

Tecnología de los Combustibles

Tema 3. El crudo de petróleo. Origen. Caracterización



José Ramón Berasategui Moreno

Beatriz Malagón Picón

DEPARTAMENTO DE TRANSPORTES Y
TECNOLOGÍA DE PROYECTOS Y PROCESOS

Este material se publica bajo licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)



EL PETRÓLEO

- EL PETRÓLEO se conoce desde la prehistoria.
- Los primeros usuarios no tenían que buscarlo, se quedaba adherida a sus pies como brea pegajosa en emanaciones naturales donde el petróleo y el gas, menos densos que el agua, se elevan desde las formaciones rocasas del subsuelo
- La Biblia lo menciona como betún, o como asfalto (el asfalto se usó para pegar los ladrillos de la torre de Babel; o los reyes de Sodoma y Gomorra fueron derrotados al caer en pozos de asfalto en el valle de Siddim).
- También en América, los indígenas de la época precolombiana conocían y usaban el petróleo → impermeabilizante para embarcaciones.
- Durante varios siglos los chinos utilizaron el gas del petróleo para la cocción de alimentos.
- Sin embargo, antes de la segunda mitad del siglo XVIII las aplicaciones que se le daban al petróleo eran muy pocas.

EL PETRÓLEO

Hacia 1850, **Abraham Gesner**, logra un destilado de petróleo denominado kerosene como fuente para la iluminación a partir de materiales bituminosos. Su uso se extiende por las principales urbes del mundo (hasta entonces se utiliza un costoso aceite de cachalote en lugar de velas).

En 1851, en EE.UU, comienza a comercializar un destilado de petróleo eficaz pero con un fuerte olor. The North American Kerosene Gas Light Co. provee un aceite mineral destilado del carbón inicialmente con similares inconvenientes pero mejorado.

En 1859, en Titusville, Pensilvania (EE.UU.) el "coronel" **Edwin Drake** descubre una capa de **petróleo a una profundidad de 21 metros** utilizando una perforadora mecánica construida para la ocasión por el herrero William Smith, extrayéndolo mediante un rudimentario sistema de bombeo. La exploración financiada por la Pennsylvania Rock Oil Company con el objeto de comercializar aceites para iluminación → El descubrimiento trasciende rápidamente y desata en poco tiempo una estampida de competidores dando fama a **Oil Creek Valley** y origen a la industria petrolera en EE.UU. → Fiebre especulativa sin límites

EL PETRÓLEO

- 1870 En EE.UU- Rockefeller funda la compañía Standard Oil de Ohio. La estrategia acaparar refineries y reducir costos de transporte mediante acuerdos con los ferrocarriles
- 1873 En Rusia, el petróleo en Bacú, en las orillas del mar Caspio, conocido desde hace siglos y explotado en forma artesanal se abre a la explotación comercial por la familia Nobel .
- 1880 Mas tarde en Rusia, los Rothschild ferrocarril que une Bacu con el mar Negro y utilizan por primera vez tipo de buques cisterna
- 1892 En Sumatra Kessler y la Royal Dutch finalmente compran la Standard Oil
- 1896 Expansion hacia nuevos mercados; el empresario Henry Ford fabrica su primer automovil.
El principal negocio del refino comenzara a ser la gasolina para los vehículos.
- 1901 Spindletop, el surgimiento de Texas
- 1908 Descubrimiento de petróleo en Persia; continuado por la compañía Anglo-Persian (posteriormente British Petroleum).
- 1909 Hughes introduce los trépanos rotativos, revolucionan las tecnicas de perforacion permitiendo atravesar formaciones duras de terreno.
- 1910 En Mexico, el pozo mas productivo 110.000 barriles diarios.
- 1912 Búsqueda de petróleo en Mosul y Bagdad, bajo dominio turco.
- 1913 la compañía Caribbean Petroleum, controlada por la Royal Dutch Shell, perfora con exito el primer pozo petrolero en Venezuela.

EL PETRÓLEO

- 1927 Hallazgo de petróleo en Iraq
- 1932 -1938 Descubrimientos en el Golfo Pérsico, en Arabia Saudita y en Kuwait.
- 1947 Tecnología off-shore e infraestructura. Se perfora el primer pozo comercialmente explotable en aguas profundas en el Golfo de Mexico a 15 kilometros de la costa
- 1951 Nacionalizacion del petróleo en Irán
- 1960 OPEP, origen del cartel petrolero. Inicialmente Irán , Irak , Kuwait, Arabia Saudita y Venezuela, este último hasta entonces el mayor productor y exportador de petróleo
- 1965 Hallazgo de petróleo en el Mar del Norte
- 1973 Guerra de Yom Kippur y embargo petrolero
- 1979 Revolución en Irán y en los precios
- 1982 la OPEP fija cuotas de produccion entre sus miembros para sostener los precios.
- 1986 Derrumbe transitorio de los precios
- 1990 Invasión de Iraq a Kuwait y precio récord del crudo

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

El petróleo es un mineral combustible líquido y que se encuentra en la envoltura sedimentaria de la tierra.

La palabra proviene del latín *petra* (piedra) y *olem* (aceite).

Presenta un PCS ~ 42 KJ/Kg.

El origen del petróleo ha sido un tema de interés para muchos investigadores. Saber su origen es muy complicado.

Una gran mayoría de químicos y geólogos dicen que tiene un origen orgánico, mientras que otros científicos piensan que se forman en la Naturaleza por un método abiógeno.

De este modo tenemos dos teorías:

- Teoría orgánica
- Teoría inorgánica (abiógena)

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Teoría orgánica (más aceptada)

- La teoría orgánica dice que el petróleo y el gas se forman a partir de las sustancias orgánicas de las rocas sedimentarias. El primer material orgánico que se acumula en las rocas está formado por residuos muertos de la microflora y de la microfauna (fito y zooplancton,...) presentes en el mar junto con restos animales (peces) y vegetales por transporte.

Todos estos restos, animales y vegetales, acumulados en el fondo del mar, sobre todo en lagunas costeras, bahías, albuferas, etc constituyen un lodo orgánico llamado sapropel que mezclado con arenas y arcillas origina "la roca madre del petróleo".

- A continuación, otros materiales orgánicos e inorgánicos (arenas , etc.) se depositan encima del sapropel, comprimiéndole y aumentando la presión y la temperatura . A medida que pasa el tiempo a escala geológica (durante largos periodos de tiempo de millones de años de duración), el sedimento se transforma poco a poco en roca sedimentaria.

- En las capas superiores de las rocas sedimentarias esta materia orgánica sufre descomposición por acción de O_2 y bacterias. Se desprenden en este proceso CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 ,... Se forma un medio anaeróbico y a la vez se forman los primeros productos líquidos solubles en agua. El material más estable respecto a la acción química y bacteriana queda en las zonas sedimentarias.

Bajo el efecto de la presión, se va creando la "roca madre".

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

- La roca madre es una roca sedimentaria (normalmente arcillas) con una alta concentración en materia orgánica.
- Al \uparrow la presión y la temperatura se produce una destilación de esa materia orgánica. A medida que pasa el tiempo, las rocas sedimentarias van quedando enterradas por otras capas, hasta 1'5-3km de profundidad. Aquí hay un medio reductor (sin O₂), presiones considerables (10-30Mpa), y temperaturas más altas.
- Toda esta masa está encajonada entre otras rocas, que pueden funcionar como catalizadores de la reacción (arcillas).
- La destilación se inicia hacia los 70-100° C y termina a los 250° C donde el propio petróleo líquido se destila en gas. Esto quiere decir que, aquellas rocas madre que no alcancen los 100° C de temperatura no formarán petróleo, o las que pasen de los 300° C generarán solo gas y éste se descompondrá en agua y CO₂.
- Las cuencas sedimentarias son el lugar idóneo para la formación de las rocas madre del petróleo.

