

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO



**“EVALUACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO NO  
ESTANDARIZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN  
MUESTRAS DE CRUDO A APLICARSE EN EL LABORATORIO  
DE PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS DE LA  
UNIVERSIDAD DE ORIENTE, NÚCLEO ANZOÁTEGUI”**

REALIZADO POR:

**GRACIELA VIRGINIA GÓMEZ GARCÍA  
GILIANA ANDREINA MEDINA CEDEÑO**

Trabajo Especial de Grado Presentado Ante la Ilustre Universidad de Oriente como  
Requisito Parcial para Optar al Título de:

**INGENIERO DE PETRÓLEO**

BARCELONA, AGOSTO DE 2011

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO



**“EVALUACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO NO  
ESTANDARIZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN  
MUESTRAS DE CRUDO A APLICARSE EN EL LABORATORIO  
DE PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS DE LA  
UNIVERSIDAD DE ORIENTE, NÚCLEO ANZOÁTEGUI”**

REALIZADO POR:

**GRACIELA VIRGINIA GÓMEZ GARCÍA  
GILIANA ANDREINA MEDINA CEDEÑO**

**Ing. RAYDA PATIÑO**

**Asesor Académico**

BARCELONA, AGOSTO DE 2011

UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO



**“EVALUACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO NO  
ESTANDARIZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN  
MUESTRAS DE CRUDO A APLICARSE EN EL LABORATORIO  
DE PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS DE LA  
UNIVERSIDAD DE ORIENTE, NÚCLEO ANZOÁTEGUI”**

El Jurado hace constar que asignó a esta tesis la calificación de:

---

**Ing. Rayda Patiño**  
**Asesor Académico**

---

**Ing. Simón Ruiz**  
**Jurado Principal**

**Ing. Lorenzo Arditi**  
**Jurado Principal**

BARCELONA, AGOSTO DE 2011

## **RESOLUCIÓN**

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajos de grado: “los trabajos de grado son de exclusiva propiedad de la universidad de oriente y solo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del consejo de núcleo respectivo, quien lo participara al consejo universitario”.

## DEDICATORIA

Dedico este maravilloso trabajo, en primer lugar a mi DIOS TODOPODEROSO, ese DIOS al que le hablo todas las noches dándole las gracias por darme vida, por la familia maravillosa que tengo y las vivencias a las cuales me enfrento, por lo bueno y lo malo que me sucede, por todo; a ese DIOS único al que le pido todas las noches por mi familia, por mis seres queridos, que me de fuerzas, constancia y perseverancia para cumplir mis metas y sobre todo, pidiéndole “paciencia y tolerancia” como dice mi amada madre, a ese DIOS al que mi madre le pide que me de “el verbo y la palabra”, gracias DIOS MÍO, yo sé que tu tiempo es perfecto y que sin ti nada; gracias!!!.

Le dedico mi esfuerzo, mi trabajo, mis trasnochos, mis lágrimas, toda mi dedicación a mis maravillosos padres, Haydee García de Gómez y Luis José Gómez que siempre estuvieron, están y estoy segura que estarán pendientes de mí, de mis actos, de mis logros, pendientes de mis problemas y preocupaciones. Los amo, tal vez no se los diga o no lo exteriorice muy seguido, pero son lo más importante para mí, mi pilar fundamental, de los que he aprendido infinidad de cosas y valores que no permitirán descarrilarme en ningún momento de mi vida, estoy segura de eso.

A mis hermanos Gabriela Gómez y Luis Alberto Gómez, porque de alguna u otra forma siempre estuvieron allí distrayéndome con sus ocurrencias con su buen humor, que siempre trataban de explicarme las cosas cuando estaba estudiando, a mi hermana por darme esa cosita del amor a la que llamamos totica, porque acompañaban a mi mamá a buscarme bien tarde cuando estaba reunida estudiando, gracias por ser mis hermanos bellos y amorosos que son, los amo aunque ustedes no lo crean jejeje!

En fin, se los dedico con todo mi corazón bella familia, papá, mamá, hermano y hermana, todos mis logros y proyectos los hago pensando en ustedes, en nuestro bienestar y prosperidad, gracias por ser la familia más loca y bella que existe, los amo!!.

**Graciela Gómez García**

## **DEDICATORIA**

Dedico este gran logro en especial a DIOS TODOPODEROSO por haberme ayudado a llegar a esta aquí, ya que sin su ayuda nada de esto sería posible, A la VIRGEN DEL VALLE por guiarme en los momentos de angustias y desesperación y brindarme una luz en el camino que me lleno de fe y esperanzas y pude entender que con esfuerzo y dedicación se pueden cumplir las metas.

A mi MAMI, Gina del Carmen Cedeño Bravo por ser la mejor madre del mundo y apoyarme en todas mis decisiones, por jamás abandonarme en los momentos que siempre la necesité! TE AMO MAMI. A mi PADRE, Luis Agustín Paz Bello también por ser el mejor padre del mundo, por confiar en mi, por creer que yo si podía, por estar siempre a mi lado y por brindarme el apoyo incondicional que siempre espere de él.

A mi hermanito Maikol Alejandro Paz Bello por que mucho de mis esfuerzos son para el, eres un ángel que me regalo Dios, te amo hermano. A mis tías por el cariño y el apoyo que me dieron, a mi tío por siempre estar pendiente de mi, A MIS ABUELITOS, este logro es para ustedes por que se que siempre quisieron verme cumplir una de mis tantas metas !!.

Ahhh!! Se me olvidaban dos personas especiales que están en el cielo y que se que desde allá me están viendo cumplir este gran logro a mis tíos que dios los tenga en la gloria!! Esto también es para ustedes.

Y por supuesto a todas aquellas personas que se achicopalan y pierden las esperanzas cuando todo no sale como se espera, con amor, fe y esperanza las metas mas lejanas se pueden cumplir.

**Giliana Medina Cedeño**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ante todo le agradezco a DIOS TODOPODEROSO por darme la oportunidad de estudiar donde quise estudiar y la carrera que quería estudiar y por darme la familia que tengo.

No tengo palabras para agradecerle a mi mamá, que sin importarle el lugar, ni la hora, pero sabiendo que estaba trabajando en mis estudios y que era por mi porvenir no ponía pero alguno para que fuese por mi a buscarme, porque tanto con mi papá como con mi mama podía y puedo contar para todo,” vamos a llevar esto a algún compañero, vamos a llevar esto rapidito a la universidad, espérame q ya vengo, que necesito esto, que tráeme aquello por favor” en fin siempre estaban dispuestos a ayudarme mientras se lo permitiera el tiempo y otros factores, no saben como le agradezco su apoyo, el bendecirme cuando salía para la universidad, cuando me dejaban allá, cuando me preguntaban al llegar a la casa como me había ido, que hiciste hoy, escucharme cuando tenía algún problema relacionado con los estudios o alguna decepción con un profesor, a mi papá, ”llévanos para acá, cómprame esto, consígueme aquello, pícame esto por favor, arréglame esto” los llevaba locos, lo se, pero les prometo que les resarciré todo lo que han hecho por mí y con greses! Con todo mi corazón los amo!.

Tengo mucho que agradecer a una persona muy especial en mi vida, al Ingeniero Antonio Ugas, gracias por tus anécdotas de estudiantes que me sirvieron a aplicarlas en la mía, por tu apoyo de distintas formas, porque mis momentos de relax cuando las clases me tenían estresadas me los brindabas tu o por lo menos eran las que más me llenaban, todos los días le doy gracias a DIOS por tener a mi familia y a ti en mi vida y porque te siga dando bendiciones, salud y prosperidad en tu vida, gracias, gracias, gracias!

Sincero agradecimiento a la Ingeniero Sofía Meza, porque sin ella, sin su ayuda y vocación, la búsqueda y encuentro de las muestras de crudo a boca de pozo hubiese sido muy difícil, gracias por tu ayuda y disculpa las molestias ocasionadas jeje! Besos SONFIL!!

A mis queridos profesores José Ramón Rodríguez, Lisandro Viloría, por brindarme sus sabios conocimientos y por sus ayudas infinitas, a usted profesor Moncho porque a pesar de su rectitud y disciplina siempre buscaba la forma de ayudarnos y enseñar que un profesor puede tener una excelente relación con sus alumnos, por supuesto con respeto ante todo; y a usted profesor Viloría, gracias por su ayuda y escucharme en el momento q más lo necesitaba, creo que no estuviera en este momento de mi carrera universitaria si no fuese por usted; un millón de gracias!

Al Profesor Cubillán y al profesor Gabriel Guzmán también por ayuda y paciencia conmigo, gracias por mantener una relación tan cordial con mi persona, los estimo y respeto mucho, gracias profesores!

Le agradezco mucho al señor Williams Aular, Superintendente del Laboratorio de la Refinería de Puerto La Cruz y a su equipo por su coloración y ayuda prestada para realizar nuestro proyecto; muchas gracias.

Infinitos agradecimientos al Profesor Simón Ruiz, por darnos sus palabras de apoyo, por no dejar que nos amilanáramos en nuestro proyecto y nos motivara a seguir adelante en nuestro proyecto, gracias por su tiempo, buena vibra y ser como un hermano para nosotras, gracias miles!!

A nuestra querida y estimada Profesora Rayda Patiño, por haber sido la cómplice de esta aventura, por aclararnos el camino y darnos el punto de partida para nuestro bello proyecto, gracias por sus ideas, por brindarnos sus conocimientos, por sus ocurrencias, y

porque de alguna u otra forma nos hizo poner la situación dura, pero esas mismas dificultades nos motivaban a no dejarnos achicopalar y seguir adelante para cumplir nuestra meta, gracias profesora por ser tan jovial, dicharachera, y estar tan dispuesta ayudarnos, gracias por su tiempo y ayuda!! Muchas gracias!

Le agradezco a todos mis amigos, que no son muchos, pero que son especiales para mí por haber estado pendientes de mis estudios, de mis proyectos, de mi tesis, por sus consejos y por su presencia en mi vida, y a todos mis compañeros de estudios con los que forme un bonito lazo y vive tantos momentos de alegría, desespero, trasnochos, preocupaciones y felicidad, de aquí en adelante, salud, éxito y prosperidad para todos!! Gracias!

**Graciela Gómez García**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco primeramente a **DIOS** por permitirme llegar a cumplir una de tantas metas en mi vida, por darme vida y salud para poder disfrutar de este momento, como lo es formarme profesionalmente, y por llenarme de fe y esperanzas en los momentos difíciles a lo largo de mi carrera, **A LA VIRGEN DEL VALLE**, por escucharme cada vez que le pedía que me ayudara y me diera paciencia para no decaerme en las dificultades por las cuales pase a lo largo de mi carrera, por protegerme y cubrirme con su manto de los peligros que pude pasar, gracias virgencita.

A MI MAMI, GINA CEDEÑO gracias por darme la vida, por ser la madre mas linda y mas comprensiva del mundo, por ser mi mejor amiga, por confiar en mi, por nunca dudar de que yo si podía cumplir una de las metas mas importante en mi vida, por luchar siempre para darme lo mejor del mundo, por sacrificarte cuando necesitaba algo de ti, creo que mejor madre que tu no existe. **TE ADORO MAMI.**

A MI PADRE, LUIS PAZ no existen palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí, creo que sin tu ayuda y tu apoyo no lo hubiese podido lograr. Te agradezco en el alma tu confianza y el cariño que me has dado toda la vida, agradezco tu ejemplo de hombre trabajador y luchador por querer tener una mejor vida cada día, por que eso me ha servido de lección de vida para lograr esta meta. **TE AMO MUCHO.**

A MIS ABUELOS, GLADYS Y MARCOS por estar pendiente siempre de mi, por la formación que me han dado desde pequeña, por inculcarme sentimientos que me han servido para crecer como persona y poder aprender día a día de lo bueno y de lo malo de la vida, todo esto a contribuido a lograr esta meta hoy en día.

A MIS TIAS, Mary, Yesi, Doro, Maladys, Yvis, por el apoyo, los consejos y el cariño que me han dado siempre, por ser mas que mis tías, por ser mis amigas, por los momentos de risas y bochinchos que me dieron cuando estaba súper estresada con las clases y la tesis, en especial a mi tía Yvis por estar allí siempre que la necesite, por el apoyo incondicional y por la confianza.

Al Ingeniero Rayda Patiño, por el tiempo y dedicación que nos dio para poder terminar este proyecto de investigación, por la comprensión y por ser tan especial con nosotras, gracias profe.

Al Ingeniero Simón Ruiz, por el apoyo incondicional que nos dio en todo momento, por darnos ánimos cada vez que nos decaíamos, por que algo nos salía mal, Gracias SAIMON por todo.

Al Ingeniero Sofía Meza, y amiga incondicional por el apoyo dado para poder realizar este proyecto que fue facilitarnos las muestras boca de pozo. Gracias sofí, TQM.

A los profesores de la Universidad de Oriente que me formaron profesionalmente a lo largo de mí carrera, en especial al profesor José Rodríguez y Lisandro Vilorio, gracias por el cariño y el apoyo que me expresaron y el respeto que como estudiante me tuvieron.

A mis amigas y compañeras de estudio durante toda mi carrera, que me apoyaron y estuvieron conmigo, gracias amiguitas las quiero mucho.

A la señora María por ser tan especial conmigo y ayudarme siempre que la necesite.

A mi compañera de tesis, y amiga Graciela Gómez, por la paciencia y el apoyo que nos dimos mutuamente para poder llegar al final de este proyecto y alcanzar la meta deseada.

Y a todas aquellas personas que se me están olvidando en este momento  
Gracias!!!

**Giliana Medina Cedeño**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
RESOLUCIÓN .....	iv
DEDICATORIA .....	v
DEDICATORIA .....	vi
AGRADECIMIENTOS .....	vii
AGRADECIMIENTOS .....	x
TABLA DE CONTENIDO.....	xiii
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
LISTA DE TABLAS .....	xix
RESUMEN.....	xx
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	22
1.1. Planteamiento del Problema.....	22
1.2. Objetivos .....	24
1.2.1. Objetivo General .....	24
1.2.2. Objetivos Específicos.....	24
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....	25
2.1. Antecedentes .....	25
2.2. Fundamentos Teóricos .....	26
2.2.1. Clasificación de los Petróleos Crudos.....	26
2.2.1.1. Clasificación según la composición química .....	26
2.2.1.2. Clasificación según la densidad .....	27
2.2.1.3 Clasificación según el tenor de azufre presente .....	27
2.2.2. Determinaciones a Efectuar sobre un Petróleo Crudo .....	28
2.2.2.1. Densidad.....	28
2.2.2.2. Fórmula de la gravedad API .....	30
2.2.2.3. Clasificación de los Grados.....	30

2.2.2.4 Contenido de Agua.....	31
2.2.2.5. Agua y Sedimentos .....	31
2.2.2.6. Azufre.....	32
2.2.2.7. Tensión de vapor .....	32
2.2.2.8. Sales .....	33
2.2.2.9. Viscosidad.....	34
2.2.2.10. La centrifugación .....	35
2.2.2.11. Principio .....	36
2.2.2.12. Tipos de centrifugación.....	36
2.2.3 Factores que Afectan la Densidad y la Gravedad Específica.....	38
2.2.4. El Azufre en el Petróleo .....	39
2.2.5. Geoquímica del Azufre en Hidrocarburos .....	39
2.2.6. Agriamiento de los Fluidos de Reservorio.....	42
2.2.6.1. Reducción microbiológica de sulfatos .....	42
2.2.6.2. Reducción termoquímica de sulfatos a azufre por parte de los hidrocarburos .....	42
2.2.6.3. Hidrólisis térmica del azufre orgánico .....	42
2.2.6.4. Hidrólisis de sulfuros metálicos .....	43
2.2.6.5. Desorción de H <sub>2</sub> S de sedimentos .....	43
2.2.7. Importancia del Azufre y sus Compuestos .....	44
2.2.8. Métodos para Determinar el Contenido de Azufre .....	45
2.2.8.1. ASTM D 1266, Azufre en Productos de Petróleo por el Método de la Lámpara .....	46
2.2.8.2. ASTM D 129, Azufre en Producto de Petróleo por el Método de la Bomba .....	47
2.2.8.3. ASTM D 1219 Y D 1323, Mercaptano de Azufre en los Combustibles para Turbinas de Aviación: .....	47
2.2.8.4. Importancia de los Resultados .....	48
2.2.9. La Vigencia de Dos Normas .....	49

2.2.9.1. Corrosión en lámina de cobre .....	52
2.2.10. Influencia del Contenido de Azufre en el Combustible para Motores Diesel .....	55
2.2.11. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X.....	57
2.2.11.1 Desventajas y limitaciones del método:.....	60
2.2.12. Descripción de las Técnicas de Fluorescencia de Rayos X .....	60
2.2.13. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X en la Industria del Petróleo. ....	61
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	63
3.1. Clasificación Fisicoquímica de las Muestras de Crudo Bajo las Normas ASTM.....	63
3.1.1. Medición de la Gravedad API (Método del Hidrómetro ASTM D 287).....	66
3.1.2. Medición de la Densidad (Método del Picnómetro) .....	68
3.1.3. Método de Agua y Sedimento de Petróleo Crudo (Método por Centrifugación, ASTM D 96) .....	71
3.2 Determinación de Azufre en Productos del Petróleo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94 .....	73
3.3. Diseño y Fabricación de la Prueba no Estandarizada de “Corrosión al Cobre” ...	77
3.4. Evaluación del Decreto Ambiental 638 sobre la Calidad del Aire y Control de Contaminación .....	87
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	89
4.1. Clasificación Fisicoquímica de las Muestras de Crudo Bajo las Normas ASTM.....	89
4.1.1. La gravedad API .....	89
4.1.2. Densidad.....	90
4.1.3. Porcentaje de agua y sedimentos: .....	91
4.2. Determinación de Azufre en Productos del Petróleo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94 .....	93
4.3. Diseño y Fabricación de la Prueba no Estandarizada de “Corrosión al Cobre” ...	94

