aquella por martilleo. El constructor puede solucionar dichos efectos mediante la utilización de por ejemplo, válvulas giratorias con mejor refrigeración y elaboradas con una variedad de acero de mejor comportamiento en caliente.

Por otro lado, el punto de ebullición del plomo tetraetilo lo clasifica entre las fracciones más pesadas de la nafta, junto a las cuales se acumula.

### MTBE (Metil- terbutil-eter)

Al eliminar los compuestos de plomo de las naftas, se requiere utilizar otros aditivos que permitan alcanzar los octanajes descritos en las especificaciones o incrementar la alquilación de las naftas.

Ciertos compuestos oxigenados, fundamentalmente alcoholes y éteres, poseen altas características antidetonantes y un largo historial de uso como aditivos de la nafta.

El metil-terbutil se cada vez más utilizado como componente de alto octanaje para mezclar en sustitución del plomo tetractilo.

El empleo de naftas sin plomo es impulsado por la utilización de catalizadores en los automóviles, con la finalidad de disminuir las emisiones de contaminantes a la atmósfera: CO, NO<sub>x</sub> e HC, dado que el plomo envenena los catalizadores dejándolos inutilizables.

Como en otros países de la Comunidad Económica Europea, en España a partir del 1 de enero de 1993, todos los autos a motor de encendido por chispa llevan catalizador y deben utilizar nafta sin plomo. Dicha normativa ya era obligatoria desde 1990 para automóviles con motor de más de 2.000 cm<sup>3</sup>; siendo el catalizador elegido el de tres vías, dado que se considera más eficaz al controlar regularmente la composición de los gases de escape, brindando esta información a la inyección para corregirla en las medidas adecuadas.

El catalizador de tres vías está conformado por una caja metálica que posee un bloque de cerámica atravesado por una multitud de canales cuyas paredes se encuentran recubiertas de radio, paladio y platino.

El paladio y el platino del catalizador oxidan, con el oxígeno de los gases de escape, el monóxido de carbono (CO) para convertirlo en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y los hidrocarburos sin quemar (HC), que se transforman en CO<sub>2</sub> y vapor de agua. El radio, en cambio, realiza una reducción de los óxidos de nitrógenos, descomponiéndolos en nitrógeno y oxígeno.

A los vehículos ya matriculados no han sido afectados por esta normativa y no será necesario montar un catalizador de tres vías que, por otra parte, resultaría imposible en gran cantidad de casos.

Puede suceder no obstante, que determinados usuarios de vehículos matriculados, en el momento de entrar en vigencia esta normativa, motivados por la diferencia de precio de la nafta sin plomo respecto a la nafta súper o por educación medioambiental, deseen el uso de naftas sin plomo, sin la instalación simultánea del catalizador.

El plomo de las naftas lubrica las válvulas y esto ha sido tenido en cuenta al diseñar los motores, elección y tratamiento de los materiales con los que se construye; de este modo, si las válvulas no presentan asientos endurecidos, la utilización de naftas sin plomo puede ocasionar graves deterioros en el motor. En cualquier caso, será necesario una modificación de la regulación del encendido; el cual no siempre resulta posible, principalmente en motores muy regulados y de gran compresión.

Respecto a la contaminación, la utilización de la nafta sin plomo sin el uso simultáneo del catalizador, no produce más emisiones de contaminantes que la nafta sin plomo debido a que, aunque la primera fase de la disminución del plomo en las naftas se realizó por el reformado catalítico en el proceso de refinado, lo que incrementaba la proporción de los aromáticos, con posibles efectos cancerígenos, luego se trasladó a otros métodos para disminuir el plomo de las naftas y mantener el NO, como es el del aditivo MTB (metil terbutil eter).

Se debe tener presente que el plomo no es el contaminante más grave del uso de la nafta y que el catalizador se orienta principalmente a la eliminación de los óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono; pero el plomo inutiliza el catalizador.

Los óxidos de nitrógeno constituyen un importante problema ambiental en el Gran Buenos Aires. Las normas de la CE exigen no exceder de 200 microgramos por metro cúbico, percentil 98 de los valores del año.

Estos óxidos nitrosos son responsables de una gran proporción de lluvias ácidas y junto a los hidrocarburos y los monóxidos de carbono, también emitidos por los autos, contribuyen a la creación de azono, oxidantes y ácidos, generando pérdida de productividad vegetal, daños irreparables en plantas y cultivos, daños en vías respiratorias y zonas mucosas de las personas, así como a los monumentos y patrimonio arquitectónico.

La utilización del catalizador en el escape de los automóviles es un medio eficaz para luchar contra la contaminación atmosférica generada por la circulación de vehículos en las grandes ciudades, derivando en el uso de la nafta sin plomo.

El uso de la nafta sin plomo, sin la utilización de catalizador en el escape de los vehículos, no brinda más beneficios que la no emisión de plomo.

### 1.2.12 Número de Cetano

El ciclo del motor diesel es completamente distinto al del motor de nafta. Durante el primer tiempo se aspira aire puro y no mezcla carburada, luego, el aire comprimido en el transcurso del segundo tiempo incrementa su temperatura y presión con regularidad hasta el punto en que es inyectado progresivamente el combustible. Cuando se alcanzan las condiciones de autoinflamabilidad, el gasoil arde regularmente, efectuándose la expansión a lo largo del tercer tiempo. El último tiempo responde al escape de los gases de combustión.

Para que la combustión del gasoil sea buena, se precisa que el combustible finalmente pulverizado utilice todo el aire colocado a su disposición en la cámara. La calidad de la combustión se encuentra regulada por los siguientes factores:

-Transferencia de calor para llevar el combustible inyectado en frío a su temperatura de autoinflamabilidad. El calentamiento será más rápido cuanto más finas sean las gotitas, determinando de este modo una superficie de cambio máxima.

-Temperatura de autoinflamabilidad que depende de la naturaleza del carburante. Resulta más baja cuanto más elevado es el peso molecular y menor es la relación carbono/hidrógeno de la molécula.

-Construcción del motor; inyección directa; precámara de combustión y cámara de aire.

Se ha definido "intervalo de encendido", para medir el tiempo transcurrido entre el momento de apertura de la válvula de inyector haciendo ingresar el combustible en la cámara y aquel en que se inicia la combustión. El intervalo de encendido caracteriza las cualidades del combustible, por ser función de los tres parámetros descritos anteriormente. Si resulta demasiado largo, las gotitas atraviesan la cámara sin inflamarse, chocan con las paredes calientes y la película formada se quema por haber perdido la ventaja de la pulverización. El motor comienza a humear y da un mal rendimiento. Del mismo modo, si el intervalo de encendido es demasiado corto, la combustión es mala. El gasoil se inflama junto al inyector que se calienta y se cubre de coque; pudiendo desviarse el chorro y no encontrar oxígeno necesario el final de la inyección. En dicho caso, el golpeteo del motor es muy tenue, pero el escape es negro y maloliente. Se concibe que el intervalo de encendido es esencialmente crítico durante el arranque en frío.

Un método normalizado que utiliza un motor standard y dos carburantes patrón permite clasificar los gasoils en función de su calidad de combustión; siendo convencionalmente elegidos:

-El cetano normal, hidrocarburo que posee 16 carbonos en cadena recta y origina una excelente combustión en el motor diesel; al que se asigna el valor 100 de número de cetano.

-El alfa-metil-naftaleno, hidrocarburo aromático bicíclico, con un intervalo de encendido muy elevado y al que le otorga un número de cetano igual a cero.

#### **Definición del número de cetano**

Un gasoil posee un número de cetano igual a  $x$  si en el motor standard presenta un intervalo de encendido equivalente al de una mezcla de  $x$  partes en volumen de cetano y  $(100 - X)$  partes de alfa-metil-naftaleno.

La precisión del método viene dada en  $\pm 2$  unidades de número de cetano.

## 2 PRODUCCIÓN Y REFINACIÓN

La industria del petróleo posee cuatro grandes segmentos o etapas, que son:

1. Exploración y Producción
2. Transporte de materias primas (crudo, gas y productos)
3. Refinación del crudo y Tratamiento del gas
4. Comercialización

Estas etapas se agrupan en dos grandes áreas: Upstream (Exploración y Producción) y Downstream (transporte en sus diferentes modalidades, la refinación del petróleo, el tratamiento del gas y la distribución y comercialización de los productos).

Además existe una quinta área que pertenece a los numerosos procesos de fabricación de la industria petroquímica.

Si bien las operaciones en las diversas etapas están interrelacionadas, cada segmento de la industria del petróleo y gas utiliza procedimientos específicos que cuentan con procesos y equipamiento diferentes.

Las operaciones de la industria de los hidrocarburos se inician con la exploración para la localización de nuevos yacimientos de crudo o gas natural. Al localizarse nuevas fuentes, se perforan los pozos correspondientes con el objeto de confirmar la presencia de petróleo o gas y determinar si las reservas justifican la explotación.

En la fase de producción, el crudo y/o el gas natural se extrae de los yacimientos a través de los pozos perforados y se acondicionan para el transporte desde los campos petrolíferos hasta las terminales de crudo o Refinerías y Plantas de tratamiento de gas, mediante complejas redes de oleoductos y buques petroleros. El gas natural, previamente a ser distribuido a los diferentes consumidores a través de los caños, es procesado en las Plantas de gas para acondicionarlo de acuerdo con las especificaciones correspondientes.

En las Refinerías, los crudos de petróleo se transforman en una amplia gama de productos, tanto combustibles como bases para la industria petroquímica. La refinación incluye tratamientos físicos de separación de los componentes del crudo, procesos químicos de conversión, así como de tratamiento y acabado final, incluyendo las mezclas, para producir los productos destilados que demanda el mercado.

Los productos generados en las Refinerías son suministrados al mercado a través de poliductos, ferrocarril, camiones cisterna, tanques petroleros, barcazas, hasta parques o playas de estacionamiento o bien directamente a los distribuidores (Estaciones de Servicio) o consumidores (Centrales Térmicas, Industrias, Petroquímica).

La producción de petróleo y gas, y por ende las tareas de exploración y explotación, puede realizarse en tierra (on-shore) o en aguas marinas (off-shore), costa afuera

### 2.1 Exploración y Explotación

### 2.1.1 Exploración

El proceso de exploración consiste usualmente en una etapa inicial de realización de mapas y fotografías aéreas de la superficie de la tierra, seguidas por investigaciones especiales sísmicas, gravimétricas y magnéticas para determinar la estructura del suelo. Estas se pueden realizar por medio de vehículos, barcos, aviones, por teledetección o inclusive a pié, dependiendo de la zona y de la cantidad de información que se desee recabar.

Las investigaciones pueden llegar a la conclusión de la existencia de condiciones subterráneas favorables a la acumulación de depósitos de petróleo y gas; siendo necesario en este caso realizar las perforaciones necesarias a fin de probar la existencia real de petróleo.

#### Sistemas de Perforación

La mayoría de los pozos perforados en la industria de extracción de petróleo, se realizan para lograr un acceso a los depósitos de petróleo o de gas. No obstante, un determinado número de ellos, resulta perforado para obtener información de las formaciones geológicas. Estos pueden ser poco profundos con el objeto de obtener una información inicial, o profundos para detectar la capacidad de los depósitos.

Los sistemas más utilizados para la perforación de pozos son rotativos. Básicamente constan de:

- Maquinaria para hacer girar la broca de perforación, para aumentar la sección de los tubos de perforación al profundizar el pozo, y para eliminar la tubería de perforación y la broca del pozo.

- Un sistema para circular el fluido a través de la tubería de perforación.

Las funciones más relevantes de este fluido son: refrigerar y lubricar la broca de perforación; controlar las presiones que pueda encontrar a su paso a través de diferentes formaciones; mantener la presión del pozo evitando la salida repentina al exterior de cualquier fluido existente en el subsuelo; y transportar a la superficie los residuos y muestras procedentes de la perforación; estabilizando además las paredes del pozo.

El sistema de fluido de perforación se encuentra constituido por diferentes tanques para mezclar los distintos componentes, almacenar y tratar los fluidos; bombas para mandarlo a través de las tuberías de perforación y de retorno a la superficie; y maquinaria para eliminar los cortes, trozos y el gas de los fluidos enviados a la superficie.

Un pozo se perfora en secciones, las cuales pueden requerir diferentes tipos de barro. El barro de la sección anterior puede ser eliminado o modificado para la siguiente sección; y parte del barro se deja en el pozo una vez terminado.

Los componentes básicos del barro son: arcilla de bentonita para aumentar la viscosidad y formar una gelatina; sulfato bórico como agente para incrementar el peso, y soda cáustica para aumentar el pH y controlar la viscosidad. Algunos barros poseen una base de agua, mientras que otros tienen una base aceitosa, siendo éstos últimos utilizados en situaciones especiales y presentando un mayor peligro contaminante.

La eliminación de los finos y restos de cortes, es uno de los pasos en un proceso continuo de tratamiento y acondicionamiento de los barros. Este puede ser aplicado para mantener las características del barro constantes o cambiarlas de acuerdo a las condiciones de perforación.

La perforación de pozos profundos a mayores temperaturas, puede incrementar la utilización de barro con base aceitosa. No obstante, la utilización de nuevos aditivos puede permitir el empleo de barros de composición basada en agua, en casos en que anteriormente habría que utilizar lodos aceitosos. Estos presentan continuamente problemas de eliminación.

Al finalizar la perforación y acondicionamiento de los pozos, se inicia la producción de crudo y/o gas natural. El control de la producción es efectuado, cuando el petróleo y el gas fluyen de forma natural-producción primaria-, a través de un conjunto de válvulas de alta presión y bridas, conocido como “árbol de Navidad”.

A medida que se va agotando el crudo extraído de forma natural, se requiere ayudar la explotación con bombeos y con inyección de agua y gas (recuperación secundaria).

### 2.1.2 Sistemas de Producción

El petróleo bruto, gas natural y líquidos volátiles se obtienen usualmente desde depósitos geológicos, sacándolos a la superficie de la tierra a través de una perforación profunda. Generalmente, el fluido obtenido de los depósitos de petróleo, consiste en una mezcla de petróleo, gas natural, agua salada o salmuera, conteniendo tanto sólidos disueltos como en suspensión. Los pozos de gas pueden producir gas húmedo o gas seco, pero además en el caso del gas seco, normalmente se obtienen cantidades variables de hidrocarburos líquidos ligeros y agua salada. Esta agua también contiene sólidos en suspensión y disueltos y se encuentra contaminada por hidrocarburos.

Los sólidos en suspensión suelen consistir en arenas, arcillas y finos del depósito. El petróleo puede tener propiedades físicas y químicas muy variables, siendo la densidad y viscosidad las más importantes.

En los pozos de petróleo, la energía requerida para elevar los fluidos hasta la parte superior del pozo, se puede obtener por la presión natural de la formación o mediante una serie de operaciones realizadas desde la superficie. Los métodos más comunes de suministrar energía para extraer el petróleo son: inyectar fluidos (normalmente agua o gas) en el depósito para mantener la presión que de otra manera bajaría durante la extracción; inyectar gas en la corriente que sale del pozo para hacer más ligera la columna de fluidos en el pozo; y utilizar varios tipos de bombas en el mismo pozo.

Una vez en la superficie, los diferentes constituyentes de los fluidos producidos desde los pozos de petróleo y gas son separados: gas de los líquidos, aceites del agua y sólidos de los líquidos. Los constituyentes que se pueden vender, normalmente los gases y el petróleo, se retiran de la zona de producción y los residuos, generalmente salmuera y sólidos, se eliminan luego de un tratamiento. En esta etapa los gases aún pueden contener cantidades importantes de hidrocarburos líquidos, y suelen ser tratados para su separación, en las Plantas de gas.

El gas, petróleo y agua se separan en varias etapas. El crudo proveniente de los separadores agua-aceite, posee un contenido en agua y sedimentos los suficientemente bajo (inferior a un 2%) para su venta. La mezcla de agua-sólidos producida, contiene una elevada cantidad de aceites para ser vertida al terreno, a ríos o al mar.

Las aguas provenientes de la última etapa del proceso de separación poseen varios cientos e incluso miles de ppm de aceite. Existen dos procedimientos para su eliminación: tratamiento y vertido a las aguas superficiales e inyección en una formación del subsuelo adecuada.

Se suelen utilizar varios sistemas de inyección. Uno consiste en inyectar el agua en los depósitos geológicos para mantener la presión y estabilizar sus condiciones. Otro sistema, conocido como inundación, consiste en inyectar el agua en el depósito de manera tal que desplace el crudo hacia los pozos de producción. Este proceso es uno de los métodos de producción secundaria. Sucesivas inundaciones aumentan la producción del campo pero además incrementan la cantidad de agua a tratar. La inyección también se puede utilizar exclusivamente como procedimiento de vertido o descarga.

### 2.1.3 Tecnologías de Producción

En Argentina, existen unos 100 equipos perforadores, los cuales en la actualidad no están todos en actividad.

El lodo de perforación más utilizado es en base a ligno-sulfonatos; utilizándose además inyecciones con polímeros.

Las piletas de inyección son excavadas a cielo abierto y no están impermeabilizadas, quedando destapadas luego de la perforación.

Terminación: usualmente para estas tareas se utilizan equipos más pequeños que tienen sus propios tanques para petróleo, pero el agua de formación en general es tirada a las piletas en tierra que se usaron para la perforación.

El 80% de los pozos producen por extracción mecánica mayormente por bombeo mecánico; el resto son surgentes.