La presencia de una roca madre es uno de los requisitos para que puedan generarse hidrocarburos.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Las sustancias orgánicas, especialmente los lípidos (grasas, ceras,...), sufren descomposición debido a los efectos térmicos y catalíticos creando los **hidrocarburos constituyentes del petróleo**.

Este proceso es largo y complicado.

Como el material orgánico inicial del cual procede el petróleo se encuentra disperso, los productos resultantes de su transformación (gas o petróleo) también estarán dispersos e impregnando las mismas rocas madre en que se ha formado.

Pero normalmente el petróleo líquido y el gas migran, debido a las grandes presiones y a sus características fluidas, a ciertas rocas porosas (areniscas, margas y cretas) llamadas **rocas almacenes**, las cuales llevan encima otras rocas impermeables, rocas de cobertura, que impiden nuevas migraciones del petróleo.

Al ser el petróleo de densidad muy baja, inferior a la del agua, tiende a desplazarse hacia la superficie y allí se erosiona, se oxida y se pierden sus componentes volátiles (se transforma en asfalto).

La migración puede ser primaria o secundaria.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

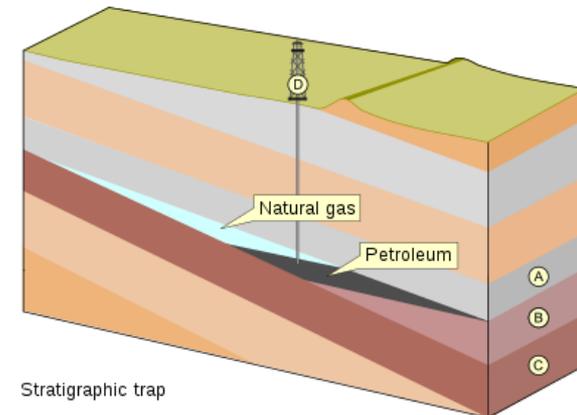
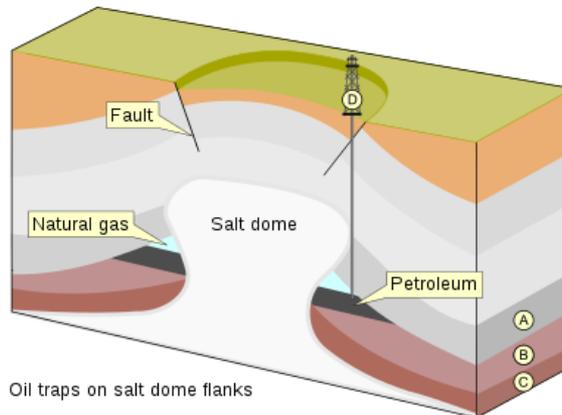
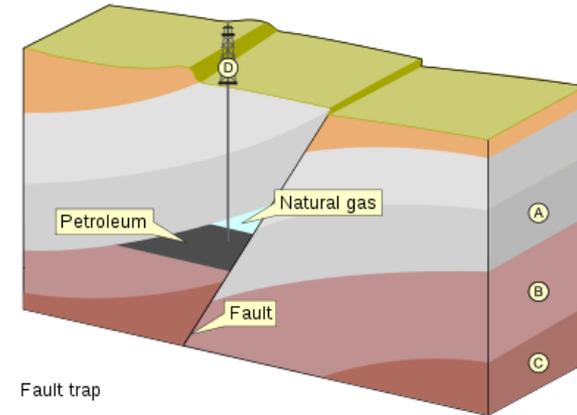
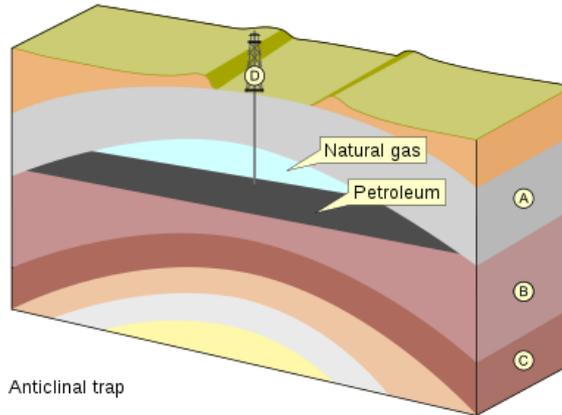
En **migración primaria**, el petróleo y el gas se trasladan a las rocas vecinas, siempre que sean porosas. Las causas de esto pueden ser un desalojamiento forzado, difusión de los gases, desplazamiento debido al agua, presión por causa de los estratos, filtración por los poros de las rocas encajonantes, puede viajar como mezcla de gas y vapor cuando hay grandes temperaturas y presiones.

Esta masa de petróleo y gas va a moverse posteriormente hacia arriba, en lo que se denomina **migración secundaria**, a través de los estratos porosos y como consecuencia de la gravedad o de la presión de las placas tectónicas. Emigra hasta llegar a la roca impermeable que no permite la difusión a través de ella (roca sello).

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Hay tres tipos de trampa estratigráfica:

- Anticlinal
- Domo salino: la sal va solidificando y hace de cuña, penetrando hasta la parte impermeable.
- Falla: Se produce cuando los estratos rompen, quedando una capa porosa frente a otra impermeable.



(A) = Impermeable shale

(B) = Porous reservoir rock

(C) = Source rock

(D) = Oil well

[MagentaGreen](#) - Own work

• [CC BY-SA 3.0](#)

• File: Oil traps.svg

• Created: 27 June 2014

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Esta acumulación de gas y petróleo en las trampas es lo que llamamos **depósitos petrolíferos**. Si su cantidad es grande o hay varios depósitos en las rocas hablaremos de yacimientos de petróleo o gas o de ambos, según cual sea el mayoritario en cada caso.

El petróleo y el gas se encuentran difundidos en un gran espacio, y de ahí vienen el nombre que a los yacimientos se les da es **campos petrolíferos**.

Esto es así porque las condiciones en las rocas hacen que el petróleo y el gas llenen los poros de las rocas encajonantes.

Así, cuanto mayor sea el coeficiente de porosidad de las rocas, más se van a encontrar saturadas de petróleo. Como consecuencia, las arcillas, y en particular las húmedas, que prácticamente no tienen poros, serán buenas rocas cobertoras.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Teorías inorgánicas

El petróleo primigenio: Thomas Gold (1993).

En el manto terrestre, el carbono puede existir en forma de hidrocarburos, principalmente metano, y como carbono elemental, dióxido de carbono, y carbonatos. La hipótesis abiótica es que el conjunto completo de hidrocarburos que se encuentran en el petróleo pueden ser generados en el manto por procesos inorgánicos, y estos hidrocarburos pueden migrar fuera del manto en la corteza hasta escapar a la superficie o quedar atrapados por estratos impermeables, formando depósitos de petróleo. Esta teoría suscita muchas controversias.

Petróleo microbiano: "deep biotic petroleum hypothesis" Gold, Thomas (1999). *The deep, hot biosphere*. Copernicus Books. ISBN 0-387-98546-8.

La hipótesis de petróleo microbiano, similar a la anterior, sostiene que no todos los yacimientos de petróleo en las rocas de la Tierra pueden explicarse únicamente de acuerdo con la visión ortodoxa de la geología del petróleo. El petróleo biótico profundo se considera que se forma como subproducto del ciclo de vida de ciertos microbios profundos.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Evidencias de la TEORÍA ORGÁNICA

- 1.- La gran abundancia de materia orgánica que existe en los sedimentos recientes y en los hidrocarburos asociados con dicha materia orgánica.
- 2.- En los restos orgánicos predomina el H y el C, que son los componentes principales de los hidrocarburos y mediante procesos bioquímicos (metabolismo de los animales y las plantas), se ha observado que producen continuamente pequeñas cantidades de hidrocarburos (aunque no del tipo del petróleo).
- 3.- La presencia de Nitrógeno y de porfirinas en el pigmento de algún tipo de petróleo, sobre todo en la fracción pesada, ya que el nitrógeno es un componente esencial en los aminoácidos y estos componen las proteínas. Las porfirinas se relacionan con la clorofila de los vegetales y la hemoglobina en los animales.