4.4. Evaluación del Decreto Ambiental 638 Sobre la Calidad del Aire y Control de Contaminación .....	96
CONCLUSIONES .....	98
RECOMENDACIONES.....	100
BIBLIOGRAFÍA .....	102
APÉNDICE A: TABLA 2 (ASTM TABLE 5) DE CORRECCION DE LA °API A 60° F DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE CRUDO UTILIZADAS;	<b>Error! Marcador no definido.</b>
APÉNDICE B: DECRETO 638 ACERCA DE LAS NORMAS SOBRE LA CALIDAD DEL AIRE Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN;	<b>Error! Marcador no definido.</b>
APÉNDICE C: FICHA TÉCNICA PARA LA REALIZACIÓN DE LA PRÁCTICA “DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN MUESTRAS DE CRUDO A TRAVÉS DE LA PRUEBA DE CORROSIÓN AL COBRE” .....	<b>Error! Marcador no definido.</b>
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO .....	104

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 2.1. Átomo Excitado-Emisión <sup>[11]</sup> .....	59
Figura 2.2 Esquema del Funcionamiento del Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X para la Detección de Azufre (Fuente: Refinería de P.L.C.) ..	62
Figura 2.3 Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X para la Detección de Azufre (Fuente: Refinería de P.L.C.) .....	62
Figura 3.1 Crudos Seleccionados para el Proyecto a Realizar .....	64
Figura 3.2. Medición de la Temperatura Ambiente del Crudo .....	67
Figura 3.3. Medición de la Gravedad API en Una de las Muestra.....	68
Figura 3.4. Peso de las Muestras Listas en el Picnómetro a Temperatura Ambiente .....	69
Figura 3.5. Reflejo de la Muestra de Crudo Pesada Una Vez Alcanzada la Temperatura de 100 y 130 ° F .....	70
Figura 3.6. Baño de Agua donde Fue Calentada la Muestra.....	72
Figura 3.7. Muestras Colocadas en la Centrifugadora .....	72
Figura 3.8. Muestra de Crudo Una Vez Hechos los Respectivos Ensayos .....	73
Figura 3.9. Equipo en Funcionamiento para Determinar el Porcentaje de Azufre de Una de las Muestras .....	74
Figura 3.10 Lectura del Porcentaje de Azufre en el Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94 .....	75
Figura 3.11. Preparación de Cada una de las Muestras antes de Ser Introducidas en el Equipo .....	76
Figura 3.12. Equipo con la Muestra de Crudo ya Debidamente Envasada para Comenzar la Prueba .....	76
Figura 3.13. Equipo Fabricado para la Prueba de Corrosión al Cobre sin las Botellas donde se Introducirán las Muestras de Crudo.....	79
Figura 3.14. Modelo de la Lámina de Cobre a ser Utilizada en la Prueba.....	80

	<b>Pág.</b>
Figura 3.15. Manipulación de los Guantes antes de la Realización de la Prueba sin la Tapa que Contiene el Equipo .....	81
Figura 3.16. Equipo con la resistencia que se utilizó para alcanzar la temperatura de trabajo.....	82
Figura 3.17. Soporte Metálico para Sujetar las Muestras de Crudo en el Momento de la Prueba.....	83
Figura 3.18. Platinas de Hierro Donde Serán Colocadas las Láminas que Estarán Suspendidas en el Crudo Antes de Alcanzar la Temperatura Deseada.....	83
Figura 3.19. Equipo en Funcionamiento Esperando Alcanzar la Temperatura Deseada .....	85
Figura 3.20. Momento de la Prueba de Corrosión al Cobre con las Láminas Sumergidas en cada Una de las Muestras .....	85
Figura 3.21. Muestra Una Vez Terminada la Prueba de Corrosión al Cobre con su Respectiva Lámina Sumergida.....	86
Figura 3.22. Observación de la Coloración de la Lámina de Cobre Una Vez Terminada la Prueba de Corrosión al Cobre .....	87
Figura 4.1. Muestra el Cambio de Coloración con Respecto al Contenido de Azufre de cada una de las Muestras Seleccionadas .....	96

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 3.1. Corrección de los Grados API de la de la Primera Muestra de Crudo.....	68
Tabla 4.1 Gravedad API de las Muestras.....	90
Tabla 4.2. Densidad de las Muestras de crudo.....	91
Tabla 4.3. Datos del Tubo de Centrifuga y Muestras Usadas.....	92
Tabla 4.4. Porcentaje de Agua y sedimentos. Método de Centrifugación .....	92
Tabla 4.5. Porcentaje de Agua y Sedimentos de las Muestras de Crudo .....	92
Tabla 4.6 Resultados del Porcentaje de Azufre por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X ASTM 2622-94.....	94
Tabla 4.7. Masa de Azufre Libre Obtenida en la Refinería de Puerto La Cruz por la Prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	96

## RESUMEN

En el proyecto llevado a cabo evaluamos el contenido de azufre compaginando la prueba de Corrosión al Cobre con la prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X-ASTM D 2622-94, para la cual se diseñó y fabricó un equipo basado en los principios del funcionamiento del equipo de la prueba de Corrosión al Cobre y a la vez, se realizaron cuatro pruebas de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X en la Refinería de Puerto La Cruz, una para cada muestra de crudo, las cuales fueron obtenidas a boca de pozo; esto para que la cantidad de azufre que pudiese contener fuese más significativa que una muestra obtenida de la refinería, la muestra 1 dio un % de azufre de 0,849, la muestra 2 2,59%, la muestra 3 3,490 y la muestra 4 3,6745. Con antelación, las muestras de crudo se caracterizaron, la muestra 1 arrojó un °API de 9.9, y el % de A y S no se pudo determinar con exactitud, ya que presentaba más de un 25% de agua, la muestra 2 °API 6.9, el % de A y S 3,4, la muestra 3 °API 9,9, % de A y S 0,3 y la muestra 4 un °API 10,1, el % de A y S 3.45. Todos estos valores de °API ya corregidos, además se le calculó la densidad a las diferentes temperatura como lo indica el método del picnómetro. Se procedió a realizar las prácticas en el equipo diseñado y fabricado, tanto para 3 como para 5 horas a partir de la temperatura deseada (80 °C), donde se sumergían las láminas de cobre en las muestras de crudo, en cada fin de término de tiempo de práctica, se sacaban las láminas de cobre y se limpiaban para el respectivo análisis. Este proceso se efectuó 2 veces para tiempos de 3 horas y 2 para tiempos de 5 horas, para cada una de las muestras. Se pudo observar que las láminas de la muestra 1 eran las que presentaban la coloración más oscura, por oxidación por agua y no por el azufre que además era el de menor porcentaje; el resto de las láminas se mostraron en consonancia con los resultados de la refinería, ya que la muestra 2 presentó un grado de coloración menor que la muestra 3 y 4 y estas últimas aumentaban su tonalidad una con respecto a la otra, sin embargo la diferencia no fue tan significativa a simple vista, debido a que aunque el % de azufre es mayor en la muestra 4 la diferencia con la muestra 3 es muy poca. Al realizar la comparación entre el porcentaje de azufre de cada una de las muestras de crudo con los valores límite de azufre presentes en el decreto 638 sobre los límites de calidad del aire, se determinó que todas las muestras

estaban dentro de los límites admisibles de azufre para trabajar en el laboratorio sin peligro para la salud.

# CAPÍTULO I.

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del Problema

El azufre por ser un elemento de la naturaleza, cumple con una serie de funciones específicas, tal y como lo es su propio ciclo, de igual manera el efecto que incurre en otros elementos químicos o superficies naturales. Se debe acotar que cuando se habla del azufre como elemento químico, se refiere a un elemento no metálico, el cual es insípido e inodoro, que presenta un color amarillento pálido, que a su vez es también llamado piedra inflamable, gracias a su gran capacidad de combustión y se puede mencionar que todas las formas de azufre son insolubles en agua, y las formas cristalinas son solubles en disulfuro de carbono.

El azufre es un elemento activo que se combina verdaderamente con la mayor parte de los elementos químicos conocidos. Puede hallarse tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede constituir compuestos iónicos así como covalentes y covalentes coordinados. Sus funciones se limitan principalmente a la producción de compuestos de azufre. La aplicación industrial más importante del azufre es la fabricación de compuesto como ácido sulfúrico, sulfitos, sulfatos y dióxido de azufre. Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental se utilizan en la vulcanización del caucho, y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos. El Ion se reconoce como sulfuros de plomo. La identificación del heteroátomo presente en el compuesto de interés, permite sugerir la presencia de grupo funcional determinado, reduciendo de esta forma el rango de compuestos al cual pertenece la muestra.

El estado avanzado de la recuperación secundaria en muchos yacimientos y la existencia de muchos reservorios de origen evaporítico, hacen necesaria una revisión de la cuestión vinculada con la presencia en crudos y gases del azufre y sus compuestos. El

azufre es el heteroátomo (átomo diferente a carbono e hidrógeno) más abundante en los petróleos. Probablemente en segundo orden se encuentran el nitrógeno y sus compuestos. Las principales especies de nitrógeno se concentran en los residuos de mayor punto de ebullición del petróleo, por su parte, los compuestos de azufre se particionan, preferencialmente, en gas natural, gasolinas naturales y crudos, en estos dos últimos según el punto de ebullición de cada especie. Por ejemplo, el gasoil de corte contiene la mitad del azufre del crudo respectivo.

La presencia de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), puede afectar críticamente la viabilidad económica de un descubrimiento de hidrocarburos. Si el gas no puede entregarse en especificación será necesario incluir procesos de endulzamiento (remoción de gas agrio) y la corrosión será más severa en las instalaciones. El azufre está presente en el petróleo en muchas formas moleculares diferentes.

En el petróleo el azufre afecta las propiedades físicas del petróleo tales como la densidad y la viscosidad (existen correlaciones azufre gravedad API). Además el contenido de azufre en el crudo afecta el valor comercial del mismo. Las formas del azufre predominantes en los petróleos son tiofenos y sulfuros cíclicos, en algunos crudos también disulfuro y mercaptanos.

Entonces, teniendo en cuenta lo antes mencionado, donde se le debe dar importancia al estudio de la presencia del azufre en los hidrocarburos, se hace necesario el diseño de un mecanismo que permitirá la detección de azufre, que dará un resultado cualitativo, este diseño se fundamenta en la prueba de “Corrosión al cobre”, donde se realizará un proceso ingenieril, que permita la fabricación lo más exacta y eficaz posible, de un equipo, que ayude al estudio del azufre de las muestras de crudo en estudio, la cual sería importante implementar en el laboratorio de procesamiento de hidrocarburo de la Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui. Este diseño será aplicado, sustentándose de igual forma en la anterior realización de pruebas según la norma ASTM D 2622-94,

que se llevarán a cabo en la refinería de Puerto La Cruz, dichas pruebas darán un enfoque más exacto en la detección del azufre de la muestra, sirviendo estos valores como base o punto de partida para la comparación de la valoración que se presente en la prueba de “Corrosión al cobre”.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo General**

Evaluar un procedimiento no estandarizado para la determinación de azufre en muestras de crudo a aplicarse en el laboratorio de procesamiento de hidrocarburos de la Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

1. Clasificar de forma físico-química las muestras de crudo bajo las normas ASTM, usadas en el laboratorio de procesamiento de hidrocarburos de la Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui.
2. Aplicar la norma ASTM D 2622-94 de espectrometría de fluorescencia de rayos x, en la refinería de Puerto La Cruz.
3. Diseñar la prueba no estandarizada de “Corrosión al Cobre” para la detección de azufre libre y combinado, usando los resultados de la prueba ASTM D 2622-94.
4. Evaluar que el procedimiento no estandarizado cumpla con el decreto ambiental n° 638 acerca de las normas sobre la calidad del aire y control de la contaminación.

## **CAPÍTULO II.**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. Antecedentes**

**Tissot y Welte**, reportaron que el contenido de azufre en petróleos y bitúmenes varía desde menos de 0,05 a más de 14 %, pero pocos crudos comerciales exceden el 4 %. Ensayando 9000 muestras TISSOT y WELTE reportaron un promedio de 0,65 % de azufre total.

Los petróleos conteniendo menos del 1 % de azufre total se denominan de bajo azufre y los que contienen más son de alto azufre. En general los petróleos con alto azufre provienen de rocas carbonáticas y evaporíticas y los de bajo azufre de secuencias clásticas.<sup>[1]</sup>

**Perla Elizondo de Cota**, Empleó varios métodos para determinar cuantitativamente el azufre presente en diversos materiales, como colorantes, reactivos, hules e hidrocarburos. Estos materiales han sido estudiados por Gravimetría y por Combustión, apoyándose para esta última en el Horno de Inducción y por otro lado en la Bomba Calorimétrica (Bomba Parr). A un Horno de Inducción “Leco” 532-00 se le adaptó un titulador automático “Leco” para realizar los análisis de azufre.<sup>[2]</sup>

**Johnson B**, según sus estudios realizados los compuestos de azufre están contenidos de forma natural en crudos que sirven de materia prima para fabricar combustibles derivados del petróleo. Concluye que los compuestos de azufre pueden reducir la eficiencia y limitar la capacidad de almacenamiento de oxígeno (que mide el rendimiento de los catalizadores) de los convertidores catalíticos utilizados en los automóviles. La mayor parte de la gasolina que se vende en Estados Unidos tiene un nivel de azufre relativamente elevado. La media nacional de azufre en la gasolina

convencional (no reformulada) era de aproximadamente 350 ppm, y una cuarta parte de las muestras superaba los 500 ppm. Los niveles de azufre de los combustibles diesel eran incluso superiores.<sup>[3]</sup>

## 2.2. Fundamentos Teóricos

### 2.2.1. Clasificación de los Petróleos Crudos

El conocimiento de los constituyentes del petróleo crudo es muy importante para el refinador.

Las características que permiten clasificar al crudo se determinan por procesos simples y económicos.

Dicha clasificación se puede efectuar según la composición química, la densidad o la cantidad de azufre total presente en el crudo.<sup>[9]</sup>

#### 2.2.1.1. Clasificación según la composición química

También denominada base del crudo. En este caso se consideran las cantidades relativas de parafinas y asfaltos que contienen, según el siguiente esquema:

- **Petróleos Crudos Parafínicos:** Tienen alto contenido de hidrocarburos parafínicos y bajo contenido de asfalto en el reducido.

- **Petróleos Crudos Nafténicos:** tienen trazas de hidrocarburos parafínicos y alto contenido de asfalto en el reducido.

- **Petróleos Crudos Mixtos:** Contienen ceras parafínicas y asfáltenos. Están presentes sustancias parafínicas, nafténicas y aromáticas, aunque ninguna en forma preponderante. Sus propiedades son intermedias entre los otros dos tipos mencionados.<sup>[9]</sup>

### 2.2.1.2. Clasificación según la densidad

A los fines de unificar la terminología utilizada internacionalmente, la "Comisión de Programas Científicos" del Congreso Mundial del Petróleo, acuerda la siguiente clasificación; adoptando como límite de valor definitivo la densidad del agua a 4°C (1.000 Kg. de agua /m<sup>3</sup> o, en términos de °API = 10).

<b>TIPO DE CRUDO</b>	<b>°API</b>	<b>DENSIDAD (kg/m<sup>3</sup>)</b>
Liviano	> 31,1	< 870
Medio	22,3 - 31,1	920 - 870
Pesado	10,0 - 23,3	1.000 - 920

Por regla general, los petróleos más livianos son los más caros pues los crudos destinados a lubricantes requieren mayores condiciones de planta y de elaboración que los destinados a combustibles, pero sus productos finales son mejor pagos.<sup>[9]</sup>

### 2.2.1.3. Clasificación según el tenor de azufre presente

Los compuestos de azufre presentes en el crudo, pueden ser corrosivos o no. Atendiendo a la cantidad de azufre presente, los crudos suelen denominarse corrosivos (agrios) o dulces. No existe mundialmente un criterio numérico, para la clasificación; pero los valores adoptados comercialmente, se encuentran entre los siguientes límites:

- ✚ Petróleo dulce: Menos del 0,5% S.
- ✚ Petróleo medio: Entre 0,5 y 2% S.
- ✚ Petróleo agrio: Mas del 2% S.<sup>[9]</sup>

## **2.2.2. Determinaciones a Efectuar sobre un Petróleo Crudo**

### **2.2.2.1. Densidad**

Es la masa (medida en vacío), expresada en gramos, de la cantidad de volumen medida en cm<sup>3</sup> o ml de la temperatura a que se determina. La gravedad específica es la relación de la masa a la unidad de volumen de un líquido, al peso del mismo volumen de agua pura a 15°C ó 60°F.

En la actualidad, en el laboratorio se determina con densímetro automático (A.S.T.M. D-5002). En caso de crudos pesados se determina con hidrómetro (A.S.T.M. D-1298). En el caso de aceites muy viscosos o semi-sólidos se determina con picnómetro.

