

Refino Petroquímico

Bloque I. Introducción (PARTE 1) Materias primas y productos del refino



Aurora Garea Vázquez

Departamento de Ingenierías
Química y Biomolecular

Este tema se publica bajo Licencia:

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

Contenidos

- 1.1 Introducción: Fuentes de energía, el refinado del petróleo, la industria petroquímica.**
- 1.2 Materias primas y productos del refinado**
- 1.3 Evolución del refinado**
- 1.4 Introducción a los procesos del refinado**

Bibliografía

- ✓ J. -P. Wauquier, El refinado del petróleo, volumen 1. Diaz de Santos, 2004.
- ✓ J. H. Gary, G.E. Handwerk, Refinado de petróleo: tecnología y economía. Reverté, 1980. Reimpresión 2003.
- ✓ G. Calleja Pardo, Introducción a la Ingeniería Química. Síntesis, 1999.
- ✓ R. Dubois, **Introducción a la refinación del petróleo.** Eudeba, 2006.
- ✓ J. G. Speight, The chemistry and technology of petroleum. Taylor & Francis Group, 2007.
- ✓ M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani, Fundamentals of petroleum refining. Recurso electrónico. Elsevier, 2010.

- “La **disponibilidad de energía** para cubrir en un futuro las necesidades de desarrollo industrial de los países es probablemente una de las mayores preocupaciones actuales y a la vez un reto tecnológico de gran alcance, ya que debe poderse garantizar la estabilidad y la seguridad en el abastecimiento, un coste aceptable y una mínima o nula repercusión negativa en el medio ambiente

Calleja Pardo et al., "Introducción a la Ingeniería Química", Ed. Síntesis.

- **Energía primaria:**

Es la energía que se obtiene de los recursos naturales. Las principales formas de energía primaria son las de origen fósil, como el **petróleo**, el carbón y el gas natural, la energía hidráulica, la energía nuclear, y las denominadas energías alternativas, como la solar, la eólica y la geotérmica.

- **Energía no renovable:**

Forma de energía primaria cuyas reservas tienen carácter limitado. Las principales son las energías fósiles, como el **petróleo**, el carbón y el gas natural, y también las energías de fisión nuclear y la geotérmica.

- **Energía renovable:**

Forma de energía primaria que por ser de fácil reposición o por su naturaleza permanente resulta prácticamente inagotable. Las principales energías renovables son la hidráulica, la solar, la eólica, la del mar; y también suele incluirse entre ellas la biomasa, por su contenido energético aprovechable.

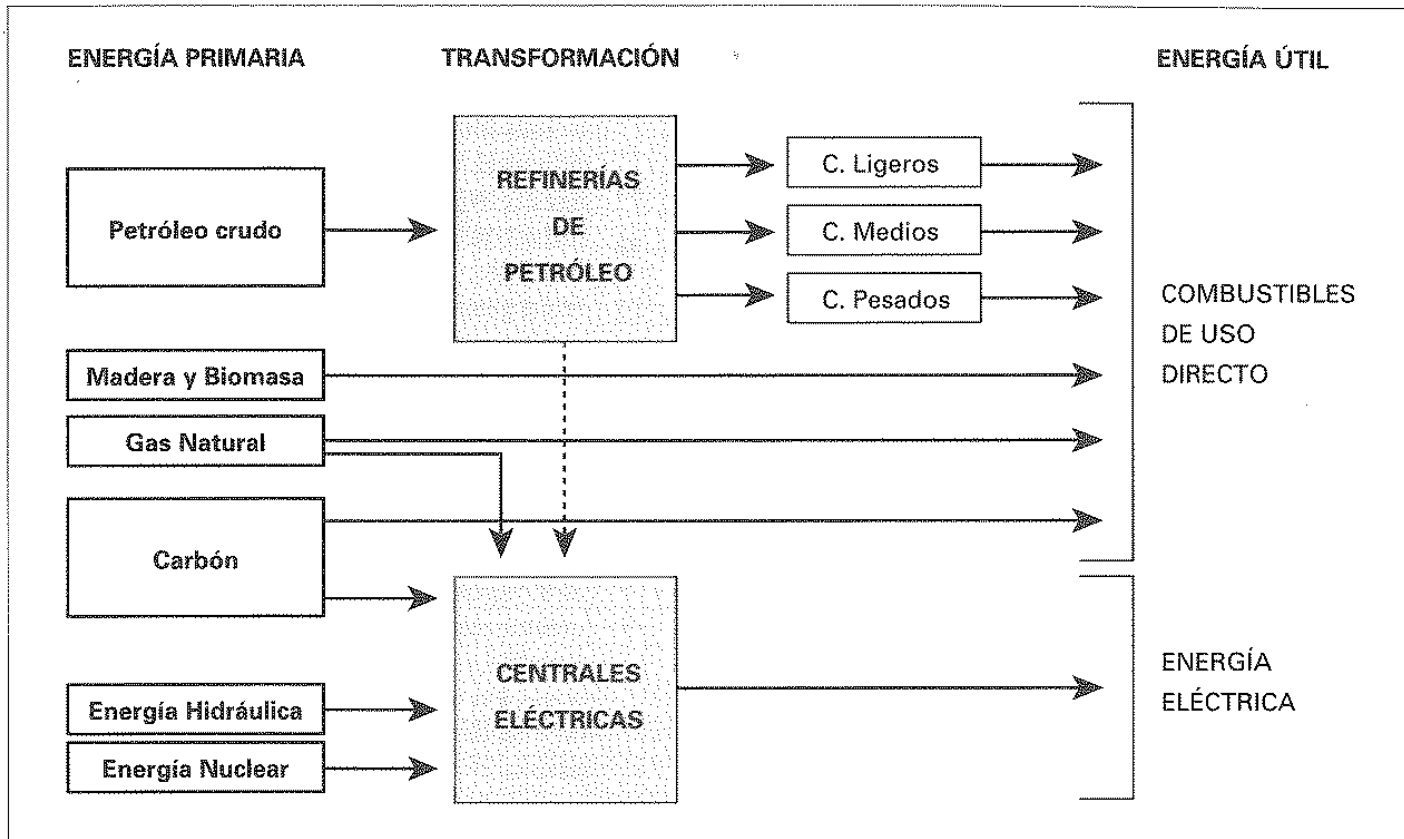
- **Energía solar:**

Es la energía procedente de la radiación térmica del Sol, que se aprovecha bien por vía térmica, para producir un aumento de temperatura; o bien por vía fotovoltaica, para producir electricidad.

1.1

Introducción: Fuentes de energía

Principales transformaciones de la energía primaria en energía útil



Calleja Pardo et al., "Introducción a la Ingeniería Química", ed. Síntesis.

1.1

Introducción: Fuentes de energía

Consumo mundial aproximado de energía primaria y distribución según la fuente de energía primaria

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2010
Petróleo	137,49	140,00	142,59	145,60	148,65	150,24	153,67	155,57	157,98	159,44	189,2
Gas Natural	79,01	78,92	80,95	84,57	84,56	85,52	87,57	91,04	92,20	94,73	120,4
Carbón	86,46	87,31	89,05	89,85	92,31	90,43	90,81	94,79	96,27	98,32	119,8
Hidroeléctrica	24,10	24,81	25,43	25,96	26,18	26,32	26,68	27,12	26,02	26,58	40,3
Nuclear	21,96	22,36	23,21	24,05	23,82	24,34	25,08	25,52	26,39	26,86	28,2
Otras*	4,26	3,85	4,64	4,79	4,81	4,60	4,95	5,10	4,99	5,27	6,1
TOTAL	353,28	357,25	365,87	374,82	380,33	381,45	388,76	399,14	403,85	411,2	504,0

*Geotérmica, solar, viento, madera.