El vanadio en las porfirinas es de origen bioquímico. Ej. Se encuentra en las holoturias.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Evidencias de la TEORÍA ORGÁNICA

- 4.- La rotación óptica que presenta el petróleo es una propiedad típica de las sustancias orgánicas (capacidad para rotar el plano de luz polarizada).
- 5.- La presencia en el petróleo de “fósiles geoquímicos”. Estas son moléculas orgánicas sintetizadas por los organismos vivos, los cuales son incorporados a los sedimentos conservando su estructura original, sin alterar o casi sin alterar.
- 6.- En forma experimental se pueden generar hidrocarburos a partir de materia orgánica mediante el calentamiento a altas temperaturas (rompimiento termal).
- 7.- En las cuencas sedimentarias se tienen la mayoría de los yacimientos petroleros (principalmente marinas aunque también hay continentales)..

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

El principal proceso que se da en la formación del petróleo es que la **materia orgánica acumulada en un ambiente anóxico se transforme en hidrocarburos** (generación de petróleo y/o gas).

La transformación fisicoquímica de la materia orgánica durante la historia geológica de las cuencas sedimentarias, no puede considerarse como un proceso aislado.

Esta controlada por los siguientes factores:

1. La **actividad biológica** en una etapa primaria.
2. La **temperatura** y la **presión**.
3. La **interacción orgánica-inorgánica** presente en diferentes etapas de la evolución del sedimento.



EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

GENERACIÓN DE HIDROCARBUROS

La roca generadora debe ser enterrada a una profundidad suficiente (más de 1000 m) para que la materia orgánica contenida pueda madurar hasta convertirse en aceite y/o gas.

Es necesario que la roca generadora se encuentre dentro de una **Cuenca Sedimentaria** que sufra procesos de **subsistencia** (hundimiento por su propio peso) y **enterramiento**, con un aporte **suficiente de sedimentos**.

Estas medidas limitan el **número de cuencas sedimentarias** en el mundo que tienen interés petrolero al 50% de las existentes.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

- El parámetro de Carbono Orgánico Total (COT) refleja la riqueza orgánica de las rocas sedimentarias, y por lo tanto, el potencial generador que puede estar contenido en un nivel estratigráfico dentro de una cuenca sedimentaria.
- Si estas rocas alcanzan la madurez suficiente se convertirán en generadoras de hidrocarburos.
- Este parámetro se expresa en términos de tanto por ciento en peso de carbono orgánico.

La cantidad de materia orgánica preservada en los sedimentos varía enormemente dependiendo de la cantidad, de la actividad biológica y del ambiente de depósito.

COT en distintos tipos de litología.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

- La mayor producción de MO está en los bordes de los continentes e islas donde hay fuentes de nutrientes (Ríos, Upwelling, aguas mezcladas).
- La producción de fitoplancton es mayor en mares intra-cratónicos, donde los ríos acarrear nutrientes (fosfatos y nitratos).

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

La mayor producción se da en áreas ecuatoriales húmedas y cálidas, y en los deltas, pero la mayor parte se oxida (bacterias e intemperie), preservándose parte de lo que acarrear ríos a lagos y mares.

- A) Solo un 0.8 a 1.0% de la Materia orgánica producida llega a ser incorporada a los sedimentos.
- B) La tasa de incorporación varía grandemente en función del ambiente sedimentario.
- C) En la mayor parte de los sedimentos de océanos recientes, el contenido orgánico es muy bajo:
 - En áreas abisales es aún mucho menor ($<0.06\%$)
 - En el talud la MO es de 0.3 a 0.5% y de 1% en plataforma.
- D) Mas de 1% se llega a observar alrededor de continentes e islas.
- E) Solo algunas áreas del mundo llegan a tener más del 2% en sedimentos Recientes.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

- El Mar Caspio y cuencas como en el Mar Báltico y en el Mar Negro, proporcionan en la actualidad condiciones de alta preservación de la materia orgánica, depositada junto con sedimentos de grano fino y minerales autigénicos.
- Los deltas de Nigeria y el delta de Mahakam (en Indonesia), son ejemplos típicos para el depósito de sedimentos ricos en materia orgánica establecidos en las costas en áreas de alta vegetación.



EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

ESQUEMA GENERAL DE EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

Los cambios que experimenta la mat.orgánica desde los sedimentos recientemente depositados hasta la zona metamórfica se explican en los procesos de:

1. **Diagénesis**
2. **Catagénesis**
3. **Metagénesis**

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

DIAGÉNESIS

Los biopolímeros (carbohidratos, ácidos grasos, proteínas, etc.) son degradados por **ataque microbiano**, que se realiza a **poca profundidad** (con presiones entre 0 y 300 bares) y bajas temperaturas (entre 0° y 50 °C).

DIAGENESIS → Degradación biogénica.

Estos productos tras una condensación y polimerización, dan lugar a geopolímeros (precursores del kerógeno).

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

DIAGÉNESIS

El hidrocarburo más importante que se forma durante la diagénesis es el metano.

Este metano, corresponde con **gas seco** (gas natural libre de hidrocarburos líquidos más pesados que el metano) y es producido por el proceso de descomposición de la materia orgánica.

El O₂ se pierde rápidamente durante la diagénesis, en forma de **CO₂ y H₂O**.

Se da la **consolidación del sedimento**.

La mayor parte de la materia orgánica que se conserva se transforma en **kerógeno**, que es la fracción insoluble.

En menor proporción se forma **betumen** que corresponde a la parte soluble.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

KERÓGENO

Es la forma más importante del carbono orgánico en la Tierra. Es 50 veces más abundante que el betumen y otros petróleos dispersos en las rocas que no forman yacimientos. Es 1.000 veces más abundante que el carbón y el petróleo en yacimientos.

Es la fracción de la materia orgánica en las rocas sedimentarias que es insoluble en ácidos, bases y en solventes orgánicos comunes, ya que está compuesto básicamente de grasas y ceras.

El kerógeno está formado por macromoléculas de núcleos cíclicos condensados y cadenas alifáticas, por lo que es resistente a la descomposición.

Se compone de fragmentos orgánicos diseminados.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

CATAGÉNESIS

Los sedimentos consolidados se van enterrando a profundidades mayores a 1.000 m (bajo nuevos sedimentos).

En estas condiciones \uparrow la temperatura y \uparrow la presión, lo que genera nuevos cambios en la materia orgánica \rightarrow kerógeno se transforma y genera **petróleo** (geomonómero), **gas húmedo** y **condensado**.

Temperaturas varían de 50° a 225°C

Presión varía de 300 a 1.500 bares.

CATAGENESIS \rightarrow Degradación terogénica.

Según la temperatura, se produce :

Aceite (petróleo): de 60 a 175 °C

Gas: de 50 a 225 °C

A más temperatura y profundidad, se genera gas seco (casi todo metano).