El hidrómetro es un instrumento utilizado para medir la gravedad específica de los líquidos.

Generalmente hablando, un mayor valor de gravedad API en un producto de refinería representa que este tiene un valor comercial. Esto básicamente debido a la facilidad (operacional y económica) de producir destilados valiosos como gasolina, jet fuel y gasóleo con alimentaciones de crudos livianos y a los altos rendimientos de los mismos. Esta regla es válida hasta los 45 grados API, más allá de este valor las cadenas moleculares son tan cortas que hacen que los productos tengan menor valor comercial.

El picnómetro es un instrumento sencillo utilizado para determinar con precisión la densidad de líquidos. Su característica principal es la de mantener un volumen fijo al colocar diferentes líquidos en su interior. Esto nos sirve para comparar las densidades de dos líquidos pesando el picnómetro con cada líquido por separado y comparando sus masas. La densidad tiene importancia en la industria del petróleo debido a varios motivos, algunos de ellos:

✚ Los tipos de hidrocarburos se distinguen por su densidad. La densidad crece en el orden parafínicos, nafténicos y aromáticos.

✚ En las relaciones comerciales para convertir peso a volumen y viceversa.

✚ Existen varios índices empíricos que se basan en la relación entre la densidad y otra propiedad.

Generalmente se usa el grado A.P.I. como una forma más sencilla de expresar la densidad. En las operaciones comerciales de crudos la densidad es uno de los parámetros considerados.

**La gravedad API**, de sus siglas en inglés American Petroleum Institute, es una medida de densidad que describe cuán pesado o liviano es el petróleo comparándolo con el agua. Si los grados API son mayores que 10, es más liviano que el agua y por lo tanto flotaría en ésta. La gravedad API es también usada para comparar densidades de fracciones extraídas del petróleo por ejemplo, si una fracción de petróleo flota en otra, significa que es más liviana, y por lo tanto su gravedad API es mayor. Matemáticamente la gravedad API no tiene unidades. Sin embargo al número se le coloca la denominación grado API.<sup>[9]</sup>

### 2.2.2.2. Fórmula de la gravedad API

La fórmula usada para obtener la gravedad API es la siguiente:

$$\text{Gravedad API} = (141,5/\text{GE a } 60\text{ }^{\circ}\text{F}) - 131,5$$

La fórmula usada para obtener la gravedad específica del líquido derivada de los grados API es la siguiente:

$$\text{GE a } 60\text{ }^{\circ}\text{F} = 141,5/(\text{Gravedad API} + 131,5)$$

60 °F (o 15 5/9 °C) es usado como el valor estándar para la medición y reportes de mediciones.

Por lo tanto, un crudo pesado con una gravedad específica de 1 (esta es la densidad del agua pura a 60 °F) tendrá la siguiente gravedad API:

$$(141,5/1,0) - 131,5 = 10,0 \text{ grados API.}^{[9]}$$

### 2.2.2.3. Clasificación de los Grados

Generalmente hablando, un mayor valor de gravedad API en un producto de refinería representa que éste tiene un mayor valor comercial. Esto básicamente debido a la facilidad (operacional y económica) de producir destilados valiosos como gasolina, jet fuel y gasóleo con alimentaciones de crudos livianos y a los altos rendimientos de los mismos. Esta regla es válida hasta los 45 grados API, más allá de este valor las cadenas moleculares son tan cortas que hacen que los productos tengan menor valor comercial.

El Petróleo es clasificado en liviano, mediano, pesado y extrapesado, de acuerdo con su medición de gravedad API.

Crudo liviano es definido como el que tiene gravedades API mayores a 31,1 °API.

Crudo mediano es aquel que tiene gravedades API entre 22,3 y 31,1 °API.

Crudo Pesado es definido como aquel que tiene gravedades API entre 10 y 22,3 °API.

Crudos extrapesados son aquellos que tienen gravedades API menores a 10 ° API.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.4. Contenido de Agua**

La especificación del contenido de máximo de agua está relacionada al costo de transporte y procesamiento. El porcentaje no debe ser mayor del 1 al 2%. La determinación se efectúa por destilación (A.S.T.M. D-4006).

El equipo de destilación consiste en un balón que lleva una trampa graduada en el cono inferior en ml. o décimas de ml. Se coloca en el balón una determinada cantidad de crudo y una cantidad igual de un "carrier" que codestila con el agua presente en la muestra. Los productos livianos y el agua condensan y por rebalse los livianos vuelven al balón en tanto que el agua desciende al fondo del cono graduado, donde se mide.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.5. Agua y Sedimentos**

Es común que el petróleo crudo contenga arcilla que interfiere obturando equipos. Los métodos para su determinación pueden diferir entre el campo y la refinería por razones prácticas y económicas. No obstante en caso de transacciones comerciales debe especificarse exactamente cuál será el método acordado para su control.

En las refinerías se utiliza la A.S.T.M. D-4006 para la determinación de agua y la A.S.T.M. D-4807 para la determinación de sedimentos por filtración.

En el campo suele utilizarse la ASTM D-96 (Agua y sedimentos) por uno de los tres métodos de centrifugación según el tipo de crudo:

-  Crudos parafinosos: con calentamiento.
  
-  Crudos asfálticos: Solventes aromáticos (tolueno).
  
-  Otras muestras: emulsificadores.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.6. Azufre**

Es importante porque la complejidad y costos de la operación en refinerías se incrementan proporcionalmente con el incremento del contenido de azufre en el crudo. Las cantidades presentes en crudo varían desde prácticamente nada hasta algunos porcentajes importantes. En el caso de las naftas dichos compuestos tienen acción corrosiva.

La determinación de azufre se efectúa según la norma ASTM D-4294. Actualmente se utiliza la técnica de quimiluminiscencia. La radiación característica derivada a partir de una fuente de Rayos X, escomparada con la de muestras patrón, cuyo contenido de azufre (% en peso) es conocido. La determinación de mercaptanes se efectúa por medición de la cantidad de nitrato de plata que se combina con ellos.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.7. Tensión de vapor**

En un producto de petróleo, la presión de vapor refleja un valor resultante de las distintas presiones de vapor de las fracciones que la forman. La presión de vapor de un líquido es una medida de su tendencia a vaporizarse, debido a la presión ejercida por las moléculas del líquido en su superficie libre. Para un líquido dado esta presión es

solamente función de la temperatura. La presión de vapor del agua a su temperatura de ebullición es 14,7 psi que es la presión atmosférica.

En el laboratorio se determina la Tensión de vapor REID (T.V.R.), según la norma A.S.T.M. D-323 en una bomba de doble cámara a una temperatura de 37,8°C.

Esta TVR es algo menor que la presión de vapor verdadera (8 a 9%), está en función de las variables que intervienen y es solo un camino aproximado a fin de obtener el valor correcto. El dato obtenido se utiliza para el diseño de tanques de almacenaje.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.8. Sales**

Es importante su determinación por los problemas de corrosión que puedan originar. Generalmente se determinan como cloruros realizando una extracción con agua y determinando en el extracto la cantidad de cloruros presente por cualquier método volumétrico. Actualmente se utiliza el método ASTM D-3230 que es un método potenciométrico.

Los procesos de desalado se basan en el ingreso al petróleo de agua dulce, en porcentajes que van del 5 al 10%, para proceder a la deshidratación posterior con algunos de los sistemas conocidos. Conviene realizar este proceso en yacimientos pues se evitan procesos corrosivos en cañerías y fondo de tanques de almacenaje; pero en la mayoría de los casos, los yacimientos no poseen agua dulce y se limitan a deshidratar solamente.

Las ventajas que origina el desalado del crudo pueden enumerarse:

- 1.- Incremento de la economía de combustible.
- 2.- Reducción de las tareas de limpieza.

- 3.- Reducción de las tareas de mantenimiento.
- 4.- Menor consumo de NH<sub>3</sub>.
- 5.- Aumento de la vida útil del catalizador.
- 6.- Aumento de la eficiencia operativa de la destilería.
- 7.- Reducción de la corrosión por sulfuro.

Actualmente se utiliza el método ASTM D-3230 que es un método potenciométrico.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.9. Viscosidad**

Es una medida de la resistencia a fluir de un líquido. La viscosidad de los líquidos varía ampliamente desde fluidos como el agua hasta sólidos que no pueden movilizarse sin calentamiento.

Una baja viscosidad indica generalmente alto rendimiento en nafta y diesel, y una alta viscosidad indica alto rendimiento en asfalto, pero en ningún caso da indicación de calidad.

El parámetro de viscosidad se utiliza en el diseño de tuberías de yacimientos y los ductos y bombas entre el almacenaje en refinerías y las instalaciones de procesamiento. Existen diferentes métodos de laboratorio para determinar este parámetro, y se trabaja a distintas temperaturas, teniendo en cuenta que el flujo del fluido sea constante y no obture los tubos.

Actualmente se utiliza más la viscosidad cinemática (A.S.T.MD-445), pues existe una relación lineal entre el logaritmo de la inversa de la temperatura y el logaritmo de la viscosidad a dicha temperatura, que permite inferir teóricamente datos, si se cuenta con dos puntos de dicha recta (Ley de Walther).

La viscosidad cinemática se determina con pipetas viscosimétricas que se suspenden directamente en un baño de temperatura constante. La serie de pipetas cubre un amplio rango de viscosidad. Estas pipetas tienen mayor exactitud, usan una pequeña cantidad de m Los métodos más tradicionales son:

✚ La viscosidad SAYBOLT UNIVERSAL es el tiempo medido en segundos para el flujo de 60 c.c. de muestra contenida en tubo, a través de un orificio calibrado, a temperatura constante.

✚ La viscosidad SAYBOLT FUROL es determinada exactamente igual, salvo que el orificio es mayor pues es para líquidos más viscosos.<sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.10. La centrifugación**

Es un método por el cual se pueden separar sólidos de líquidos de diferente densidad mediante una centrifugadora, la cual imprime a la mezcla un movimiento rotatorio con una fuerza de mayor intensidad que la gravedad, provocando la sedimentación del sólido o de las partículas de mayor densidad.

Este es uno de los principios en los que se basa la densidad: Todas las partículas, por poseer masa, se ven afectadas por cualquier fuerza (origen de una aceleración). La centrifugación impone, gracias a la aceleración centrífuga, un efecto parecido al gravitacional: Las partículas experimentan una aceleración que las obliga a sedimentar. La centrifugación puede dividirse en primera instancia en dos grandes grupos: La preparativa y la analítica. En la primera, se obtienen grandes cantidades del material que se desea estudiar, mientras que en la segunda se procede al análisis de las macromoléculas en una ultracentrifugación. Existen diversos métodos de centrifugación y una extensa variedad de técnicas derivadas de esta.

Dos fases distintas se forman en el recipiente durante la centrifugación: El sedimento el cual Generalmente no tiene una estructura uniforme y El centrifugado o el concentrado que es el líquido flotante, a menudo claro, algunas veces nublado, debido a la presencia de las partículas coloidales que no se depositan fácilmente. Sin embargo puede también contener varias fases si el líquido intersticial de las mezclas contiene el elemento con diversas densidades, tales como aceites por ejemplo. <sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.11. Principio**

El método de separación es similar a la separación por gravedad. La fuerza motriz es mayor al ser resultado de la rotación del líquido: en el caso de la sedimentación, donde la fuerza motriz es el resultado entre las diferencias en densidad de las partículas sólidas y líquidas, la separación se logra con una fuerza del orden de 1000 a 20000 veces mayor que la gravedad. La sedimentación de sólidos en líquidos está gobernada por la ley de Stokes, que indica que las partículas sedimentan más fácilmente cuando mayor es su diámetro, su peso específico comparado con el del líquido, y cuando menor es la viscosidad del líquido. Por ello, cuando se quiere favorecer la sedimentación se trata de aumentar el diámetro de las partículas, haciendo que se agreguen unas a otras, proceso denominado coagulación y floculación. <sup>[9]</sup>

#### **2.2.2.12. Tipos de centrifugación**

 **Centrifugación Diferencial:** Se basa en una diferencia en la densidad de las moléculas. Esta diferencia debe ser grande para poder ser observada al centrifugar: Las partículas que posean densidades similares sedimentaran juntas. Este método es inespecífico, por lo que se utiliza como centrifugación preparativa para separar partículas de otros componentes en la mezcla. <sup>[9]</sup>

✚ **Centrifugación Isopícnica:** También conocida como centrifugación Zonal. Las partículas se separan al usar medios de diferente densidad. Las partículas con mayor densidad que el medio sedimentaran en el fondo (Botón o precipitado, pellet en inglés). Aquellos componentes de la mezcla con menor densidad al medio quedarán en el sobrenadante (supernatant) mientras que las partículas con densidad similar a la del medio de centrifugación, quedarán en una zona intermedia entre el precipitado y el sobrenadante. El medio puede no presentar gradientes de concentración (centrifugación zonal sin gradiente) o tener diferencias de concentración (centrifugación zonal con gradiente).<sup>[9]</sup>

✚ **Ultracentrifugación:** Permite estudiar las características de sedimentación de estructuras subcelulares. Utiliza rotores especiales (fijos o de columpio) y sistemas de monitoreo. Existen diferentes maneras de monitorear la sedimentación de las partículas en la ultracentrifugación, el más común de ellos mediante luz UV o interferones.<sup>[9]</sup>

El conocimiento del contenido de agua es extremadamente importante en la compra, venta, transferencia y refinación de petróleo crudo, ya que de acuerdo a este parámetro el precio varía. De igual forma, su determinación es esencial para determinar qué procedimientos son necesarios en el Campo para lograr retirar dicha agua, hasta los volúmenes permitidos. La determinación del contenido de sedimentos y agua se requiere, para establecer con precisión los volúmenes netos de petróleo crudo que se negocia en transacciones de venta, intercambio, interventoría, transferencia de custodia, liquidación de regalías e impuestos sobre petróleo crudo. Una excesiva cantidad de agua y sedimentos en el petróleo crudo, también puede generar problemas operacionales, como corrosión de equipos y problemas en el procesamiento y transporte del mismo, generando costos de tratamiento y reparación.

A nivel internacional se ha establecido que los crudos para poder ser comercializados deben poseer un % de agua menor 1 % y en crudos destinados a operaciones de refinación este debe ser menor de 0.7 %.<sup>[9]</sup>

### **2.2.3. Factores que Afectan la Densidad y la Gravedad Específica**

El Principio de Arquímedes, el cual enunció que todo objeto de volumen V sumergido en un fluido es impulsado hacia arriba por una fuerza igual al peso del fluido de volumen V interpretándose como el efecto del empuje ascendente que es directamente proporcional al peso del líquido desplazado. Por otra parte, la ley de Boyle establece que para un peso de gas dado a temperatura constante, la densidad de un gas es directamente proporcional a la presión absoluta.

La densidad es función de la temperatura y de la presión. La variación de la densidad de los líquidos es muy pequeña salvo a muy altas temperaturas. La ley de Charles (Gay – Lussac) establece que para un peso de gas dado a presión constante, el volumen varía directamente con la temperatura absoluta, por consiguiente la densidad de un gas es inversamente proporcional a la temperatura absoluta.

La densidad de un gas disminuye al incrementar la temperatura o al disminuir la presión y aumenta al disminuir la temperatura o al aumentar la presión. También se puede decir que estas propiedades del fluido se ven afectadas por la cohesión entre las moléculas del fluido y el número de moléculas, por unidad de volumen, los cuales dependen siempre de la temperatura. Como la actividad y la cohesión molecular aumentan y cuando aumenta la temperatura, existen menos moléculas en un volumen dado de fluido al aumentar la temperatura, por lo tanto la densidad y la gravedad específica disminuyen la temperatura. [9]

#### 2.2.4. El Azufre en el Petróleo

La mayor parte del azufre presente en el petróleo está unido orgánicamente al carbono (OSC) y la menor se encuentra como  $H_2S$  y S elemental. Los hidrocarburos de más alto peso molecular concentran en su estructura la mayor parte del azufre presente en el crudo.

Las formas más simples de OSC son:

- Mercaptanos o Tioles:  $H - S - R$  (R = grupo Alquilo).
- Sulfuros de Alquilo:  $R - S - S - R$ .
- Sulfuro de Carbonilo:  $S = C = O$ .

Hasta 1948 solo 25 compuestos de azufre habían sido identificados en petróleo, en 1966 ya llegaban a 176 los compuestos aislados e identificados. Hasta años recientes (1985) la estructura precisa de OSC solo había sido establecida para compuestos de bajo peso molecular (hasta  $C_{15}$  y puntos de ebullición hasta  $250 - 300$  °C). Sin embargo, lamentablemente, entre un 60 y 80 % de azufre combinado se concentra en las fracciones con puntos de ebullición superiores a  $300$  °C.<sup>[4]</sup>

#### 2.2.5. Geoquímica del Azufre en Hidrocarburos

El proceso de generación de petróleo es un proceso de conversión térmica del Kerógeno y los bitúmenes inmaduros asociados en petróleo y gas. Esta etapa de la evolución (catagénesis) ocurre con incremento de temperatura durante el enterramiento de la roca madre.