CALCULAR LA DISTRIBUCION 2010

René A. Dubois "Introducción a la refinación del petróleo", ed. Eudeba.

1.1

Introducción: Fuentes de energía

Distribución del consumo mundial del petróleo:

Evolución mundial de los mercados del petróleo
MM tpe/año*

	1973	1992	2000	2010
Transporte	1.010	1.485	1.870	2.320
Petroquímica	125	190	250	300
Otros usos no energéticos	155	180	215	250
Combustibles para calefacción y uso industrial	1.510	1.275	1.265	1.430
Total	2.800	3.130	3.600	4.300
% Para transporte	36,0	47,4	52,0	54,0
% Para combustibles	54,0	41,0	35,4	33,2
% Para petroquímica	4,5	6,0	7,0	7,0

Fuente: IFP.

* MM tpe significa millones de toneladas de petróleo equivalente.

El crecimiento en volumen más significativo es el de los derivados utilizados para el transporte.

Los mercados con mayor tasa de crecimiento del consumo son los de productos petroquímicos, aunque su volumen comparado con el consumo total de hidrocarburos es del orden del 7%.

Estas tendencias influyen sobre los objetivos de las operaciones en las refinerías, aumentando la conversión hacia productos más ligeros.

1.1

Introducción: Fuentes de energía

- El **petróleo** es un **recurso energético, no renovable**, que abastece las necesidades de energía de extensos sectores como el transporte, la calefacción, y la producción de electricidad, a la vez que constituye la materia prima de un gran número de productos de uso diario.
- Si bien el combustible fósil más abundante y distribuido en la tierra es el carbón, el petróleo constituye la fuente de energía más importante con una participación de casi el 40 % en la demanda mundial de energía, aunque sus reservas son inferiores (estimado < 50 años). La razón fundamental de esta mayor demanda es el estado físico del petróleo y sus derivados que son líquidos más fáciles de manejar y utilizar.
- Debido a estas reservas limitadas de los yacimientos de petróleo, se estudian otras opciones para obtener combustibles sintéticos líquidos similares al petróleo a partir del carbón o del gas natural, y de alguna fuente abundante de hidrógeno como el agua.
- En la siguiente tabla se muestran diferentes combustibles fósiles y su poder calorífico, y cómo depende el estado físico de la relación Hidrógeno/Carbono.

Combustible	Relación atómica		Poder calorífico
	Hidrógeno/carbono	Estado físico	Btu/lb*
Gas natural	4 - 3	Gas	21.000
Petróleo	< 2	Líquido	19.000
Bitúmenes	1,6	Semi-sólido	17.800
Lignito	1	Sólido	8.000
Hulla (bituminoso)	< 1	Sólido	15.500
Antracita	<0,8	Sólido	15.000

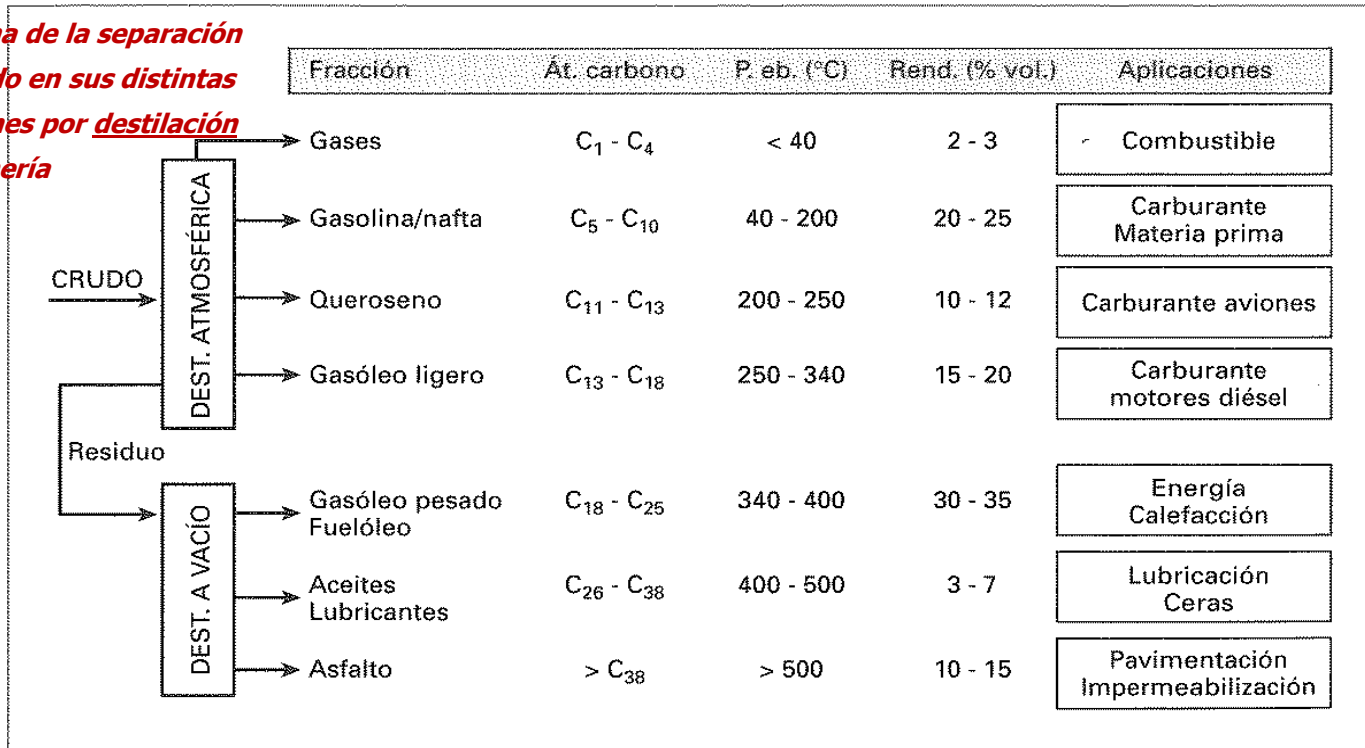
* Valores representativos dada la variedad de composiciones.

Fuente: *Encyclopedia of Science & Technology*, McGraw-Hill, Tomo 7, p. 396.

1.1 Introducción: El refino del petróleo

El petróleo crudo no tiene aplicaciones directas, por eso se separa en fracciones de distinta volatilidad, las cuales se aprovechan según sus características. Así, el petróleo, una vez extraído del yacimiento y estabilizado (eliminados los gases disueltos que contenía), se somete a un tratamiento de refino, que se lleva a cabo en la refinería de petróleo.

