

Los Petroleos Pesados en Argentina: Un Encuentro entre las altas densidades, viscosidades y las macromoléculas.

Introducción

Estudios y análisis vinculados a asfáltenos y resinas ocupan gran parte de la investigación aplicada recientemente aparecida en publicaciones especializadas. La industria financia estas investigaciones por la importancia del tema en producción, transporte y refinación.

La causa de lo antes descrito es obvia, las reservas de petróleos livianos y medianos, los mas fáciles de producir, transportar y refinar se agotan en el mundo y en un futuro cercano, deberemos recurrir a los crudos pesados (P) y extrapesados (XP). Los países importadores de petróleo ya lo hacen

En esta contribución, abordamos la cuestión de los crudos P y XP desde el conocimiento de dos propiedades físicas comunes del petróleo: la densidad y la viscosidad en relación a una propiedad composicional como es la presencia y abundancia de macromoléculas en los petróleos.

Acerca de la Densidad

En los primeros años de la industria, la densidad era la principal –sino la única, especificación para crudos. En aquellos tiempos, la densidad fue tomada como un índice del contenido de gasolina y kerosén.

La densidad o gravedad específica (aunque aquí las utilizaremos alternativamente, el lector encontrara en anexo 1 definiciones precisas y diferencias) es aun actualmente muy empleada por cuanto gran parte de las transacciones se hacen en volumen y se requieren los coeficientes de expansión térmica para corregir los volúmenes de entrega.

Veamos que órdenes de magnitud de API y gravedad específica (Gr.Esp.) presentan los diferentes hidrocarburos.

Tabla 1
API y Gr.Esp. para diferentes hidrocarburos

Hidrocarburos	Gravedad °API	Gr. Esp. 60/60°F
Gasolina de pozo	70-100	0,62 - 0,70
Gasolina comercial	50-70	0,70 - 0,77
Kerosen	40-80	0,77 - 0,83
Crudo liviano	30-42	0,87 - 0,82
Crudo mediano	22-30	0,92 - 0,88
Crudo pesado (P)	10-22	1,00 - 0,92
Crudo extra pesado (XP)	menor a 10	mayor a 1,00

La misma razón por la cual se utilizara un siglo atrás la densidad, - facilidad para ser medida y repetibilidad de las lecturas, ha hecho de la densidad la propiedad más útil para clasificar crudos P y XP en el mundo como primer criterio (el segundo es la viscosidad).

¿Qué es un Crudo Pesado?

Según UNITAR un crudo XP es aquel que tiene más de 10000 cP de viscosidad en reservorio y una Gr. Esp. Mayor a 0,975 a 60 °F (13,6 API). Un crudo P se encontraría entonces en el rango de Gr. Esp. 0,950-0,975 A 60 °F (17,4 -13,6 API).

En EEUU se considera a un crudo pesado aquel que tiene un API menor a 25 (mayor a 0,904 a 60/60 °F) pero es fluido en reservorio.

Un grupo de estudio formado durante el 11 th WPC (1983) acordó clasificar los crudos P y XP según:

Tabla 2
Clasificación de crudos P y XP – 11th W.P.C.

Tipo de Crudo	°API	Densidad (gr/cm³)
Liviano	> a 31,1	< a 0,870
Medio	22,3 - 31,1	0,920 - 0,870
Pesado	10,0 - 22,3	1,000 - 0,920
Extra Pesado	< a 10	> a 1,000

Siendo la densidad una propiedad aditiva, es fácil entender que su valor sea una expresión del contenido mezcla entre componentes pesados y livianos del crudo .Se aprecia en los crudos P y XP una mayor abundancia de extremos pesados a expensas de livianos.

Acerca de la Viscosidad

La viscosidad es una propiedad dinámica de los petróleos. No se utiliza en la caracterización de crudos medios y livianos por cuanto su distribución cromatográfica por átomo de carbono es mas expeditiva .En crudos P y XP donde son pocas las propiedades útiles para caracterizarlos, la viscosidad y el peso molecular se emplean con mayor frecuencia.

Veamos valores de viscosidad para crudos y residuos de destilación obtenidos a diferentes temperaturas.