La naturaleza del proceso de migración por el cual el petróleo generado en la roca madre se desplaza hasta quedar atrapado es poco conocida. La subsecuente alteración “in situ” comprende:

- 1) La maduración del petróleo en el reservorio con cambio de composición que, en casos extremos incluye el craqueo de petróleo y gas (descomposición molecular con la formación de moléculas de menor peso molecular).
- 2) La biodegradación y el lavado por agua (que solubiliza las fracciones livianas) que ocurre en reservorios someros (con disminución de la calidad del petróleo y destrucción de compuestos).

La composición y naturaleza de la materia orgánica precursora (kerógeno) determinará la naturaleza del gas/petróleo que se genere y su relación.

La importancia de los heteroátomos: Nitrógeno, Azufre, Oxígeno y Metales (son heterocompuestos las moléculas que contienen átomos diferentes de carbono e hidrógeno (heteroátomos) es muy significativa en cuanto al origen y la alteración del petróleo.

El contenido de azufre del petróleo está determinado primariamente por el contenido del mismo en el kerógeno.

El “primer” petróleo contiene el más alto azufre el cual va disminuyendo con el aumento de la madurez.

El kerógeno es una mezcla de macromoléculas complejas derivadas en parte de biopolímeros modificados y en parte de nuevas macromoléculas formadas por condensación y polimerización de los precursores biogénicos. El azufre puede

reaccionar con los biopolímeros y moléculas precursoras y condensarse en el kerógeno. Cuando el enterramiento del sedimento aumenta el kerógeno evoluciona (diagénesis y catagénesis) involucrando la relación entre fracciones livianas (gas y petróleo) y pesadas (kerógeno residual).

La materia orgánica sedimentaria consiste en 85-97 % de kerógeno acompañado de 3-15 % de materia orgánica extraíble o bitumen. Ambos, kerógeno y bitumen contribuyen al petróleo por reacciones de degradación térmica (catagénesis) cuando los sedimentos se calientan durante el enterramiento aunque, cuantitativamente, el grueso del petróleo proviene del kerógeno. Los kerógenos con alto azufre producen petróleos con alto azufre. No es frecuente el análisis de azufre en kerógeno (Orr) particularmente porque con frecuencia está contaminado con Pirita (sulfuro de hierro). Los OSC biosintéticos son mayormente aminoácidos, sulfolípidos y ésteres de sulfato, sin embargo, sufren degradación microbiológica y enzimática que libera azufre.

El azufre liberado se presenta mayormente como:

- $\text{H}_2\text{S}$ , metilmercaptano ( $\text{CH}_3\text{-S-H}$ ) y dimetilsulfuro ( $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ ) en sedimentos jóvenes aunque algunos compuestos pueden pasar, por oxidación a formas elementales como Azufre (S) Polisulfuros ( $\text{S}_8$ ), Tiosulfatos ( $\text{R}_2\text{-S}_2\text{-O}_3$ ), Sulfitos ( $\text{R}_2\text{-SO}_3$ ) y sulfatos ( $\text{R}_2\text{-SO}_4$ ).
- El  $\text{H}_2\text{S}$  no existe solo en los sistemas sedimentarios sino siempre asociado con especies parcialmente oxidadas:  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^=$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^=$ .

El grado de madurez (transformación) del petróleo afecta el espectro de compuestos de azufre presente, petróleos inmaduros son normalmente ricos en azufre y tiene alto contenido de compuestos de azufre no tiofénico.

Durante la maduración, el contenido de azufre decrece y los compuestos no tiofénicos de azufre son preferencialmente degradados. Muchos aspectos de la geoquímica del azufre son comunes a todos los combustibles fósiles (petróleo, gas, carbón, lignita y lutitas petrolíferas).<sup>[4]</sup>

### **2.2.6. Agriamiento de los Fluidos de Reservorio**

El agriamiento (souring) es el mecanismo por el cual los compuestos de azufre (en particular el H<sub>2</sub>S y sus productos de reacción) ingresan a los fluidos de reservorio y egresan del mismo con la explotación de los fluidos. Revisaremos los mecanismos propuestos de agriamiento de reservorios de petróleo.<sup>[6]</sup>

#### **2.2.6.1. Reducción microbiológica de sulfatos**

Las bacterias anaeróbicas (SRB) reducen sulfatos a H<sub>2</sub>S cuando crecen en varios sustratos que contienen oxígeno tales como ácidos orgánicos de cadena corta, fenoles y benzoatos usualmente presentes en aguas de formación junto con los sulfatos.<sup>[6]</sup>

#### **2.2.6.2. Reducción termoquímica de sulfatos a azufre por parte de los hidrocarburos**

Este es el mecanismo más probable en yacimientos agrios (zona de Malargüe).<sup>[6]</sup>

#### **2.2.6.3. Hidrólisis térmica del azufre orgánico**

Particularmente encontrada en la producción de gas. Se ha demostrado que compuestos del tipo tiofénico presentes en crudos pesados (2 – 5 % de S), pueden ser desulfurizados a H<sub>2</sub>S a 200 °C. En presencia de carbonatos y arcillas, sulfuros y disulfuros también

pueden descomponerse a  $H_2S$ . Níquel y Vanadio catalizan la reducción. En petróleos livianos con S al 0,5 % este mecanismo es poco probable.<sup>[6]</sup>

#### 2.2.6.4. Hidrólisis de sulfuros metálicos

Ciertos polisulfuros metálicos de origen volcánico ( $FeS$ ,  $FeS_2$ ) pueden hidrolizarse en medio ácido, también pueden hacerlo los sulfuros de los metales alcalinos.<sup>[6]</sup>

#### 2.2.6.5. Desorción de $H_2S$ de sedimentos

$H_2S$  o polisulfuros pueden ser removidos de los sedimentos por ejemplo por inyección de agua.

Hemos visto varias especies del azufre y su concurrencia en los hidrocarburos resumamos las diferentes formas bajo las cuales el azufre puede estar presente en las fases y fracciones.

Compuestos de Azufre:

- Sulfuro de Hidrógeno:  $H_2S$
- Azufre elemental:  $S^0$
- Azufre orgánico no tiofénico

-  Alifático
-  Cíclico
-  Aromático

- Azufre orgánico tiofénico (compuestos heterocíclicos aromáticos)
- Alquiltiofenos y benzotiofenos
- Sulfuros orgánicos

- ✚ Dialquil
- ✚ Alquil ciclo alquil
- ✚ Alquilaril
- ✚ Cíclicos

.Disulfuros

- Sulfatos y Sulfuros Inorgánicos.<sup>[6]</sup>

### 2.2.7. Importancia del Azufre y sus Compuestos

Al igual que los hidrocarburos parafínicos, los compuestos del azufre acompañan a los hidrocarburos desde su generación hasta las últimas etapas de su comercialización como crudos o sus productos refinados (combustibles) o bien como gas natural o sus fracciones líquidas. Sin embargo, existe una diferencia importante entre las parafinas (PARA = poca, FINA = afinidad a reaccionar), las cuales no se transforman químicamente en su recorrido y los compuestos de azufre que nacen, mueren y se transforman en su recorrido.

Veamos algunos ejemplos de esto:

- Azufre (S) y ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) se consumen durante la corrosión de las instalaciones de fondo y superficie con formación de depósitos de sulfuros.

- $H_2S$  reacciona con el mercurio (Hg.) provenientes ambos del reservorio para formar cinabrio ( $HgS$ ).

- En procesos con tamiz molecular o simplemente en presencia de agua el  $H_2S$  reacciona con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) para formar sulfuro de carbonilo ( $SCO$ ).

- El sulfuro de cobre (reacción  $H_2S$  y cobre) reacciona con mercaptanos (RSH) disueltos en los hidrocarburos produciendo mercaptida cuprosa ( $RSCu$ ) y disulfuros.

La presencia del azufre y sus compuestos en los hidrocarburos líquidos y gaseosos tiene diferentes implicancias técnicas y comerciales:

- En los crudos, el contenido de azufre total le resta precio al mismo por cuanto encarece su remoción en refinería (en aquellas que tienen instalaciones para procesarlo).

- En el gas natural existen especificaciones máximas de entrega (4 ppmv de  $H_2S$  y 15 mg/sm<sup>3</sup> de azufre entero) que deben ser logradas tratando el gas con aminas u otros procesos de endulzamiento.

- En los combustibles existen especificaciones que también deben cumplirse (naftas: 0,05 % de S total y gas oil: 0,2 % de S total).

- En condensados, gasolinas naturales y GLP existen límites contractuales tales como corrosión máxima a la lamina de cobre, ensayo doctoro contenido de S volátil cuyo cumplimiento puede requerir también adulzamiento.<sup>[1]</sup>

### **2.2.8. Métodos para Determinar el Contenido de Azufre**

El azufre está presente en todos los crudos en formas y concentraciones variables. Aunque el azufre en compuestos aditivos especiales puede ser altamente benéfico, algunas veces indispensable para algunos aceites lubricantes, la presencia de azufre en los crudos es generalmente perjudicial. Cuando se destila un crudo, los derivados de azufre tienden a concentrarse en las fracciones más pesadas dejando las fracciones más livianas con un contenido relativamente bajo de azufre. El límite de tolerancia de las concentraciones de azufre depende del tipo de compuesto y del uso final de la fracción,

lo que da mayor importancia a las pruebas de contenido de azufre. Debido a que las formas de azufre y los productos de petróleo y sus aplicaciones son variables, existen varias clases de pruebas. A continuación se describen cuatro de las principales pruebas de contenido de azufre. Las dos primeras miden el contenido total de azufre, quemando la muestra y analizando los productos de combustión. Las otras dos pruebas miden los mercaptanos (derivados de azufre que contienen hidrógeno y un radical hidrocarburo) determinando la cantidad de nitrato de plata que se combina con ellos.<sup>[8]</sup>

#### **2.2.8.1. ASTM D 1266, Azufre en Productos de Petróleo por el Método de la Lámpara**

Es un método utilizado en la investigación de gasolina, Kerosene, nafta, hidrocarburos aromáticos industriales, etc.; productos que se pueden quemar directamente con mecha. Una segunda sección del método tiene que ver con la investigación de gasóleos, destilados pesados, ácidos nafténicos, fenoles alquil, productos con alto contenido de azufre y otros materiales que pueden ser quemados solo cuando han sido adecuadamente disueltos. La muestra se quema en una atmósfera artificial de 70% de dióxido de carbono y 30% de oxígeno, ya sea con la lámpara estándar con un quemador de tipo soplete. Los productos de la combustión son atrapados por medio de un absorbente de peróxido de hidrógeno que convierte los óxidos de azufre en ácido sulfúrico. Cuando se ha completado la combustión, la solución absorbente es limpiada con aire para remover el dióxido de carbono. Los resultados de la prueba pueden ser obtenidos acidimétricamente titulando la solución con hidróxido de sodio hasta que se produzca un cambio de color y relacionando la cantidad de reactivo añadido con el contenido de azufre. La muestra también puede ser quemada en aire y en este caso el azufre como sulfato en el absorbente se hace reaccionar con cloruro de bario para precipitar el sulfato de bario. El porcentaje en peso del precipitado se convierte matemáticamente en porcentaje en peso de azufre.<sup>[8]</sup>

### **2.2.8.2. ASTM D 129, Azufre en Producto de Petróleo por el Método de la Bomba**

Es aplicable a aceites lubricantes que contienen aditivos, concentrados aditivos y grasas lubricantes, materiales que no se pueden quemar en una lámpara de tipo de mecha. Otros productos de petróleo también se pueden ensayar por este método. Al quemar la muestra en una bomba que mantiene oxígeno bajo presión se producen óxidos de azufre. Cuando ha terminado la combustión y se ha revelado la presión se lava el interior de la bomba con agua destilada y las levaduras se hacen reaccionar con cloruro de bario para precipitar sulfato de bario. Lo mismo en que ASTM D 1266 combustión en aire, el contenido de azufre se determina pesando el precipitado. <sup>[8]</sup>

### **2.2.8.3. ASTM D 1219 Y D 1323, Mercaptano de Azufre en los Combustibles para Turbinas de Aviación:**

Estos dos métodos miden los mercaptanos por la cantidad de nitrato de plata que reacciona con ellos. En el primero de los métodos se agrega a la muestra nitrato de plata en abundancia para convertir los mercaptanos en mercaptidos de plata. El exceso de nitrato de plata en la solución se determina titulándola con tiocianato de amonio hasta que se produzca un cambio de color y anotando la cantidad añadida de reactivo. El segundo método incluye la titulación directa con nitrato de plata y se puede llevar a cabo de dos formas. Con el procedimiento amperimétrico, se alcanza el Punto final cuando una solución electrolítica de la muestra comienza a conducir electricidad.

Con el método potenciométrico se alcanza el punto final cuando la solución electrolítica presenta un cambio brusco en el voltaje. En los dos casos la concentración de mercaptanos se relaciona con la cantidad añadida de nitrato de plata para producir el punto final. <sup>[8]</sup>

#### **2.2.8.4. Importancia de los Resultados**

El contenido de azufre, determinado por las pruebas, está estrictamente limitado por especificaciones en la mayoría de los productos de petróleo. Para cumplir con las especificaciones y eliminar el exceso de azufre se requieren generalmente procesos complejos de refinación, aunque se pueden alcanzar los mismos resultados efectuando una mezcla con una base de bajo contenido de azufre.

Aunque las fracciones más ligeras de petróleo son por naturaleza de bajo contenido de azufre, las especificaciones son más estrictas. El contenido de azufre en los combustibles, gasolinas y combustibles diesel ligeros es particularmente crítico debido al efecto del azufre en la corrosión y formación de depósitos en la máquina. El azufre también conduce a la formación de gomas en la gasolina en tanques y carburadores.

Algunos motores diesel de alta velocidad son diseñados para tolerar contenidos de azufre en el combustible hasta del 1.0% mientras que los motores más pesados de baja velocidad utilizados en aplicaciones industriales y marinas pueden tolerar contenidos de azufre de hasta el 3.0%. En cualquier caso, el efecto puede ser reducido por el uso de aceites lubricantes especiales altamente detergentes. Los combustibles residuales utilizados para calefacción tienen el más alto contenido de azufre, y las entidades encargadas del control ambiental están imponiendo límites en la cantidad de azufre en los combustibles pesados. A medida que se logran mantener temperaturas adecuadas en las chimeneas para evitar la condensación de los vapores de azufre, los equipos que queman aceite son relativamente insensibles al contenido de azufre.

Los solventes de petróleo, especialmente los tipos más altamente refinados, requieren límites de contenidos de azufre sumamente bajos. Estos productos no solamente deben ser no corrosivos y no reactivos sino que además deben estar libres de los olores que puede causar el azufre. Los solventes utilizados para lavado en seco,

fórmulas cosméticas, aerosoles de uso doméstico y fabricación de pinturas deben ser del tipo “inodoro” y en el caso especial de las pinturas no deben reaccionar con otros componentes ni producir decoloración. El bajo contenido de azufre es un requisito primordial de los disolventes inertes y de los vehículos usados en la producción de organosoles y plastisoles.

Muchas de las turbinas a gas para aviación son muy sensibles a la presencia de mercaptanos en el combustible. A las altas temperaturas de combustión a que operan estas unidades los mercaptanos tienden a atacar las planchas de cadmio y se deben mantener en un nivel bajo para que se produzca un comportamiento satisfactorio de las unidades.<sup>[8]</sup>

### **2.2.9. La Vigencia de Dos Normas**

Una especificación es, por definición, un límite asignado a un valor y un procedimiento de obtención de ese valor. Muchos hidrocarburos derivados del gas natural, GLP y gasolinas naturales, por ejemplo, tienen entre sus especificaciones dos particularmente interesantes por su historia:

- El ensayo de lámina de cobre.
- El ensayo “Doctor”.

Ambos están vinculados al azufre y sus especies, pero como su nombre lo indica, son ensayos y no métodos analíticos. Un ensayo es una prueba (test) que puede o no resultar en una comparación. Cuando la preocupación por los efectos de la combustión del azufre y el medio ambiente no existía (entre 1910 y 1950) las especificaciones de azufre y sus compuestos estaban referidas:

- A la posible corrosión de muchos elementos de los circuitos mecánicos (las líneas de conducción eran de cobre y los conectores de bronce).
- A la interacción con otras especies: Los compuestos de azufre inactivan el plomo tetraetilo (modificador de la detonancia de las naftas).

En aquellos años (1930) no se conocía la cromatografía como técnica analítica y los compuestos de azufre se aislaban por destilación y se identifican por reacciones químicas específicas. Sin embargo, fue también por aquella época cuando se hicieron importantes contribuciones al tema que nos referimos en este apartado.

El ensayo “Doctor” que actualmente se describe en la norma ASTM D4952 fue originalmente federal standards 520. 1931 Deriva su nombre del proceso de endulzamiento del mismo nombre y es adecuado para “la detección” de mercaptanos y/o  $H_2S$  en combustibles. La identificación es por la decoloración del azufre en una interfase combustible/solución de plumbito de sodio debido a la formación de sulfuro de plomo (SPb) o mercaptida de plomo  $[(RS)_2 Pb]$ .

El ensayo Doctor Negativo asegura que la concentración de compuestos de azufre existente no daña partes metálicas y no metálicas.

El ensayo de lámina de cobre (ASTM D130 – 1930) cubre la detección de corrosión al cobre por combustibles. En él, una lámina de cobre sólida es sumergida en la muestra a temperatura (50 °C) y luego de un tiempo de inmersión, la lámina es removida y comparada con un patrón de color (la lámina es un cupón pero no se pesa, solo se compara el ataque superficial).