Esquema de la separación del crudo en sus distintas fracciones por destilación en refinería



Importante : la demanda de productos petrolíferos en el mercado no coincide con la distribución de los mismos en el crudo del petróleo original, por lo que la separación de fracciones por destilación en la refinería (fraccionamiento) no es suficiente; por lo que en la refinería también se producen las transformaciones químicas necesarias para adaptar sus productos a la demanda, que son básicamente:

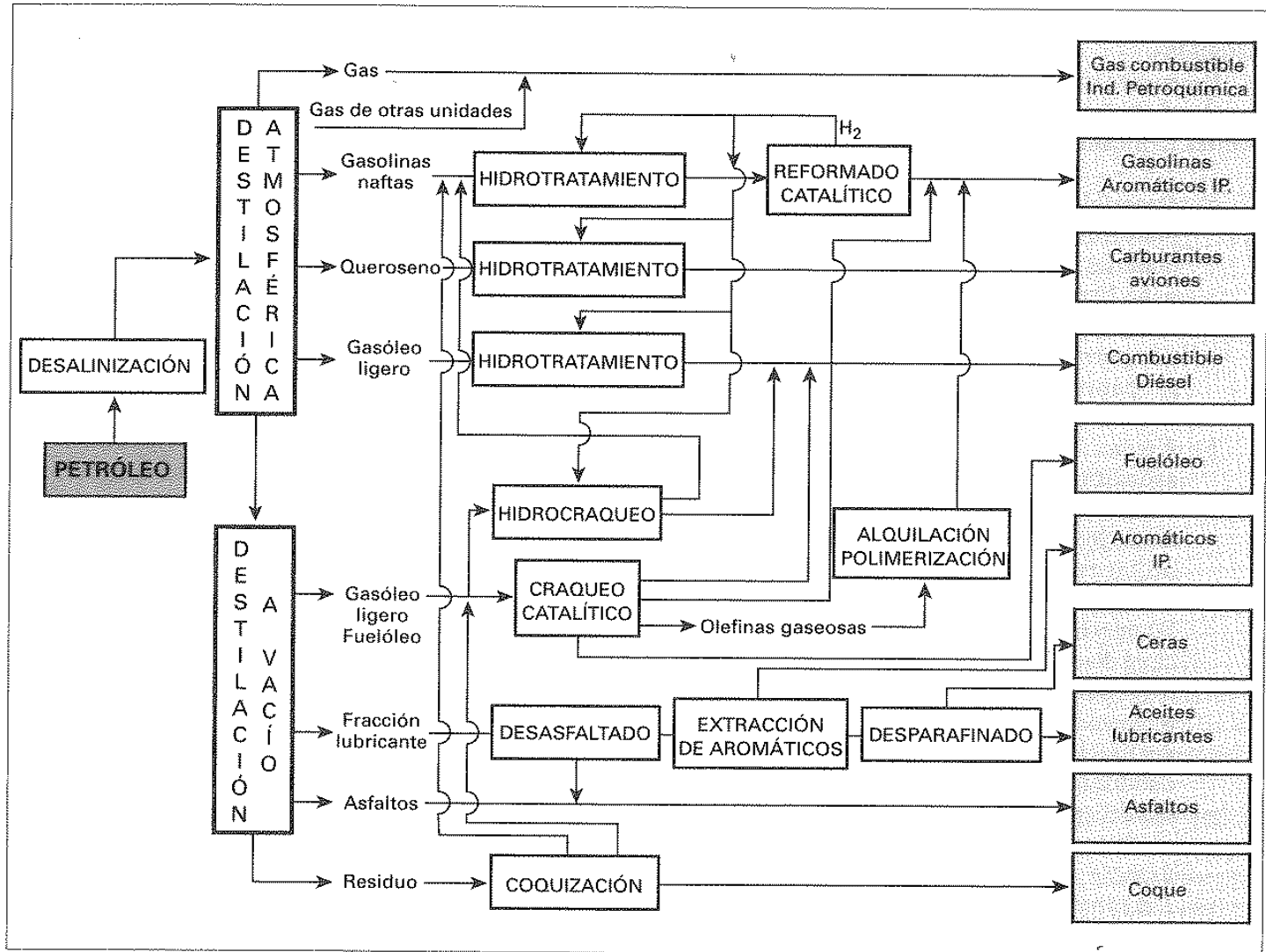
- Craqueo: consiste en la transformación de fracciones pesadas en otras más ligeras, para obtener mayor proporción de fracciones ligeras, por ejemplo gasolinas, que las que se obtienen directamente en la destilación.

- Reformado : consiste en la modificación de las estructuras moleculares de determinadas fracciones para mejorar sus propiedades, y se aplica normalmente a las gasolinas para elevar su calidad (índice de octano).

1.1

Introducción: El refino del petróleo

- Esquema general de las operaciones de una refinería, que desarrollaremos en los siguientes bloques temáticos



- Por otro lado, algunos de los productos o fracciones obtenidas en la refinería constituyen a su vez la materia prima de otros muchos procesos de transformación que tienen lugar en la industria petroquímica. Las operaciones de la industria petroquímica, por su complejidad y considerable volumen, se realizan en grandes instalaciones petroquímicas, normalmente integradas en las propias refinerías.

▪ LA INDUSTRIA PETROQUIMICA

El gas natural y el petróleo constituyen básicamente las materias primas a partir de las cuales la industria petroquímica obtiene a gran escala un gran número de productos con un amplio campo de aplicaciones.

En el caso del petróleo, el hecho de que en su composición se encuentren presentes hidrocarburos de distinta naturaleza facilita una mayor diversidad en cuanto a posibilidades de aplicación.

Las materias primas más demandadas en la industria petroquímica son:

- El gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$), procedente del reformado del gas natural,
- Las olefinas, procedentes principalmente del craqueo de las fracciones parafínicas gaseosas (C_2 y C_3), y
- Los hidrocarburos aromáticos, procedentes del reformado de naftas principalmente, en particular el benceno.