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

CATAGÉNESIS

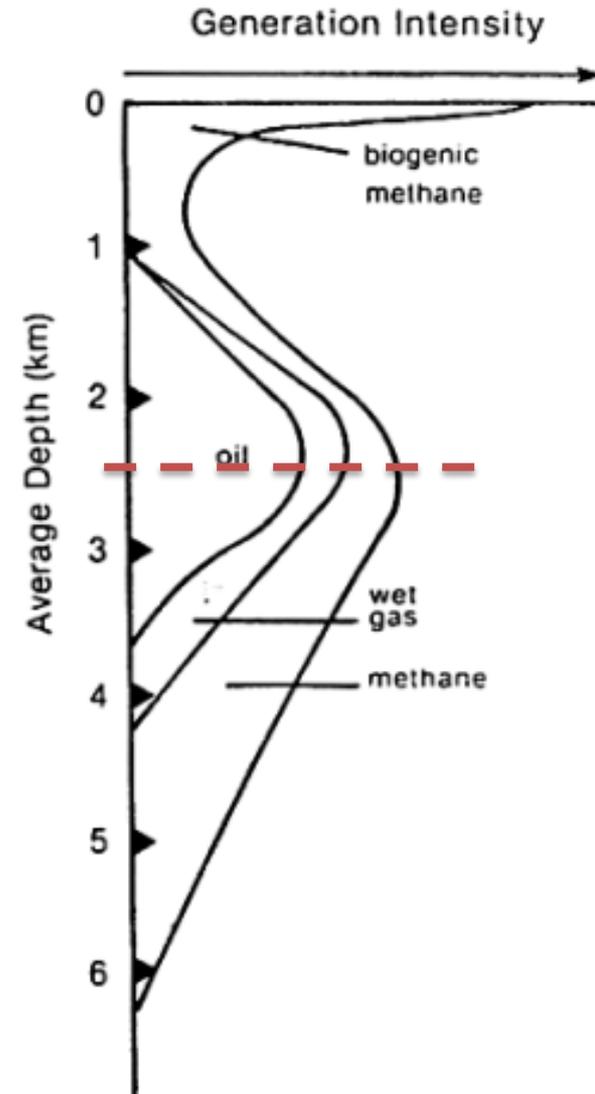
Profundidad

Cuando la roca generadora alcanza profundidades mayores a 1 km se inicia la **ventana de generación**.

A los 2.6 Km se alcanza el máximo pico de generación de hidrocarburos líquidos.

Entre los 3.0 y 3.5 km se pasa a la catagénesis tardía:

- Se produce menos aceite
- Es la principal zona de formación de gas (seco y húmedo) junto a fracciones de hidrocarburos condensados.



EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

EVOLUCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

CATAGÉNESIS

Temperatura

A los 60° C empieza la generación principal de hidrocarburos líquidos, los cuales son pesados y ricos en nitrógeno, azufre y oxígeno.

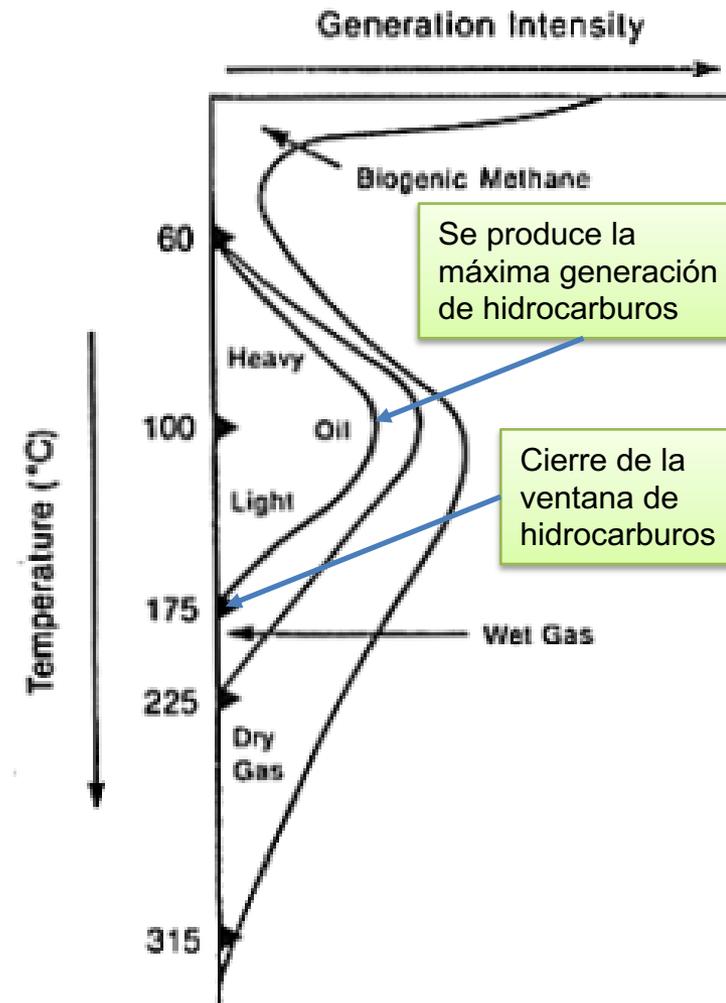
Al ↑ la temperatura los aceites se van haciendo sucesivamente más ligeros: a los 100 °C se produce la máxima generación.

Por encima de los 100°, la generación de hidrocarburos disminuye y se forman hidrocarburos condensados y gases.

La ventana de generación de hidrocarburos líquidos se cierra a los 175 °C.

Es importante señalar que la generación directa desde el kerógeno termina en los 225°C

Diagenesis	Immature Zone
Catagenesis	Oil Zone
	Wet Gas Zone
Metagenesis	Dry Gas Zone



EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

MADUREZ DEL KERÓGENO

Son los cambios que sufre el Kerógeno, durante la Catagénesis y la Metagénesis.

Al incrementarse la madurez, en el kerógeno:

- El contenido de H se reduce.
- Las partículas se oscurecen.
- La reflectividad aumenta.
- La capacidad para generar hidrocarburos disminuye.

La catagénesis corresponde a la etapa de transformación del kerógeno donde se genera petróleo y gas húmedo.

Los kerógenos:

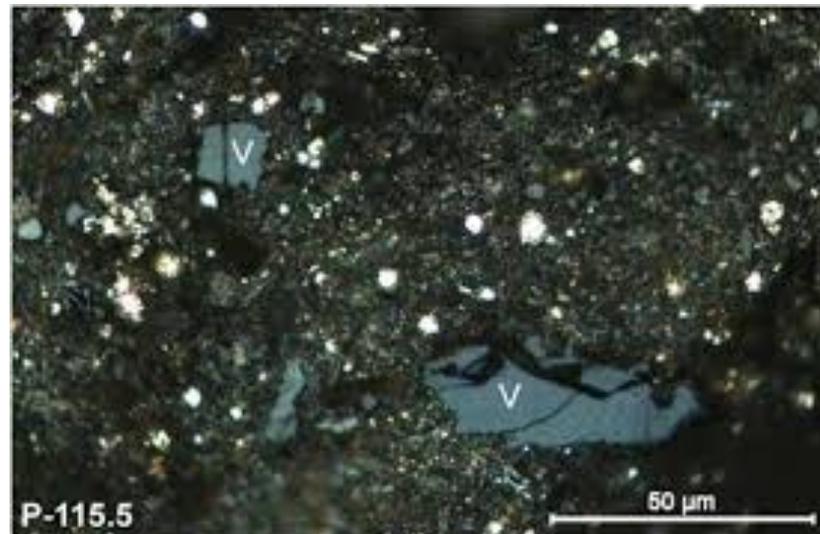
- ricos en lípidos son propensos a generar hidrocarburos líquidos
- pobres en lípidos generarán principalmente gas.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

Vitrinita: principal componente del kerógeno, es de tipo leñoso y cambia de forma predecible y consistente ante la aplicación de calor.

Por esto su reflectancia es una medición útil de la maduración de la roca generadora.

Def.: Reflectancia de vitrinita ó poder de reflexión de la vitrinita (R_o), es el porcentaje de luz que reflejan las partículas de vitrinita.



La reflectancia es mayor conforme mayor sea la madurez del kerógeno.

Es un parámetro importante a considerar durante la exploración petrolera. Si al hacer el análisis de la reflectancia de la vitrinita en una muestra de materia orgánica se obtienen valores dentro del intervalo (0,5 – 2), se concluye que la roca entró en la ventana de generación y se produjeron hidrocarburos.