La clasificación va de 1 a 4 con subclases (letras) y en general se especifica que el producto no debe exceder de 1, si así sucede, el producto requiere endulzamiento (tratamiento de remoción de especies) o reformulación.

Las gasolinas naturales fueron especificadas (en E.E.U.U.) oficialmente en 1932 entre sus siete parámetros se encontraban:

Presión de vapor Reid, % evaporado a 140°F y 275°F, color y:

- Test Doctor – negativo, “sweet”.
- Corrosión – no corrosiva.

Se ha encontrado que los siguientes compuestos de azufre presentes en destilados de petróleo dan cambio (corrosión) a la lámina de cobre:

- S libre, mercaptanos, ácido sulfhídrico, sulfato de alquilo mientras que aquellos compuestos que dan negativa la lámina parecen ser:
  - Disulfuro de carbono, Sulfuro de alquilo, Tiófenos, Alquilsulfona.

La presencia de agua aún en pequeñas concentraciones, produce la ionización de las especies de azufre aumentando su actividad corrosiva a la lámina de cobre.

Se ha encontrado que los niveles mínimos que dan positivo el ensayo Doctor varían entre 0,0001 % y 0,0010 % de azufre según el peso molecular del compuesto y el tipo de mercaptanos. El mínimo de azufre libre para lámina de cobre positiva está en 0,003 – 0,004 %.

La reacción de los mercaptanos con los metales produce mercaptidas que por efecto de la temperatura se descomponen y forman sulfuros metálicos de alquilo.<sup>[7]</sup>

### **2.2.9.1. Corrosión en lámina de cobre**

#### **ASTM D 130**

Muchos equipos industriales tienen partes de cobre o de aleaciones de cobre. Es esencial que cualquier aceite que esté en contacto con estas partes sean o no corrosivos para ellas.

A pesar de que la tecnología moderna ha hecho grandes esfuerzos para eliminar los materiales dañinos de los aceites de petróleo, la corrosión es aún una posibilidad a considerar. Ciertos derivados de azufre en el aceite son fuente importante de corrosión. En los primeros días de la industria petrolera, la presencia de azufre activo se le atribuía a una refinación inadecuada. Hoy sin embargo, métodos prácticos han sido desarrollados para solucionar este problema, y los aceites minerales puros de alta calidad están libres de materiales corrosivos.

De otra manera, ciertos aditivos de aceite, tales como emulsificantes y los de extrema presión (EP), contienen compuestos de azufre. En los aceites de alta calidad, incluyendo aquellos con moderadas propiedades de EP, contienen compuestos de tipo dañino para el cobre. Para las aplicaciones para condiciones más severas de EP, aditivos activos químicamente, son necesarios para prevenir la escoriación y la cisura. Aunque los aceites que mantienen estos aditivos indispensables para aplicaciones donde existan partes de cobre o aleaciones de cobre. Los ejes traseros hipoidales de los automotores son un ejemplo de esta aplicación.

Para evaluar las propiedades de corrosión del cobre de los aceites –también para los aditivos de EP del tipo azufre activo- la prueba de corrosión en lámina de cobre es muy utilizada. Esta prueba descrita como ASTM D 130- es aplicada también para la determinación de las propiedades de corrosión de cobre de ciertos combustibles y solventes. Sin embargo, no debe ser confundida con la prueba de prevención de la

corrosión de los aceites. Esta prueba de lámina de cobre evalúa la tendencia del aceite a corroer el cobre y no la habilidad del aceite de prevenir la corrosión.

**Objeto:** Determinación de las propiedades corrosivas de un producto de petróleo mediante el método en lámina de cobre. ASTM D 130.

**Aparatos:** Lámina de cobre especial de 3", un abrasivo para pulir la lámina, un tubo de ensayo, una bomba de baja presión, un baño de agua para controlar la temperatura y un grupo de 12 patrones especiales para comparar la lámina expuesta.

Estos patrones constan de paneles cuidadosamente preparados. Ilustrando, para efecto de comparación, láminas de pruebas que pueden ser obtenidas. Los 12 patrones están divididos en cuatro grupos, numerados del 1 al 4, en el orden en que incrementa la reacción del cobre con el aceite. Los primeros tres grupos cubren varias condiciones de manchas; el cuarto comprende corrosión.

**Procedimiento:** Se prepara la lámina de cobre limpiando y puliendo sus dos lados, de modo que no se aprecien manchas o diferencias de colores. Para materiales de baja volatilidad, se sumerge la lámina de cobre inmediatamente en el aceite que está en el tubo de ensayo cerrándolo con un tapón con orificio. El tubo se mantiene en el baño de agua por tres horas, a una temperatura que oscila entre 122°F Y 210°F. Para compuestos más volátiles, la muestra es puesta en el tubo con la ayuda de la bomba y puesta en el baño a 210°F por espacio de dos horas. Al final del período de exposición, se saca la lámina y se compara con los patrones ya clasificados.

Reporte de los resultados: Los datos obtenidos pueden ser reportados, indicando el patrón con el cual coincide la lámina expuesta, o sobre la base de "pasa" o "no pasa".

En este último caso, cualquier indicación menor de cuatro, puede ser considerada como “pasa”, a pesar de otras designaciones que pueden usar productos individuales. La temperatura y el tiempo de la prueba también deben ser indicados.

**Importancia de los resultados:** En la lubricación de los bujes de bronce, cojinetes que contienen bronce y ruedas de bronce para unidades de reducción de engranajes helicoidales, los aceites corrosivos deben ser eliminados. Debido al uso de separadores de bronce, los fabricantes de cojinetes anti-fricción insisten en la utilización de aceites no corrosivos para sus unidades. Los aceites hidráulicos, los aceites aislantes y los aceites para instrumentos de aviación, también deben ser no corrosivos. En el maquinado de metales no ferrosos y en las operaciones de corte, los aceites utilizados deben tener esta misma propiedad, la prueba de corrosión en lámina de cobre, ayuda a determinar la aplicación de un aceite en una situación particular; ayuda además, a identificar componentes químicamente activos, en los aceites para aplicaciones de EP.

Esta prueba también utiliza en las refinerías para controlar los productos terminados. También se utiliza en el análisis de solventes y combustibles para asegurar que estos productos no ataquen las partes de cobre con las que están en contacto. Existe además otro método para determinar la corrosividad; es la prueba de corrosión en lámina de plata, utilizada para los lubricantes diesel. Esta prueba es aplicada a los aceites de cárter para motores con cojinetes de plata.

En el proceso de esta prueba, existen tres variables que pueden afectar los resultados:

1. Tiempo de exposición de cobre en la muestra
2. Temperatura de la muestra
3. Interpretación de la apariencia de la muestra expuesta

Es normal esperar que estas tres variables sean aplicadas de tal forma, que reflejen las condiciones a las cuales el producto está sujeto.

Por ejemplo, de nada valdría analizar un aceite a 212°F si las condiciones de trabajo se asemejan más a los resultados encontrados a 122°F; sin embargo, si las condiciones de operación son más severas, los resultados de la prueba a la temperatura más alta serán más confiables. De manera similar, la selección del método ASTM de clasificación puede ser basada en la experiencia del tipo de servicio para el cual el producto está formulado. Un tinte oscuro (Clasificación No. 3) por ejemplo, es totalmente aceptable donde este grado ha mostrado una decoloración del cobre, que está asociado con el rendimiento seguro del producto probado. La flexibilidad de esta prueba la hace aplicable a un amplio rango de productos y aplicaciones finales.<sup>[8]</sup>

#### **2.2.10. Influencia del Contenido de Azufre en el Combustible para Motores Diesel**

El azufre es un elemento natural del petróleo crudo. Los combustibles que se obtienen del petróleo, pueden variar su % de azufre en dependencia del tipo de crudo. Los combustibles pesados normalmente tienen un alto contenido de azufre. Los combustibles livianos tienen un menor contenido de azufre porque éste puede reducirse o eliminarse durante el proceso de refinación.

El contenido de azufre en el combustible afecta a los motores diesel de dos formas diferentes. Una tiene que ver con la contaminación ambiental por la emisión de SO<sub>x</sub> de los gases producidos en la combustión y otra directamente a las partes que componen los motores. En los últimos años la preocupación por controlar la contaminación que producen los motores diesel, ha ido en aumento. En función de ello la Organización Marítima Internacional (IMO) y la Unión Europea (EU), han establecido límites para disminuir el contenido de azufre en los combustibles pesados empleados en los motores marinos.

Por ello el Anexo VI del convenio Marpol 73/78 de la IMO, que a partir de mayo del año 2006 se hizo efectivo, establece que el límite de contenido de azufre en el combustible aceptado globalmente es del 4,5% y para ciertas áreas tales como el Mar Báltico y Mar del Norte (SECAS) el contenido permitido de azufre es de 1,5 %, buscando atenuar así la formación de SO<sub>x</sub>, óxidos sulfurados.

Cuando el combustible diesel con azufre se consume en la cámara de combustión de un motor, se forman óxidos de azufre que reaccionan con el vapor de agua para formar el ácido sulfúrico. Al igual que el sulfuro de hidrógeno, si estos vapores de ácidos se condensan, atacan químicamente las superficies de metal de las guías de válvula, de las camisas de los cilindros y pueden afectar los cojinetes. Por ejemplo, cuando la temperatura de las camisas de los cilindros es inferior a la temperatura de rocío del ácido sulfúrico, y el aceite de lubricación no tenga suficiente reserva de alcalinidad (Número de Base) para neutralizar el ácido, las camisas se pueden desgastar diez veces más rápido.

Cuando se producen daños debido a la presencia de azufre en el combustible, habrá pocos cambios en la potencia del motor. Pero, con frecuencia, el desgaste corrosivo traerá consigo un consumo excesivo de aceite y escape de gases, causando la reconstrucción prematura del motor.

Un alto contenido de azufre en el combustible utilizado produce:

- Desgaste corrosivo en las zonas de baja temperatura de los pistones y camisas de cilindros. El azufre contenido en el combustible origina la formación de  $H_2SO_4$  en las zonas subenfriadas de las camisas de cilindros.

- La creciente presión de trabajo de los motores actuales facilita que se alcance el punto de rocío de las especies corrosivas que no pueden ser neutralizadas por la reserva alcalina del aceite de lubricación.

- Deposición de lacas negras en las zonas internas de las camisas de cilindros. Desgaste corrosivo por alta temperatura en las válvulas de escape, asientos de válvulas y zonas del pistón directamente expuestas a la combustión.

Un bajo contenido de azufre en el combustible utilizado nos proporciona:

- Menores emisiones de  $\text{SO}_2$  con los gases de escape.
- Menor corrosión en frío en las zonas del circuito de gases de escape con temperaturas inferiores a los  $150^\circ \text{C}$  (conductos y chimeneas), debido a la menor condensación de ácido sulfúrico como consecuencia de la menor presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ .

Una vez que se han formado los compuestos ácidos en el interior del cilindro la única forma de combatir su efecto corrosivo es con la correcta aplicación de lubricantes con una adecuada base alcalina (BN), que se corresponda con el % de azufre contenido en el combustible utilizado.

El valor de la base alcalina (BN) no es el único criterio de la capacidad del lubricante, pero sí representa la guía más adecuada para proteger el motor del desgaste corrosivo. El lubricante debe poseer suficiente BN en todo momento y nunca debemos dejar que descendan por debajo del mínimo requerido, de acuerdo al % de azufre del combustible utilizado.<sup>[10]</sup>

### **2.2.11. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X**

La espectrometría de rayos x es un conjunto de técnicas que permiten detectar y cuantificar la composición de una muestra de material desconocido irradiándola con Rayos X.

Se caracteriza por el hecho de que la radiación resultante del análisis se descompone en sus diferentes longitudes de onda o espectros para el análisis de los elementos o compuestos que contiene la muestra.

Los Rayos X de fluorescencia tienen una longitud de onda mayor que la de los Rayos X primarios, estos son característicos del material irradiado o radiador; su emisión siempre va acompañada de fotoelectrones y las longitudes de onda de estos rayos son independientes de la longitud de onda de la radiación primaria.

Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental.

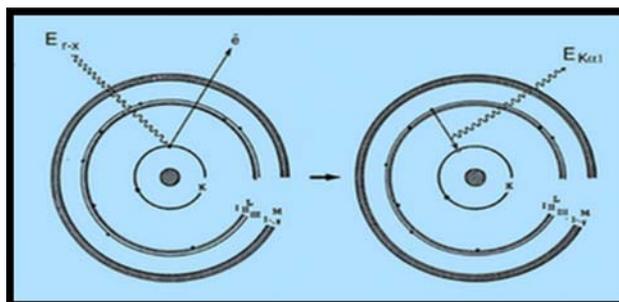
Si ahora bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada.

El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

 **Excitación:** el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

 **Emisión:** este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido (Figura 2.1). En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el

saltoelectrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.



**Figura 2.1. Átomo Excitado-Emisión** <sup>[11]</sup>

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía electrónica, al ser irradiada una muestra por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra.

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente. <sup>[11]</sup>

### 2.2.11.1 Desventajas y limitaciones del método:

- Necesidad de patrones.
- Problemática de los elementos ligeros (menor de 14, Si): Absorción, baja sensibilidad.
- Penetración baja - efectos de microheterogeneidad (tamaño de partículas y textura de la superficie - variación de muestra a otra).
- Complejidad: Gran número de parámetros analíticos a controlar al establecer la técnica analítica. Efectos de matriz (absorción y refuerzo).
- Error y tedio: En función del tipo de espectrómetro: secuencial, multicanal, con ordenador (imprescindible para un análisis multielemental).
- Coste: muy elevado (20-30 millones pts.) y que requiere equipos adicionales y accesorios caros.<sup>[11]</sup>

### 2.2.12. Descripción de las Técnicas de Fluorescencia de Rayos X

#### Equipos de XRF por dispersión de longitud de onda

Emplean siempre tubos como fuente de rayos X debido a las pérdidas que se producen al dispersarse los rayos X.

Pueden ser de dos tipos:

#### 1. Secuenciales o monocanal.

- Estos equipos están provistos de dos fuentes de rayos X.
- A longitudes de onda mayores de 2 Å es necesario purgar con helio o hacer vacío en el instrumento.
- Están provistos de varios cristales intercambiables.

## 2. Simultáneos o multicanal.

- Cada canal consta de un cristal y un detector ordenados radialmente alrededor de la fuente de rayos X y el soporte de la muestra.
- Normalmente los cristales están fijos y alguno se puede mover permitiendo el barrido espectral.
- Estos instrumentos son muy útiles en el análisis industrial.

### Equipos de XRF por dispersión de energías

- Instrumentos más sencillos y baratos.
- Se producen menos pérdidas de energía por lo que se pueden emplear fuentes radioactivas.
- Presentan una menor resolución para longitudes de onda menores de un Å.<sup>[11]</sup>

#### 2.2.13. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X en la Industria del Petróleo.

El Petróleo crudo es una mezcla compleja de elementos que en general contiene: hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, hierro, níquel, vanadio y otros metales. Estos elementos se encuentran presentes en todas las etapas de producción, obtención, almacenaje, proceso, uso, etc., afectando cada una de éstas actividades.

Un caso típico lo muestra el envenenamiento de catalizadores por metales pesados y compuestos del azufre, así como la contaminación atmosférica y la corrosión en los hornos, calderas y turbinas; por lo que se necesitan métodos rápidos y precisos para determinar estas impurezas y así eliminarlas o disminuirlas de la mejor forma posible. Para ello se utilizan técnicas tales como la Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X, para determinar los elementos contaminantes de petróleo crudo (S, V, Fe, etc.) (Figura 2.2 y 2.3)<sup>[11]</sup>



**Figura 2.2**Esquema del Funcionamiento del Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X para la Detección de Azufre (Fuente: Refinería de P.L.C.)



**Figura 2.3**Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X para la Detección de Azufre (Fuente: Refinería de P.L.C.)

## **CAPÍTULO III.**

### **METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **3.1. Clasificación Físicoquímica de las Muestras de Crudo Bajo las Normas ASTM**

Para la ejecución del proyecto experimental fue necesario la búsqueda y obtención de muestras de crudo a boca de pozo, debido a que una muestra obtenida de este modo, garantizaría de alguna u otra forma que se tenga más presencia de azufre en las mismas, lo que hará que los resultados de las pruebas de detección de azufre a través de la corrosión al cobre denoten mayor definición de los colores que arrojarían las láminas, tomando en cuenta previamente, los resultados que dieron las pruebas de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, no obstante, con muestras de hidrocarburos provenientes de la refinería, la denotación de los colores de las láminas de cobre no hubiese sido tan notorio por el previo proceso de refinación al que es sometido el crudo, debido al proceso de endulzamiento para llevarlo a especificación

Las muestras de crudo a boca de pozo se obtuvieron a través de PDVSA (Petróleos de Venezuela, S.A), las 2 primeras pertenecientes al CAMPO MELONES, denominados CRUDO MEREY, y las otras 2 muestras, pertenecientes al CAMPO GUARA, y denominadas CRUDO GUICO.(Figura 3.1)



**Figura 3.1 Crudos Seleccionados para el Proyecto a Realizar**

La manera de identificar y conocer los hidrocarburos es mediante la evaluación de las propiedades, las cuales van a dar las características del fluido. Propiedades tales como: la densidad, la gravedad específica y la gravedad API, las cuales denotan la fluidez de los crudos.