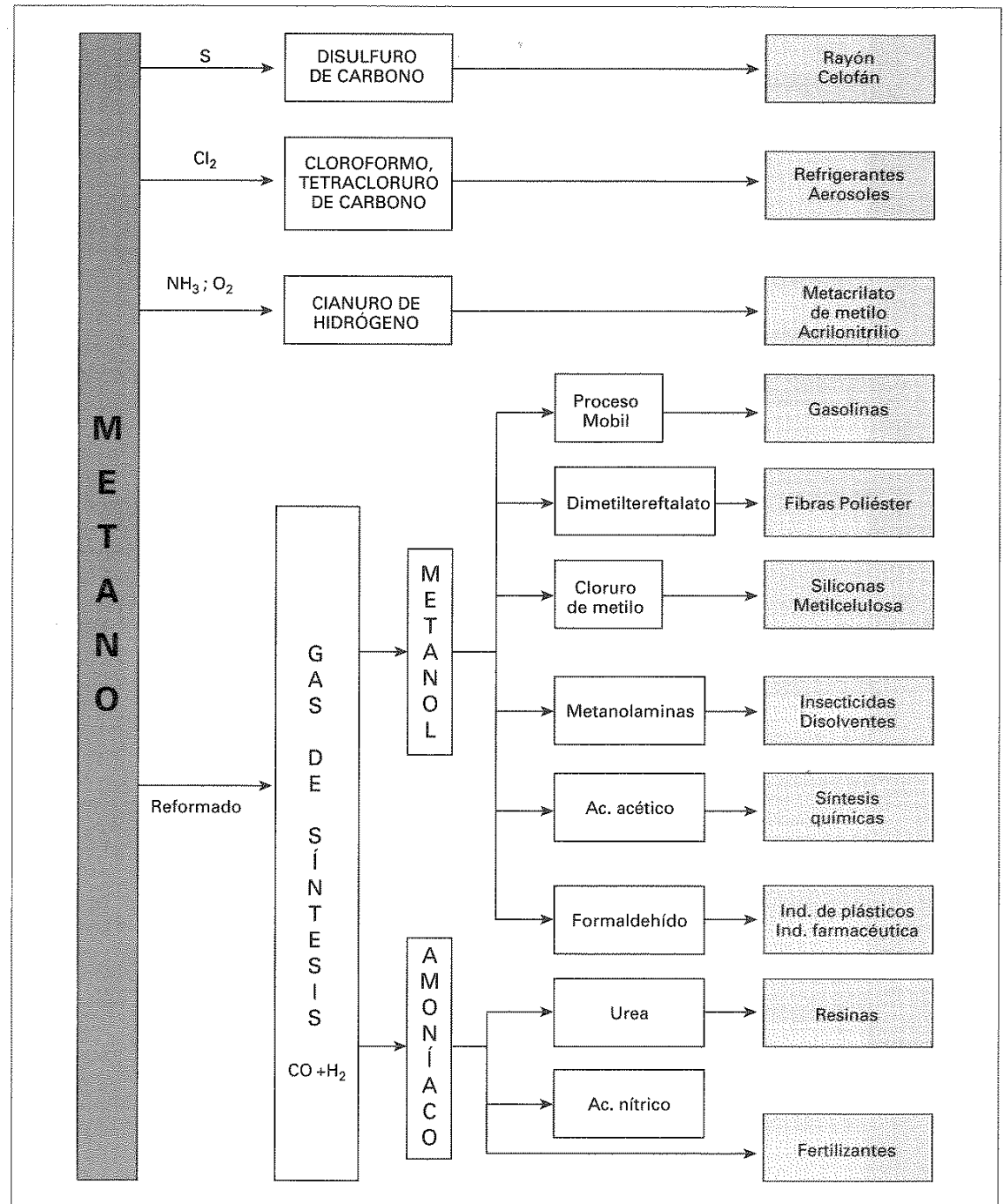
Estas materias primas, a partir de una serie de operaciones químicas, son transformadas en productos finales: plásticos, fibras sintéticas, disolventes, insecticidas, detergentes, etc.

En las siguientes figuras se recogen los esquemas de aprovechamiento del metano, etileno, propileno, y benceno, considerados como los productos intermedios más importantes de la industria petroquímica.

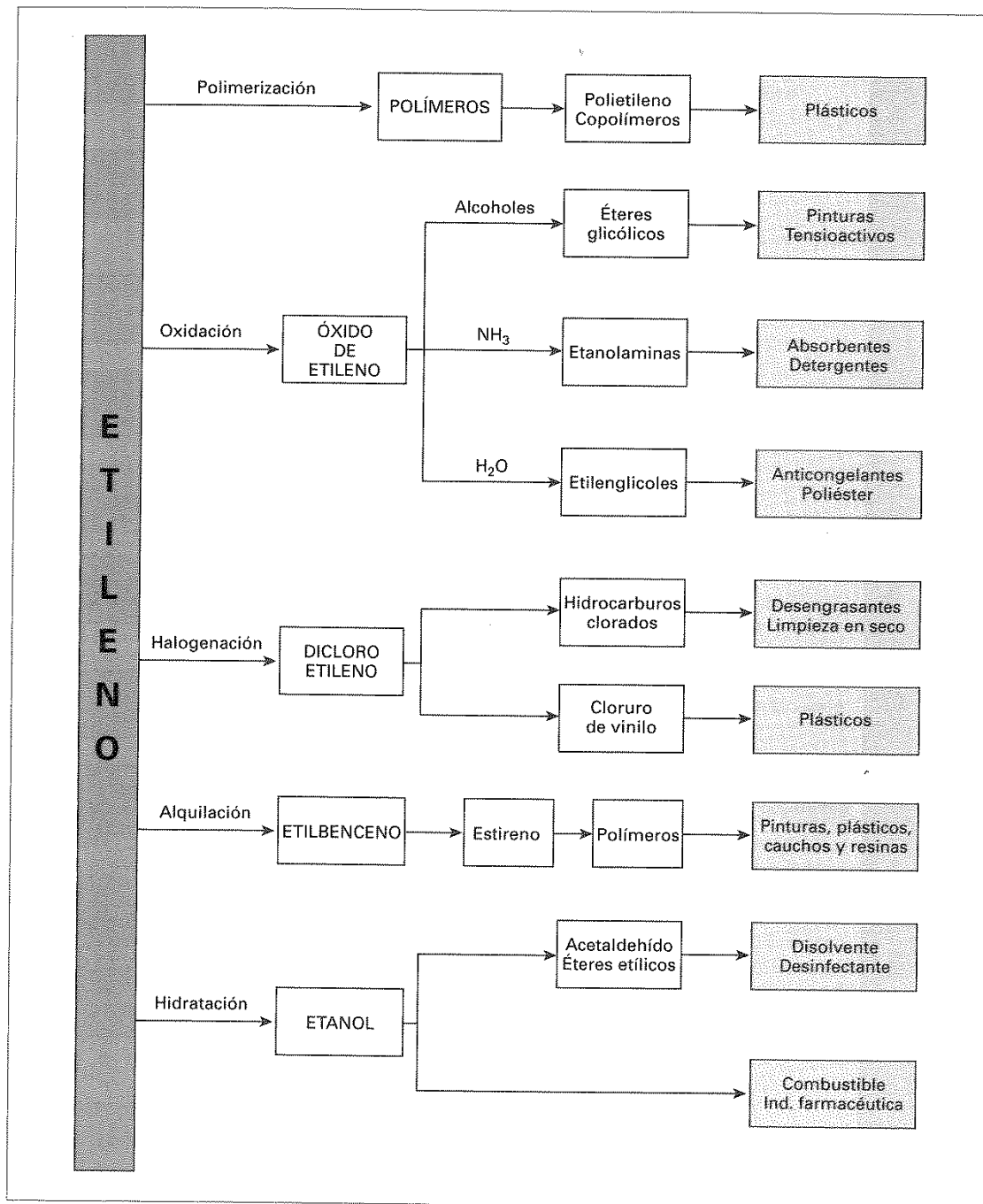
***Importante:** fijarse en el gran número y diversidad de productos que se obtienen a través de estos.*