Tabla 3
Densidades y Viscosidades para Diferentes Crudos y Residuos ⁽¹⁾.

Crudos	Peso Molecular	Densidad (gr/cm3) @ 25 °C	Viscosidad (cP) @ 25 °C
Crossett	167	0,794	2,85
Benton	226	0,822	4,1
Wasson	251	0,849	9,16
Missouri	382	0,923	360
Coalinga	374	0,959	4.570
Athabasca	532	1,001	300.000
Peace River	537	1,013	137.200
Res. Dest. @ 154 °C	594	1,052	12.200.000
Res. Dest. @ 191 °C	665	1,072	8,8 e ⁷
Res. Dest. @ 223 °C	718	1,093	9,5 e ⁸
Res. Dest. @ 273 °C	755	1,128	1,73 e ¹⁰
Res. Dest. @ 303 °C	969	1,270	2,49 e ¹¹

Puede observarse que densidad y viscosidad aumentan con el peso molecular del petróleo, esto es con el aumento de la contribución al crudo de los componentes más pesados. Estructuralmente, la viscosidad de un líquido no ionizable depende de las atracciones intermoleculares y es influenciada por la polaridad y el peso molecular siendo la primera propiedad la más relevante. Por ejemplo el hexano de peso molecular 86 y viscosidad a 20 °C de 0,32 cP es un compuesto no polar, sin embargo la glicerina de peso molecular 92 y viscosidad a 20 °C de 1.069 cP es un compuesto altamente polar.

Los metales, particularmente níquel y vanadio son muy abundantes en los crudos P y XP y están presentes en los mismos mayormente asociados a las porfirinas. Muchas propiedades físicas tales como flujo y viscosidad dependen del arreglo geométrico (disposición intermolecular) del vanadio en la estructura del asfaltenos ⁽²⁾.

Veamos tres crudos tipificados internacionalmente y sus propiedades más características:

Tabla 4
Crudos XP –Metales y Viscosidades

Propiedad	Crudo		
	Boscan	Orinoco	Cold Lake
°API	10,5	7,1	10-12
Gr. Esp.	0,995	1,07	1,000- 0,986
Visc. @ 20 °C (cP)	120.000	100.000	40.000
Visc. @ 100 °C (cP)	135	432	100
Asfaltenos (%p)	13	18	15
Vanádio (ppm)	1200	375	240
Níquel (ppm)	150	80	70
Residuo de carbon (%)	15,0	15,0	12,6

Acerca de las Macromoléculas

El petróleo es un delicado balance entre especies de alto y bajo punto de ebullición (P.Eb.).

Algunos crudos tienen altas proporciones de componentes de bajo P.Eb.(son los crudos livianos), otros mediana y los crudos: P y XP, residuos de destilación, asfaltos y fuel oils son muy abundantes en los compuestos de alto P.Eb.

A los compuestos de alto P.Eb. de los crudos se los suele denominar genéricamente “componentes asfálticos”.

Como parte MACROMOLECULAR del petróleo se pueden definir a las fracciones del mismo que destila solo por encima de 350 °C, lo que corresponde a un peso molecular de alrededor de 300 o más.

Todos los petróleos pueden ser divididos en dos fracciones (según su solubilidad en parafinas de bajo peso molecular como pentano y hexano)-

- a) fase líquida (solvente) no coloidal o MALTENOS compuesta por tres tipos de hidrocarburos :
 - hidrocarburos saturados de alto y bajo P.Eb.
 - hidrocarburos aromáticos de alto y medio P.Eb. pero de baja polaridad
 - resinas del petróleo
- b) fase sólida –insoluble en parafinas de b.p.m. originalmente dispersa en el petróleo, insoluble en los maltenos(en el petróleo se encuentra disperso en forma coloidal).Soluble solo en hidrocarburos aromáticos .compuesta por :

-asfáltenos del petróleo.

El análisis de estas cuatro fracciones es conocido comúnmente como análisis SARA y expresa en una primera aproximación la abundancia de macromoléculas en el crudo .Veamos algunos datos .