#### **Aguas Saladas**

En producción existe una primera etapa de separación (separadores de petróleo, gas y agua). El agua que proviene de los separadores circula por unos calentadores para facilitar la separación del agua, donde también se inyectan aditivos para ayudar la separación.

El líquido se vierte a una pileta de separación (pileta API), donde el agua es purgada y luego continúa a los tanques donde se realiza la segunda purga.

El agua remanente debería ser tratada con el objeto de no contaminar la tierra y/o los cursos de agua; pero en la mayoría de los casos esto no se realiza (se envía a tierra y/o cursos de agua); constituyendo el mayor impacto ambiental que se produce en la etapa de exploración y explotación.

#### **Locaciones y Pozos Abandonados**

Locaciones: Siguen la geografía del terreno. Se hacen movimientos de tierra para hacer un terraplén consecuentemente elevado acorde a la magnitud del equipo.

Pozos abandonados: Decidido el abandono de un pozo por motivos técnicos o comerciales, se realizan informes para autorizar su abandono por las autoridades que ejercen el poder de policía provincial (generalmente Direcciones de Minería).

El pozo se tapona con una tapa roscada y se sella.

#### **Recuperación Secundaria**

Se inyecta agua a presión (dulce o salada previamente tratada para evitar corrosión).

La salada puede proceder del agua de formación separada del petróleo, de otras capas acuíferas del pozo y/o del mar.

En nuestro país la inyección de agua es la más utilizada (90%). Se emplea en todas las cuencas con éxito muy dispar dadas las condiciones desfavorables de algunos yacimientos.

Se toma el agua, se trata en tanques de almacenamiento y se inyecta con bombas a la capa u horizonte productivo, con el fin de crear un frente de barrido para empujar el petróleo a los pozos productivos.

Además en Argentina se utiliza inyección de gas y se está comenzando a experimentar con gas CO<sub>2</sub> (anhídrido carbónico).

### **Recuperación Terciaria**

En determinados lugares donde se llevó a cabo con éxito la recuperación primaria y secundaria, se está comenzando a realizar la recuperación terciaria con polímeros, surfactantes y detergentes.

En ciertos casos (Llancanello-Cuenca Neuquina) se experimentó con inyección de vapor de agua a 130° sin éxito debido a las características geológicas de las capas.

Además es utilizado gas lift, que consiste en inyectar gas con el objeto de autoestimular las capas productivas.

#### **2.1.4 Prospección-Desarrollo-Explotación**

En el caso de yacimientos submarinos, se utilizan plataformas. Las plataformas de perforación pueden ser móviles o fijas. Las plataformas móviles se utilizan tanto en las perforaciones de exploración como en las de desarrollo, mientras que las plataformas fijas sólo son empleadas para perforaciones de desarrollo en un campo ya aprobado. En aguas poco profundas, las plataformas móviles se montan en barcos y se apoyan en el fondo. Para perforaciones en aguas profundas (hasta 92 mts), también se montan en barco elevándolas por encima de la superficie sobre soportes adecuados.

Hay además otro tipo de plataformas móviles que se sitúan en unidades flotantes para operar a mayores profundidades.

En las primeras instalaciones de alta mar, la tendencia era colocar los pozos en estructuras individuales, los fluidos eran transportados a tierra para su separación y tratamiento. Cuando la industria se comenzó a instalar más lejos de la costa, los pozos se localizaban en plataformas individuales con una conexión a una plataforma central para separación y tratamiento y el transporte se realizaba por tubería o por barco.

Al trabajar a mayores profundidades se desarrollaron plataformas con veinte o más pozos perforados desde la misma plataforma.

Todos los tipos de recuperación primaria y secundaria, así como la separación y el tratamiento se realizan en las plataformas, las cuales pueden incluir estaciones de compresión para los pozos de producción por presión con gas y sistemas de tratamiento para el agua de inundación.

Una técnica de producción capaz de significar una fuente de contaminación en el futuro, es la llamada "recuperación terciaria", que consiste en inyectar una sustancia en el depósito geológico para liberar el crudo no recuperado por la recuperación primaria y secundaria.

La recuperación terciaria se clasifica de acuerdo a las sustancias inyectadas en el depósito que suelen ser:

- Hidrocarburos miscibles
- Dióxido de carbono
- Alcoholes, aceites solubles y soluciones micelares
- Gas, gas-agua, gas inerte

-Polímeros

-Espumas, emulsiones, precipitados

El material inyectado en el depósito se mueve a través de él hacia los pozos de producción; de esta manera arrastra los restos de crudo que permanecían en los poros de las rocas o arenas. Los crudos, el fluido inyectado y el agua son extraídos del pozo mediante el sistema normal de producción.

### 2.1.5 Servicios Auxiliares

Existe una serie de servicios auxiliares en la industria productora de petróleo.

Los principales servicios se encuentran relacionados con la perforación, puesta a punto, trabajos de mantenimiento, acidificación de pozos y fracturación de pozos.

Cuando una compañía decide que un pozo de petróleo o gas es explotable, se debe instalar el equipo necesario para ponerlo en producción; el cual suele consistir en varias válvulas, bridas y mecanismos de estanqueidad instalados sobre una o más cadenas de tubos acoplados en el pozo ("árbol de Navidad"). Si el pozo no produce el fluido suficiente de forma natural, hay que instalar bombas de diferentes tipos o sistemas de bombeo neumático. En el caso de yacimientos submarinos, para la instalación de estos equipos resulta necesario emplear una plataforma que puede ser la misma utilizada en la perforación u otra especial (generalmente más pequeña).

Una vez transcurrido un tiempo en que el pozo ha permanecido en servicio, se deben realizar algunas reparaciones para mantener la producción a un nivel aceptable. Por ejemplo, las tuberías pueden estar obstruidas por depósitos de parafinas, siendo necesario sustituirlas para volverlas a instalar.

La producción de un pozo al cabo de un tiempo puede disminuir dada la impermeabilidad de las formaciones geológicas o debido al empeoramiento de las condiciones del pozo. Para incrementar el caudal del pozo suelen utilizarse diferentes procedimientos consistentes en alterar la naturaleza física de las rocas o arenas de la formación geológica en las proximidades del pozo.

Los principales métodos utilizados para aumentar el caudal son la acidificación y la fracturación. La acidificación consiste en introducir ácido a presión, a través del pozo, en la formación geológica. El ácido reacciona con los materiales del depósito dando lugar a canales que permiten la entrada de un volumen mayor de fluidos en el pozo. Además del ácido se añaden inhibidores de corrosión, agentes tenso-activos, disolventes y otros productos químicos.

La fracturación consiste en la introducción de un fluido a presión en el depósito, lo que determina fracturas, grietas y canales. Los fluidos de fracturación pueden contener ácidos, productos químicos y arena o materiales similares.

Cuando un pozo nuevo se está poniendo en funcionamiento o cuando es necesario sacar las tuberías para realizar los trabajos de mantenimiento, el pozo se "mata". Esta operación consiste en introducir en el pozo una columna de lodos de perforación, aceite, agua u otros fluidos de peso suficiente para controlar las presiones en el fondo.

Cuando los trabajos de puesta a punto o de reparación han concluido, se deben eliminar los líquidos utilizados para "matar" el pozo. Si se emplean lodos, el caudal inicial de petróleo extraído del pozo está contaminado y es necesaria su separación.

En las operaciones de acidificación y fracturación, los fluidos utilizados dan lugar a efluentes.

## 2.2 Transporte de Hidrocarburos

El transporte puede hacerse por buques, barcazas, camiones cisterna o por cañerías, a través de los oleoductos y gasoductos.

El transporte por tierra del petróleo y sus productos derivados pesados (fueloil, gasoil) se lleva a cabo principalmente por tubería, dado que a través de un estudio realizado en Europa Occidental, se puso de manifiesto los pocos accidentes y derrames producidos en relación con los volúmenes transportados.

El transporte de los productos ligeros, gases licuados, gasolinas, naftas, etc, se realiza principalmente por ferrocarril o carretera; pero en este caso el riesgo es mayor, dado que los volúmenes transportados son menores, siendo elevado el número de vehículos y tráfico.

### 2.2.1 Oleoductos y Gaseoductos

Se construyen oleoductos y gasoductos en tierra o en costa afuera, en los fondos marinos. Los oleoductos pueden poseer más de 2 metros de diámetro. Su extensión es muy variable. La tubería en tierra o cerca de la orilla, generalmente es enterrada. Usualmente, los oleoductos costa afuera se colocan en el fondo del mar en aguas de hasta 350 o 450 metros de profundidad; no obstante en determinados casos se han colocado oleoductos submarinos a profundidades mayores de 1.500 metros.

Los principales elementos que configuran estas infraestructuras de transporte son: la tubería, los caminos de acceso o mantenimiento, las estaciones de recepción, de despacho, de control, y las estaciones de compresión en el caso del gas o de bombeo del petróleo. Debido a la fricción interna y los cambios de elevación a lo largo de la línea, se requieren estaciones de refuerzo a intervalos regulares. Se instalan las estaciones de compresión a intervalos apropiados a lo largo de las líneas de transmisión de gas para mantener la presión. El oleoducto o gasoducto puede transportar petróleo crudo o gas desde el cabezal del pozo hasta la planta de transferencia o procesamiento. El petróleo o gas refinado pueden ser transportados al usuario final, pudiendo tratarse de una planta petroquímica o termoeléctrica.

En Argentina el gas es transportado íntegramente en fase gas, a través de las redes de gasoductos. Usualmente, son sistemas de caños, tendidos bajo tierra que se encuentran formados por tramos bien diferenciados en función de los caudales de gas transportados y de su presión. Son construídos de acuerdo con técnicas normalizadas para este tipo de instalaciones, tales como las de American Stándar Association del American Petroleum Institute, cubriéndose de esta manera las máximas condiciones de seguridad.

La espina dorsal del gasoducto está constituida por el denominado conducto principal o red de transporte, tubería que, partiendo de la planta compresora, es diseñada para conducir grandes volúmenes de gas, a presiones elevadas y cuyos diámetros varían de acuerdo a los caudales de fluido a ser transportado.

Se denominan arterias a aquellos tramos de tubería que, partiendo en distintos puntos de la red de transporte, llevan el gas natural hasta las llamadas estaciones de regulación.

Las estaciones de regulación están formadas por un conjunto de equipos e instalaciones, montadas sobre la superficie del terreno, y conectadas por un lado a las arterias y por el otro a la denominada red de distribución.

En las estaciones de regulación se reduce la presión del gas natural que proviene de la red de transporte y filtrado de manera adecuada, a fin de retener cualquier partícula de arrastre que

podiera contener, se introduce en la red de distribución manteniendo constante la presión en ésta aunque fluctúe en la red de transporte.

Complementariamente, en las estaciones de regulación se controla el caudal de gas que circula por las minas, llevándose además un registro de su presión y temperatura.

De las estaciones de regulación parten las redes de distribución, tramos de tubería de diámetros variables de acuerdo al caudal que deba ser transportado, y que a presiones más reducidas conducen el gas natural hasta las instalaciones de regulación de los usuarios, a través de los ramales o derivaciones de abonado.

Los ramales de abonado son derivaciones en diferentes puntos de la red de distribución, generalmente de reducida longitud, y de diámetros adecuados para permitir que circule por ellos los caudales requeridos para cada usuario.

La red de gasoductos principales está constituida por cinco sistemas:

I- Del Norte

II- Centro-Oeste

III- Del Oeste

IV- Neuba

V- Del Sur

Además, existen las redes secundarias de distribución del gas.

Las plantas compresoras de gas se encuentran situadas en:

1.Campo Durán

2.Miraflores

3.Lumbreras

4.Tucumán

5.Lavalle

6.Recreo

7.Dean Funes

8.Ferreyra

9.San Jerónimo

10.Loma de la Lata

11.Cochico

12.Beazley

13.La Carlota

- 14.La Paz
- 15.Sierra Barrosa
- 16.Chelforo
- 17.Fortín Uno
- 18.Gaviotas
- 19.Gral. Cerri
- 20.Belisle
- 21.Cte.Piedrabuena
- 22.San Julián
- 23.Bosque Petrificado
- 24.Pico Truncado
- 25.Manantiales Behr
- 26.Garayalde
- 27.Dolavon
- 28.Bajo Gualicho
- 29.S.A Oeste
- 30.Gral. Conesa
- 31.Río Colorado
- 32.Indio Rico
- 33.Barker

### **2.2.2 Transporte por mar**

La mayor parte del comercio de crudos en el mundo se lleva a cabo utilizando buques petroleros. La flota petrolera mundial es de unos 3.250 buques, de los cuales un 20% aproximadamente no cumple las Normas de Seguridad exigidas en este modo de transporte, que produce frecuentemente derrames de crudo en el mar debido a accidentes de diversos tipos y causas, incidiendo muy negativamente en las zonas costeras y en los ecosistemas del Litoral afectado por el mismo.

Por ello, la tendencia actual es reponer los buques absoletos y construir los llamados “superpetroleros ecológicos”, en los cuales se incorporarán mejores sistemas de navegación, doble casco completo en los costados y en el fondo, protección contra la corrosión de los tanques de lastre segregado, protección contra explosionescon eficaces sistemas de gas inerte en los tanques de carga y en los de lastre, sistemas de purga y ventilación de los tanques de

lastre, sistemas de contención de la carga en los tanques, junto a otras medidas y equipos que mejoran la seguridad.

La flota petrolera argentina cuenta con 98 buques petroleros y 4 metaneros.

### 2.2.3 Carga y Descarga de buques

La carga y descarga de buques se efectúa en Terminales portuarias fluviales y marinas o mediante boyas en el mar, como es el sistema de amarre de punto único-monoboya- utilizado desde 1974 en Caleta Olivia (provincia de Santa Cruz) o en Caleta Córdova (provincia de Chubut) y Puerto Rosales (provincia de Buenos Aires).

Este sistema se instala mar adentro, en aguas naturalmente profundas, lo que permite la operación de buques tanques de hasta 60.000 toneladas DW (toneladas de peso muerto) en las condiciones ambientales siguientes:

-Profundidad del agua, aproximadamente	27 metros
-Marea más alta	6,4 metros
-Velocidad del viento	50 nudos
-Máxima altura de las olas	6 metros
-Corriente de superficie	1 nudo

Los barcos pueden aproximarse a la boya desde cualquier dirección y amarrar en muy escaso tiempo sin la ayuda de remolcadores.

El casco de la boya es una estructura circular de acero integramente soldada, diseñada considerando las máximas condiciones ambientales que se pueden dar en el lugar de trabajo (fuerzas del oleaje, viento, corriente, etc).

La boya tiene un diámetro de 11 metros y un peso total de 140 toneladas.

El casco principal se encuentra subdividido en cuatro compartimientos estancos principales, que se hallan dispuestos alrededor de un a cámara central cilíndrica, también estanca. Uno de los compartimientos principales está destinado a almacenaje y tiene una puerta estanca de acceso a la cámara central; cuenta con compuertas de cierre rápido para su acceso desde la cubierta principal. En la cubierta principal, en el centro de la boya, se encuentra instalada una "Unidad de Distribución Múltiple de Productos" giratoria.

## 2.3 Refinación

### 2.3.1 Principales Procesos de Refinación

La industria de refinación del petróleo transforma los crudos de petróleo en numerosos productos destilados, incluyendo gases licuados del petróleo, nafta, kerosene, combustible para aviación, gasoil, fueloil, lubricantes, asfaltos y productos básicos para la industria petroquímica.

Las actividades de refinación se inician con la recepción y almacenamiento de los crudos en la Refinería e incluyen el manejo de estos fluidos y las operaciones de refinación que concluyen

con el almacenamiento de los productos derivados y el embarque de los mismos o transporte hasta los diferentes puntos de consumo.

La industria de refinación del petróleo cuenta con una amplia variedad de procesos, los cuales varían de unas Refinerías a otras en función de su estructura, materias primas utilizadas, productos finales que se desea obtener y especificaciones de los productos.

Los procesos de refinación y las operaciones auxiliares pueden ser clasificadas en cinco categorías:

#### 1. Procesos de separación

- Destilación atmosférica
- Destilación al vacío
- Procesado de gases. Recuperación de los gases de refinería , metano y etano.

Previamente se realiza el desalado de los crudos.

#### 2. Procesos de conversión

- Craqueo (térmico y catalítico)
- Reformado catalítico
- Alquilación
- Polimerización
- Isomerización
- Coquización, coking
- Reducción de viscosidad, visbreaking

#### 3. Procesos de tratamiento

- Hidrotratamiento (tratamiento con hidrógeno)
- Hidrodesulfuración
- Tratamiento químico (endulzamiento)
- Extracción de gas ácido y tratamiento
- Desasfaltado
- Asfaltos
- Lubricantes
- Parafinas
- Grasas

#### 4. Mezclas y manejo de productos

- Almacenamiento
- Cargas
- Descargas
- Mezclas de crudos y productos intermedios
- Mezclas de productos

#### 5. Operaciones auxiliares

- Unidad de producción de hidrógeno
- Unidad de recuperación de azufre
- Sistema de generación de vapor
- Generación de energía eléctrica o cogeneración de calor, vapor y electricidad
- Sistema de refrigeración de aguas
- Sistema de purgas
- Compresores
- Plantas de tratamiento de aguas

Además, las Refinerías integradas poseen diversas Unidades Petroquímicas

#### **Los procesos de fabricación en la refinería del petróleo**

El objetivo de estas plantas se basa en garantizar, a partir de una materia prima única, el petróleo crudo, la fabricación de una gama muy extensa de productos acabados, los cuales deben satisfacer al cliente cumpliendo numerosas especificaciones, y cubrir la demanda cuantitativa que exige el mercado. Existen problemas técnicos y económicos, fundamentalmente en la elección de los petróleos crudos de partida, de los procesos de fabricación, de las condiciones óptimas de funcionamiento de las unidades y de los productos acabados a elaborar en función de la situación geográfica de la refinería y demandas locales. El conjunto de estos parámetros constituye la información básica de un problema de optimización cuya solución debe brindar el esquema de fabricación más adecuado para la obtención de un precio de costo mínimo.