La densidad, definida como la cantidad de masa contenida en el volumen de una determinada sustancia, por lo tanto dicha propiedad es determinada con el fin de obtener la gravedad API al ser relacionada con la gravedad específica. Ésta última conocida como la relación entre la densidad de una determinada sustancia y la densidad del agua a 60 °F, utilizada para caracterizar el peso de un sistema fluido; así como la gravedad API es utilizada universalmente en la industria petrolera para clasificar los crudos de acuerdo a su composición y a su base.

La industria petrolera comercializa el petróleo en base seca, por lo tanto la determinación de agua y sedimento es fundamental, de los cuales existen varios métodos. Es por ello que se destaca la clasificación del crudo por medio de la gravedad API y el %AyS para la estimación del precio del crudo.

El método del hidrómetro está basado en el principio de que la gravedad de un líquido varía directamente con la profundidad de inmersión que sufre un cuerpo al flotar en él. El método del picnómetro se basa en el principio del volumen constante y variación de la temperatura, al igual se trató el método de la centrífuga. Estas pruebas resultan importante y su determinación debe ser lo más real posible, pues resultados erróneos afectarán tanto al vendedor como al comprador.

### **ASTM D287**

Prueba Estándar para la Gravedad API del Petróleo Crudo y Productos del Petróleo (Método del Hidrómetro)

El principio del hidrómetro es el de Arquímedes, el cual establece "todo cuerpo sumergido total o parcialmente en un líquido, recibe un empuje de abajo hacia arriba, igual al peso del líquido que desaloja". Esto significa que cualquier cuerpo se hundirá más en un líquido de menor densidad y desalojara más líquido. El peso "P" del líquido desalojado por el cuerpo deberá ser igual al peso del cuerpo "w". Se tiene entonces:

$$P = r \times g \times V$$

Donde:

P: peso del líquido desalojado por el cuerpo.

r: densidad del líquido.

V: Volumen del líquido desalojado.

P: W (condición de equilibrio)

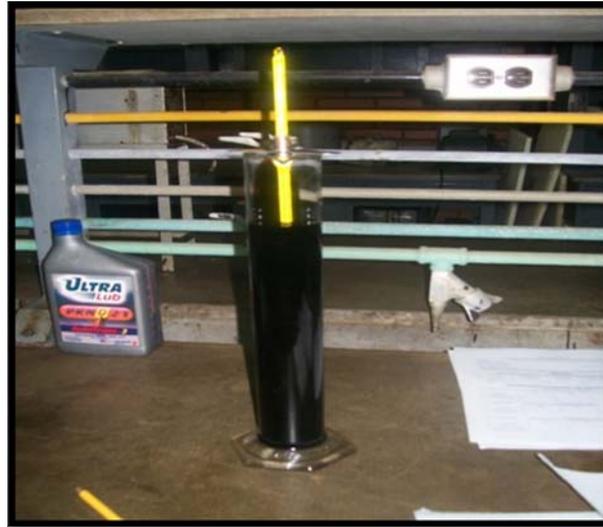
$$W = \rho \times g \times V$$

$$\rho = \frac{W}{gV} = \frac{m}{V}$$

"m" es la masa del cuerpo y "V" el volumen desalojado.

### 3.1.1. Medición de la Gravedad API (Método del Hidrómetro ASTM D 287)

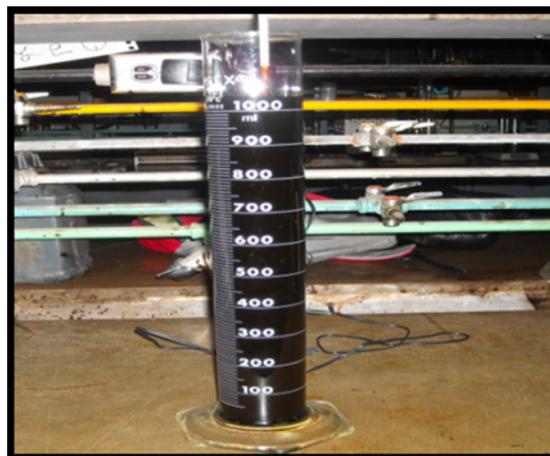
- 1.- Se ajustó la temperatura de la muestra en su envase.
- 2.- Se colocó el cilindro, limpio, seco y a temperatura ambiente, sobre un plano horizontal libre de corrientes de aire que varíen la temperatura de la muestra en más de 5°F.
- 3.- Se añadió muy lentamente la muestra en el cilindro, removiendo cualquier burbuja de aire en la superficie con papel secante.
- 4.- Se introdujo el termómetro y se agitó cuidadosamente la muestra, manteniendo toda la columna de mercurio sumergida en el líquido. Se Anotó la lectura una vez estabilizada la temperatura, se sacó el termómetro y se eliminó nuevamente cualquier burbuja de aire. (Figura 3.2)



**Figura 3.2. Medición de la Temperatura Ambiente del Crudo**

5.- Se sumergió el hidrómetro en la muestra dejándolo descender suavemente, cuando este permaneció en reposo se presionó para que descendiera dos divisiones de la escala y luego se dejó que flotara libremente, pero sin que tocara las paredes del recipiente. Se mantuvo el vástago del hidrómetro seco para evitar lecturas erróneas.

6.- Se leyó la gravedad API, anotando la lectura más próxima al punto en el cual el nivel del líquido intercepta la escala del hidrómetro, se midió nuevamente la temperatura, introduciendo el termómetro en la muestra. (Figura 3.3)



### Figura 3.3. Medición de la Gravedad API en Una de las Muestra

7.- Se corrigió la medición de gravedad a la temperatura estándar de 60°F, utilizando las tablas respectivas de los factores de corrección.<sup>[12]</sup>(Tabla 3.1)

- La medición de la gravedad API se corrigió a la temperatura estándar de 60 °F utilizando las tablas respectivas de los factores de corrección. (Tabla 4.3). Con la temperatura observada de cada uno de los crudos seleccionados, entramos a la Tabla 2 (ASTM TABLE 5) y para obtener el valor se interpoló de la siguiente manera<sup>[12]</sup>:

**Tabla 3.1. Corrección de los Grados API de la de la Primera Muestra de Crudo**

° API	° API @ 60 ° F
10	9.5
10.4	X
11	10.5

#### Gravedad API del Crudo Corregido

$$X = 9.9 \text{ °API}$$

#### 3.1.2. Medición de la Densidad (Método del Picnómetro)

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

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

- 1.- Se pesó el picnómetro vacío el cual debe estar seco y limpio.
- 2.- Se llenó con la muestra y se le colocó su tapa; el líquido debe salir por el orificio de la tapa.
- 3.- Se pesó el picnómetro lleno y se determinó la densidad del crudo a temperatura ambiente. (Figura 3.4)



**Figura 3.4. Peso de las Muestras Listas en el Picnómetro a Temperatura Ambiente**

- 4.- Se colocó el picnómetro con la muestra en un baño de circulación a la temperatura deseada (100 y 130°F), se limpió el exceso de muestra que salió por el orificio debido a la expansión del líquido. El picnómetro se mantuvo en el baño hasta que alcanzó la temperatura (se observó cuando dejó de fluir muestra por el orificio). Se dejó enfriar y se pesó nuevamente. <sup>[12]</sup> (Figura 3.5)



**Figura 3.5. Reflejo de la Muestra de Crudo Pesada Una Vez Alcanzada la Temperatura de 100 y 130 ° F**

5. Se procedió al cálculo de la densidad de cada uno de las muestras a través de la siguiente formula:

$$\rho = \frac{W_{op} - W_p}{V_p} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

**(Ec. 3.1)**

Donde:

$\rho$ : Densidad del crudo a la temperatura deseada.

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

$V_p$ : Volumen del picnómetro (cc).

$W_p$ : Peso del picnómetro vacío (gra).

Por ejemplo, el cálculo de la densidad de la muestra 1 se realizó de la siguiente manera:

• Densidad a temperatura ambiente:

$$\rho = \frac{49.9111 - 23.0325}{24.993} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{gr}}{\text{cc}}$$

$$\rho = 1.0754 \frac{gr}{cc}$$

- Densidad a la temperatura de 100 °C:

$$\rho = \frac{49.5432 - 23.0325}{24.993} = \frac{masa}{volumen} = \frac{gr}{cc}$$

$$\rho = 1.0607 \frac{gr}{cc}$$

- Densidad a la temperatura de 130°C:

$$\rho = \frac{49.1969 - 23.0325}{24.993} = \frac{masa}{volumen} = \frac{gr}{cc}$$

$$\rho = 1.0468 \frac{gr}{cc}$$

### 3.1.3. Método de Agua y Sedimento de Petróleo Crudo (Método por Centrifugación, ASTM D 96)

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

Las dos impurezas más comúnmente encontradas en los aceites combustibles son el agua y el sedimento, existiendo varias pruebas y procedimientos para medir sus concentraciones. El agua y el sedimento pueden ser determinados juntos por un procedimiento de centrifugación. La prueba referida en este caso fue ASTM D 96 ya que es la que se adecua para el agua y sedimento en los petróleos crudos.

1.- Se agregó 50ml de tolueno (solvente) y 50ml de muestra a cuatro tubos centrífuga y se agitaron vigorosamente hasta homogeneizar la muestra.

2.- Se sumergieron en un baño de agua a 120°F por 10 minutos, y se agitaron por 10 segundos, luego se colocaron en la centrífuga a una velocidad de 1500 rpm y un tiempo de 10 minutos. (Figura 3.6-3.7)



**Figura 3.6. Baño de Agua donde Fue Calentada la Muestra**



**Figura 3.7. Muestras Colocadas en la Centrífuga**

3.- Se leyó el volumen combinado de agua y sedimentos en cada tubo, y se volvió a centrifugar los tubos. Después de tres lecturas consecutivas que dieron resultados equivalentes (a diferencia entre ella debe ser menor que una subdivisión del tubo), la suma de los volúmenes de agua y sedimentos de los cuatro tubos se reportó como “porcentaje de agua y sedimento por el método de centrifugación”. (Figura 3.8)



**Figura 3.8. Muestra de Crudo Una Vez Hechos los Respectivos Ensayos**

### **3.2. Determinación de Azufre en Productos del Petróleo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94**

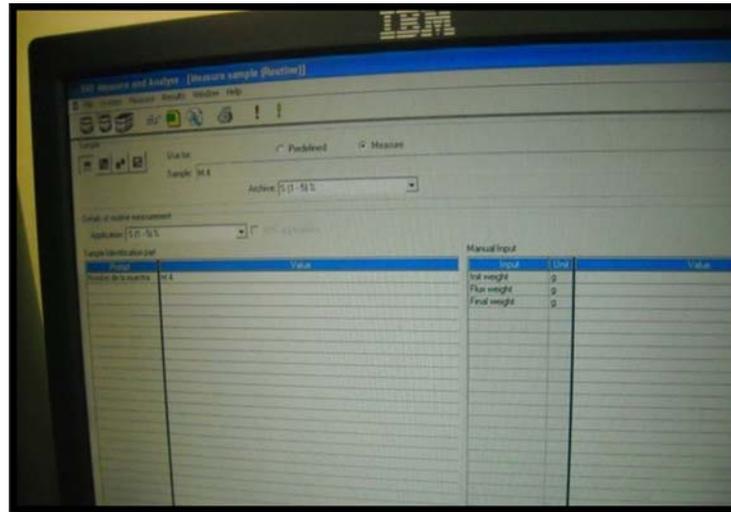
La muestra debidamente envasada en una cápsula plástica se coloca en una fuente de Rayos X y se mide la intensidad del azufre en la línea k alfa a  $5.373 \text{ \AA}$ . A esta intensidad se le sustrae la intensidad de una línea de fondo corregida medida a  $5.190 \text{ \AA}$  (a  $5.437 \text{ \AA}$  si se utiliza un tubo de rodio). (Figura 3.9)

La intensidad resultante se compara con una curva de calibración previamente preparada y se obtiene la concentración de azufre en su porcentaje en peso.



**Figura 3.9. Equipo en Funcionamiento para Determinar el Porcentaje de Azufre de Una de las Muestras**

1.- Se revisaron las posiciones de análisis en la torreta del equipo escribiendo en la computadora SLP1, SLP2, SLP3 Y SLP4, con esto se asegura que no hay muestra retenida en el equipo la cual puede romperse debido al tiempo que permanece dentro del equipo.( Figura 3.10)



**Figura 3.10 Lectura del Porcentaje de Azufre en el Equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94**

2.- Se revisó el nivel de agua en el chiller de enfriamiento situado en la parte trasera del laboratorio.

3.- La muestra se preparó agregando una cantidad de muestra (1 Onza) a la cápsula portamuestra, se colocó el MYLLAR a la cápsula: primero el anillo delgado y luego el grueso para asegurar. (Figura 3.11)



**Figura 3.11.Preparación de Cada una de las Muestras antes de Ser Introducidas en el Equipo**

4.- Se cargó el programa de análisis de acuerdo a los siguientes pasos:

- Al prender el equipo aparece el mensaje PRESS (F1) TO RESUME .(DEL) TO SET UP: **presione la tecla F1**
- Aparece una pantalla con las condiciones del programa pulse ENTER.
- Aparece iniciando MS- DOS C:X40/USER
- Se escribió X40 y se pulsó ENTER hasta que apareció el asterisco para empezar los análisis.

5.- Una vez revisado el equipo se analizó un estándar para verificarlo.

6.- Se colocó la muestra en el portamuestra asegurándose que se ha colocado el anillo de metal en la cápsula portamuestra negra. (Figura 3.12)



**Figura 3.12.Equipo con la Muestra de Crudo ya Debidamente Envasada para Comenzar la Prueba**

- 7.- Se escribió en la computadora MUS ASTM 2622.
- 8.- Apareció Ident...= (aquí se coloca la identificación de la muestra).
- 9.- Apareció SAVE RESULT...NO: se pulsa ENTER.
- 10.- Apareció el asterisco (\*) y la tapa del analizador se cerró para realizar el análisis.
- 11.- Al finalizar el análisis apareció el reporte

Simple: xxxx

Concentrations

S

x.xxx%

### **3.3. Diseño y Fabricación de la Prueba no Estandarizada de “Corrosión al Cobre”**

El diseño y fabricación de la prueba no estandarizada, se basó primeramente por el Método de corrosión al cobre para lubricantes y derivados, ya existente, pero llevado a cabo sin un equipo establecido, además con parámetros de coloraciones ya determinados, lo contrario al fundamento que en este proyecto se requiere llevar a cabo, como es el de un innovador y por ende ingenieril aparato basado en esta prueba, por lo tanto, la metodología y pasos a seguir para su diseño y fabricación, fue tomando en cuenta parámetros importantes, resolviendo varias interrogantes formuladas, como por ejemplo; ¿Qué material se utilizaría para la realización del equipo?, en el que se tenían pocas alternativas, ya que este debía ser resistente a las altas temperaturas a las que sería sometido, entre estas alternativas se encontraban: vidrio, vidrio pírex, plexiglass, entre otros, además tomando en cuenta el aspecto económico se buscó un presupuesto previo para estudiar las posibilidades de compra del material, además de tomar en cuenta la seguridad del equipo en el momento que fuese manipulado y aunado a esto que permitiera la visualización de la muestra en el momento de la prueba. Otra de las interrogantes que surgió fue ¿Qué

dimensiones para el equipo serían las correctas?, Tomando en cuenta que se pudiera introducir fácilmente en la campana de extracción de gases que entrara un soporte con las cuatro botellas de 4 onzas cada una, y que se pudiese manipular lo que el mismo contenía con mayor comodidad.

Respondidas todas estas interrogantes, se decidió realizar el equipo con plexiglás, un material que cumplía con todas las expectativas buscadas para que el resultado final fuera un equipo de estructura armoniosa que en el momento de la realización de la prueba de detección de azufre los resultados fuesen confiables y lo más exacto posible al valor real de azufre que pudiese contener el crudo en su composición inicial.

1.- Se realizaron las mediciones necesarias a la lámina de plexiglás para cuantificar las dimensiones finales de la estructura del equipo, tomando en cuenta el número de muestras con las que se iba a trabajar, el volumen de las botellas que la iban a contener, un espacio cómodo para poder ejercer una fácil manipulación, etc.

2.- Una vez hechas las mediciones, se fabricó una caja de forma rectangular con dimensiones de 44 cm de largo, 34 cm de ancho y 31 cm de alto. Es importante destacar que fue imperante la creación del mecanismo de la tapa superior de la caja, porque debía ser una tapa que no permitiera de ningún modo que se escapara vapor de trabajo, para que no disminuyera la temperatura y por lo tanto que esta se mantuviera, es por ello que se dispuso de una tapa del mismo material de trabajo (plexiglass), la cual se introduce en cuatro tornillos grandes, dispuestos en las cuatro esquinas donde se enroscan con tuercas de tipo mariposa posteriormente de que la tapa entrase a presión con la ayuda de la ubicación de goma alrededor de todo el borde de la caja, lo que generaría una mayor adhesión entre la tapa y el resto de la estructura, garantizando así la hermeticidad para que no ocurra ningún escape de vapor y por lo

tanto que se mantenga la temperatura que se requiere para el éxito de la experiencia.(Figura 3.13)



**Figura 3.13. Equipo Fabricado para la Prueba de Corrosión al Cobre sin las Botellas donde se Introducirán las Muestras de Crudo**

3.- Para la colocación de las muestras de crudo a analizar, se dispuso de cuatro botellas transparentes que vienen para jugos de fruta, a las cuales se les quitaron las etiquetas respectivas, para trabajar con ellas de forma más ordenada y eficiente se les colocaron letras transferibles con la ayuda de cinta adhesiva transparente para mantenerlas adheridas a las botellas, con ellas identificamos la cantidad de onzas y el número de muestra con la que se trabajaría.