1.1 Introducción:

La industria petroquímica

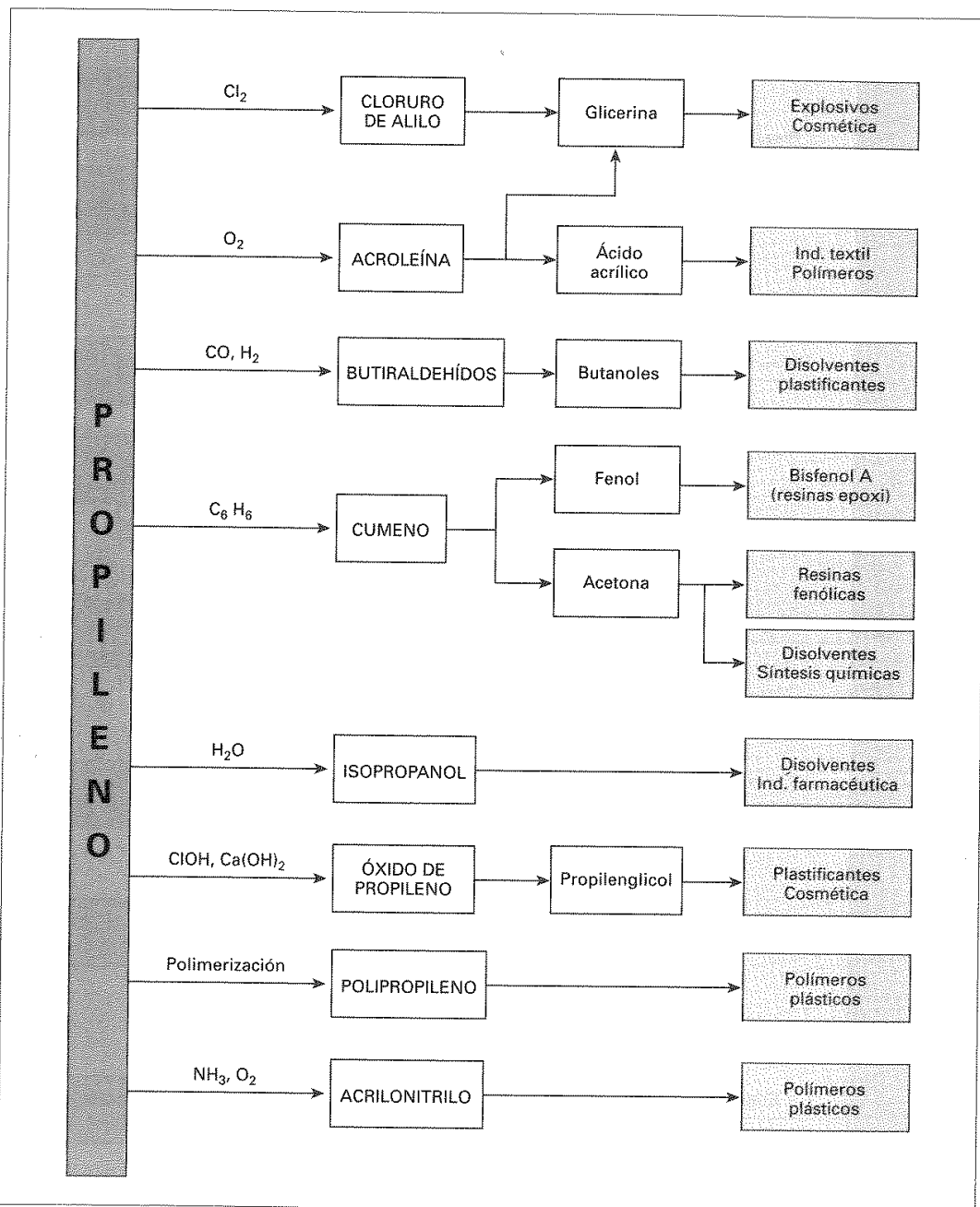


1.1 Introducción: La industria petroquímica

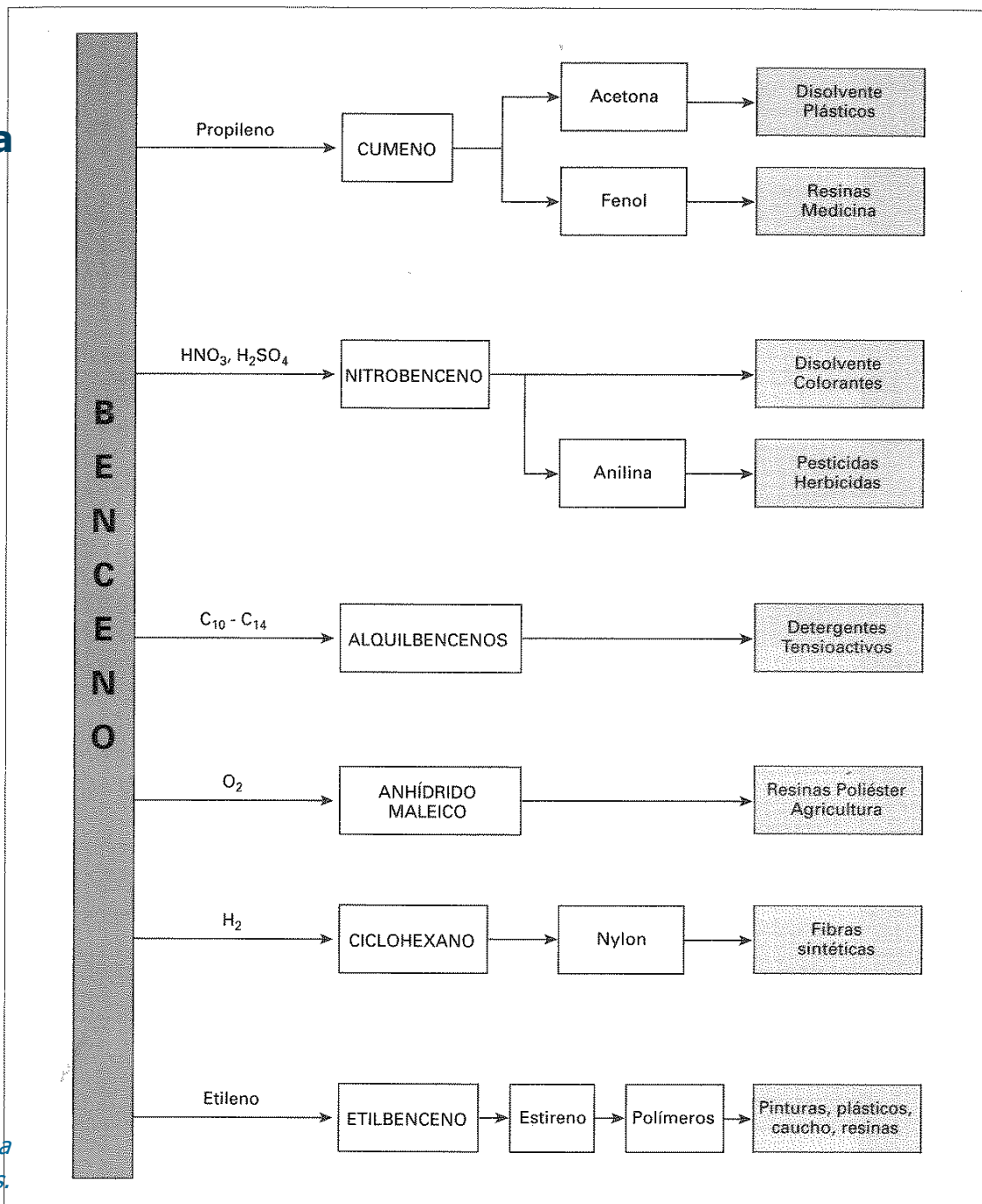


1.1 Introducción:

La industria petroquímica



1.1 Introducción: La industria petroquímica



1.2 Materias primas y productos del refino

▪ **MATERIAS PRIMAS**

El petróleo crudo está constituido por una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos entre los que las parafinas (alcanos, C_nH_{2n+2}), las cicloparafinas (naftenos, C_nH_{2n}), y los hidrocarburos aromáticos son los más importantes.