#### **Productos de una refinería**

\*Gases ligeros: metano y etano, los cuales son utilizados como combustible en las refinerías o como materia prima en la industria petroquímica.

\*Propano, el cual es vendido directamente como tal o se utiliza en la alimentación de las instalaciones petroquímicas.

\*Butanos. El butano normal se mezcla con la nafta para aumentar su volatilidad o bien es vendido directamente como GLP. El isobutano se emplea como materia prima en la unidad de alquilación.

\*Nafta, incluye los productos de punto de ebullición entre 36°C y 140°C. Por regla general la fracción entre 36°C y 71°C se mezcla directamente con la nafta, mientras que la comprendida entre 71°C y 140°C se alimenta a una unidad de reformado catalítico para mejorar su índice de octano o para producir benceno, tolueno y xilenos.

\*Nafta pesada, con un intervalo de destilación entre 140°C y 204°C. Se utiliza como carga de alimentación del reformado catalítico o se mezcla con el queroseno y el combustible de reactores.

\*Queroseno, destila entre 204 y 275°C, y es utilizado fundamentalmente como combustible de reactores.

\*Gas- oil liviano, destila entre 275 y 343°C. Suele ser mezclado directamente con el fuel-oil N°2 y el diesel-fuel, que son empleados como combustibles domésticos.

El gas-oil liviano suele ser utilizado también como materia prima en los procesos de craqueo catalítico o hidrocraqueo si la demanda de productos ligeros de la refinería así lo determina.

\*Gas-oil pesado, con un intervalo de destilación entre 343 y 538°C puede incorporarse directamente a la mezcla de fracciones pesadas que constituyen el fuel-oil pesado.

Además puede utilizarse en la fabricación de asfaltos y en los procesos de conversión, como el craqueo térmico e hidrocraqueo.

El gas-oil pesado se utiliza como combustible industrial.

\*Fuel-oil, liviano

\*Aceites ligeros: lubricantes para mecánica ligera

\*Aceites pesados para la obtención de lubricantes para motores

\*Aceites de cilindros: para máquinas de vapor y engrase general

\*Parafinas y ceras

\*Fueloil pesado

\*Asfalto y materiales asfálticos, sólidos y semi-sólidos

\*coque

\*Aromáticos

\*Olefinas y diolefinas

\*Aceites bituminosos

\*Disolventes

\*Alquitrán o residuo

### 2.3.2 Procesos

La refinación del petróleo contiene dos operaciones básicas: cambio físico o procesos de separación y cambio químico o procesos de conversión, de transformación. También hay una serie de operaciones que configuran los procesos de acabado.

Dichos procesos tienen por objeto modificar las características de los distintos productos elaborados en los procesos descritos anteriormente, a fin de obtener productos finales que se ajusten a las especificaciones comerciales requeridas. El problema está dado por la eliminación de los compuestos de azufre a través de los siguientes tipos de procesos:

\*Tratamientos químicos

\*Tratamiento con hidrógeno

Actualmente se emplean con mayor frecuencia los procesos catalíticos en presencia de hidrógeno, dado que admiten lograr una desulfuración más profunda y resultan más necesarios cuanto más pesada es la fracción que se quiere desulfurar.

#### 1. Procesos físicos de separación

Permiten el fraccionamiento de una mezcla en sus diversos componentes sin modificar la estructura molecular, de modo que la suma de los constituyentes sea igual a la mezcla inicial y que el balance volumétrico de la operación resulte equilibrado. El calor o terceros agentes tales como los disolventes, son promotores de estos procesos también denominados de difusión.

#### 2. Procesos de transformación

Tienen por finalidad modificar la estructura molecular y por consiguiente, las características físico-químicas de los hidrocarburos o de las fracciones sometidas a estas transformaciones que son llevadas a cabo con aumento o disminución del número de moléculas. En estas transformaciones únicamente se debe establecer el balance másico.

También dichas transformaciones causan una variación de entalpía correspondiente a los calores de las reacciones exotérmicas o endotérmicas producidas.

Todo proceso de transformación consta de cuatro partes:

1. Preparación de la carga: se debe cumplir un determinado número de condiciones previas a la reacción: temperatura, presión, concentración o intervalo de destilación, contenidos en azufre y agua, etc.

2. Reacción: la instalación permite el contacto de los productos reactivos. Su dimensión condiciona el tiempo de contacto. En determinados casos, se deben prever sistemas de aportación o eliminación de calor en la sección de reacción para compensar la exo o endotermicidad y mantener la reacción en su nivel térmico correcto.

3. Fraccionamiento: los productos de las reacciones jamás son puros, ya sea como consecuencia de la aparición de reacciones secundarias o bien, por la naturaleza misma de la reacción que conduce a la formación de varios productos. Por lo expuesto, es necesario proceder al fraccionamiento de los efluentes de la reacción para eliminar las impurezas, para clasificar las diferentes calidades de productos obtenidos o para recuperar la fracción no transformada para su recirculación.

4. Recuperación de calor y de productos: para estos procesos, tanto el calor como en determinados casos, las sustancias que intervienen en la reacción, constituyen un elemento importante del costo de fabricación; determinando la conveniencia de recuperarlos. El calor se recupera generalmente a la salida de la sección de fraccionamiento. El catalizador o los productos químicos se regeneran para que puedan ser utilizados nuevamente.

## **Clasificación de los procesos de transformación**

Existen tres tipos de procesos de transformación: descomposición (conversión), síntesis y tratamientos químicos.

### **A. Los procesos de conversión en la industria de la refinación**

El incremento de la demanda de productos ligeros, la disminución en el consumo de fuel oil, el incremento en el diferencial de precios entre crudo livianos, pesados y las mayores reservas de crudos pesados en el mundo, han obligado a las refinerías a modificar su estructura productiva a fin de adaptarse a esta situación.

Los procesos de conversión se utilizan desde hace muchos años. La destilación al vacío y la reducción de viscosidad desde el siglo XIX, la coquización de residuos desde 1928, el craqueo catalítico desde 1936 y el hidrotratamiento de residuos desde 1965. No obstante, la utilización de estas tecnologías se ha generalizado a partir de 1973 y 1979, en los cuales se desencadenan las crisis de los precios del petróleo.

Estos desarrollos tecnológicos han permitido mejorar los rendimientos y calidades de las fracciones livianas obtenidas y ampliar el campo de aplicación; permitiendo además el empleo de residuos como materia prima con un mayor contenido en contaminantes: azufre, metales, asfaltenos, etc.

Las reacciones químicas que se originan durante la etapa de conversión dan lugar a la obtención de moléculas más livianas que las de la carga original; es decir, el peso medio molecular de los productos finales es menor al de las respectivas alimentaciones.

Como es sabido, las moléculas existentes en el crudo de petróleo son fundamentalmente hidrocarburos no olefínicos. En su composición, la relación de hidrógeno de carbono disminuye a medida que se incrementa el peso molecular.

Por lo expuesto, en la rotura de moléculas se genera un déficit estructural de hidrógeno. Esta deficiencia se soluciona a través de los siguientes mecanismos:

- Adición externa de hidrógeno: hidrotratamientos
- Obtención de productos no saturados: craqueo térmico, craqueo catalítico (FCC), viscorreducción
- Segregación de productos carbonosos: coquización

Las reacciones de los dos primeros siempre se presentan en forma conjunta.

Además es posible establecer otros criterios de clasificación, siendo uno de los más empleado el de la naturaleza de la carga. Según el origen de la alimentación, los procesos de conversión utilizados son los siguientes:

- Residuo atmosférico: viscorreducción, craqueo catalítico e hidrotratamiento.
- Gas oil de vacío: craqueo térmico, craqueo catalítico e hidrotratamiento.
- Residuo de vacío: viscorreducción, coquización e hidrotratamiento.

Si bien todos estos tratamientos cumplen en mayor o menor medida el objetivo de disminuir la producción de residuos, unos se dirigen a la producción de naftas, mientras que los restantes, de manera directa o indirectamente, a la de destilados medios. A fin de maximizar la producción de naftas y destilados medios son empleados los siguientes procesos:

-Naftas: craqueo térmico y craqueo catalítico

-Destilados medios: viscorreducción, hidrotratamiento y coquización

El hidrotratamiento es un proceso muy flexible, el cual admite ser empleado también para maximizar naftas con destino a naftas.

Procesos de descomposición. Conversión

a) Tratamientos térmicos puros: sólo utilizan el calor que, como agente de rotura de las moléculas, genera, en una primera etapa, moléculas más ligeras, saturadas y no saturadas. Estas últimas, según lo señalado antes, son inestables y tienen tendencia a reagruparse, a polimerizarse, para formar grupos moleculares más o menos complejos. El resultado de estas reacciones es la formación de elementos más ligeros y más pesados que los constituyentes de la carga, y la recuperación de los elementos olefínicos que no han alcanzado a polimerizarse. La ruptura por efecto térmico lleva el nombre de craqueo.

b) Tratamientos catalíticos: luego de la ruptura de moléculas por efecto térmico, el reagrupamiento de los elementos no saturados puede ser activado y controlado selectivamente, mediante la utilización de un catalizador específico que orienta y limita las recombinaciones hacia interesantes formas moleculares.

c) Tratamientos catalíticos en presencia de hidrógeno: la presencia de hidrógeno en las reacciones anteriores permite la saturación de los elementos olefínicos de descomposición y la obtención de estructuras moleculares estables. Teniendo en cuenta las condiciones de presión, de temperatura y el tipo de catalizador, es posible distinguir dos grupos de transformaciones:

- con el platino y el óxido de molibdeno, se realizan transformaciones moleculares destinadas fundamentalmente a producir un máximo de nafta de levado número de octano.
- con un catalizador mixto de óxidos de cobalto y molibdeno, se lleva a cabo una descomposición selectiva de las moléculas sulfuradas. El hidrógeno produce la eliminación del azufre bajo forma de ácido sulfhídrico, al mismo tiempo que se satura la parte hidrocarbonada de la molécula.

## **B. Procesos de síntesis**

En presencia de catalizador y bajo presión elevada, resulta factible recombinar en forma selectiva las moléculas ligeras no saturadas que se encuentran en los gases de refinería y limitando los reagrupamientos, obtener moléculas de tamaño y propiedades adecuadas para entrar en la composición de las naftas o servir como materia prima en petroquímica.

## **C. Tratamientos químicos**

Tratan fundamentalmente de lograr la desulfuración y la estabilidad de los productos. Por oxidación con plúmbito de sodio, con cloruro de cobre o con hipocloritos, los compuestos sulfurados corrosivos se convierten en compuestos neutros. La acción de la soda cáustica sobre los compuestos sulfurados ligeros refleja la posibilidad de extraer los derivados de azufre. Dicha extracción puede ser mejorada adicionando alcoholes o aminas. Por último, el ácido sulfúrico posee una acción muy intensa sobre todas las moléculas que contienen azufre; haciendo posible una reducción muy sensible del contenido en azufre, mejorando la estabilidad y el calor. No obstante, este tratamiento es costoso y se utiliza únicamente para productos especiales.

## **3. Tratamiento de los petróleos crudos**

El petróleo crudo transportado desde los yacimientos a la refinería por petroleros u oleoductos, es almacenado en grandes depósitos cuya capacidad media es de 30.000 m<sup>3</sup> aproximadamente. Previamente a un eventual desalado, el crudo sufre una primera operación

de fraccionamiento por destilación; posteriormente, los cortes obtenidos son sometidos a operaciones de transformación molecular o a nuevas separaciones físicas. La secuencia de estos procesos que convierten el petróleo crudo en productos acabados, constituye el denominado "esquema de fabricación".

- **Destilación inicial, atmosférica**

La unidad de destilación inicial o topping atmosférica, tiene por finalidad separar el petróleo crudo en un determinado número de cortes o fracciones clasificadas según las temperaturas de ebullición de los hidrocarburos. Estos cortes de destilación directa son regulados para hacerlos corresponder en forma aproximada con las especificaciones de destilación A.S.T.M, que condiciona su rendimiento respecto al crudo. Previa vaporización en los hornos, los hidrocarburos se clasifican verticalmente de acuerdo a su volatilidad, es decir, según su peso molecular.

Al concluir esta primera etapa, la situación evaluada desde el punto de vista cualitativo y cuantitativo, va a condicionar el resto del programa.

Este examen muestra:

-que ningún producto de la unidad de destilación atmosférica, admite ser considerado, de manera usual, como producto acabado, a excepción del residuo atmosférico, vendido como fuel pesado;

-que las cantidades de las diversas fracciones de base no se corresponden a la demanda del mercado, determinando un excedente de productos pesados y un déficit de ligeros; excepto para ciertos crudos, tales como los del Sahara que presentan una situación inversa.

Por ello resulta necesario utilizar los procesos de transformación y de separación (procesos de conversión) con la finalidad de mejorar la calidad y eliminar el exceso de pesados con aumento de los gases y de la nafta.

### **Procesos destructivos de transformación**

Se aplican a la mayor parte de las fracciones atmosféricas y se clasifican de acuerdo a la finalidad perseguida en:

a) Modificación de la estructura molecular, para mejorar la calidad principal, con rendimientos comprendidos entre 80 y 100:

- Reformado catalítico de nafta pesada de octano por reacciones de ciclación de las parafinas, de deshidrogenación de los naftenos, de isomerización y craqueo hidrogenante, que inducen a la formación de estructuras aromáticas (N.O próximo a 100), isómeros, gases saturados e hidrógeno. Este proceso, dadas sus magníficas posibilidades, prácticamente ha eliminado al reformado térmico;

- isomerización de las parafinas normales de la nafta ligera en isoparafinas con buen número de octano;

- reducción de la viscosidad de los residuos que, con una baja severidad de craqueo, se limita a eliminar las moléculas más pesadas para lograr tal reducción;

b) Transformación de los productos en exceso, para equilibrar la producción y la demanda:

- craqueo catalítico del gasoil o de los destilados de vacío, que arroja de 40 a 60% de nafta con buen número de octano (92 a 95 + 0,4 TEL) y aproximadamente 10% de gases saturados y no saturados, como también productos más pesados equivalentes a la gama de los fuels. Este proceso ha reemplazado íntegramente a las antiguas unidades de craqueo térmico;

- reducción de viscosidad de los residuos que, de acuerdo a la severidad, permite producir de 20 a 70% de destilado tipo gasoil, el cual de igual modo podrá someterse a craqueo catalítico. Esta operación genera además un poco de gas, el 75% de moléculas son no saturadas, del 5 al 15% de nafta de muy mediana calidad, como resultado de la gran cantidad de formas olefinicas y finalmente, un fuel pesado;

- coquización de los residuos de vacío para disminuir la producción de fuel oils pesados. De acuerdo a la severidad, la producción de coque se encuentra comprendida entre el 5 y 30%. Usualmente, la coquización es ajustada para obtener un destilado, el cual previa hidrogenación constituye una carga de craqueo catalítico excelente. En caso contrario, cuando no interesa el destilado, el rendimiento en nafta de mala calidad puede alcanzar al 50%, con una importante producción de gases no saturados;

- craqueo hidrogenante de gasoils y residuos. La presencia de hidrógeno permite obtener, simultáneamente, un mayor rendimiento en nafta por eliminación o disminución de los residuos pesados en el efluente de la reacción, y una mejora de los índices de viscosidad, de la estabilidad y del contenido en azufre de los destilados. Este proceso admite ser considerado como una extrapolación del reformado catalítico a cargas más pesadas.

c) Preparación de materias primas para petroquímica:

-craqueo de hidrocarburos ligeros, como la deshidrogenación térmica del etano a etileno;

-craqueo en presencia de vapor de agua, de naftas livianas con mal número de octano, para producir olefinas: etileno, propileno y butilenos;

-deshidrogenación catalítica del butano en butileno y en butadieno, para la fabricación del caucho sintético.

- **Procesos de síntesis**

La materia prima está conformada fundamentalmente por gases no saturados fabricados por los diversos procesos destructivos sin hidrógeno, detallados anteriormente. Dichos procesos tienen las siguientes finalidades:

a) Fabricación de nafta de elevado número de octano:

-alquilación catalítica de los hidrocarburos en  $C_3$  y  $C_4$  que por recombinación de una olefina y de una isoparafina, producen una isoparafina superior o alquilato, conformada por moléculas de  $iC_7$  a  $iC_9$  y con números de octano próximos a 100;

-polimerización catalítica que conlleva a la producción de isoolefinas de alto número de octano, aceptables en los carburantes – auto con adición de inhibidores de gomas;

-hidrogenación de naftas de polimerización, para su empleo como nafta de aviación o de naftas de craqueo térmico para mejorar su estabilidad.

b) Preparación de materias primas para petroquímica:

-alquilación del benceno, extraído del reformado catalítico, con propano, para fabricar el cumeno, permitiendo obtener luego acetona y fenol. El cumeno es utilizado como base de alto número de octano en la construcción de carburantes de aviación;

-polimerización del propileno bajo forma de tetrapropileno, el cual por alquilación con una molécula de benceno determina el dodecilbenceno. El tetrapropileno y el dodecilbenceno sulfonados, el primero en la cadena y el segundo en el ciclo, conforman la base de los detergentes líquidos y en polvo del comercio.