Escala de madurez según los valores de la reflectancia de la vitrinita son:

Madurez	Reflectancia (R_o %)
Inmadurez	0.2 a 0.5 → Diagénesis
Madurez	0.5 a 1.35
Sobre-madurez	> 1.35

en la catagénesis
 R_o entre 0.5 y 2.0.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

METAGÉNESIS

Se realiza generalmente a grandes profundidades y altas temperaturas.

En esta etapa la materia orgánica residual se transforma en metano (el carbón en antracita).

Se desarrolla a temperaturas $>$ a 225° C y es la última etapa de la evolución de la materia orgánica, considerada importante para la generación de gas.

La generación de metano acaba a los 315° C con profundidades cercanas a los 8 Km (presiones $>$ 1500 bares).

Cuando la profundidad es mayor a 10 km comienza el metamorfismo.

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

METAGÉNESIS

La porosidad de las rocas en estas condiciones disminuye notablemente, por lo que es difícil que se formen a estas profundidades yacimientos de hidrocarburos que tengan rendimiento económico.

A partir del kerógeno se generan hidrocarburos gaseosos (principalmente metano).

Los hidrocarburos líquidos generados previamente también se desintegran y se convierten en gas.

la relación H/C es
pequeña (producto
más ligero), ausencia
de grupos C=O

EL ORIGEN DEL PETRÓLEO

FORMACIÓN DEL “PETRÓLEO”

Los hidrocarburos que constituyen los crudos o gas, provienen básicamente de dos caminos diferentes:

- 1) Del 10 al 15 % son **hidrocarburos** formados directamente por los **organismos, preservados** y que solo sufren pequeños cambios químicos. Este hidrocarburo difícilmente se conserva.
- 2) Del 85 al 90 % de los hidrocarburos que constituyen el petróleo, se forman a través de una serie de procesos químicos y bacterianos a los que es sometida la materia orgánica original, es decir, estos **hidrocarburos se forman a partir de un proceso de transformación**, donde la temperatura y la profundidad son los principales factores que influyen para la generación de los mismos.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Caracterización. Clasificación

- La gran variedad de composiciones químicas de los crudos produce dificultades para su clasificación.
- No se ha logrado aún un método de clasificación de petróleos en grupos bien definidos y por métodos sencillos que haya alcanzado éxito.
- Normalmente se utilizan sistemas basados en una inspección superficial que incluye alguna propiedad física como:
 - **Densidad.**
 - **Gravedad °API.**
 - **Contenido en azufre**
 - Temperatura de ebullición.
 - Índice de viscosidad
 - Relación viscosidad peso específico 60 F.
- También se realizan determinaciones de su **composición química.**

} Determinan
precio del crudo

Caracterización del crudo entero (whole) o Fraccionamiento con caracterización de las fracciones obtenidas.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Caracterización. Métodos.

- El crude oil assay –COA es una evaluación química inicial del crudo necesaria para determinar no solo el tipo de tratamiento posterior sino el precio. Ejemplo de dos tipos de crudos con diferentes cortes:

Objetivos de un COA:

- Marketing-precio del crudo.
- Transporte del crudo.
- Procesamiento crudo nuevo en refinería.
- Expansión / modificación de una refinería: operaciones primarias-secundarias.
- Optimización del rendimiento de productos.

Volumen %v destilado	Liviano Dulce	Pesado Agrio
< 99 °F	4,4	3,4
99 - 210 °F	6,5	4,1
210 - 380 °F naftas	18,6	9,1
380 - 510 °F kerosen	13,8	9,2
510 - 725 °F destilados	32,4	19,3
725 - 1.050 °F gas oils	19,6	26,5
< 1.050 °F Residuos	4,7	28,4
S % p	0,3	4,9
°API	34,8	22,0

Algunos ensayos iniciales:

- **Destilación Simulada** → Cromatografía gaseosa (ASTM D5307) no permite estudiar fracciones
- **Destilación física** → Estudio de las propiedades de las fracciones (curva de destilación TBP y ASTM).

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su curva de destilación TBP (Destilación Física):

- La mezcla de hidrocarburos se separa por destilación en cortes o fracciones de diferente punto de ebullición. Los rendimientos que se obtienen, mediante destilación en condiciones atmosféricas y a vacío, permitirá diferenciar los crudos y sus futuros productos.
- El método ASTM D2892 utiliza una columna de fraccionamiento de 14 a 18 platos teóricos y una relación de reflujo 5:1 (devolución a la columna de parte del destilado), obteniéndose una curva llamada TBP (True Boiling Point). Un esquema típico de cortes es:
- La curva TBP representa el volumen de líquido recogido en función de la temperatura de destilación en una columna estándar (destilación atmosférica), a presión atmosférica y hasta 370°C, temperatura de comienzo del craqueo térmico en las moléculas más pesadas.
- Se continua la destilación a vacío hasta 580°C (máxima temperatura de destilación sin que se produzca descomposición térmica).
- Se integran las curvas atmosférica y la de vacío, en una sola curva TBP.

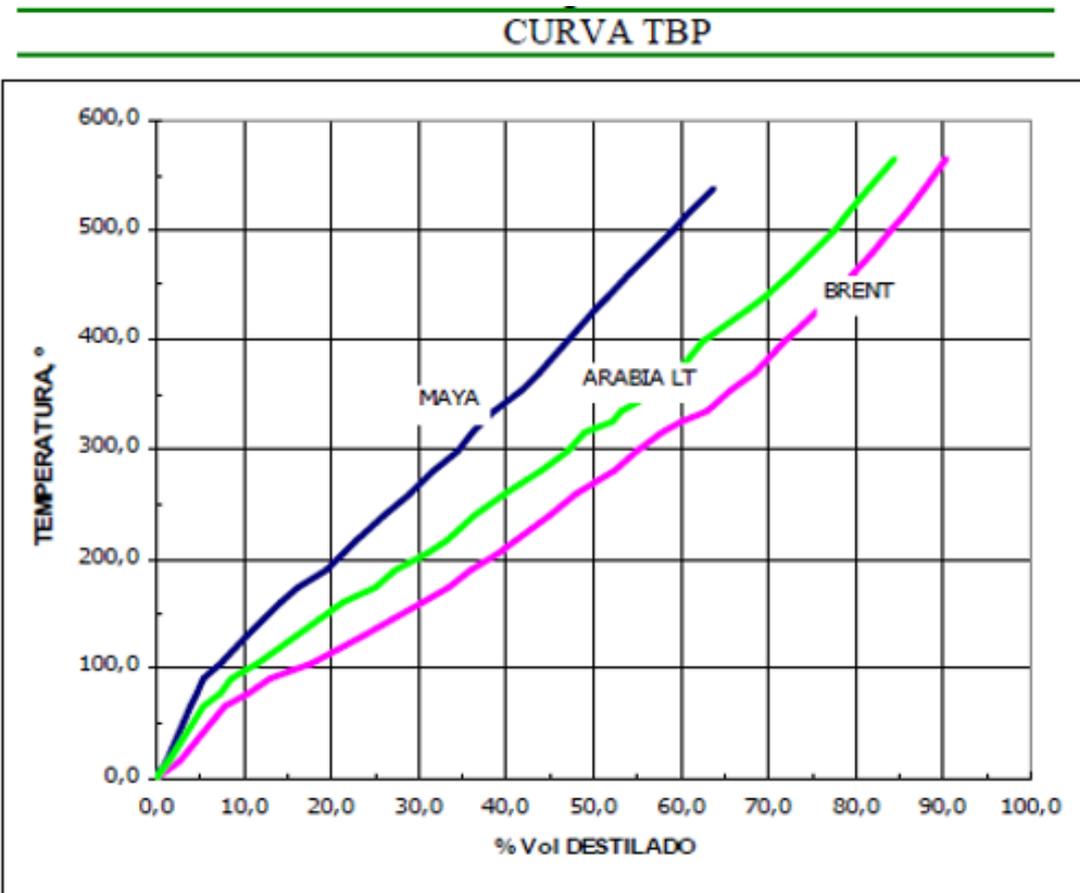
Corte Destilación	Rango Temperatura (°C)
Liviano - Gas natural	Trampa fría
Gasolina liviana	Trampa fría - 70
Nafta liviana	70 - 100
Nafta media	100 - 150
Nafta pesada	150 - 190
Kerosen liviano	190- 235
Kerosen pesado	235 - 265
GO atmosférico	265 -343
Residuo atmosférico	mayor a 343

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su curva de destilación TBP (Destilación Física):

A 370°C ha destilado:

- 68,5 % en vol. de crudo Brent
- 59,7 % de Crudo Arabia Ligero
- 43,7% de crudo Maya.