Hidrocarburos. Resumen de los diferentes tipos

Saturados (Nombres terminados en <i>ano</i>)	Acíclicos ▪ PARAFINAS	Metano Etano Propano Butano, etc.
	Cíclicos o Nafténicos ▪ NAFTAS	Ciclopropano Ciclobutano Ciclopentano, etc.
No saturados (Nombres terminados en <i>eno</i> e <i>ino</i>)	Acíclicos de <i>doble ligadura</i> } ▪ OLEFINAS	Eteno o Etileno Propeno o Propileno Buteno o Butileno, etc.
	Acíclicos de <i>triple ligadura</i>	Etino o Acetileno Propino o Metilacetileno Butino o Etilacetileno, etc.
	Cíclicos* ▪ AROMATICOS (Aromáticos)	Benceno Tolueno Xilenos

*Aquí, por supuesto, se incluyen también el ciclopropano, ciclobuteno, ciclopenteno, etc. Pero los comúnmente conocidos como el B. T. X. o aromáticos son los más importantes.

René A. Dubois "Introducción a la refinación del petróleo", ed. Eudeba.

▪ El tipo de hidrocarburo predominante es muy variable, lo que da a lugar a petróleos crudos muy distintos ("ligeros", "pesados", de base parafínica, nafténica, aromática), y estas diferencias se han de tener en cuenta en las refinerías donde se fraccionan.

Además de los hidrocarburos, el petróleo contiene otros compuestos químicos de origen orgánico que se caracterizan por tener en su molécula átomos de azufre, de nitrógeno o de oxígeno, y también sales metálicas en suspensión coloidal.

(Vemos en la práctica de aula las fórmulas de los compuestos más importantes)

▪ MATERIAS PRIMAS

Químicamente, la composición del petróleo se puede resumir en:

- carbono (85 %),
- hidrógeno (12 %),
- cantidades menores de azufre, oxígeno y nitrógeno (3 %), y
- otros elementos (metales) en muy pequeña proporción, de los cuales los más característicos son el níquel y el vanadio.

- Los petróleos contienen entre 0,04 y 5% de azufre, dependiendo del origen y tipo de petróleo. Los que contienen < 1% se denominan dulces, y los de > 1% agrios. El contenido alto de azufre penaliza el precio del petróleo.
- En términos generales, el contenido de azufre de un petróleo tiende a aumentar con su densidad, es decir, con la disminución de los grados API.
- Los compuestos sulfurados están presentes en todas las fracciones destiladas del petróleo y en los residuos. Su contenido debe ser reducido al mínimo debido a que durante la combustión producen anhídrido sulfuroso (SO₂), que con el agua atmosférica puede provocar problemas de lluvia ácida.
- Los compuestos de azufre, además de ser corrosivos, tienen olor desagradable, son tóxicos y envenenan los catalizadores de los procesos llevados a cabo en la refinería.
- El contenido de nitrógeno en los petróleos es reducido y varía entre 0,1 y 0,9%. El nitrógeno contenido aumenta con la disminución de los grados API, como sucede con el azufre.
- A pesar de este pequeño contenido, los compuestos de nitrógeno son también responsables del envenenamiento de los catalizadores del *cracking* catalítico y contribuyen a la formación de subproductos en los combustibles pesados como el fueloil. En los aceites lubricantes reducen la estabilidad del color y la resistencia a la oxidación.
- El contenido total de oxígeno en los petróleos puede llegar hasta el 2% y su acción perjudicial es similar a la del nitrógeno, reduciendo la estabilidad en algunos productos como los aceites lubricantes.