- **Procesos físicos de separación**

a) Fraccionamiento de los cortes de primera destilación:

Estas separaciones secundarias tienen como finalidad mejorar la selectividad de la primera etapa de separación, o completar el fraccionamiento realizado por destilación de acuerdo a las temperaturas de ebullición, con un fraccionamiento extractivo dependiente de la naturaleza química.

-revaporización con vapor de agua de los productos extraídos en la unidad de destilación atmosférica, para disminuir su concentración en productos demasiados volátiles y ajustar su punto de inflamabilidad;

-redestilación a vacío de la nafta liviana para generar toda la gama de cortes estrechos que conforman las naftas especiales;

-redestilación de la nafta pesada, como operación previa al reformado catalítico, con la finalidad de mejorar el fraccionamiento inicial, eliminando los elementos demasiado ligeros y demasiado pesados que generarían trastornos en la unidad de reformado;

-absorción, fraccionamiento de los gases y estabilidad de las naftas livianas en la unidad de tratamiento de aquellos, para ajustar la presión de vapor de la nafta y lograr los gases licuados comerciales;

-extracción selectiva, con disolventes, de los destilados de vacío. El fenol y el furfural poseen la propiedad de formar, en presencia de hidrocarburos, dos fases líquidas inmiscibles: una rica en ciclos; otra rica en cadenas lineales. Los destilados a vacío se separan en refinado parafínico, siendo útil de base para la fabricación de los lubricantes, y en extracto nafténico para usos especiales. La extracción siempre se continúa con dos destilaciones que admiten la recuperación del disolvente en las dos fases para volver a emplearlo.

-desasfaltado con propano del residuo de vacío. En la unidad de destilación a vacío no es factible obtener como extracción inferior, destilado muy pesado. La acción disolvente, muy selectiva, del propano admite una separación entre dichos destilados pesados y el residuo, resultando mejor que por destilación. De esta manera se obtiene un asfalto de excelente calidad y destilado pesado más duro, no contaminado por trazas de materias asfálticas;

-tratamiento de kerosén con  $\text{SO}_2$  para eliminar los elementos aromáticos y mejorar la altura de llama y la estabilidad química;

-desparafinado del refinado parafínico por cristalización y filtración en presencia de un disolvente como propano o metiletilcetona-tolueno. Esta operación elimina las parafinas del refinado con elevado peso molecular, que servirán para fabricar la parafina comercial, con lo cual se mejora el punto de congelación de los aceites, si bien el índice de viscosidad queda apreciablemente disminuído;

-tratamiento de los aceites con tierra para mejorar el color y la estabilidad. Las tierras empleadas son en general arcillas naturales que poseen la propiedad de absorber selectivamente los compuestos inestables y coloreados, como resinas y sustancias asfálticas. En este tratamiento se genera además una ligera desulfuración.

b) Fraccionamiento de los efluentes de las unidades de transformación:

Las reacciones empleadas para modificar la estructura molecular producen toda una serie de productos secundarios. El craqueo de un gasoil, por ejemplo, brinda un crudo sintético rico en nafta, pero que contiene hidrocarburos que van desde el metano al asfalto.

De manera similar, las reacciones de síntesis que son selectivas generan una cantidad no despreciable de grandes moléculas condensadas; siendo necesario completar cualquier proceso de transformación con unidades de separación:

-destilación de todos los efluentes de las unidades de craqueo y de síntesis para separar los gases, las naftas, los destilados y los residuos. Reaparecen aquí unidades similares a las de destilación directa que funcionan usualmente bajo presión como consecuencia de la abundancia de fracciones ligeras;

-absorción, separación de los gases y estabilización de las naftas livianas en la unidad de fraccionamiento de gases para ajustar la presión de vapor de la nafta y separar los gases licuados, así como las olefinas necesarias en petroquímica;

-extracción, con disolvente, de los aromáticos de las naftas de reformado catalítico o de los destilados de craqueo. El proceso Udex emplea como disolvente selectivo el dietilenglicol para la extracción de benceno, tolueno y xilenos;

-cristalización selectiva del paraxileno; proceso que admite su extracción más fácilmente que por destilación de la mezcla de xilenos.

- **Procesos de desulfuración**

Las técnicas de desulfuración han sufrido una modificación total. La hidrodesulfuración practicada en la actualidad con las naftas y los destilados livianos, es una primera realización del conjunto de procesos de tratamiento con hidrógeno aplicables a cualquier fracción del petróleo.

a) Procesos clásicos de desulfuración química:

Permiten la desulfuración de los productos ligeros: gases, naftas, disolventes y kerosén. De una forma más precisa, dichos procesos operan disminuyendo el contenido en azufre o la corrosividad debido a ciertos compuestos sulfurados, sin que, en este caso, se produzca una reducción en el azufre:

-lavado de los gases con disoluciones de aminas: el proceso Girbotol emplea una solución acuosa de dietanolamina al 20-30% que extrae el  $H_2S$  y los mercaptanos ligeros, siendo susceptible de ser regenerada por simple calentamiento. Para esta reacción, se utilizan asimismo fosfatos, fenolatos, carbonatos y óxido de hierro;

-lavado de los gases licuados con soda cáustica que extrae con un elevado rendimiento el  $H_2S$  y los mercaptanos ligeros;

-endulzamiento de las naftas y del keroseno, utilizando oxidantes tales como el plumbito de sodio, el cloruro de cobre o los hipocloritos, que transforman los mercaptanos ácidos en disulfuros o polisulfuros neutros. Dado que estos procesos de endulzamiento no modifican la concentración de azufre total, no pueden ser utilizados más que con productos con pequeña concentración de azufre que corroen la lámina de cobre;

-procesos de extracción de los mercaptanos que mejoran la acción de las bases, tales como la soda o la potasa cáustica sobre los mercaptanos pesados. Son empleados para tratar las naftas o kerosenos con contenido en azufre superior a la especificación. El proceso Solutizer y sus variantes emplean una disolución básica con adición de agentes solubilizantes como alcoholes, aminas, ácidos nafténicos, que incrementan la solubilidad de las mercaptidas pesadas en la fase acuosa y en consecuencia, su extracción. Generalmente, las disoluciones son regenerables por oxidación a temperatura moderada;

-tratamiento con ácido sulfúrico de las naftas pesadas y los kerosenos con alta concentración de azufre. El ácido sulfúrico concentrado por encima de 93% ataca a la mayor parte de las moléculas que poseen átomos de azufre, así como a los aromáticos y olefinas. Esta

disminución del contenido en azufre asociada a un mejoramiento de la estabilidad resulta oneroso dado que las pérdidas en forma de polímeros o de asfaltos ácidos son importantes, además de que el número de octano de las naftas queda sensiblemente reducido. En los productos más pesados, la acción del ácido genera la decoloración de los aceites por extracción de las materias asfálticas. El tratamiento con ácido continúa con un lavado con soda cáustica para neutralizar y luego con otro lavado con agua.

b) Tratamientos con hidrógeno:

Estos trabajan a 350-400°C bajo presiones de 25 a 40 atm; en presencia de catalizadores del tipo cobalto-molibdeno, generando una hidrogenación suave y selectivas.

Las moléculas azufradas se destruyen en el siguiente orden: mercaptanos y sulfuros, polisulfuros y compuestos tiofénicos.

El azufre es liberado bajo forma de ácido sulfhídrico, mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena. Este craqueo hidrogenante produce algunas moléculas ligeras contaminadas con H<sub>2</sub>S, siendo su recuperación factible, previamente a la extracción del H<sub>2</sub>S, con el proceso Girbotol. Además del efecto desulfurante, el tratamiento con hidrógeno admite incrementar la estabilidad del producto por saturación de los hidrocarburos olefínicos. La generalización de estos procesos de desulfuración catalítica a todos los productos, determina de manera necesaria, la existencia de una unidad de producción de hidrógeno para completar la producción de este elemento en la unidad de reformado catalítico. Estos tratamientos son aplicados en los siguientes casos:

- nafta pesada: luego de redestilar la extracción la extracción la extracción de la unidad de destilación atmosférica y previo a pasar a la unidad de reformado, se desulfura la carga dado que el azufre es un veneno para los catalizadores de platino;

- kerosén: a la salida de la unidad de destilación atmosférica, el tratamiento con hidrógeno del kerosén disminuye a un valor muy bajo el contenido en azufre, suprimiendo totalmente la corrosividad. Por otro lado, se origina una mejora de la estabilidad de los carburantes para reactores y de la altura de la llama en los kerosenes para lámparas;

- gasoil: para el gasoil motor (o el fuel-oil doméstico) el tratamiento con hidrógeno admite reducir fácilmente el contenido en azufre hasta el 0.1% y mejorar levemente el número de cetano. En el caso de una carga destinada al craqueo, se requiere principalmente el aumento de la parafinidad, dado que determina mejores rendimientos de nafta y condiciones de craqueo menos severo;

- aceites: mejoramiento del contenido en azufre, de la estabilidad, del calor y del índice de viscosidad.

Dada la importancia de la producción H<sub>2</sub>S, puede integrarse en el complejo una planta para la fabricación de azufre. Las plantas de recuperación usualmente instaladas son unidades Claus.

### 2.3.3 Esquemas de fabricación

El encadenamiento lógico de las diversas operaciones que siguen a la destilación del petróleo crudo determina el esquema de fabricación. Generalmente, se distinguen dos estructuras diferentes de refinería:

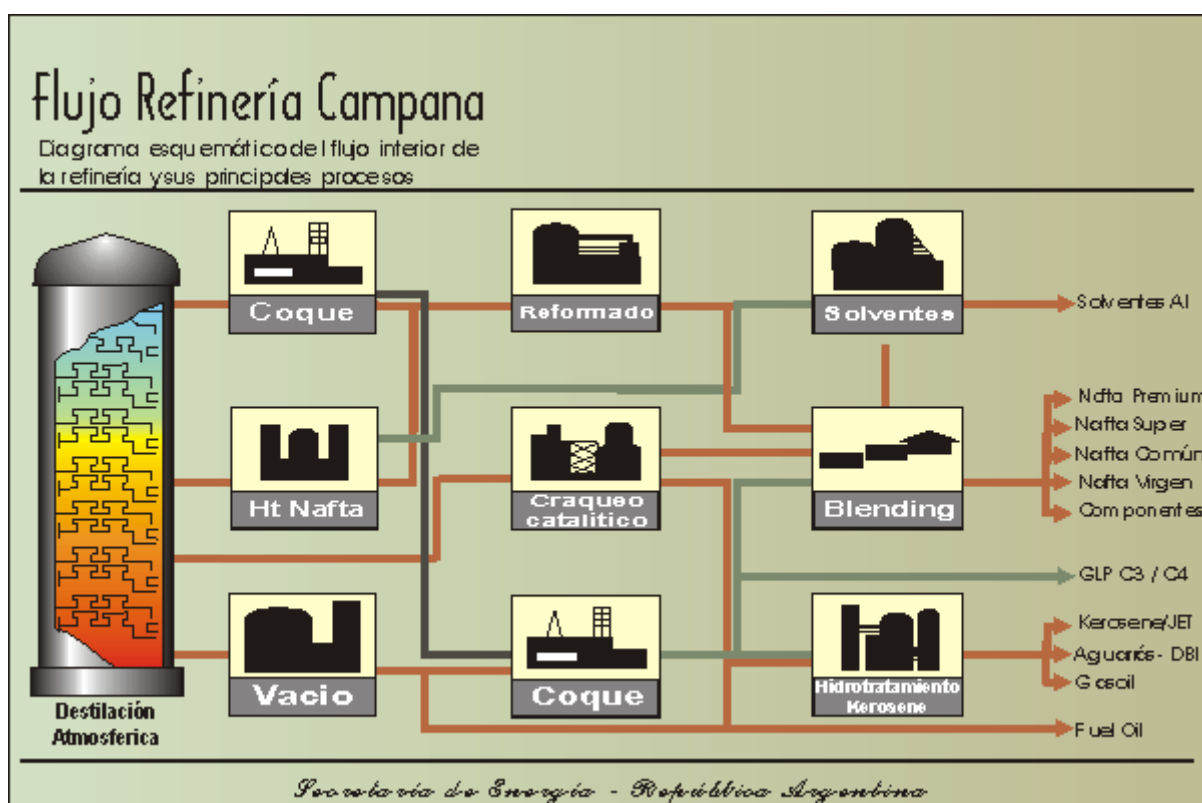
-Las refinerías que obtienen más que productos blancos y negros, sin fabricación de aceites. En este esquema los procesos de transformación se utilizan al máximo.

-Las refinerías que producen aceites. Dado que la producción de lubricantes sólo emplea procesos físicos de transformación, resulta necesario un aprovisionamiento de crudos especiales de naturaleza parafínica en sus fracciones pesadas.

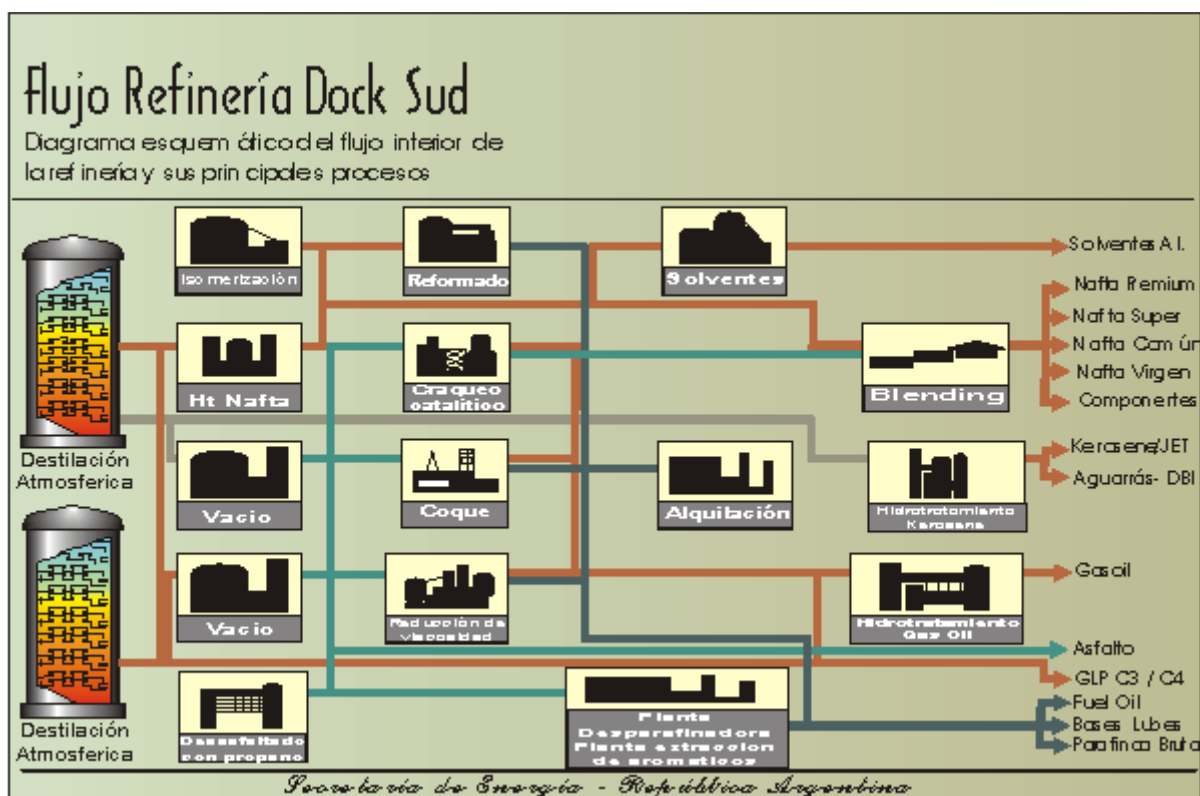
Las únicas unidades estarán dadas por un reformador catalítico y, eventualmente, una unidad de craqueo catalítico de baja capacidad para absorber el excedente de destilado atmosférico y determinados subproductos de la fabricación de aceites. No obstante el escaso tonelaje producido anualmente, la fabricación de aceites es muy costoso y complejo. Así, una refinería que trate 2.000.000 de ton/año de petróleo crudo necesita para transformarlo en productos blancos y negros, cierta inversión que sería preciso duplicar si se desea adicionar la fabricación de 100.000 ton/año de lubricantes.

### 2.3.4 Diagramas Refinerías

#### Campana



## Dock Sud



### 2.3.5 Fabricación de Lubricantes

Los aceites lubricantes se pueden dividir de acuerdo a la estructura molecular predominante en: Aceites de base parafínica o Aceites de base nafténica.

La viscosidad y su variación con la temperatura son muy relevantes.

La viscosidad de los lubricantes nafténicos es más sensible a la temperatura que la de los parafínicos. Esta "sensibilidad" se puede disminuir a través de la extracción de los hidrocarburos poliaromáticos del aceite.

El constituyente básico del aceite lubricante es la fracción del crudo con superior punto de ebullición que el gasoil.

Estos materiales básicos se producen por destilación al vacío del residuo obtenido de la destilación atmosférica de crudo.

Los aceites lubricantes se pueden clasificar en:

\*Aceites de bajo índice de viscosidad (LVI), de base nafténica o no extraídos.

\*Aceites nafténicos de índice de viscosidad medio (MVIN), extraídos.

\*Aceites parafínicos de índice de viscosidad medio (MVIP)

\*Aceites de alto índice de viscosidad (HVI), siempre de base parafínica.