Tabla 5
Análisis SARA ^(*) y otras propiedades de Hidrocarburos

Hidrocarburos	Densidad (gr/cm³)	Viscosidad (cPoise)	S (%P)	A (%P)	R (%P)	A (%P)
Condensado	0,6601 - 0,6090	0,6 @ 20 °C	96,3	3,7	0,0	0,0
Kerosen	0,7903 - 0,8105	1,7 @ 20 °C	84,6	15,4	0,0	0,0
Gas Oil	0,8312	3,4 @ 40 °C	72,8	26,8	0,4	0,0
Pet. Liviano (a)	0,7980	8,5 @ 40 °C	37,4	52,1	10,0	0,5
Pet. Pesado (b)	0,9312	1.500 @ 80 °C	23,1	40,3	30,8	5,8

^(*) **S** = saturados; **A** = aromáticos; **R** = resinas; **A** = asfaltenos

^(a) C. Neuquina

^(b) C. G. San Jorge

Puede verse en la tabla anterior que el aumento en el contenido de resinas + asfaltenos se corresponde con el aumento de las densidades y las viscosidades de los hidrocarburos.

Otra característica que distingue a los compuestos asfálticos es su estructura química y la asociación entre las moléculas lo cual explica su pertenencia a las macromoléculas de los crudos.

Los asfaltenos son moléculas poli aromáticas (anillos aromáticos y naftenicos vinculados entre si por uniones de tipo electrónico).Concentran en sus estructuras a los heterocompuestos (azufre, nitrógeno, oxígeno) y los metales. Existen en el petróleo en un estado de agregación y estabilizados por las resinas (agentes peptizantes) en unidades conocidas como MICELAS cuyos núcleos son los asfaltenos. Los últimos estudios indican que los asfaltenos tienen pesos moleculares de entre 800 y 3000 y una matriz de 4 o 5 anillos bencénicos ligados entre si por naftenos (ciclo parafinas) con extremos alquilos.

Nota: Entre investigadores, existen muchas divergencias respecto de lo antes descrito.

Por cuestiones electrónicas de la estructura del benceno, los asfaltenos tienden a asociarse aun en soluciones diluidas. Si la concentración de los asfaltenos en los residuos del petróleo es lo suficientemente grande -4% y mas, aquellos forman un sistema coloidal que determina la viscosidad del producto. El origen de las altas viscosidades en los petróleos pesados proviene del “enredado” de asfaltenos solvatados estabilizados por las moléculas de resinas ⁽³⁾.

Por efectos estericos las resinas rodean a los asfaltenos y previenen su superposición (overlapping).Este fenómeno baja el efecto de los asfaltenos sobre la viscosidad.

Como mencionamos antes, las macromoléculas son más abundantes en petróleos pesados, residuos de topping, de vacío y en bitúmenes .Veamos algunos datos generales.

Tabla 6
Macromoléculas en Petróleos y Residuos.

Material	Asfáltenos	Resinas	Petróleo ©
Pet. Mediano	< 0,1 % - 12 %	3 % - 22 %	67 % - 97 %
Pet. Pesado	11% - 45 %	14 % - 39 %	24 % - 64 %
Residuo / Bitumen	11% - 29 %	29 % - 39 %	¿ - 49 %

© Compuestos saturados y aromáticos

La definición de macromoléculas que vimos mas arriba no solo incluye a resinas y asfáltenos sino también a otros compuestos de alto P.Eb tales como las parafinas superiores a C₂₀ (PM 282, PEb: 344 °C) .

Los Crudos Pesados y el Encuentro entre las Densidades, las Viscosidades y las Macromoleculas.

Argentina ha sido históricamente productor y refinador de crudos livianos y medios.

Sin embargo, comienzan a desarrollarse horizontes con crudos que podrían considerarse pesados (por densidad). Veamos algunos resultados de análisis efectuados por los autores en crudos de nuestra C. del Golfo San Jorge.