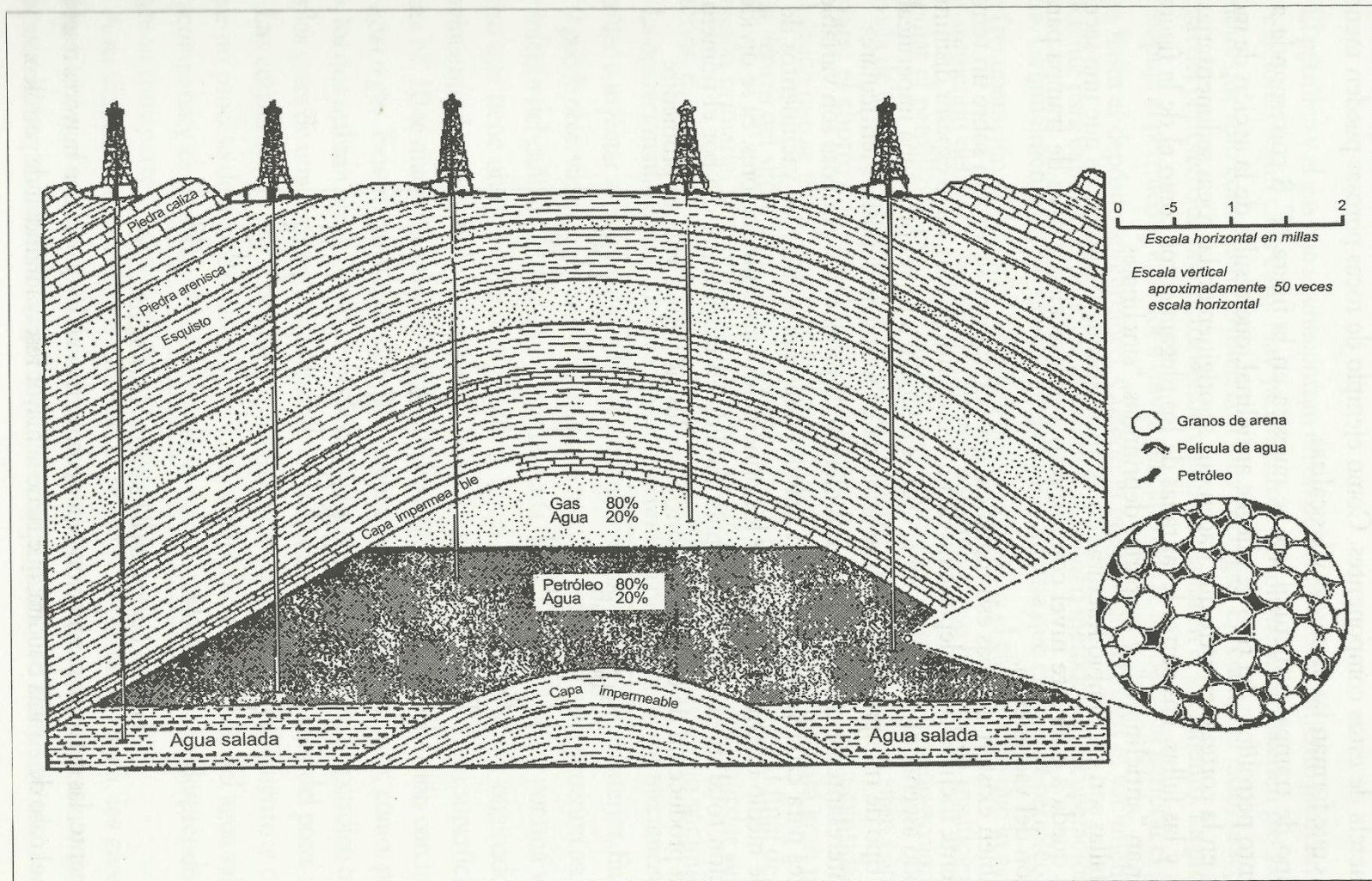
▪ *MATERIAS PRIMAS (continuación)*

- En general, los compuestos de azufre, de nitrógeno y de oxígeno se reducen en la refinería mediante hidrotratamiento, que es una hidrogenación catalítica selectiva que transforma los compuestos de estos elementos en otros hidrogenados más sencillos y fáciles de eliminar. El azufre se elimina como ácido sulfhídrico (SH_2), el nitrógeno como amoníaco (NH_3), y el oxígeno como agua (H_2O).
- En relación con las sales metálicas contenidas en los petróleos, los cloruros resultan corrosivos en los procesos de temperaturas elevadas, y los cationes metálicos de esas sales, como vanadio, hierro, aluminio, magnesio, níquel, afectan al funcionamiento de los catalizadores, en especial los de cracking catalítico, por lo cual se han desarrollado diversos procesos de demetalización para eliminarlos.
- El cloruro de sodio que acompaña al petróleo proviene de la salmuera sobre la que éste se encuentra sobrenadando en la naturaleza. Los cloruros en solución se encuentran en el petróleo formando pequeñas gotas en suspensión o más estables en emulsión. Se deben eliminar antes de alimentar el petróleo al proceso de destilación en la refinería para evitar su acción corrosiva (por el ácido clorhídrico al que pueden dar lugar los cloruros).

1.2 Materias primas y productos del refino

▪ **MATERIAS PRIMAS** (continuación)

Yacimiento de gas y/o petróleo, corte vertical.



Fuente: Petroleum Seminar, Purvin & Gertz Inc., Nueva York.

1.2

Materias primas y productos del refino

▪ **MATERIAS PRIMAS (continuación)**

- El yacimiento petrolífero mostrado en la figura puede ser definido como una roca porosa y permeable en la que el petróleo o el gas se han acumulado en una trampa estructural. El petróleo y el gas se acumulan como resultado de la migración desde estratos ricos en contenidos orgánicos a través de la roca que hace de reservorio hasta que son retenidos en una trampa. La migración se realiza por varios mecanismos y los hidrocarburos se acumulan formando un yacimiento debido al volumen libre de porosidad que tiene la roca. Como ejemplo de rocas porosas son las areniscas y las calizas.

Abu Dhabi	barriles por día	1.300
Arabia Saudita		4.390
Argentina		50
Brasil		125
China		47
Colombia		75
Estados Unidos de A.		11
Kuwait		2.025
Iraq		1.125
Venezuela		148

Fuente: International Petroleum Encyclopedia, 2002.

- Hay que destacar que los rendimientos de los yacimientos son variables y diferentes para cada yacimiento, con grandes diferencias entre los yacimientos de los países de medio oriente y el resto de países productores, como se muestra en esta tabla, en la que se recogen los valores promedio de cada país calculado dividiendo la producción total (en barriles/día) por el número de pozos en producción del país.

Importante: El BARRIL es la medida estándar utilizada en el comercio del crudo de petróleo y equivale: 1 barril = 158,9 litros → 6,29 barriles = 1 m³ de crudo

Y con una densidad media de 0,9 ton/m³ → 7 barriles = 1 ton de crudo

1.2

Materias primas y productos del refino

▪ **MATERIAS PRIMAS (continuación)**

Los diferentes tipos de crudo, de acuerdo con la naturaleza de los hidrocarburos que predominen en su composición, presentarán diferentes propiedades físicas, y sobre todo, rendimientos diferentes en la obtención de las distintas fracciones que lo forman, por lo que, antes de su procesado, será necesario establecer la base del crudo petrolífero:

PROPIEDADES FISICAS

▪ *(Vemos en la práctica de aula)*

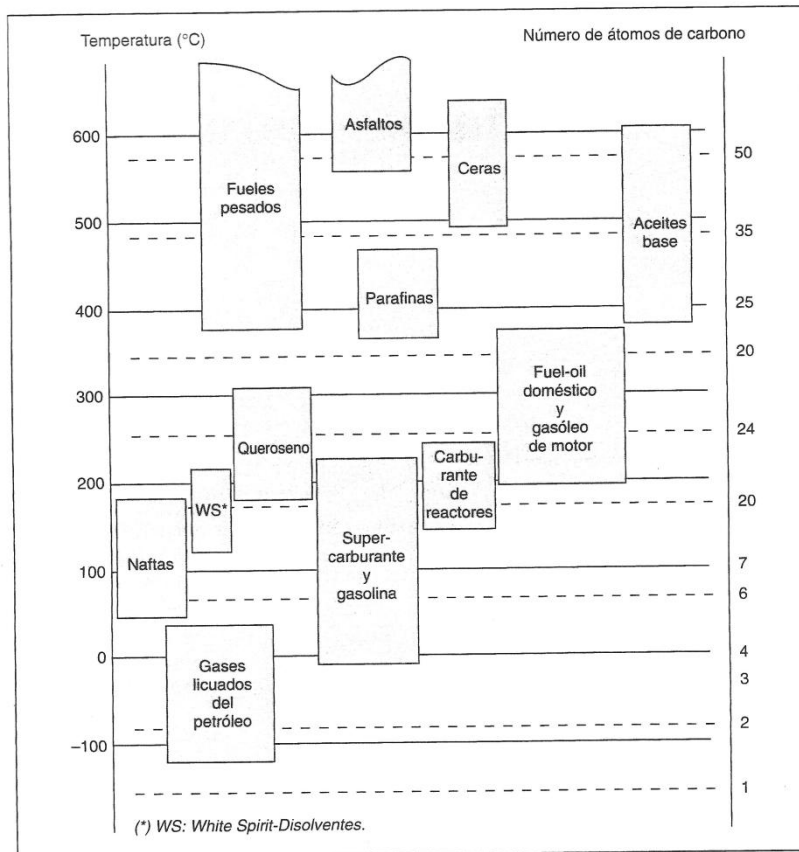
1.2 Materias primas y productos del refino

▪ PRODUCTOS DE LA REFINERIA

La refinería se encarga de proporcionar al mercado una serie de productos acabados para su utilización directa como

- combustibles de motores de combustión (gasolina, gasóleo, queroseno), o
- para la producción de energía (metano, gasóleo, fuelóleo, ...),

al mismo tiempo que suministra una parte importante de las materias primas utilizadas por la industria petroquímica (metano, etileno, propileno, BTX, ...)



Se observa la diversidad de productos extraídos del petróleo clasificados en función de su intervalo de destilación y del número medio de átomos de carbono que los componen. De un crudo a otro, las proporciones de las diferentes fracciones obtenidas son muy variables, por ejemplo, un crudo *Qatar* producirá una fracción *nafta* cercano al 40% mientras que un crudo *Boscan* no producirá más de un 5%.