Los grupos de letras mayúsculas antes mencionados, seguidos por un número que indica la viscosidad en segundos Redwood I a 140°F y en ciertos casos por otro símbolo (por ejemplo U (unrated)), constituyen una nomenclatura ampliamente utilizada.

Los productos intermedios se identifican por medio de grupos de letras mayúsculas que se refieren a la estructura molecular predominante; el último proceso aplicado, seguidos por un número que indica la viscosidad.

### **Fabricación de lubricantes**

En la actualidad existen plantas que se dedican a la fabricación de lubricantes y que utilizan tanto procesos antiguos como modernos.

Un proceso de fabricación de lubricantes puede contar con las siguientes unidades:

\*Reducción primaria del crudo reducido

\*Eliminación del asfalto

\*Mejora de calidad

\*Decoloración y estabilización

\*Desparafinado

\*Tratamiento final

**Reducción primaria:** La destilación al vacío es una operación que se lleva a cabo en la mayor parte de los procesos utilizados en la actualidad. De acuerdo a la composición del crudo que se alimenta a la refinería, el producto de cola que sale de la columna de vacío puede poseer elevados porcentajes de asfalto o de lubricantes pesados. Dadas las distintas composiciones, se pueden emplear diversos esquemas. Si el contenido en asfalto es elevado, es sometido a un proceso de desasfaltado con propano para generar lubricantes pesados, que son enviados a la siguiente unidad junto con los destilados medios y ligeros obtenidos en la destilación al vacío. Esta operación no es necesaria en el caso de contenidos bajos de asfalto. Existe un tercer método de reducción primaria, que consiste en una destilación con vapor directo, para obtener un destilado de base parafínica en cabeza y un crudo reducido en las colas. Una vez decolorado, éste es enviado a los depósitos de almacenamiento. La fracción más ligera se envía a la siguiente unidad para mejorar la calidad o es sometida a un desparafinado.

**Eliminación del asfalto:** Hay tres procedimientos importantes para realizar esta operación:

-Tratamiento con ácido

-Tratamiento con propano

-Duo-Sol.

El tratamiento con ácido en la actualidad se halla prácticamente en desuso.

En el desasfaltado con propano la carga de alimentación se lleva a cabo con propano en proporciones que varían entre 3 y 10 veces el peso de carga alimentada. Dicha variación depende del porcentaje de asfalto que existe en ésta. Los lubricantes se disuelven en el propano, mientras que los materiales más pesados se eliminan en un separador. Luego se procede a la recuperación del propano.

En el proceso Duo-Sol, la carga de alimentación se trata con dos disolventes: propano y ácido cresílico. El propano disuelve a los hidrocarburos parafínicos y el ácido cresílico los

compuestos nafténicos. Antes de finalizar la operación, los disolventes entran en contacto en contracorriente para agotar los hidrocarburos parafínicos disueltos en ácido cresílico y los nafténicos en el propano.

**Mejora de calidad:** cuando el asfaltado se ha eliminado, y de acuerdo a la calidad del producto deseado, es factible proceder a una extracción con diversos disolventes, tales como furfural, fenol, nitrobenzeno y otros; siendo los más utilizados el furfural y el fenol. La operación es realizada en contracorriente a fin de dar un producto con buenas características de viscosidad-temperatura.

**Decoloración y estabilización:** éste procedimiento puede llevarse a cabo en diferentes puntos del proceso de fabricación, siendo lo más usual que se realice antes o después del desparafinado. Existen dos procesos de decoloración: con ácido y arcilla y con hidrógeno. El tratamiento con ácido se realiza en unos agitadores dotados de un sistema de calentamiento con la posterior adición de agua a fin de eliminar la mayor parte del ácido. El aceite resultante se neutraliza y decolora a temperaturas elevadas. Una vez realizada la decoloración, la arcilla es separada por filtración. El tratamiento con hidrógeno se realiza con un reactor continuo y posee la ventaja de mejorar la calidad, contando además con una gran flexibilidad operativa.

**Desparafinado:** en esta operación el aceite se trata con un disolvente. El disolvente más utilizado es el metil-etil-cetona, disuelta en benceno, tolueno o una mezcla de ambos.

La emulsión obtenida luego es enfriada para precipitar las parafinas, que se separan por filtración en continuo.

**Tratamiento final:** una vez que se ha procedido al desparafinado, y de acuerdo al tratamiento que se haya utilizado, puede resultar necesario proceder a una decoloración y/o destilación con el objeto de ajustar el producto final a la especificación adecuada, como por ejemplo la de viscosidad o punto de vaporización instantánea.

El proceso de obtención de aceites lubricantes en la Refinería La Plata de YPF se inicia con la destilación al vacío de una carga de crudo reducido de calidad apropiada, con el objeto de obtener una serie de cortes bases lubricantes, cada uno de los cuales es tratado en forma separada en unidades sucesivas, con la finalidad de eliminar todos aquellos constituyentes indeseables que afecten la calidad en los aceites terminados. El desasfaltado con propano, la extracción con furfural y la desparafinación con solventes, constituyen las etapas sobresalientes del proceso de refinación de aceites lubricantes junto con la hidrogenación catalítica para eliminar contaminantes y mejorar el color.

En el complejo Lubricantes de Destilería La Plata, se elaboran todas las calidades de aceites que requiere el mercado.

Como subproducto de la elaboración de aceites lubricantes, se obtiene un corte de parafina de peso molecular alto, el cual es sometido a un proceso de hidrogenación catalítica para remover contaminantes y mejorar el color, con el objeto de cumplimentar las exigentes normas internacionales en la materia

En la planta de Shell de Dock Sud, Buenos Aires, la elaboración de lubricantes se inicia en la unidad de alto vacío 1 (HV1), dando como resultado un residuo (residuo corto) y una serie de destilados.

La viscosidad de cada aceite básico depende del fraccionamiento en esta planta.

Por extracción del residuo corto parafinoso en la unidad desasfaltizadora con propano líquido como solvente (PDU), se obtiene otra fracción más pesada que las obtenidas por vacío.

La extracción con furfural como solvente mejora el índice de viscosidad (IV) en los aceites, eliminando casi en su totalidad todos los compuestos poliaromáticos en ellos. La operación se realiza en la unidad de extracción con furfural (FEU)

Los aceites nafténicos poseen un punto de escurrimiento bastante bajo; mientras que los de base parafínica lo tienen muy elevado, para ser utilizados directamente.

Los compuestos que hacen que el pour point sea elevado son separados del aceite en la unidad desparafinadora (MDU), empleando como solvente tolueno y MEK (metil-etil-cetona).

Algunos aceites refinados desparafinados se tratan con arcilla para mejorar la deemulsividad y la resistencia a la oxidación, en la unidad correspondiente (ACT).

Bajo la aplicación selectiva de estos tratamientos, se manufacturan los distintos tipos de aceites lubricantes básicos, no dependiendo sólo de los aceites a conseguir sino también del carácter nafténico o parafínico de las fracciones en elaboración.

### 2.3.6 Plantas de Gas

Se denomina con el nombre genérico de “gases naturales” a las mezclas combustibles de gases que se encuentran en el interior de la tierra, las cuales se encuentran constituidas por hidrocarburos de la serie parafínica, con predominio de metano, acompañados de otros tales como el nitrógeno, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno en proporciones muy pequeñas.

En el siguiente cuadro se hallan indicadas las composiciones de algunos gases a la salida de los pozos de captación.

#### COMPOSICIONES EN VOLUMEN (%) DE GASES

#### COMBUSTIBLES A LA SALIDA DEL POZO

Origen	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SH <sub>2</sub>	PCS Ml/m <sup>3</sup>
Lacq (Francia)	69.3	3.1	1.1	0.6	0.7	0.4	9.6	-	15.2	33.05
Mar del Norte	94.7	3	0.5	0.2	0.2	1.3	0.1	-	-	38.49
Groniga (Holanda)	81.8	2.8	0.4	0.1	0.1	14	0.8	-	-	35.14
Hassi R' Mel (Argelia)	83.5	7	2	0.8	0.4	6.1	0.2	-	-	45.18
Zelten (Libia)	66.2	19.8	10.6	2.3	0.2	0.9	-	-	-	46.86
Alberta (Canadá)	90	-	8	-	-	-	0.5	0.2	1	-
Venezuela	88.5	-	2.9	-	-	4.6	3.8	0.2	0.3	39.1
Iran	73	21.5	-	-	-	-	-	-	5.5	-
URSS	89/98	2.5	-	1	-	-	7.5	-	-	39.8
USA	80.9	6.8	2.7	1.5	0.5	7.9	0.1	-	-	42.67
Argentina (Loma de la Lata Neuquén)	89.5	4.2	1.8	0.95	0.38	0.78	1.57	-	-	-

Los gases naturales se encuentran en la naturaleza en yacimientos similares a los petrolíferos, pudiendo estar solo y asociado al petróleo.

El origen del gas natural puede ser producto de uno de los siguientes mecanismos:

a) Degradación bioquímica de la materia orgánica en rocas sedimentarias poco profundas y en épocas geológicas recientes, siendo su composición casi exclusivamente de metano y dióxido de carbono.

b) Degradación química de materia orgánica en rocas profundas y antiguas.

Los gases naturales al encontrarse junto al petróleo se denominan “asociados” y también “húmedos”, soliendo contener importantes proporciones de propano y butanos.

Los gases no asociados pueden estar constituidos por metano y otras cantidades de hidrocarburos más pesados. Cuando estas son pequeñas y no se producen condensaciones al comprimirlos para incrementar su presión y transportarlos, se denominan secos, mientras que en caso inverso, húmedos.

Los gases naturales raramente pueden ser utilizados de la manera en que son extraídos de los yacimientos. Siempre se encuentran acompañados de vapor de agua, el cual resulta necesario extraerlo, antes de su utilización, dando lugar a una operación denominada "secado". En otras circunstancias, la mezcla de hidrocarburos posee pentanos y superiores, siendo precisa su eliminación y determinando otra operación conocida como "desgasolinado".

De igual modo, en otros casos deberá eliminarse componentes no deseados tales como el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ , dados los problemas de corrosión que se producen en los sistemas de transporte y utilización. Como ejemplo puede citarse el caso del gas francés de Lacq con contenidos de  $\text{H}_2\text{S}$  del 15.2%.

Los gases naturales son empleados como combustibles y como materia prima. Su utilización como combustible puede ser para: -Usos domésticos en lugar del gas manufacturado o gas ciudad, de gases licuados de petróleo (GLP) (propano y butano) y de otros combustibles.

-Usos industriales en sustitución de fueloil, GLP y otros combustibles.

Como materia prima, es utilizado en algunos procesos químicos tales como en la fabricación de amoníaco, metanol y sulfuro de carbono.

Desde el pozo el gas natural extraído es conducido a las Plantas de procesamiento del gas.

El gas natural proveniente de los pozos, que sale a alta presión, pasa en primer lugar por unos separadores que eliminan el agua asociada a los hidrocarburos. Junto con el metano, en el gas del yacimiento se encuentran presentes el propano, butanos, pentanos, nafta natural y otros compuestos, por lo que resulta necesario separar estos constituyentes licuables.

Si el gas natural posee contenidos de ácido sulfhídrico mayores del 0.005 ppm, o bien 0.25 grain por 100 estándar cubic feet, el gas natural se considera "agrio".

El  $\text{H}_2\text{S}$  debe eliminarse o reducirse previamente a su utilización, y a esta operación se la denomina "endulzamiento" del gas. Este proceso de eliminación del  $\text{H}_2\text{S}$  se lleva a cabo absorbiendo el sulfuro de hidrógeno en una solución de aminas.

Existen otros procesos para eliminar  $\text{H}_2\text{S}$  del gas, como son los que utilizan carbonatos, lechos sólidos absorbentes y métodos físicos de absorción; siendo el proceso de aminas el más utilizado en más del 95% de los casos.

Luego se procesa el gas para separar los componentes ligeros: metano y etano, que constituyen el gas natural; los gases licuados del petróleo, propano y butano y las fracciones más pesadas como pentano, hexano, etc.

## PLANTAS DE EXTRACCION

Planta	Tecnología	Ubicación	Capacidad Unit M3	Efluentes	C2	C3	C4	C5
Etano	Flah	Bahia Blanca-Buenos Aires	9.0 x 2	C2; C3; C4; C5; C20	315.000	210.000	150.000	68.000
Mc Kee	Mc Kee	Bahia Blanca-Buenos Aires	2.5 x 2	C3; C4; C5; H20		3.800	4.000	6.300
Caimancito	Lagmar	Salta-Gasoducto del Norte	0.5 x 2	C3; C4; C5; H20		7.550	7.450	3.800
Canadón Seco	Lagmar	Santa Cruz-Gasoducto del Sur	0.5 x 2	C3; C4; C5; H20		3.560	5.320	3.100
Centenario	Lagmar	Neuquén-Gasoducto del oeste	0.5 x 2	C3; C4; C5; H20		5.670	6.480	8.000
Loma de la Plata	Randall	Neuquén-Gasoducto Centro-Oeste	3 x 2	C5+ H20		67.500	51.500	68.000
Loma de la Plata	M.G.+ R	Neuquén-Gasoducto Centro-Oeste	2 x 1	H20				

### 2.3.7 Procesos de la Industria Petroquímica

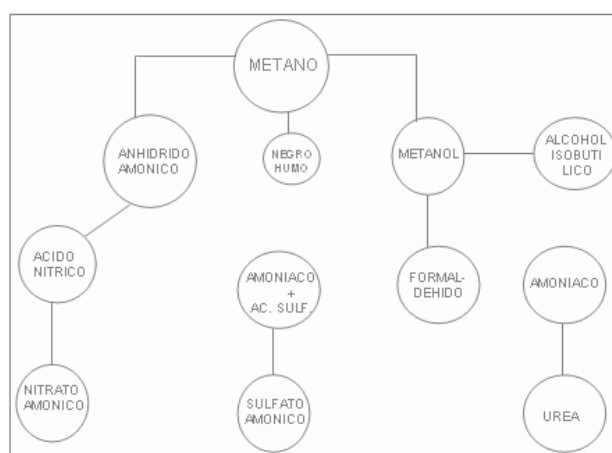
#### Productos procedentes del metano

El metano constituye el mayor componente del gas natural, y la fuente de anhídrido amónico líquido que se utiliza como fertilizante o se transforma en otros productos petroquímicos. Oxidado produce ácido nítrico, que con amoníaco produce nitrato amónico, de uso como fertilizante y fabricación de explosivos.

El amoníaco en reacción con el ácido sulfúrico produce sulfato amónico, fertilizante. La urea se emplea como fertilizante y como producto intermedio para plásticos, adhesivos, etc; generándose de la reacción del amoníaco con el dióxido de carbono.

El alcohol metílico o metanol es un importante derivado petroquímico del metano, muy utilizado para la fabricación de formaldehído o para su adición a las naftas. El alcohol isobutílico es un subproducto de la síntesis del metanol. El negro de humo se obtiene desde el metano por combustión controlada del gas natural.

Esquema derivados petroquímicos del metano



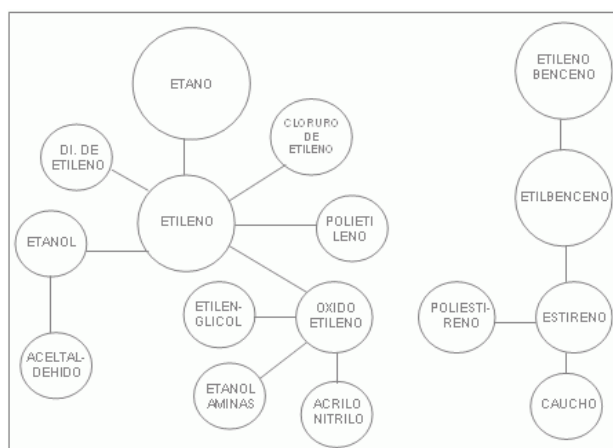
### Productos procedentes etano-etileno

El etano es importante tanto como materia prima como fuente del etileno por craqueo térmico.

El etileno constituye una importante materia prima de la petroquímica, pudiéndose obtener más de 100 productos a partir de él. El polietileno, procedente de la polimerización del etileno, es el más conocido dado su empleo entre los productos provenientes del etileno. El óxido de etileno se obtiene por oxidación directa, y éste se transforma en etilenglicol, etanolaminas, acrilonitrilo, etc. El alcohol etílico o etanol se obtiene por hidratación catalítica del etileno o por absorción de etileno en ácido sulfúrico, produciendo una mezcla de sulfatos de etilo que se hidroliza para dar alcohol etílico. Es empleada como anticongelante, como solvente y agente de extracción ; constituyendo la materia prima para el acetaldehído.

El etilbenceno, obtenido por reacción del etileno y benceno, se emplea para la producción de estireno, que constituye la base de la industria del caucho sintético y del poliestireno. Cloruro de etileno y dicloruro de etileno son otros importantes productos petroquímicos procedentes del etileno.

Esquema derivados petroquímicos del etano - etileno



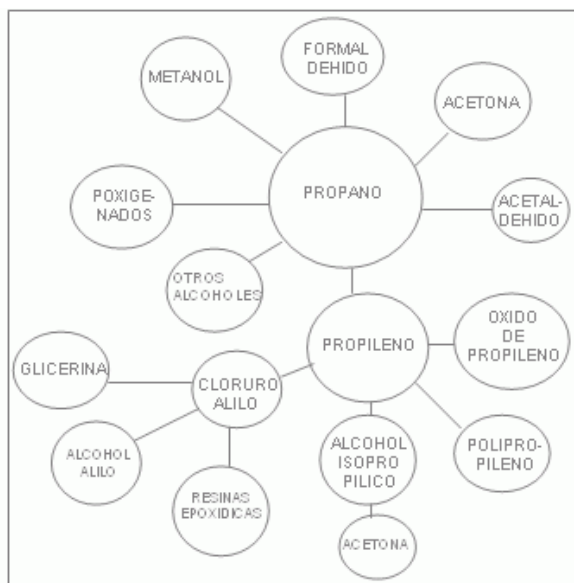
### Productos procedentes propano propileno

El propano es el hidrocarburo sencillo de cadena más larga, empleado como materia prima en la petroquímica. Se oxida directamente para producir alcohol metílico, formaldehído, acetaldehído, acetona, otros alcoholes y productos oxigenados.