Tabla 7
Análisis de Crudos C G S J – Crudos Pesados

CRUDO	Viscosidad cP @ 30 °C	Viscosidad cP @ 80 °C	Densidad (gr/cm ³)	S. (%P)	A. (%P)	R. (%P)	A. (%P)	C ₂₀ ⁺ (1)
A	>100.000	21.500	0,9285	52,5	23,2	11,5	12,8	----
B	>100.000	33.500	0,9060	45,2	20,7	15,4	18,7	----
C	>100.000	1.650	0,9445	29,1	21,9	23,9	25,1	40,8
D	59.000	890	0,9675	33,6	11,2	26,4	28,8	47,8
E	76.000	660	0,9375	42,5	33,9	14,2	6,7	----
F	42.600	835	0,9440	47,8	36,4	7,3	8,5	43,5
G	23.900	1.015	0,9640	29,2	12,2	28,7	29,7	45,3

Notas: C₂₀⁺ : Peb 344C, PM 282.

(1) por cromatografía gaseosa capilar

Horizontes con crudos similares a los expuestos en **Tabla 7** se explotan también en C. Neuquina (el caso del crudo Llanquanelo es conocido por todos los lectores).

Vemos que las densidades, las viscosidades y las composiciones (fracciones macromoleculares) se encuentran en nuestros crudos tal como sucede en los crudos P y XP del resto del mundo.

Técnicas como calentamiento en fondo y sub superficie, uso de diluyentes y químicos ⁽⁴⁾ son alternativas de evaluación permanente en países que producen crudos P y XP. Procesos en locación como upgrading ⁽⁴⁾ deberán ser temas frecuentes de estudio para nuestros profesionales en un futuro cercano.

Conclusiones

- A. El estudio y conocimiento de las macromoléculas del petróleo: parafinas de alto P_{eb}, asfáltenos y resinas ya no es solo una curiosidad académica en el mundo. La necesidad de producir, transportar y refinar crudos P y XP impulsa esa necesidad.

Ciencias recientes como la Petroleomica (caracterización del petróleo a nivel molecular) y sus descubrimientos ocupan importante espacio en las publicaciones de química aplicada ⁽⁵⁾.

- B. Argentina comienza a producir crudos pesados, su experiencia no es tan vasta como la de Venezuela (1914) o la de Canadá (1970) en el manejo de las tecnologías de producción. La escasa necesidad de importar crudo tampoco la ha obligado a un profundo conocimiento del refinado de crudos pesados y extrapesados. Comienza un nuevo desafío para la industria.

ANEXO 1

Diferentes Expresiones de la densidad

- Densidad: es la masa de una unidad de volumen de cualquier material. En cgs se expresa en gr./ml y se refiere a la temperatura de medición.
- Gravedad Específica o Densidad Relativa: es la relación de la masa de un volumen de la sustancia al mismo volumen de agua. Es adimensional, requiere de un material de referencia y depende de dos temperaturas, aquellas a las cuales las masas de la muestra y el agua se miden en el sistema cgs la Gr. Esp. Es igual a la densidad cuando la temperatura del agua es 4 °C (a 4 °C 1gr = 1ml)

Ej. Gr. Esp. 60/60 °F: 0,650 equivale a Densidad a 15 °C :0,6499

- Gravedad API: deriva de la vieja escala Baume (utilizada para ácidos y cáusticos)

$$\text{Grado Be} = \frac{140}{\text{Sp Gr } 60/60\text{F}} - 130$$

Sin embargo, poco tiempo después, un considerable número de hidrómetros, nominalmente calibrados en grados Be, se encontraron con error sistemático lo que llevó a la ecuación actual en uso:

$$\text{Grado API} = \frac{141,5}{\text{Sp Gr. } 60/60\text{F}} - 131,5$$

REFERENCIAS CONSULTADAS

- (1) Closman P, Seba R . A Correlation of Viscosity and Molecular Weight . Jour. Can. Pet. Tech . July 1990, p 115-116
- (2) Trace Elements in Petroleum-V.Valkvic p 77.
- (3) SPE 79496 .Argillier J,Coustet C.,Henaut I.Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature.
- (4) Nota Técnica N° 64 – G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L.
- (5) Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics – Mullins O, Sheu E, Hammami A, Marshal A – Springer, 2007