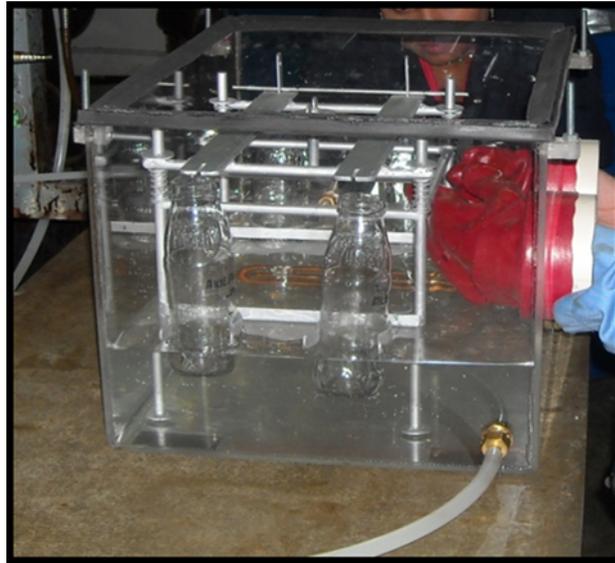
4.- Como se mencionó anteriormente el proyecto a realizar esta basado en el método de corrosión de la lámina de cobre; por lo tanto la presencia de dichas láminas era evidente, es por ello que se trabajó con un tubo de cobre de 35 centímetros de largo, al cual se le picaron tres pequeños tubos de 4 cm de largo, estos tubos a su vez se abrieron hasta ponerlos de forma plana completamente lo que permitiría una mejor

manipulación a la hora de cortar la láminas, de las cuales salieron 6 láminas de cada tubo cortado. (Figura 3.14)



**Figura 3.14. Modelo de la Lámina de Cobre a ser Utilizada en la Prueba**

4.- Posteriormente se generaron una serie de preguntas que comprendían una forma de manipular las muestras que estarían dentro del equipo para introducir las láminas de cobre al alcanzar la temperatura deseada de trabajo y aunado a esto, si se presentara algún imprevisto dentro del equipo, se necesitaría solventarlo de inmediato sin tener que abrir el equipo quitándole la tapa superior que se dispuso, que de ser así el experimento se arruinaría y se tendría que empezar de nuevo. Es por ello que se realizaron nuevas mediciones para la ubicación estratégica y simétrica de un par de guantes resistentes a altas temperaturas que permitieran de manera sencilla, pero eficiente la manipulación interna en el equipo. (Figura 3.15)



**Figura 3.15. Manipulación de los Guantes antes de la Realización de la Prueba sin la Tapa que Contiene el Equipo**

5.- Otro aspecto esencial y parte fundamental era generar el mecanismo que permitiera el calentamiento de agua y producir el ambiente de trabajo a la temperatura deseada del sistema, para ello se dispuso de una resistencia con controlador de temperatura, la cual, luego del análisis y mediciones respectivas se ubicó en forma equidistante de la caja para que el calentamiento del agua se produjera de manera uniforme. (Figura 3.16)



**Figura 3.16. Equipo con la resistencia que se utilizó para alcanzar la temperatura de trabajo**

6.- Como se requería la presencia del agua, se debía disponer de la forma más sencilla y posible para el llenado y vaciado del equipo, es por esto que se calcularon las distancias necesarias para la colocación de dos mangueras delgadas, una que se posiciona en la parte izquierda de la caja cuyo extremo se halla en la boquilla de la tubería de alimentación de agua y la otra en la parte derecha del equipo y el extremo respectivo se ubica en el desagüe.

7.- Como se trabajó con cuatro muestras de crudo, se fabricó una estructura metálica que permitiera la colocación de cuatro botellas firmemente sujetadas, y de cuatro mecanismos que le corresponde a cada botella, que consta de una platina donde se sujetan las láminas de cobre, las cuales caen al interior de las botellas contentivas de las muestras, por medio de un mecanismo que se activará manualmente a través de los guantes cuando la temperatura del sistema sea la requerida para empezar la experiencia. (Figuras 3.17-3.18)



**Figura 3.17. Soporte Metálico para Sujetar las Muestras de Crudo en el Momento de la Prueba**

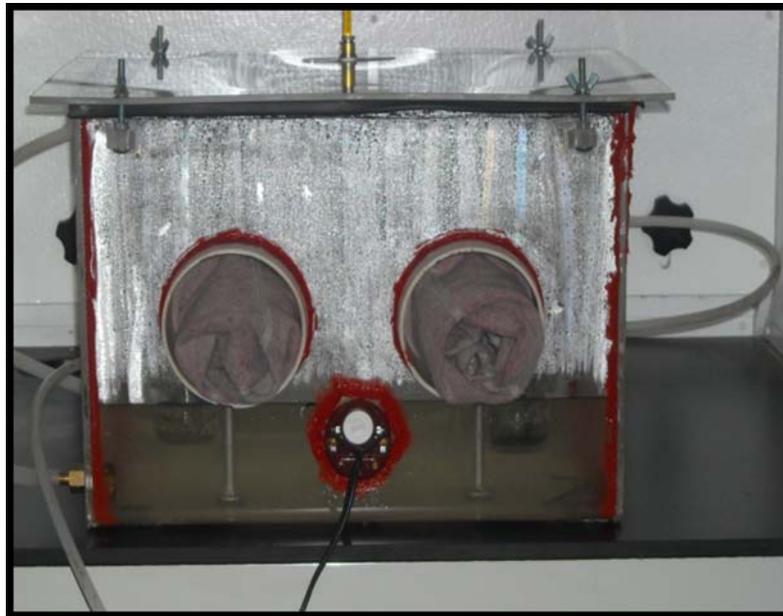


**Figura 3.18. Platinas de Hierro Donde Serán Colocadas las Láminas que Estarán Suspendidas en el Crudo Antes de Alcanzar la Temperatura Deseada**

8.- Es indispensable la verificación continua de la temperatura del sistema, por lo que se contó con un termómetro ubicado en la tapa del equipo en un orificio estratégico que no permitiera el choque del mismo con la estructura metálica que se encuentra en el interior del equipo.

9.- Posteriormente del diseño y fabricación del equipo para la detección de azufre, se realizaron pruebas para verificar su funcionamiento, como por ejemplo la presencia de fugas de agua, las cuales se detectaron en la parte inferior de la resistencia y en la parte inferior del guante izquierdo, dichas fugas fueron subsanadas con la colocación de silicón para altas temperaturas alrededor de las partes ya mencionadas.

10.- Una vez culminado el proceso de diseño, creación y verificación del equipo y constatar que todo se encontraba en un estado óptimo de trabajo para comenzar a realizar las pruebas definitivas, se tomaron las cuatro muestras de crudo seleccionadas y se dispusieron en cada botella debidamente identificadas con el número de la muestra respectiva para evitar cualquier confusión en el momento de realizar la experiencia.(Figura 3.19)



**Figura 3.19. Equipo en Funcionamiento Esperando Alcanzar la Temperatura Deseada**

11.- A través de los resultados obtenidos en la Refinería de Puerto La Cruz, mediante la prueba ASTM D 2622-94, se creó posteriormente una escala numérica que comprendiera estos valores obtenidos, es decir, una escala que va de 0 a 4%, los cuales serán una base a la hora de realizar la experiencia en el equipo y observar los colores que adquirieron las láminas de cobre, es decir, tiene que ser consonante el rango numérico que se estableció con la coloración que surgió, y denotarlos entonces así en forma definitiva.

12.- Se realizaron tres veces de manera consecutivas las pruebas de detección de azufre en el equipo diseñado y fabricado, cada prueba en un tiempo transcurrido de tres y cinco horas una vez alcanzada la temperatura deseada de trabajo y se introdujeron las láminas de cobre en las muestras de crudo, este tiempo prolongado se realizó para ver si existía algún cambio al aumentar el tiempo de trabajo. (Figura 3.20)



**Figura 3.20. Momento de la Prueba de Corrosión al Cobre con las Láminas Sumergidas en cada Una de las Muestras**

13.- Una vez transcurridas las tres y cinco horas de trabajo, se destapa el equipo y de manera ordenada se sacan las láminas de cobre, verificando entonces la coloración de cada una de ellas, se les tomó una fotografía lo más nítida posible para que se pudiera observar lo mejor posible la coloración, y según la muestra analizada, se denotó el resultado arrojado en la Refinería de Puerto La Cruz en los rangos previamente ya establecidos con el color que haya surgido en la lámina de cobre según la experiencia.(Figuras 3.21-3.22)



**Figura 3.21. Muestra Una Vez Terminada la Prueba de Corrosión al Cobre con su Respectiva Lámina Sumergida**



**Figura 3.22. Observación de la Coloración de la Lámina de Cobre Una Vez Terminada la Prueba de Corrosión al Cobre**

### **3.4. Evaluación del Decreto Ambiental 638 sobre la Calidad del Aire y Control de Contaminación**

Este Decreto tiene por objeto establecer las normas para el mejoramiento de la calidad del aire y la prevención y control de la contaminación atmosférica producida por fuentes fijas y móviles capaces de generar emisiones gaseosas y partículas.

1.- Según los resultados arrojados del porcentaje de azufre de las cuatro muestras de trabajo, obtenidos a través de la pruebas Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, se verificaron y se compararon con los valores permisibles de azufre que contempla el decreto 638, en el capítulo II de los límites de calidad del aire, donde, en el artículo 3º habla de los efectos de las normas que establecen límites de calidad del aire para algunos contaminantes de la atmósfera, en este caso, el del interés del proyecto es el azufre. Para ello; primeramente se debía tener la información tanto del

porcentaje de azufre presente en cada una de las muestras, como del volumen de muestra que se utilizó en el portamuestras para hacer la prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, una vez que se tuvo esa información se realizó la conversión a  $\text{gr/m}^3$  con la de % Masa/ Volumen:

$$\% \frac{m}{v} = \frac{\text{masa del azufre}}{\text{volumen de la muestra}} * 100$$

(Ec.3.2)

Debido a que se tenía que ser congruentes con las unidades presentes en los valores permisibles de azufre con los que trabaja el decreto 638, específicamente el capítulo y el artículo antes mencionado. Una vez realizado este procedimiento se comparó los valores dados en la refinería con los valores presentes en el decreto 638.

## **CAPÍTULO IV.**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

#### **4.1. Clasificación Físicoquímica de las Muestras de Crudo Bajo las Normas ASTM**

Como se describió en el capítulo anterior, las muestras seleccionadas para el proyecto realizado fueron crudos boca de pozo, esto con la finalidad de que se reflejará una mayor claridad y precisión de la coloración en cada una de las láminas sumergidas en las muestras, tomando en cuenta que los mismo no han pasado por un proceso de endulzamiento, garantizando así que tenga mayor cantidad de azufre que un crudo refinado, además de tomar en cuenta este detalle se tomó otro de gran importancia como es el de enfocar el proyecto en crudos pesados debido a que los mismos son conocidos como el mayor contenedor de azufre con respecto a los demás, las propiedades físicoquímicas de cada una de las muestras arrojaron valores significativos y eficaces en cada una de las muestras para el alcance del proyecto.

##### **4.1.1. La gravedad API**

La misma fue realizada obteniendo los resultados deseados, por supuesto con una posterior referencia de que los crudos seleccionados eran pesados, a través del método del hidrómetro se obtuvo la gravedad API de cada una de las muestras. (Tabla 4.1)

**Tabla 4.1 Gravedad API de las Muestras**

<b>MUESTRAS</b>	<b>TEMP. INICIAL (°C)</b>	<b>°API sin corregir</b>	<b>TEMP. FINAL (°C)</b>	<b>°API corregida</b>
1	70	10.4	68	9.9
2	69	6.9	68	6.9
3	69	10.3	68	9.9
4	69	10.5	68	10.1

Estos valores fueron significativos determinando que efectivamente se tenían crudos pesados que contribuirían a determinar un mayor tenor de azufre en cada una de las láminas de cobre sumergidas en las mismas en el momento de realizar la prueba de corrosión al cobre, tomando en cuenta igualmente que la muestra 2 fue la más pesada de todas podría afectar de alguna manera el resultado de la prueba de detección de azufre por corrosión al cobre debido a que es posible que se pudiera aplicar un mayor número de horas a la prueba para detectar el azufre en esta muestra, el resto de las muestras arrojaron valores similares de gravedad API lo que pone a favor el criterio de que si algún momento los resultados variaran se tomaría en cuenta la muestra que arrojó menor gravedad API.

#### **4.1.2. Densidad**

Los valores con respecto a esta fueron muy relevantes se determinó por el método del picnómetro, donde se apreció la variación de la misma por efecto de la

temperatura, donde las cuatro muestras fueron expuestas a 100°F y 130°F, para ver la variación de la densidad. Mientras más unidas están las partículas individuales de una sustancia, más densa es la sustancia. A medida que la temperatura aumentaba la densidad disminuía. (Tabla 4.2)

**Tabla 4.2. Densidad de las Muestras de crudo**

<b>MUESTRAS</b>	<b>DENSIDAD A T AMBIENTE</b>	<b>DENSIDAD A 100 °C</b>	<b>DENSIDAD A 130 °C</b>
1	1.0754	1.0607	1.0468
2	1.0150	1.0134	1.0127
3	0.9881	0.9856	0.9833
4	1.0056	1.0035	0.9981

La temperatura acelera la separación de la moléculas en los líquidos, aumentado su volumen, es por eso que la densidad disminuye, esto nos ayudaría para el proyecto a realizar debido a que nos corrobora que cada una de las muestras analizadas corresponden a crudos pesados con una baja gravedad API lo que nos facilitará la detección de azufre en el crudo a través de la corrosión al cobre, esto por supuesto por lo ya antes mencionado de que el crudo pesado muestra mayor tenor de azufre que los crudos livianos.

#### **4.1.3. Porcentaje de agua y sedimentos:**

En el primer ensayo, se pudo apreciar que la muestra 1 contiene una gran cantidad de agua, con respecto al resto de las muestras, lo que hizo casi imposible determinar con mayor precisión un valor exacto de % de agua y sedimentos, ya que la misma contenía más de un 25% de agua, lo que llevo a pensar que en el momento de la prueba de corrosión sería un problema para determinar el contenido de azufre, esto debido a la gran cantidad de agua presente en la muestra, el resto de las muestras

arrojaron un valor de porcentaje de agua y sedimentos mayor que el valor de especificación, es decir mayor de 1 %, además de esto cabe denotar que el agua contenida en ellas no estaba emulsionada en el crudo. (Tabla 4.3-4.4). Para obtener valores reales, las muestras fueron agitadas con anterioridad con la intención de distribuir de manera uniforme los sedimentos en el crudo. (Tabla 4.5)

Para el segundo y tercer ensayo los valores no variaron, no hubo presencia de emulsión, prácticamente estos valores se mantuvieron constantes, los resultados arrojaron una disminución tanto de la cantidad de agua y sedimentos en el fondo del cilindro en comparación con la muestra del primer ensayo.

**Tabla 4.3. Datos del Tubo de Centrifuga y Muestras Usadas**

Nº de tubos usados	Vol. Del tubo de centrifuga(ml)	Vol. Muestra de crudo (ml)	Vol. De solvente (ml)
4	100	100	100

### ENSAYO N° 1

**Tabla 4.4. Porcentaje de Agua y sedimentos. Método de Centrifugación**

MUESTRA	AGUA (ml)	SEDIMENTOS (ml)	EMULSIÓN (ml)	% A Y S (ml)
CRUDOS				
1	MAS DE 25% DE AGUA	-	-	-
2	2.5	0.9	-	3.4
3	0.2	0.1	-	0.3
4	2.5	0.95	-	3.45

**Tabla 4.5. Porcentaje de Agua y Sedimentos de las Muestras de Crudo**

MUESTRAS	% AGUA Y SEDIMENTOS
1	No se pudo medir, tiene más de 25%
2	3.40
3	0.30
4	3.45

#### **4.2. Determinación de Azufre en Productos del Petróleo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X- ASTM D 2622-94**

Como se mencionó en el capítulo anterior, era determinante conocer el contenido de azufre de cada una de las muestras seleccionadas para el proyecto a realizar, esta prueba se llevó a cabo en la Refinería de Puerto La Cruz con un equipo especializado a través de la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X-ASTM D 2622-94, estos resultados fueron de gran confiabilidad para el éxito del proyecto y punto de partida, si se quiere para seguir adelante y tener una idea de las coloraciones que darían las láminas de cobre en cada una de las muestras a realizar debido a que cada uno de ellos arrojó un porcentaje de azufre considerable que sirvieron de base en el momento de comparar los resultados obtenidos en dicho equipo.