La mayor parte del propano se emplea en la conversión a propileno y etileno. El alcohol se transforma en acetona por deshidrogenación. La acetona se utiliza como solvente y también en la manufactura de plásticos. Además el óxido de propileno, tri y tetramonomeros de propileno son productos importantes.

La cloración del propileno produce cloruro de alilo, la cual constituye la materia prima para el alcohol alilo, glicerina sintética y resinas epoxídicas. El polipropileno es un importante producto derivado del propileno, de elevado peso molecular.

Esquema derivados petroquímicos del propano - propileno



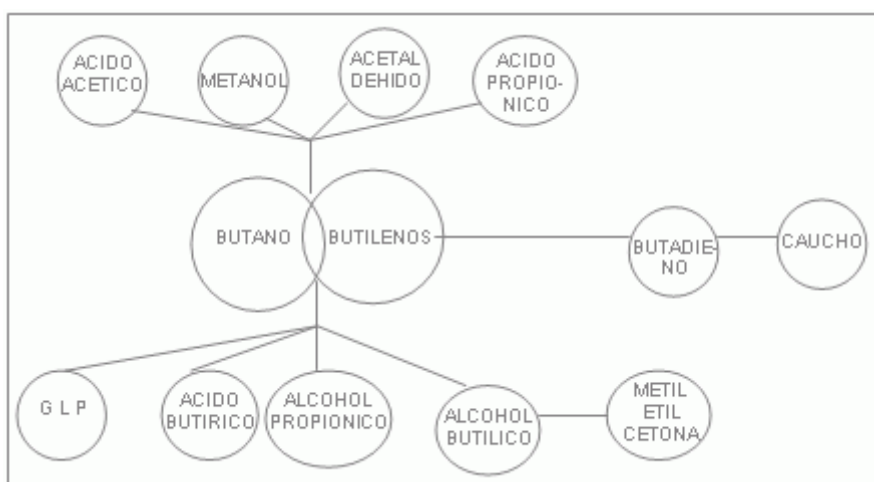
### Productos procedentes butano-butileno

El butano es el mayor componente del G.L.P (gases licuados del petróleo). El isobutano y butilenos son alimentadores para naftas y alquilados. La oxidación de butanos y butilenos producen ácido acético, acetaldehído, metanol, ácido propiónico, ácido butírico, alcohol propílico y alcohol butílico. Por deshidrogenación catalítica el butano se transforma en butileno e isobutilenos. Los n-butilenos

son utilizados mayormente para obtener butadieno, componente del caucho sintético. El alcohol butílico proviene de los n-butilenos, siendo empleado para fabricar el solvente metil-etil-cetona.

El isobutilom e isopreno se utilizan para obtener el caucho butílico.

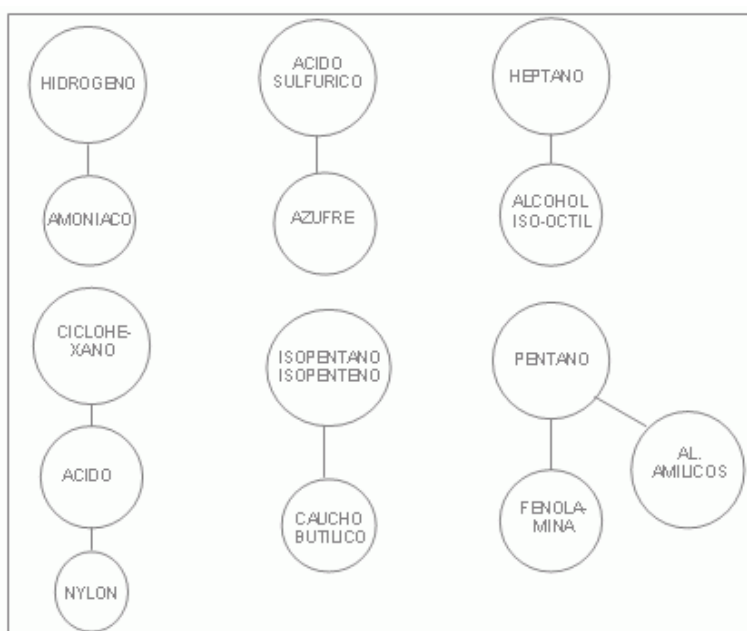
*Esquema derivados petroquímicos del butano-butileno*



## Productos petroquímicos varios

- Ácido sulfúrico, fuente de azufre
- Hidrógeno, para síntesis de amoníaco
- Pentano, para su transformación en alcoholes amílicos
- n-Pentano, como fuente de fenilamina
- Ciclohexano oxidado o ácido adípico, para producción de nylon
- Heptano, se convierte en alcohol iso-octil por los procesos oxo
- Isopentano e isopenteno son deshidrogenados para dar isopreno para producir caucho butílico sintético.
- Las ceras parafínicas son halogenadas para producir parafinas cloradas.

*Esquema derivados petroquímicos de varios*



## Clasificación de procesos petroquímicos

Los procesos petroquímicos se encuentran agrupados en cuatro tipos:

- Tipo I

Efluentes provenientes de procesos en el cual el agua no interviene en los mismos ni se producen en ellos. Son efluentes de refrigeración y lavado de recipientes y material. Estas aguas residuales contienen benceno, tolueno, xileno, ciclohexano, metiletilcetona, paraxileno y agentes aditivos para evitar la corrosión de los equipos.

- Tipo II

Efluentes residuales procedentes de procesos en los que el agua interviene como absorbente o diluyente, pero no interviene directamente en la reacción del proceso ni forma parte de él.

Estos efluentes pueden contener los siguientes compuestos: acetatos de vinilo, acetileno, acetona, ácido benzoico, bencol, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, butadieno, cloruro de vinilo, dicloroetano, dicloroetileno, estireno, etilbenceno, etileno, propileno, formadehído, metanol, metilaminas, óxidos de etileno, percloroetileno.

- Tipo III

Efluentes residuales provenientes de procesos en los cuales las reacciones tienen lugar en fase acuosa, ya sea en soluciones o en emulsiones. Además suele requerirse agua adicional en las fases de purificación o neutralización del producto final. Estos efluentes son los más contaminados y pueden contener entre otros los siguientes compuestos: acetaldehído, acetato de etilo, ácido acético, ácido acrílico y acrilatos, ácido oxálico, ácido tereftálico, acrilonitrilo, caprolactama, dimetil tereftalato, etilenglicol, fenol y acetona, isopropanol, metacrilato, óxidos de propileno, compuestos oxo y propileno.

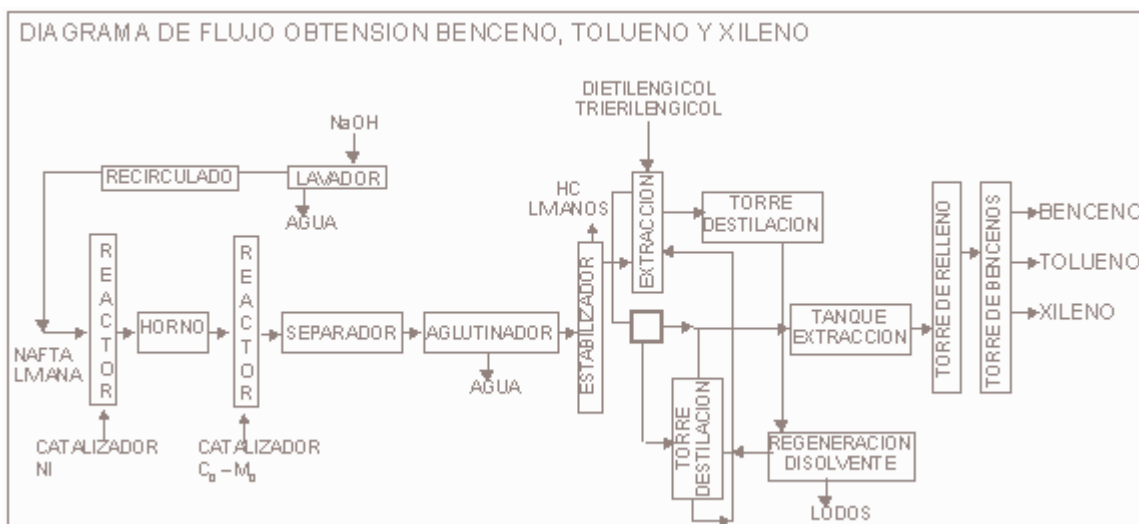
- Tipo IV

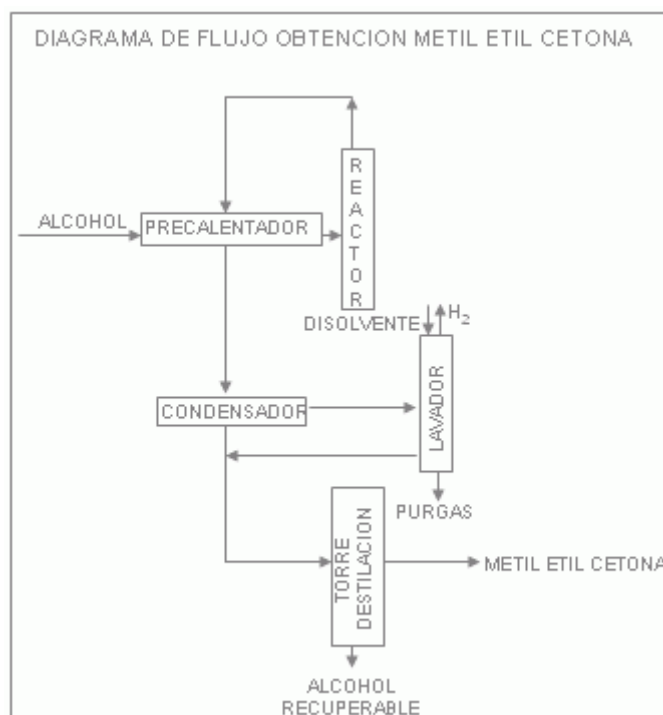
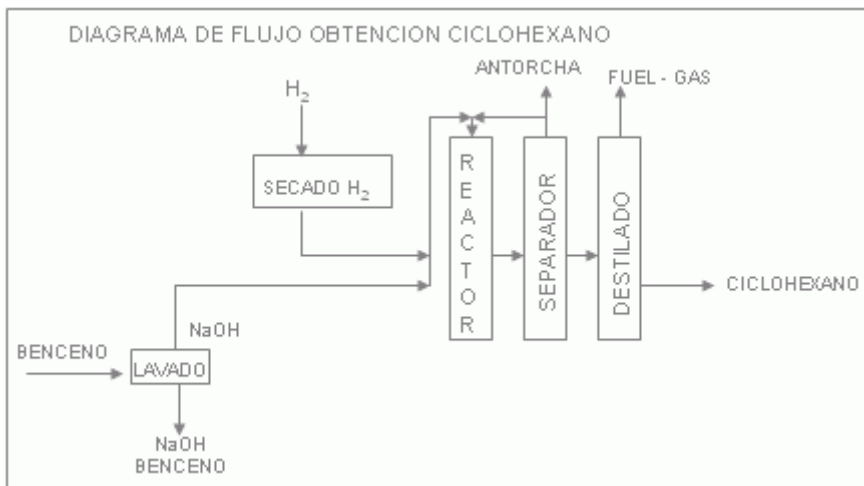
Efluentes residuales provenientes de procesos discontinuos, en los que las reacciones se producen en fase líquida y las operaciones básicas que siguen a la reacción principal pueden ser discontinuas o semicontinuas.

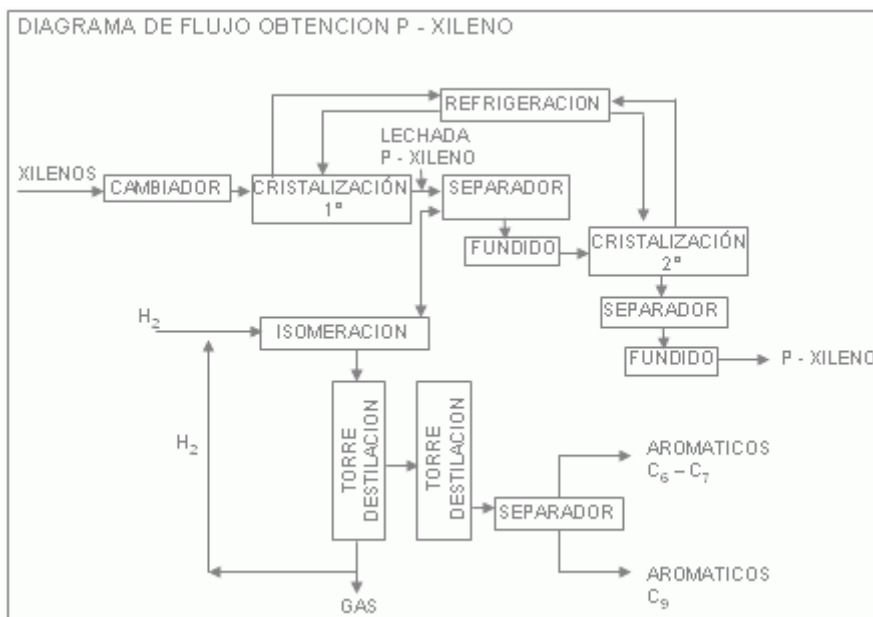
La transferencia del producto de una etapa a otra puede tener lugar por gravedad, por métodos manuales o sistemas de bombeo.

Estos efluentes pueden contener entre otros los siguientes compuestos: sustancias plastificantes, ácidos grasos, ácidos cítricos, etc.

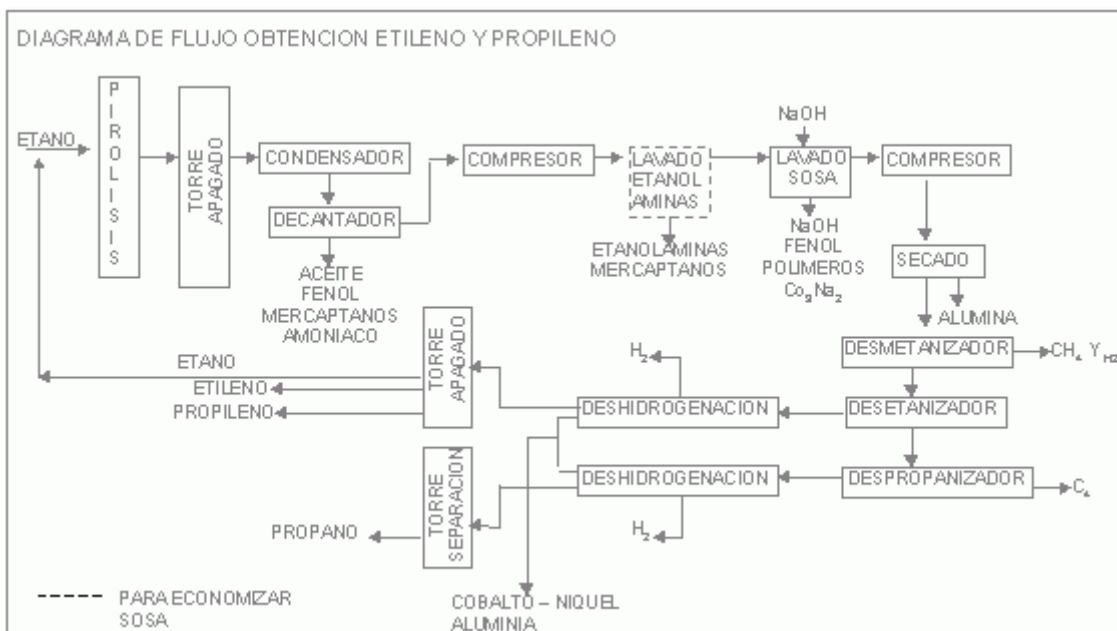
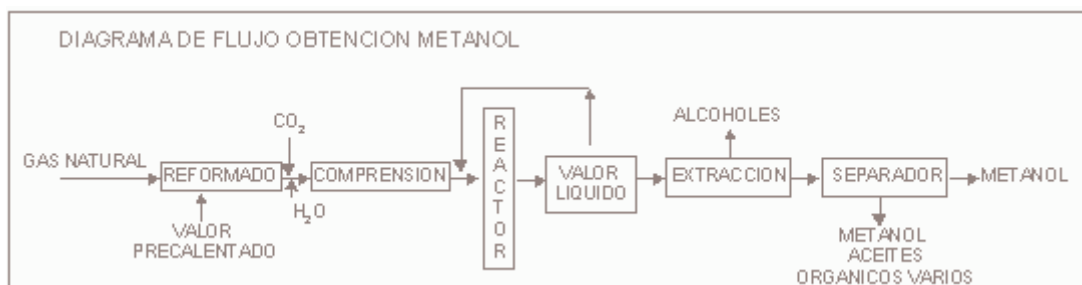
+ Diagramas productos tipo I