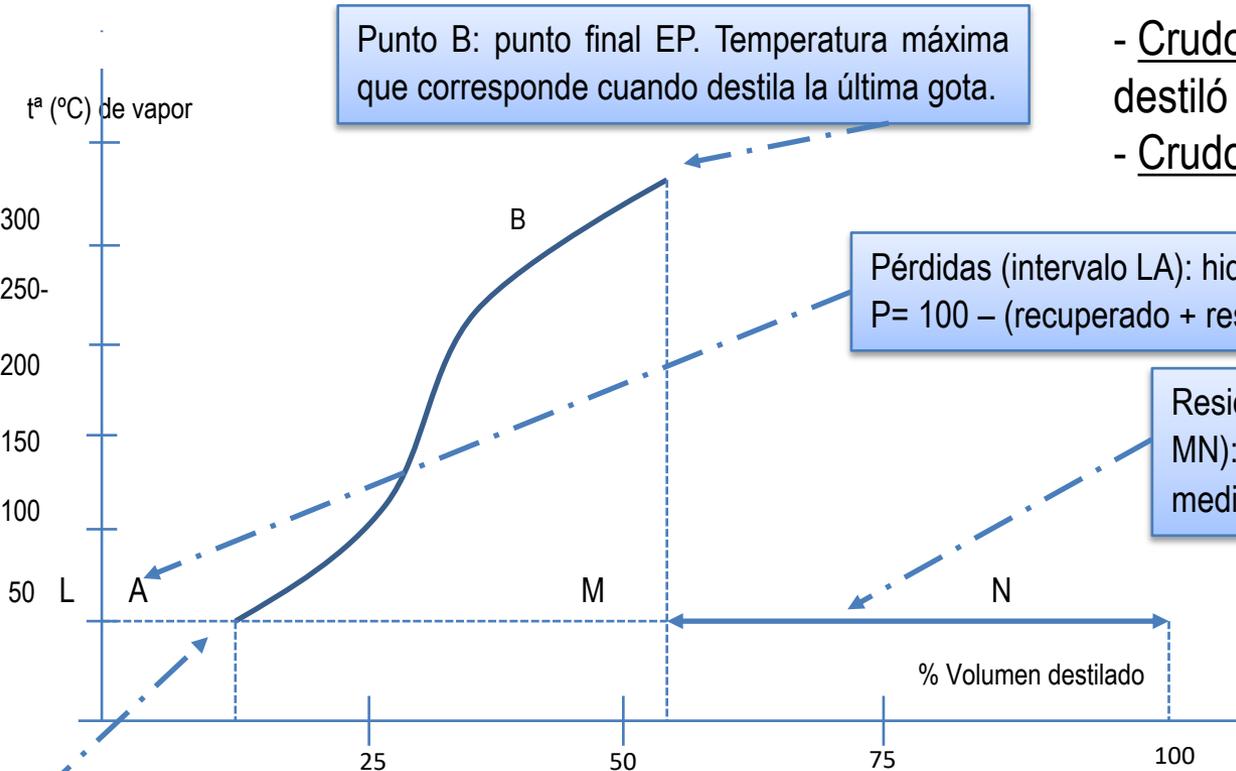


CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su curva de destilación ASTM (Destilación Física):

Método rápido para analizar la composición del crudo.

Según ASTM D285-54T (Análisis de ebullición).



Punto B: punto final EP. Temperatura máxima que corresponde cuando destila la última gota.

Pérdidas (intervalo LA): hidrocarburos no condensables.
 $P = 100 - (\text{recuperado} + \text{res. Atmosférico})$.

Residuo atmosférico o crudo reducido (intervalo MN): volumen del crudo que quedó sin destilar medido a 15°C (resto en el matraz).

% Recuperado: % en volumen de condensado observado en la probeta graduada para una determinada lectura.

- Crudos ligeros: antes de los 300°C ya destiló el 65% o más.

- Crudos pesados: alrededor del 15%.

Desv.: falta información de los componentes de bajo punto de ebullición, productos que no condensan en agua fría

Punto A: punto inicial de ebullición IBP. Temperatura cuando cae la 1ª gota de destilado.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su composición:

- Debido a las diferencias de calidad entre las diferentes fracciones obtenidas en la destilación se clasifican los crudos según su carácter dominante:

Base Parafínica

- Su componente principal son las cadenas parafínicas (mín.75%). Son muy fluidos y de color claro. Tienen baja densidad (0.75-0.85 g/ml). Proporcionan una mayor cantidad de nafta (obtención de solventes de pintura, productos de lavado al seco o gasolinas) y lubricantes. Más fáciles de procesar, generan muchos residuos tras refino. Mejor precio de venta.

Base Asfáltica (nafténica)

- Sus componentes principales son los naftenos (mín.75%) y los hidrocarburos aromáticos. Negros, viscosos y de elevada densidad (0.95 g/ml). Producen poca nafta y abundante fuel-oil, quedando asfalto como residuo. Es necesaria mayor capacidad de procesamiento (complejidad).

Base aromática

- Se compone principalmente de anillos aromáticos (mín. 50%).

Base Mixta

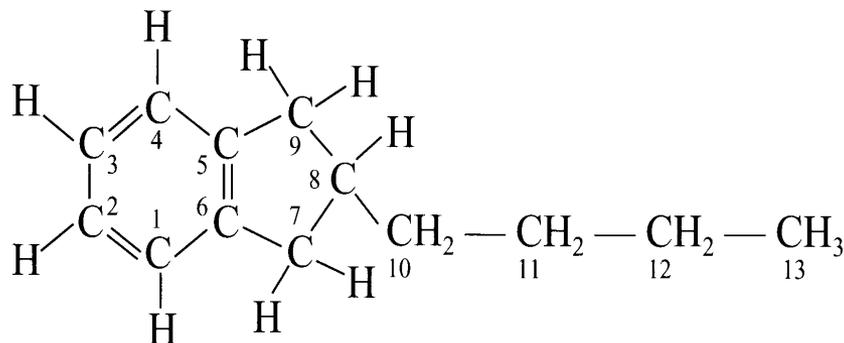
- Posee características de ambos.

El conocimiento de la base constitutiva del petróleo es importante ya que el tratamiento posterior a aplicar depende de su constitución.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su composición:

- En el caso de la figura principalmente será aromática, después nafténica y después parafínica.



- Es decir, los átomos de carbono 1, 2, 3, 4, 5, y 6 son aromáticos, los átomos 7, 8 y 9 son nafténicos y los átomos 10, 11, 12 y 13 son parafínicos.
- Una molécula es aromática si tiene al menos un anillo bencénico y es nafténica si tiene al menos un anillo nafténico.
- Sin anillos aromáticos ni nafténicos la molécula será parafínica.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:

- La densidad de un hidrocarburo puro está ligada a la relación H / C de dicho hidrocarburo, siendo la densidad menor cuando la cantidad de hidrógeno aumenta.
- En la siguiente tabla presenta la variación para diferentes hidrocarburos con 14 átomos de carbono.