La muestra 1 no tuvo un resultado significativo, debido a que la misma contiene un porcentaje de agua considerable que corroboró las sospechas de que el contenido de azufre sería poco porque el crudo en su totalidad no tendría la libertad de manifestarse en el momento de la prueba, por lo tanto el azufre contenido en ella sería muy poco, en cambio la muestra 2 arrojó un contenido de azufre considerable, al igual que el resto de las muestras lo que nos permitió establecer el rango que se quería al inicio del proyecto, ya que cada una de ellas poseen un porcentaje de azufre distinto el cual fue de gran conveniencia, ya que se pudo establecer un rango con cada una de ellas de uno a cuatro, lo que se pudo tomar de referencia en el momento de la

clasificación cualitativa de la prueba de detección de azufre por la corrosión al cobre.  
(Tabla 4.6)

**Tabla 4.6 Resultados del Porcentaje de Azufre por Espectrometría de  
Fluorescencia de Rayos X ASTM 2622-94**

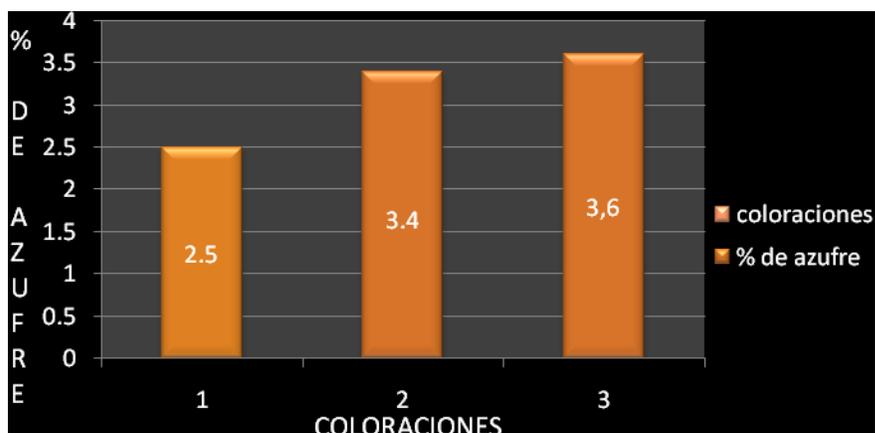
MUESTRAS	% AZUFRE
1	0.849
2	2.592
3	3.490
4	3.674

#### **4.3. Diseño y Fabricación de la Prueba no Estandarizada de “Corrosión al Cobre”**

Una vez diseñada y fabricada la prueba no estandarizada de “corrosión al cobre”, se procedió a llevar a cabo la experiencia que en un principio nos llevó al diseño y fabricación de la misma, durante las experiencias realizadas de 3 horas se observaron detalles que no pudieron escapar y se hicieron notar como lo fue el material con el que se realizó el equipo, no fue lo suficientemente resistente para soportar tan altas temperaturas, lo que se tuvo que trabajar con una temperatura promedio de 80 °C, para poder darle vida al equipo durante el resto de las experiencias, además de esto se observó que las láminas sumergidas en las muestras seleccionadas tuvieron un cambio notorio de color al repetir 2 veces cada una de las experiencias con las mismas muestras lo que nos llevó a pensar que efectivamente se estaba cumpliendo

con la prueba de corrosión al cobre, pero para mayor éxito de los resultados obtenidos, debido a la temperatura con que se estaba trabajando, se decidió extender el tiempo de la experiencia a 5 horas para cada muestra repitiendo igual la experiencia dos veces, para ver si ocurría algún cambio que nos diera indicio de que la temperatura no estuviera afectando los resultados, pero no fue así, el tiempo prolongado no afectó ninguno de los resultados anteriores de la experiencia que ya se había hecho con 3 horas.

Primeramente se tomaron en cuenta cuatro muestras de crudos pesados, pero al realizar las experiencias con la prueba de corrosión al cobre se observó que en la muestra 1, al sumergir la lámina de cobre, una vez alcanzada la temperatura, la misma mostraba un cambio de color oscuro, más notable que el resto de las muestras, dando una coloración marrón lo que se llegó a pensar que estaba ocurriendo una corrosión por agua, debido al alto contenido de agua que la misma poseía y no por la cantidad de azufre presente en su composición, porque además era muy poco, según los datos arrojados en la prueba de Refinería, por lo ocurrido se decidió no tomarla en cuenta para la conclusión del proyecto, ya que la misma no proyectaba una coloración representativa que nos pudiera establecer comparaciones con el resto de las láminas sumergidas, el resto de las láminas mostraron un cambio de coloración claro, la lámina sumergida en la muestra 2 fue la más clara que se observó, dio una coloración que denominamos cobre claro, esto sucedió porque el contenido de % de azufre obtenido en la prueba de Refinería (**Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X-ASTM D 2622-94**), fue el menor, con un % de azufre de 2.59, el resto de las láminas obtuvieron una coloración un poco más oscura lo que se denotó como color cobre oscuro coincidiendo con los resultados de la prueba de Refinería donde se obtuvieron porcentajes de azufre mucho más alto en las muestras 3 y 4 de 3.490 y 3.674 % respectivamente. (Figura 4.1)



**Figura 4.1. Muestra el Cambio de Coloración con Respecto al Contenido de Azufre de cada una de las Muestras Seleccionadas**

#### **4.4. Evaluación del Decreto Ambiental 638 Sobre la Calidad del Aire y Control de Contaminación**

Como se expresó en el capítulo anterior, se realizó una evaluación sobre la calidad del aire y control de contaminación que avala el decreto 638, en este se pudo observar que los valores de azufre arrojados en la Refinería de Puerto La Cruz a través de la prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X entran en las especificaciones de los límites establecidos por este decreto al referirse a los límites de calidad del aire, en este caso del Azufre contenido en cada una de las muestras utilizadas en el proyecto, debido a que todos los valores dados en porcentaje en la refinería se llevaron a las unidades que establece el decreto ( $\text{gr}/\text{m}^3$ ). (Tabla 4.7)

**Tabla 4.7. Masa de Azufre Libre Obtenida en la Refinería de Puerto La Cruz por la Prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X**

<b>% de Azufre en Refinería</b>	<b><math>\text{gr}/\text{m}^3</math> de azufre en Refinería</b>
0.849	25.130

2.592	76.752
3.490	103.304
3.674	108.750

Señalando que el valor dado de la cantidad de azufre corresponde a un azufre libre en el crudo, a diferencia del decreto que señala los límites del contenido de azufre en la atmósfera, sin embargo se pudo establecer un patrón de trabajo permisible para el proyecto ya que la cantidad de crudo es poca, además del contenido de agua que poseían cada una de las muestras generaron dióxidos y ácidos, no obstante se contó con una campana de extracción de gases que minimizó el aspecto nocivo que puede generar la presencia de azufre en la atmósfera.

## CONCLUSIONES

1. Según las pruebas de caracterización de °API de cada una de las muestras de crudo, se determinó que todas entran en la clasificación de crudos extrapesados.
2. La muestra 1 arrojó un % de A y S mucho mayor que el resto de las muestras de crudo estudiadas, con más de un 25 %.
3. La prueba realizada en la Refinería de P.L.C fue determinante para conocer los porcentajes de azufre de cada una de las muestras de crudo.
4. La muestra 1, a través de la clasificación según el tenor de azufre presente se clasifica en petróleo medio (entre 0,5 y 2%).
5. Las muestras 2, 3, 4, a través de la clasificación según el tenor de azufre presente, entran en la clasificación de petróleo agrio (más de 2%).
6. A menor coloración de las láminas menor cantidad de azufre presente en el crudo, por el contrario, a mayor coloración mayor cantidad de azufre presente.
7. La coloración de las láminas de la muestra 4, en cada una de sus repeticiones arrojó un color levemente más oscuro que la muestra 3.
8. La similitud entre los colores de las láminas de la muestra 3 y la muestra 4 se debe a que la diferencia entre los porcentajes de azufre es muy poca.
9. La coloración tan oscura de las láminas trabajadas con la muestra 1 se debe más a la oxidación por agua que por la cantidad de azufre presente en la muestra.

10. Las láminas que menor coloración arrojaron fueron las trabajadas con la muestra 2, esto debido a que la misma poseía la menor cantidad de azufre.
11. El tiempo no reportó ser un factor determinante para la coloración más o menos de las láminas en las diferentes muestras de crudo.
12. Las coloraciones de las láminas se manifestaron de forma clara porque las muestras de trabajo, fueron muestras de crudo tomadas a boca de pozo, es decir sin refinar, por lo tanto el crudo estaba sin endulzar.
13. Las muestras seleccionadas para el proyecto realizado están dentro de los límites establecidos en el decreto 638.
14. La presencia de una campana de extracción de gases es indispensable para la realización de un tipo de proyecto similar.
15. La presencia del azufre y sus compuestos en los hidrocarburos líquidos y gaseosos genera diversas complicaciones técnicas y comerciales.
16. El ensayo de la lámina de cobre está vinculado al azufre y sus especies, pero como su nombre lo indica, es un ensayo y no un método analítico.
17. Un ensayo es una prueba que puede o no resultar en una comparación.

## RECOMENDACIONES

- ✚ Se recomienda usar máscaras de seguridad al momento de manipular los crudos, estar cerca del equipo, para cuando se procede a destapar el equipo, transcurridas las 3 y 5 horas de experimentación de cada prueba.
- ✚ Usar guantes de telas gruesos antes de meter las manos en los guantes adheridos al equipo.
- ✚ Realizar pruebas de tiempos menores a 3 horas para ver el comportamiento o coloración de las láminas de cobre.
- ✚ Realizar tiempos de pruebas mayores a 5 horas y verificar el comportamiento o coloración de las láminas de cobre.
- ✚ Realizar las prácticas con crudos livianos y medianos para observar el tenor de azufre de los mismos.
- ✚ Ejecutar las experiencias utilizando temperaturas menores de 80 °C.
- ✚ Ejecutar las experiencias utilizando temperaturas mayores a 80 °C.
- ✚ Utilizar petróleo proveniente de refinería y observar la diferencia con crudos a boca de pozo.

- ✚ Se recomienda mantener siempre los envases contentivos del crudo bien cerrado para que no se escape el azufre libre que pueda contener el crudo y así obtener mejores resultados en las pruebas.
  
- ✚ Se recomienda trabajar en todo momento en la campana de extracción de gases encendida.
  
- ✚ Se puede recomendar realizar el diseño y fabricación del equipo con un material que resista mayores temperaturas, pero que a la vez permita una visualización del trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L, “El Azufre en los Hidrocarburos”, Octubre de 2002, disponible en: <http://oilproduction.net/cms/files/gpa/22.pdf>.
- 2.- Perla Elizondo De Cota, Aplicabilidad Analítica de Horno de Inducción en la determinación de Azufre, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey N.L., Septiembre de 1987.
- 3.- Johnson B, Revista Analyse, para un Bajo Nivel de Azufre en Combustibles, USA, 2003.
- 4.-Hurlbut, Cornelius. S, Danos Manual of Mineralogy Eighteenth Edition. Wiley International Edition.
- 5.- Sidwik, N. Nevil, Los Elementos Químicos y sus Componentes. Madrid, Aguilar, 1956. Vol. III, pág. 20.
- 6.- Wadden, R.A. Scheff, P.A. Contaminación del Aire, Editorial LIMUSA, 1986.
- 7.- Dickson T. R, Química Enfoque Ecológico, Editorial LIMUSA, 1985.
- 8.- Centro Internacional de Educación y Desarrollo, Control de Calidad de Productos.
- 9.-Gustavo Hernández, Análisis se Crudos, Julio de 2004, disponible en:<http://gustato.com/petroleo/analisiscrudos.html>.

10.- Norberto Sánchez, Influencia del Contenido de Azufre en el Combustible para Motores Diesel, Febrero 1986, disponible en: [http://egedos.com/articulos\\_01.phd](http://egedos.com/articulos_01.phd).

11.- Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X, Marzo 2005, disponible en: [http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas\\_mrc.htm](http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas_mrc.htm).

12.-Manual de Laboratorio. Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui, Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio de Hidrocarburos.

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

TÍTULO	EVALUACIÓN DE UN PROCEDIMIENTO NO ESTANDARIZADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE EN MUESTRAS DE CRUDO A APLICARSE EN EL LABORATORIO DE PROCESAMIENTO DE HIDROCARBUROS DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE, NÚCLEO ANZOÁTEGUI
SUBTÍTULO	

AUTOR (ES):

APELLIDOS Y NOMBRES	CÓDIGO CULAC / E MAIL
<b>Gomez Graciela</b>	CVLAC: V- 17.732.091 E MAIL: @hotmail.com
<b>Medina Giliana</b>	CVLAC: V – 17.632.138 E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:
	CVLAC: E MAIL:

PALABRAS O FRASES CLAVES:

PROCEDIMIENTO NO ESTANDARIZADO

---

DETERMINACION DE AZUFRE

---

MUESTRAS DE CRUDO

---

PROCESAMIENTO DE HIDROCARBURO

---

PRUEBAS DE LABORATORIO

---



---



---

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

ÁREA	SUBÁREA
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS	INGENIERÍA DE PETRÓLEO

### RESUMEN (ABSTRACT):

En el proyecto llevado a cabo evaluamos el contenido de azufre compaginando la prueba de Corrosión al Cobre con la prueba de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X-ASTM D 2622-94, para la cual se diseñó y fabricó un equipo basado en los principios del funcionamiento del equipo de la prueba de Corrosión al Cobre y a la vez, se realizaron cuatro pruebas de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X en la Refinería de Puerto La Cruz, una para cada muestra de crudo, las cuales fueron obtenidas a boca de pozo; esto para que la cantidad de azufre que pudiese contener fuese más significativa que una muestra obtenida de la refinería, la muestra 1 dio un % de azufre de 0,849, la muestra 2 2,59%, la muestra 3 3,490 y la muestra 4 3,6745. Con antelación, las muestras de crudo se caracterizaron, la muestra 1 arrojó un °API de 9.9, y el % de A y S no se pudo determinar con exactitud, ya que presentaba más de un 25% de agua, la muestra 2 °API 6.9, el % de A y S 3,4, la muestra 3 °API 9,9, % de A y S 0,3 y la muestra 4 un °API 10,1, el % de A y S 3.45. Todos estos valores de °API ya corregidos, además se le calculó la densidad a las diferentes temperatura como lo indica el método del picnómetro. Se procedió a realizar las prácticas en el equipo diseñado y fabricado, tanto para 3 como para 5 horas a partir de la temperatura deseada (80 °C), donde se sumergían las láminas de cobre en las muestras de crudo, en cada fin de término de tiempo de práctica, se sacaban las láminas de cobre y se limpiaban para el respectivo análisis. Este proceso se efectuó 2 veces para tiempos de 3 horas y 2 para tiempos de 5 horas, para cada una de las muestras. Se pudo observar que las láminas de la muestra 1 eran las que presentaban la coloración más oscura, por oxidación por agua y no por el azufre que además era el de menor porcentaje; el resto de las láminas se mostraron en consonancia con los resultados de la refinería, ya que la muestra 2 presentó un grado de coloración menor que la muestra 3 y 4 y estas últimas aumentaban su tonalidad una con respecto a la otra, sin embargo la diferencia no fue tan significativa a simple vista, debido a que aunque el % de azufre es mayor en la muestra 4 la diferencia con la muestra 3 es muy poca. Al realizar la comparación entre el porcentaje de azufre de cada una de las muestras de crudo con los valores límite de azufre presentes en el decreto 638 sobre los límites de calidad del aire, se determinó que todas las muestras estaban dentro de los límites admisibles de azufre para trabajar en el laboratorio sin peligro para la salud.

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

### CONTRIBUIDORES

APELLIDOS Y NOMBRES	ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL				
<b>PATIÑO, RAYDA</b>		CA	AS X	TU	JU
	<b>CVLAC:</b>				
	<b>E_MAIL</b>	RAYDAPATIÑO@GMAIL.COM			
	<b>E_MAIL</b>				
<b>RUIZ, SIMON</b>		CA	AS	TU	JU X
	<b>CVLAC:</b>				
	<b>E_MAIL</b>				
	<b>E_MAIL</b>				
<b>ARDITI, LORENZO</b>		CA	AS	TU	JU X
	<b>CVLAC:</b>				
	<b>E_MAIL</b>				
	<b>E_MAIL</b>				
		CA	AS	TU	JU
	<b>CVLAC:</b>				
	<b>E_MAIL</b>				
	<b>E_MAIL</b>				

### FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2011	16	08
AÑO	MES	DÍA

**LENGUAJE: ESPAÑOL**

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

ARCHIVO (S):

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
TESIS. Evaluación de un Procedimiento no Estandarizado para la determinación de Azufre en muestras de crudo.doc	Application/msword

**CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I J K L  
M N O P Q R S T U V W X Y Z. a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z. 0 1 2 3 4  
5 6 7 8 9.**

**ALCANCE**

**ESPACIAL:** \_\_\_\_\_

**TEMPORAL:** \_\_\_\_\_

**TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Ingeniero de Petróleo

---

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

Pregrado

---

**ÁREA DE ESTUDIO:**

Escuela de Ingeniería y Cs. Aplicadas

---

**INSTITUCIÓN:**

Universidad de Oriente, Núcleo Anzoátegui

---

## **METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO**

### **DERECHOS**

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajo de Grado:

*“Los trabajos de grado son de la exclusiva propiedad de la universidad de oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, el cual lo participará al Consejo Universitario”*

---

**AUTOR**

**Graciela Gómez**

---

**AUTOR**

**Giliana Medina**

---

**TUTOR**

**Prof. Rayda Patiño**

---

**JURADO**

**Prof. Simón Ruiz**

---

**JURADO**

**Prof. Lorenzo Arditi**

---

**POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS**

**Prof. Rayda Patiño**