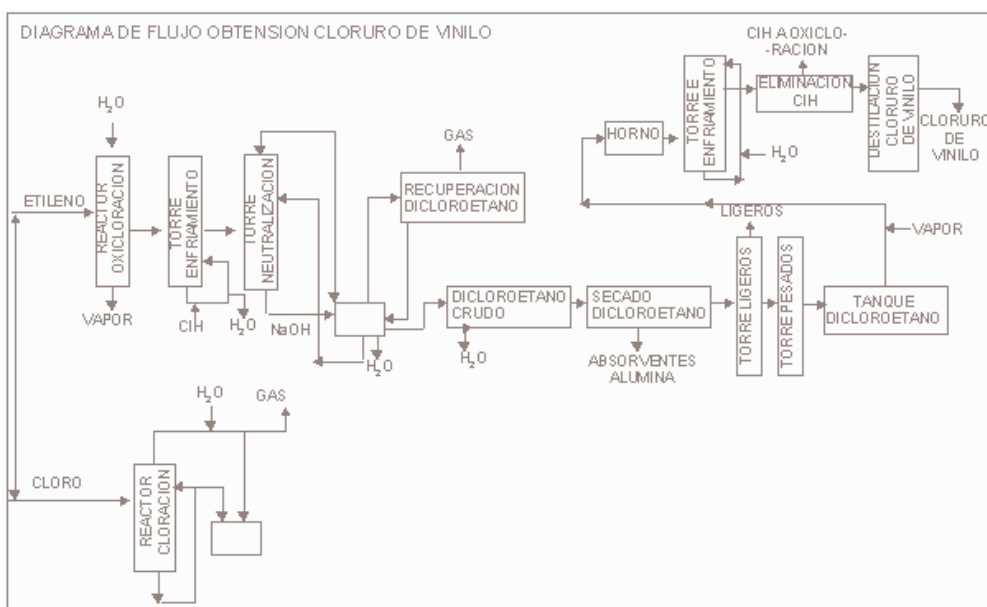
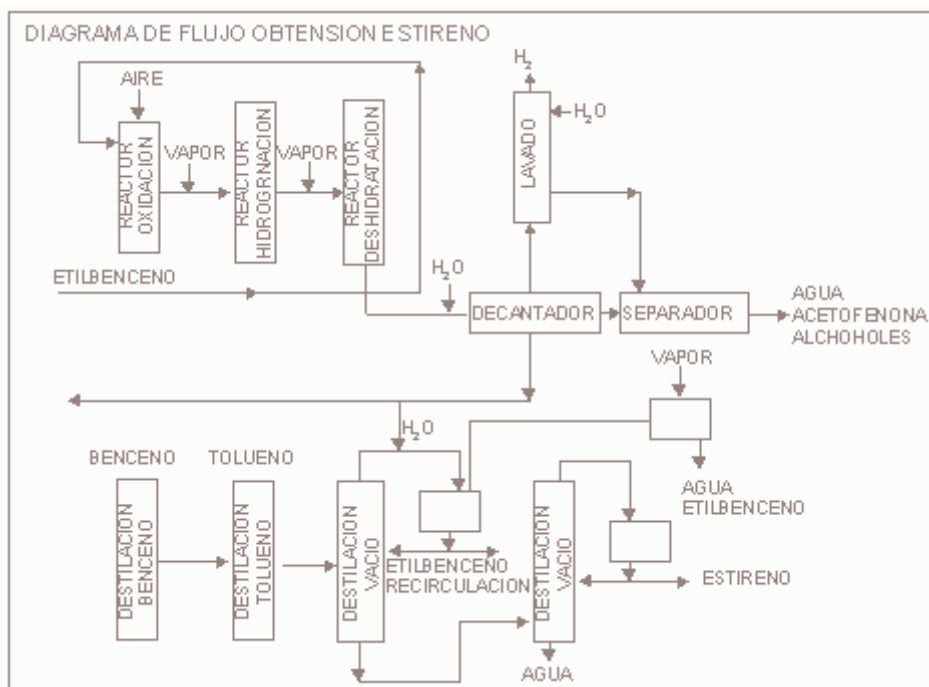
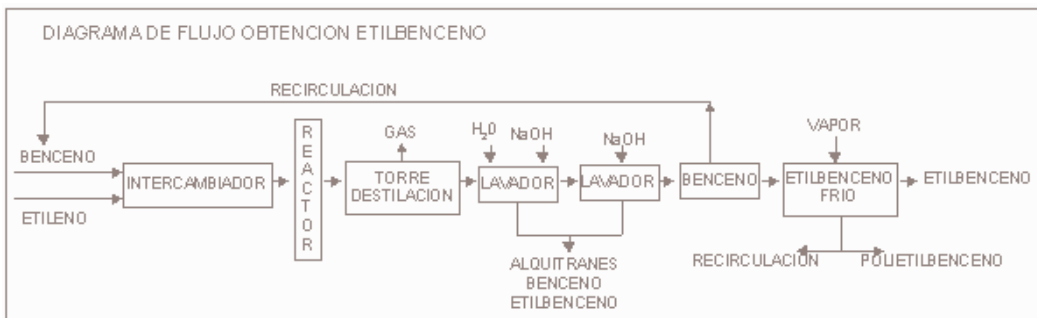


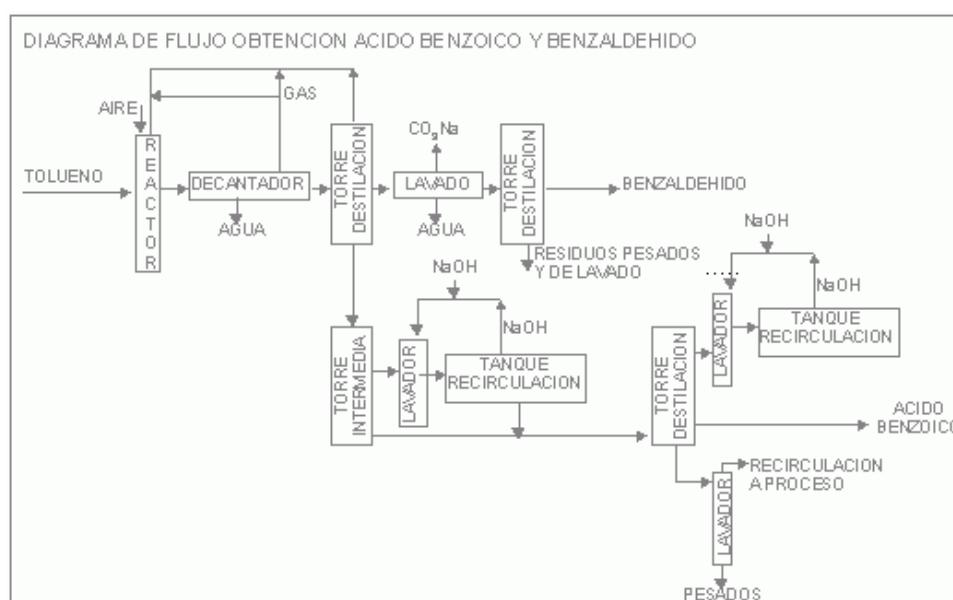
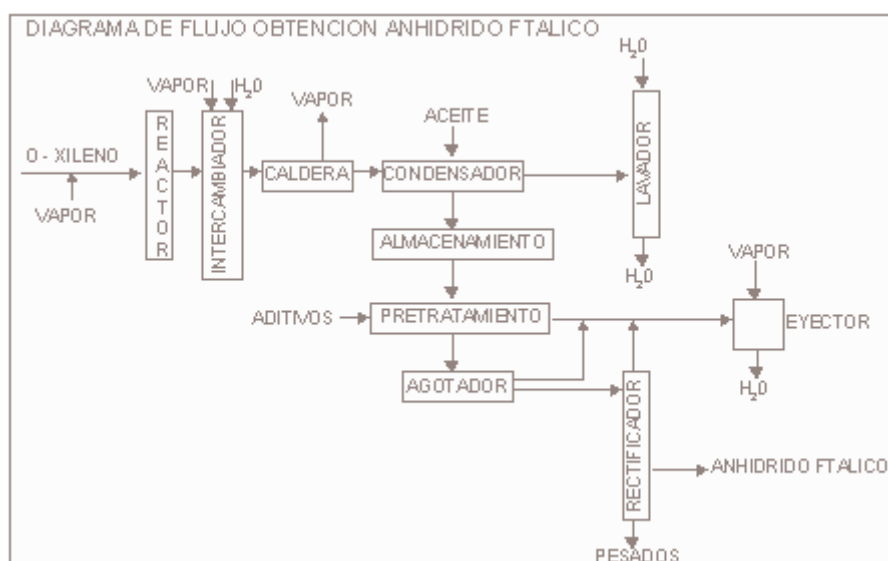
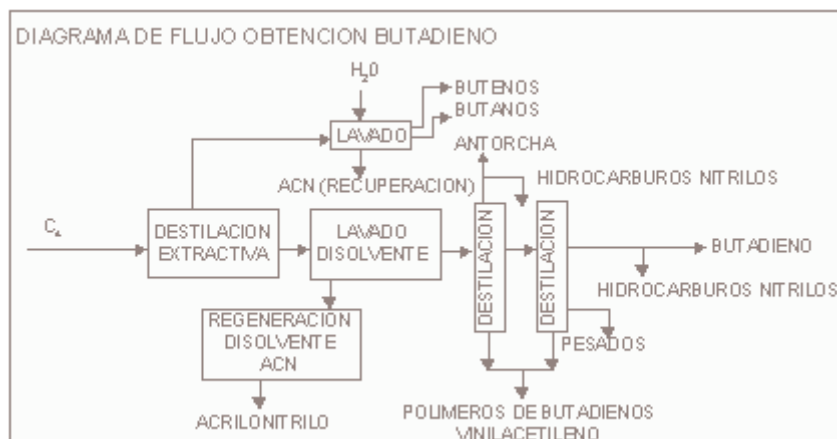


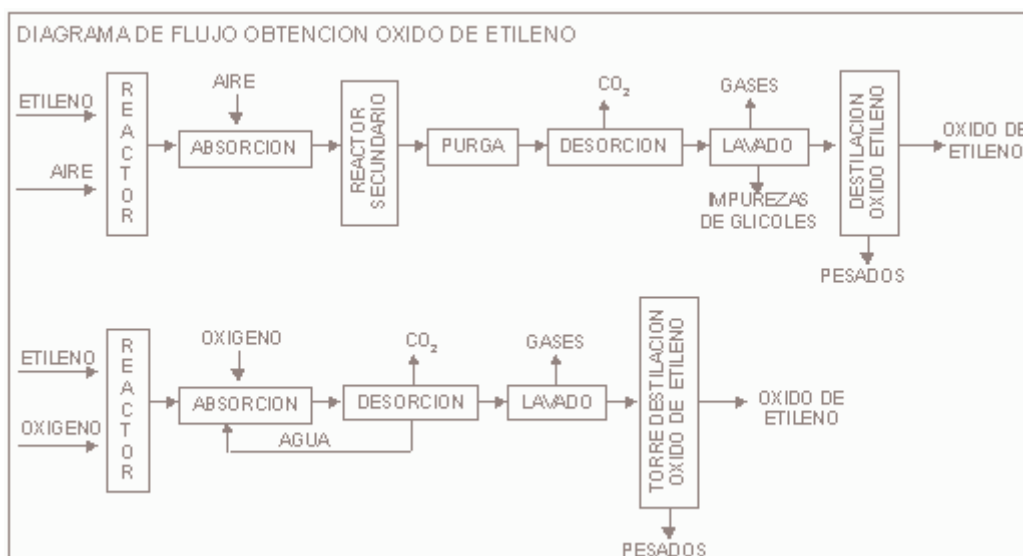
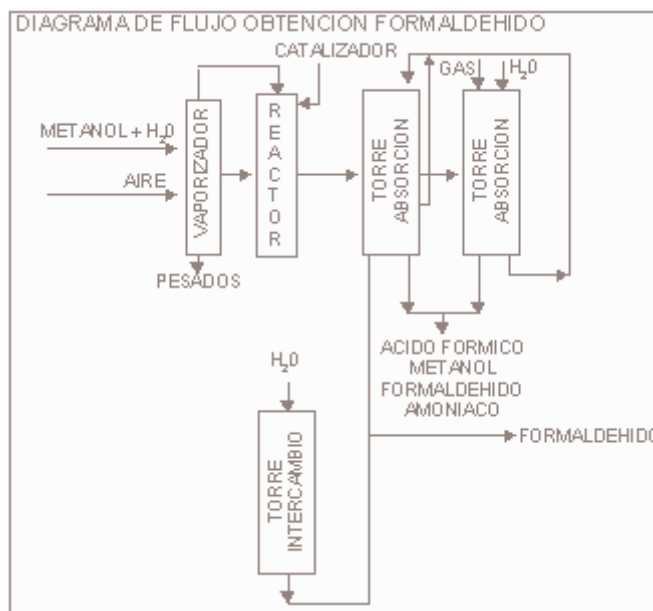
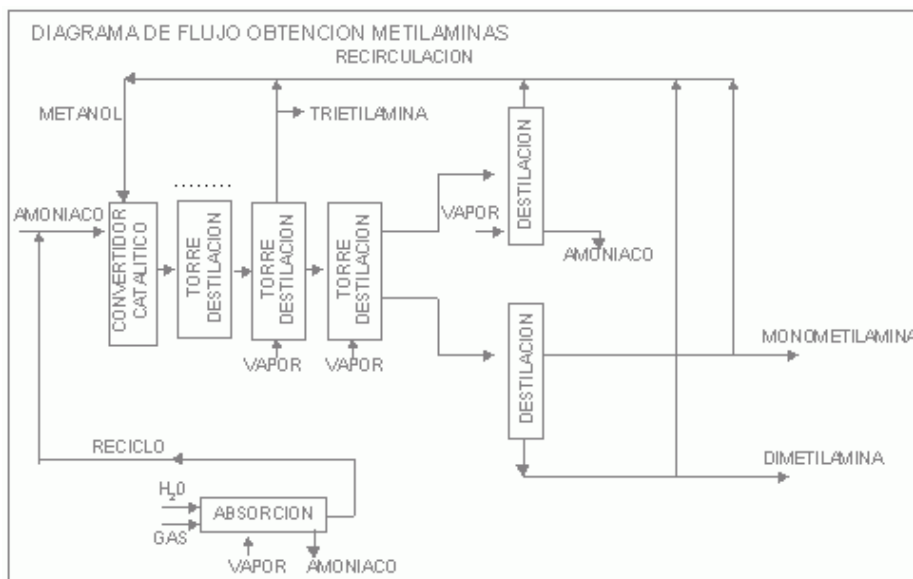


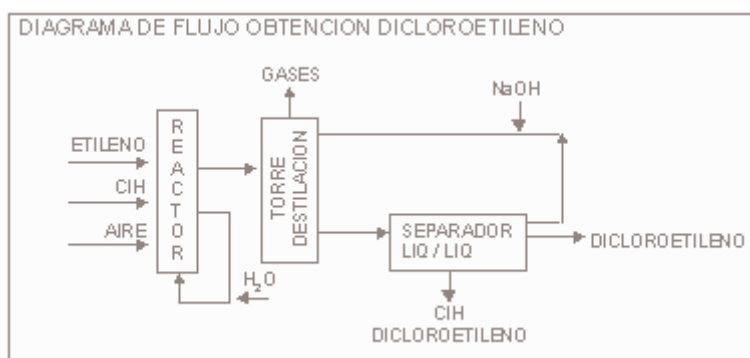
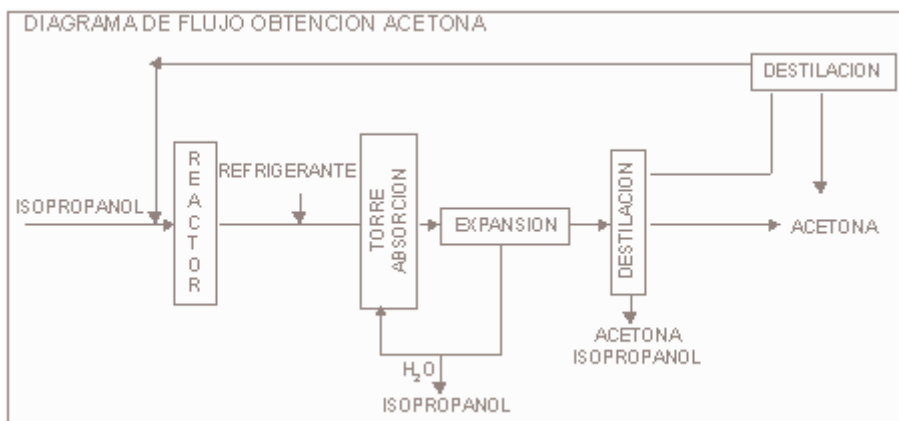
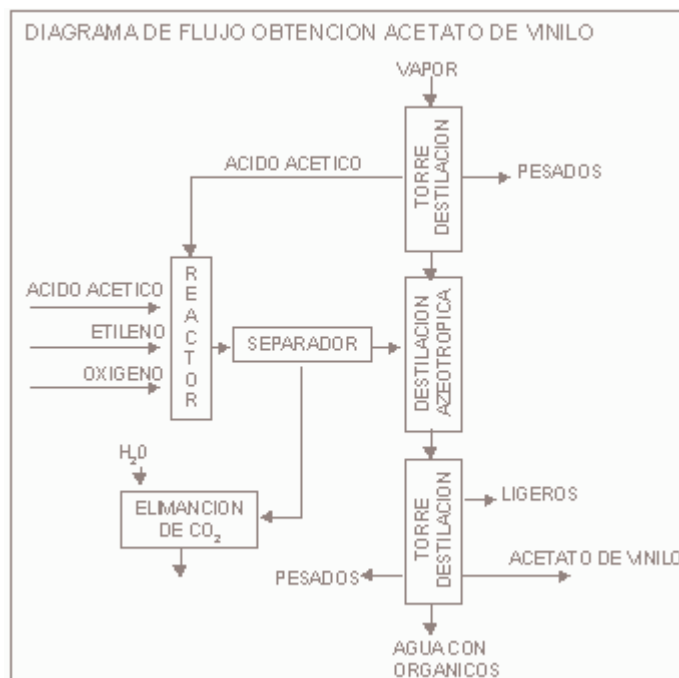
+ Diagramas productos tipo II