	Relación atómica H/C	Densidad
Tetradecano C ₁₄ H ₃₀	2,10	0,763
Octilciclohexano	2,00	0,817
Octilbenceno C ₁₄ H ₂₂	1,57	0,858
Butilnaftaleno C ₁₄ H ₁₆	1,04	0,966

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:

- A partir de la densidad de la fracción de nafta pesada y de la del residuo de destilación atmosférica a una temperatura superior a 350°C, se definen 11 grupos diferentes de crudo:

Base de crudo	Densidad del corte de nafta pesada	Densidad del residuo destilado a T > 350 °C
Parafínico	Inferior a 0,760	Inferior a 0,930
Parafínico intermedio	Inferior a 0,760	Entre 0,930 y 0,975
Parafínico asfáltico	Inferior a 0,760	Superior a 0,975
Intermedio parafínico	Entre 0,760 y 0,780	Inferior a 0,930
Intermedio	Entre 0,760 y 0,780	Entre 0,930 y 0,975
Intermedio asfáltico	Entre 0,760 y 0,780	Superior a 0,975
Nafténico parafínico	Entre 0,780 y 0,800	Inferior a 0,930
Nafténico intermedio	Entre 0,780 y 0,800	Entre 0,930 y 0,975
Aromático parafínico	Superior a 0,800	Inferior a 0,930
Aromático intermedio	Superior a 0,800	Entre 0,930 y 0,975
Asfáltico	Superior a 0,780	Superior a 0,975

La densidad de un hidrocarburo puro está ligada a su relación H/C → densidad disminuye cuando el hidrógeno aumenta.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:

- Densidad: cantidad de masa por unidad de volumen ($\rho = m/v$), generalmente tomada a 15°C.
- Gravedad específica: relación entre la densidad del líquido (crudo) respecto a la densidad del agua a la temperatura de referencia de 60° F (15,6°C).

La gravedad específica es un término relativo utilizado en las operaciones de combustibles y es la relación entre el peso de iguales volúmenes de hidrocarburos y de agua a una temperatura de 60 °F (densidad a 60°/ 60°F), es decir, 15.6 °C.

La gravedad específica del agua a 60 °F (15,6 °C) es = 1 y su densidad es de 1 kg/litro. Así un líquido cuya gravedad específica es de 0,8 nos dice que es más ligero que el agua a la temperatura de 60 °F y su densidad será de $0,8 * 1 \text{ kg/litro} = 0,8 \text{ kg/litro}$ (49.9 libras/pie³).

Aquellos crudos de mayor complejidad en sus cadenas moleculares (naftenos o aromáticos, con cadenas laterales parafínicas, o anillos nafténicos aromáticos), son más pesados y tienen una densidad superior → Se puede correlacionar la densidad de los hidrocarburos con su clasificación, y, si se pueden definir que tipos de hidrocarburos están presentes (no de manera exacta) → Se puede estimar el tipo de crudo al que corresponden.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:

- Escala API; La American Petroleum Institute emplea un sistema conocido como escala API, relacionada con la gravedad específica con la siguiente ecuación:

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{grav. específica } 60^{\circ}/60^{\circ}\text{F}} - 131.5$$

- Los líquidos cuya medida de densidad se hace en °API deben de tener una Presión de Vapor Reid (ensayo de volatilidad. Mide la presión de vapor de un líquido derivado del petróleo a una temperatura de 100°F) igual o inferior a 1,8 bar (179 kPa).

Si el producto es asfáltico, la temperatura de medida API se realiza a 25° C.

- °API amplían la escala de la densidad (que varía en un intervalo de 0,965), a una que varía desde °API < 0 (valores negativos) para aceites residuales con densidades > a 1,076 hasta el valor de 340 °API para el metano.

0° API corresponden a un producto con una densidad 60/60° F= 1,0760

10° API corresponden a un producto con una densidad 60/60°F= 1,0000

100° API corresponden a un producto con una densidad 60/60° F= 0,6112

Nota: Si las densidades de los productos sean elevadas (>1.076) pueden dar °API negativos.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:

Molecularmente los hidrocarburos líquidos se expanden o contraen con la temperatura, por lo que su densidad variará, reduciéndose si aumenta la temperatura.

Debido a su composición química y estructura molecular el agua tiene un coeficiente de dilatación despreciable respecto a la temperatura al compararlo con el coeficiente que experimentan los hidrocarburos.

Coeficiente expansión promedio por °F a 60 °F; existen tablas con factores de corrección de la gravedad específica y del volumen para hidrocarburos líquidos en un gran margen de temperaturas.

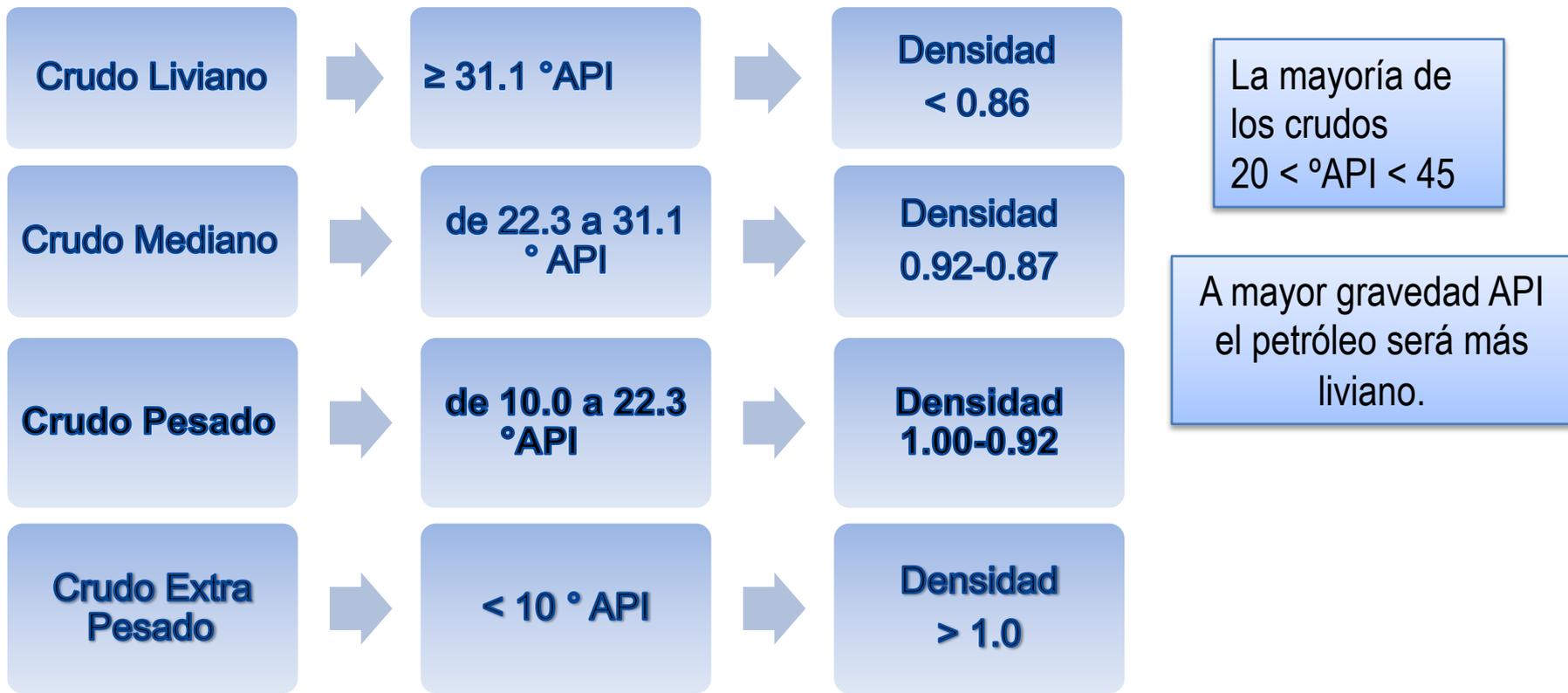


Grupo No.	Rango del Grado API @60°F	Coeficiente expansión promedio por °F a 60 °F	Intervalo de temperaturas, °F
0	0 - 14.9	0.00035	0 - 500
1	15 - 34.9	0.00040	0 - 500
2	35.0 - 50.9	0.00050	0 - 250
3	51.0 - 63.9	0.00060	0 - 200
4	64.0 - 78.9	0.00070	0 - 150
5	79.0 - 88.9	0.00080	0 - 150
6	89.0 - 93.9	0.00085	0 - 150
7	94.0 - 100.0	0.00090	0 - 150