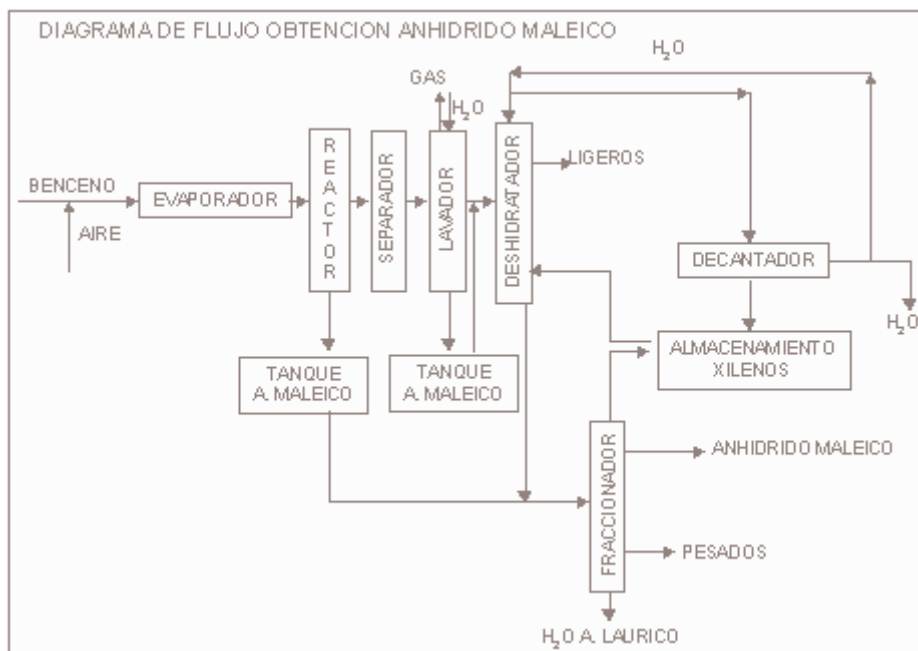




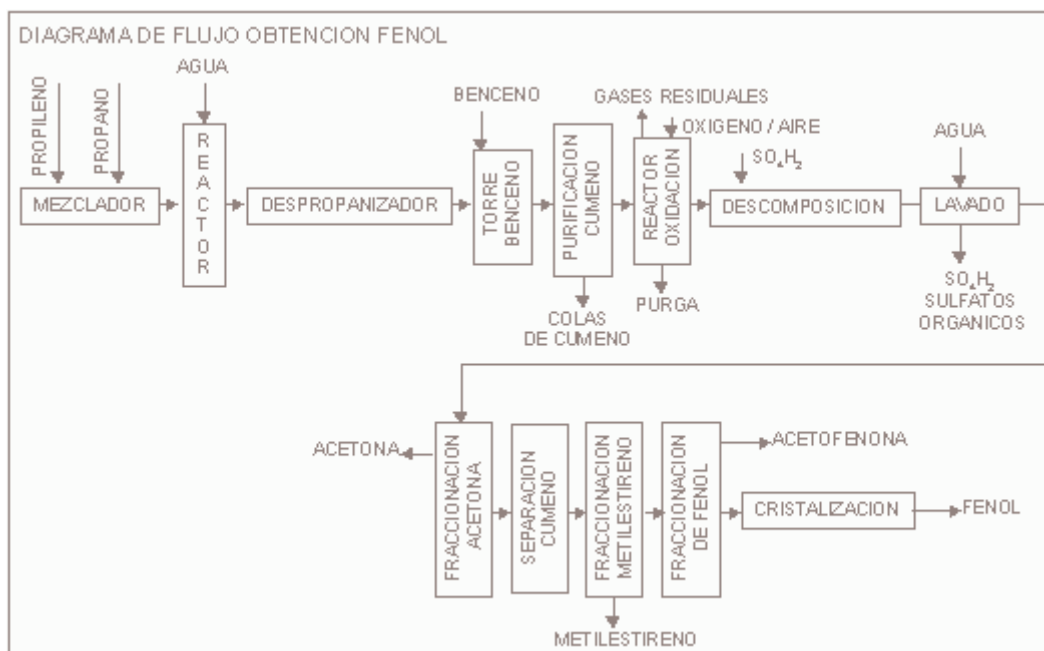


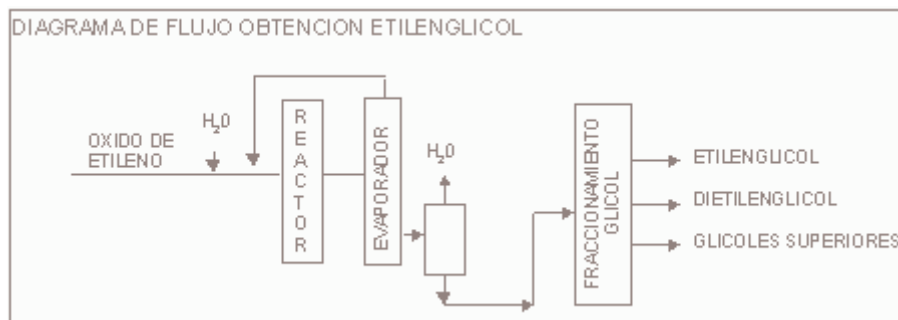
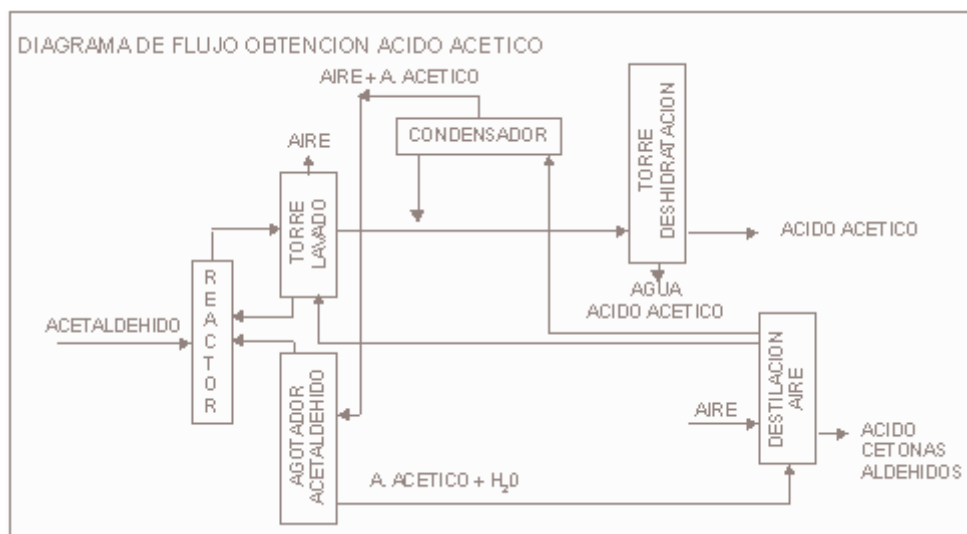
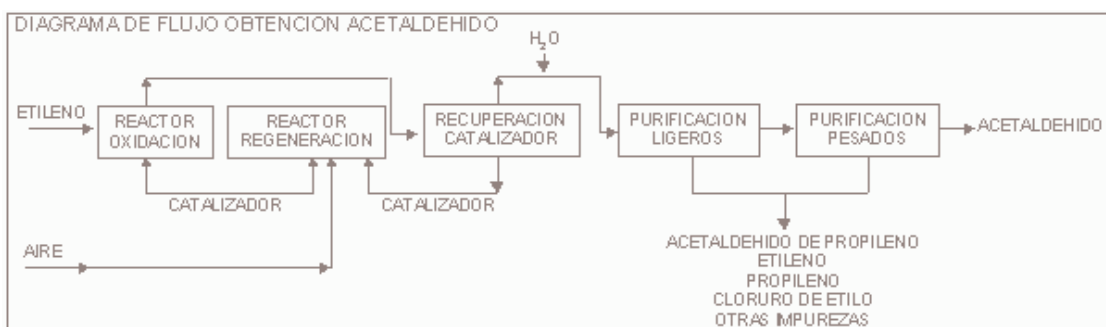
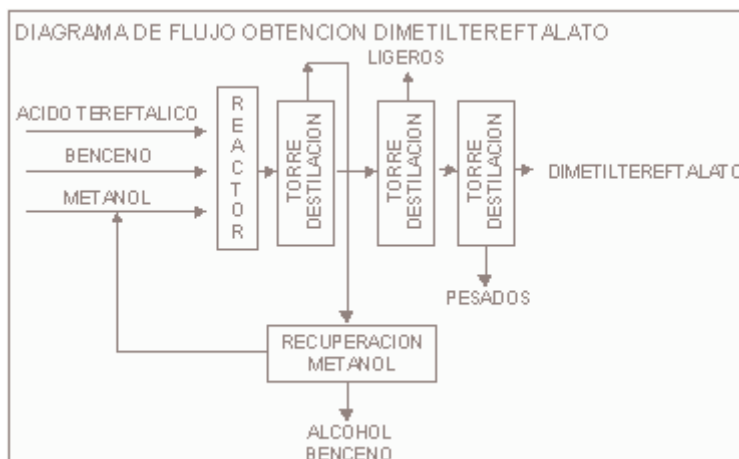


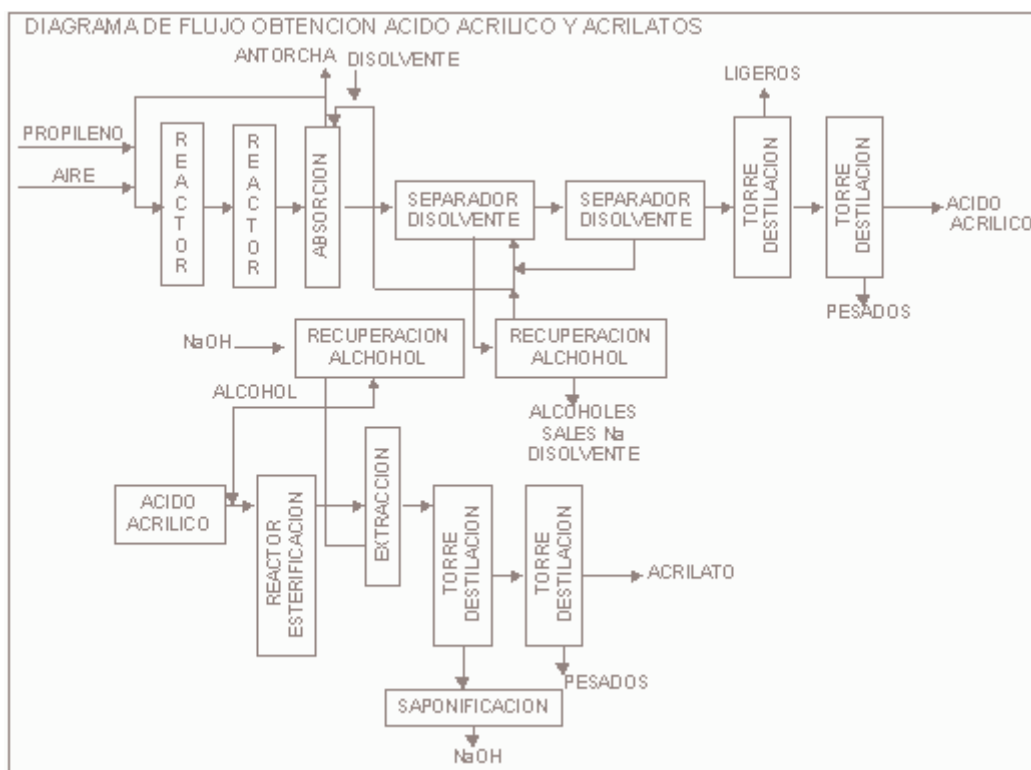
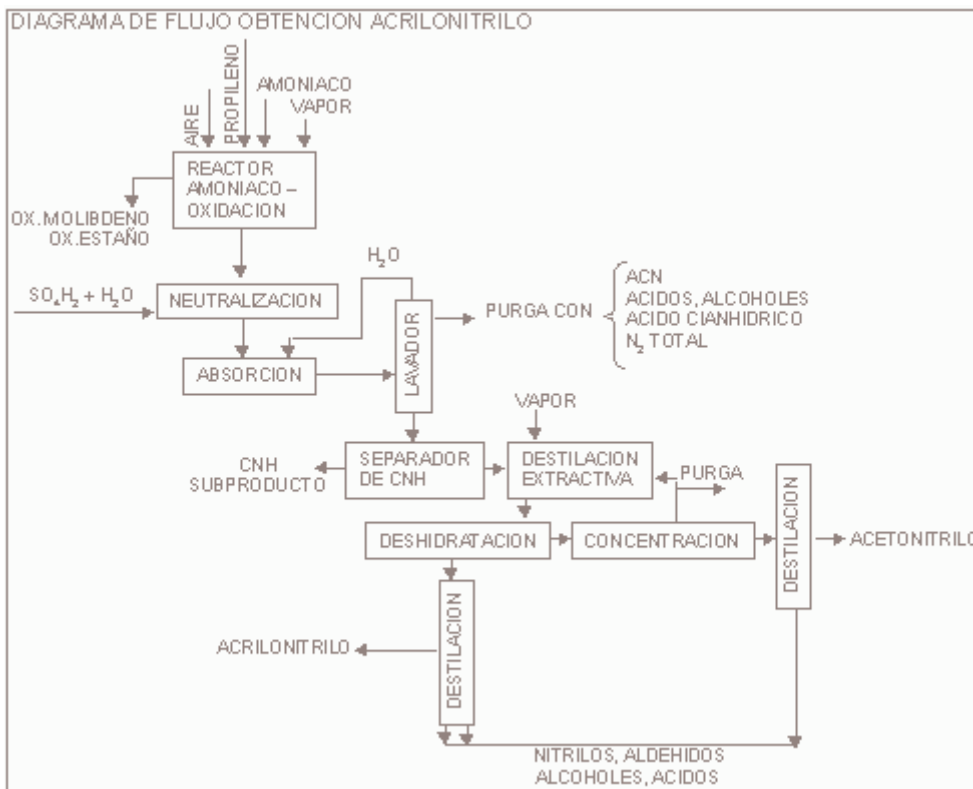


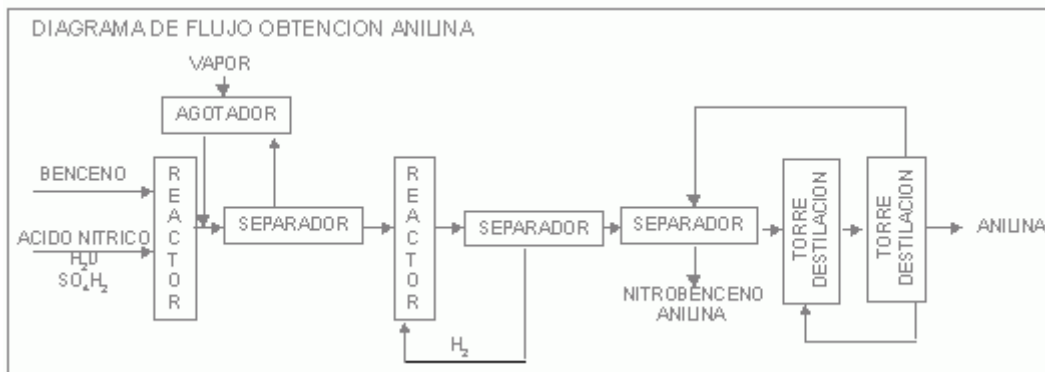
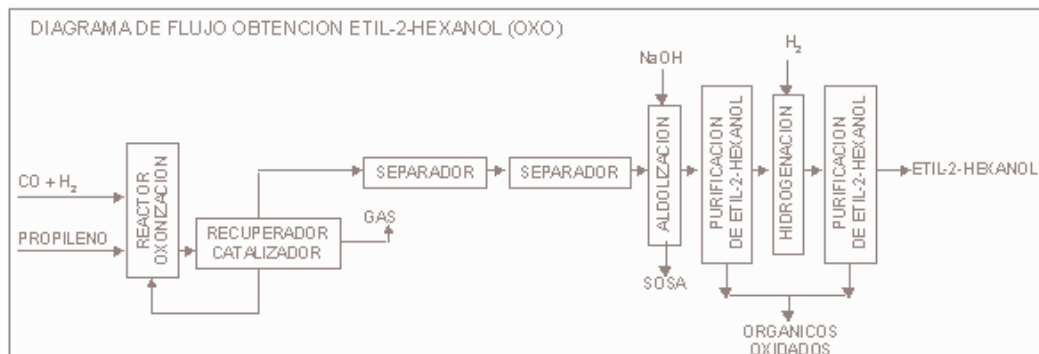


+ Diagramas productos tipo III









+ Diagramas productos tipo IV