Coeficientes de expansión de la gravedad específica en función de la temperatura, tomando como referencia 60 °F de temperatura

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su densidad:



Los petróleos ligeros son los más requeridos en el mercado, y son más caros.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su factor de caracterización Kuop (naturaleza química):

- Este factor parte de la base de que la densidad de los hidrocarburos está ligada a la relación H/C (por tanto a su carácter químico) y que su punto de ebullición está relacionado con el número de átomos de carbono.
- Así se ha definido un factor de caracterización para los hidrocarburos puros que depende únicamente de su punto de ebullición y de su densidad:

$$K_{UOP} = \frac{(T/1.8)^{1/3}}{S}$$

Siendo T la temperatura de ebullición en grados Kelvin y S la gravedad específica estándar 60/60°.

- Así para los hidrocarburos puros:
 - $K_{uop} > 11.5$ (Parafínico)
 - $K_{uop} 10.5-11.5$ (Nafténico)
 - $K_{uop} < 10.5$ (Aromático)

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su factor de caracterización Kuop:

- Para aplicar esta caracterización a las mezclas complejas de los hidrocarburos como las fracciones del petróleo, se usa la temperatura media ponderada de ebullición, calculada a partir de las curvas de destilación ASTM o TBP.
- La temperatura media ponderada (TMP) se define a partir de la temperatura a la que se destila el 10%, 20%, 50%, 80%, 90% del producto estudiado.
- Para un crudo, a partir de su curva de destilación TBP, la temperatura media ponderada es:

$$T = \frac{T_{20} + T_{50} + T_{80}}{3}$$

- Para una fracción de petróleo, a partir de su curva de destilación ASTM, la temperatura media ponderada es:

$$T = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{3}$$

Calculo del Kuop de una fracción del petróleo a partir de su densidad y su curva de destilación.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Por su contenido en azufre:

**Petróleo Dulce
(Sweet Crude Oil)**

- Contiene menos de 0.5% de azufre, preferido para producir naftas y destilados livianos. Petróleo de gran calidad.

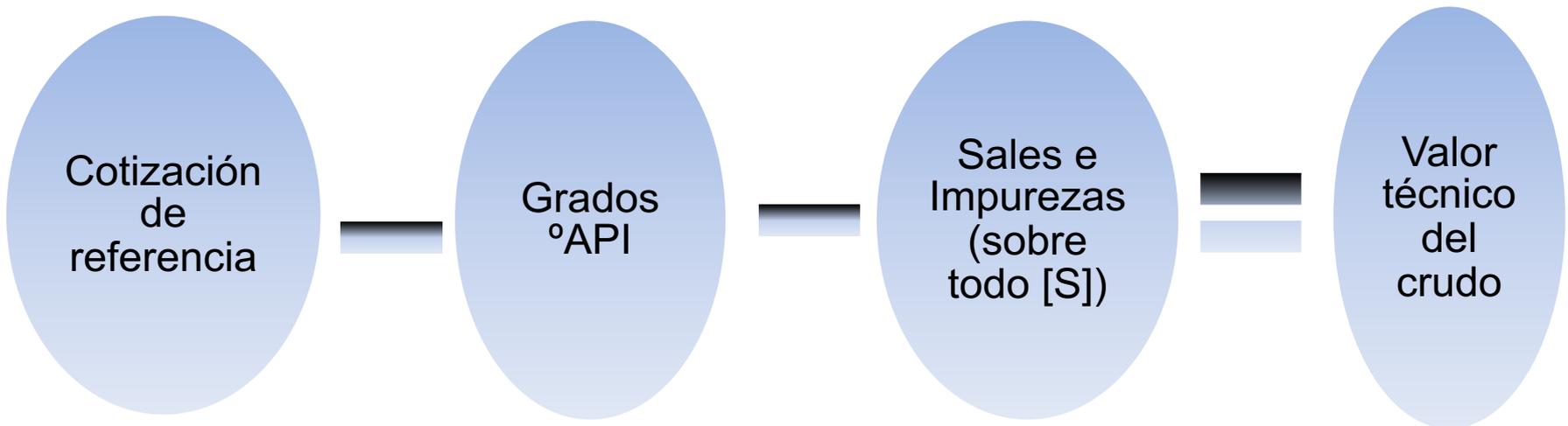
**Petróleo Agrio
(Sour Crude Oil)**

- Contiene al menos 1% de azufre. Mayor costo de refinación por requerir procesos de desulfurización para sus destilados.

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Precio del crudo en función de cotización de referencia:

Los °API son un factor de calidad del crudo, que junto con el tanto por ciento en azufre, son dos parámetros clave para determinar su precio.



CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

Crudo marcador o trazador: aquel cuyo precio sirve como referencia para otros crudos. Se vende o se compra al precio del crudo marcador con un diferencial acordado entre las partes y referido al API y al S del crudo de venta.

WTI (West Texas Intermediate):

Petróleo de mayor calidad que el Brent, es ligero y dulce, con un bajo contenido en azufre.

(39,6 grados API / 0,24% S)

Brent (North Sea Brent - Europa):

Originalmente era el crudo producido en el campo Brent. En la actualidad se da dicho nombre a la mezcla del crudo inglés proveniente de las zonas Brent y Ninian.

(38,3° grados API / 0,37% S)

PRINCIPALES CRUDOS MARCADORES

Fateh Dubai (Oriente Medio).

Es un crudo ligero proveniente de Dubai.

Marcador exportaciones a Asia/Pacífico.

(31° grados API / 2,0% S)

Otros Crudos marcadores:

ANS (Alaska), TAPIS (Malasia)

MINAS (Indonesia)

Los crudos de la OPEP (30 % de la producción mundial) más baratos que los WTI porque son más pesados y más agrios.

Tecnología de los Combustibles

Tema 3. El crudo de petróleo. Origen. Caracterización

CARACTERIZACIÓN DE LOS CRUDOS Y LOS PRODUCTOS PETROLÍFEROS

País	°API	% Azufre	Acidez (mg KOH/gr)	Metales (ppm)	% Residuo @ 650 °F
Venezuela	23	2.0	1.3	299	61
México	29	2.3	0.10	197	47
Arabia Saudita	32	2.2	0.05	32	46
Canadá	29	1.8	0.3	39	49
Nigeria	35	0.2	0.24	6	34
Colombia	36	0.4	0.05	4	37
Kuwait	31	2.5	0.15	38	49
Reino Unido	37	0.4	0.03	6	36

Origen y denominación del crudo	Parafinas % vol	Aromáticos % vol	Naftenos % vol	Azufre % peso	Densidad API (aprox.)	Rendimiento en naftenos % vol	Indice de octano (característico)
Nigerian Light	37	9	54	0.2	36	28	60
Saudi Light	63	19	18	2	34	22	40
Saudi Heavy	60	15	25	2.1	28	23	35
Venezuela Heavy	35	12	53	2.3	30	2	60
Venezuela Light	52	14	34	1.5	24	18	50
USA Midcontinental Sweet	—	—	—	0.4	40	—	—
USA West Texas Sour	46	22	32	1.9	32	33	55
North Sea Brent	50	16	34	0.4	37	31	50