Estas diferencias afectan a las condiciones de producción, transporte y almacenamiento y refino, que se han de adaptar a los destilados producidos, de ahí la necesidad de llevar a cabo la caracterización para conocer la composición de los crudos y de los productos.

1.3

La evolución del refino

- La refinación del petróleo tuvo su origen en el siglo XIX cuando en 1860 W. Barnsdall y W. Abbott construyeron la primera refinería en Titusville, Estados Unidos, con un costo de 15000 US\$, y se ha transformado con el tiempo en una industria de un desarrollo fenomenal, que comenzó produciendo queroseno para iluminación y que se encuentra en la actualidad elaborando todo tipo de combustibles, aceites lubricantes y otros productos como hemos visto.
- La tecnología del refino del petróleo ha evolucionado acompañando el desarrollo del transporte, en especial a la industria automotriz y la de aviación. Fue a principios del año 1900, con la aparición de los primeros automóviles, cuando la nafta comenzó a tener valor y empezaron a desarrollarse nuevos procesos de refinación, como por ejemplo el *cracking* térmico para obtener mayor cantidad de productos ligeros de una barril de petróleo.
- Los nuevos desarrollos de los motores a explosión requirieron combustibles con mayor poder antidetonante (mayor número de octanos) y que además no fueran contaminantes. Esta situación volvió a modificar los esquemas y procesos de refinación en la última década del siglo XX.

A continuación se resumen las fechas de los principales desarrollos tecnológicos que determinaron el crecimiento de la industria del refino de petróleo

(R. A. Dubois, Introducción a la refinación del petróleo, 2006, Ed. Eudeba)

1861-	Destilación discontinua del petróleo en Titusville, EEUU.
1893-	1908- Comienzo de la industria automotriz
1911-	Destilación continua. 600.000 automóviles en circulación
1914-	<i>Cracking</i> térmico continuo
1930-	Coqueo retardado en la Standard Oil Co. (Indiana)
1931/40-	Alquilación de C_4 's y C_3
1936-	Cracking catalítico de Eugene Houdry
1940-	Producción de hidrógeno por reformado
1949-	Reformado catalítico de naftas
1961-	<i>Cracking</i> catalítico de residuos pesados
1962 y 1963-	<i>Hydrocracking</i> de gasoil de vacío, e <i>Hydrocracking</i> del residuo de vacío (H-Oil)
1969 y 1977-	Desulfuración del residuo de la columna atmosférica y de la columna a vacío
1984-	Hydrocracking de alta conversión del residuo de vacío

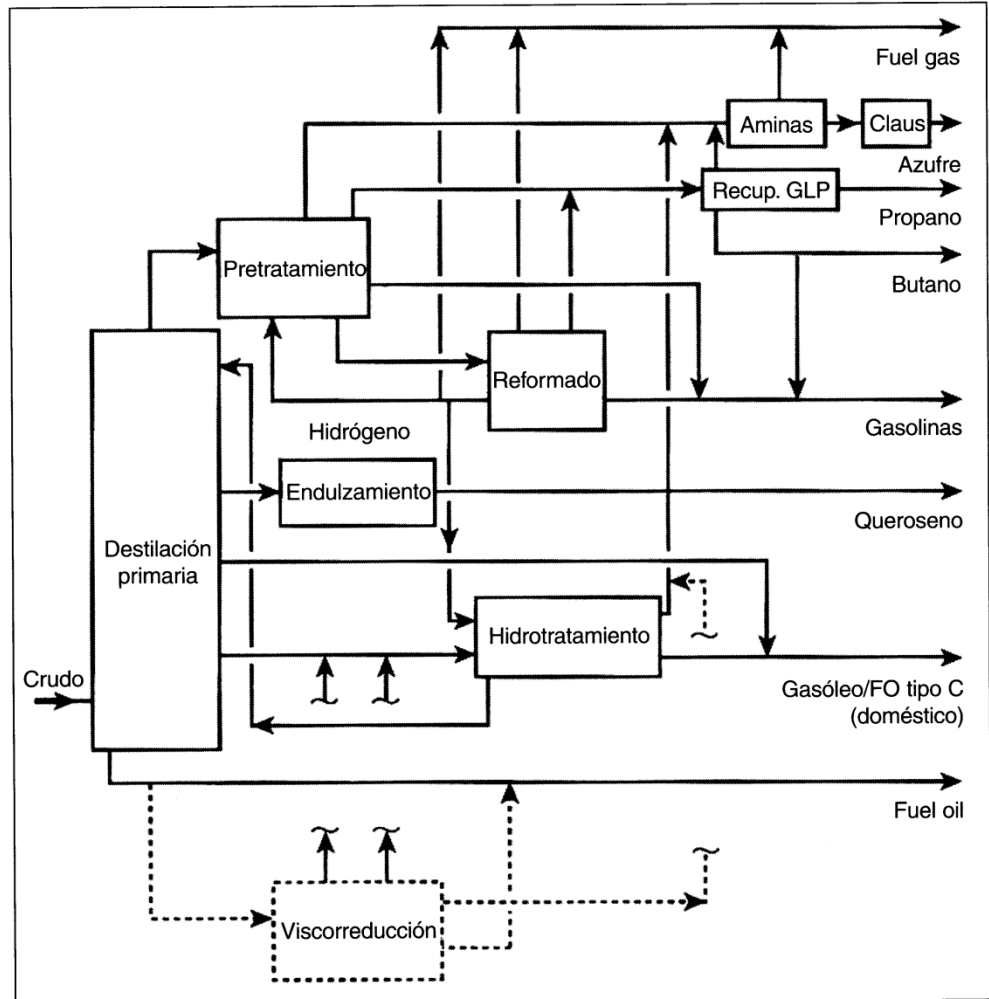
1.3 La evolución del refino

- El esquema de refino de los años 1950-1970 estaba orientado hacia la producción de gasolinas, gasóleos, gasóleo C y fueloils industriales. Aparte de la nafta pesada, el resto de los productos destilados no son objeto de otras transformaciones.

Los elementos principales de este esquema son:

- Destilación primaria,
- Reformado catalítico con un pretratamiento,
- Hidrodesulfuración parcial de gasóleo,
- Endulzamiento del GLP y del queroseno,
- y se inicia la unidad de viscorreducción.

Se ponen también en marcha los procesos de depuración de gas de refinería para eliminar H_2S , las unidades Claus de producción de azufre, y el tratamiento de aguas residuales.



1.3

La evolución del refino

- Después de la crisis de la energía de los años 70, la introducción del craqueo catalítico y la viscorreducción permitieron asegurar la demanda creciente de gasolinas y destilados.

A las unidades de los años 70 se añaden:

- Destilación secundaria (a vacío)
- Craqueo catalítico
- Viscorreducción

- En los años 90, el esquema de tratamiento de las fracciones petrolíferas se completa con la adición de unidades complementarias que permiten la obtención de gasolinas sin plomo, tales como:

- Isomerización
- Síntesis de éteres (MTBE, ETBE, TAME, ...)
- Alquilación,

Y además son necesarios hidrotratamientos más severos para reducir las emisiones de SO₂ y mejorar la calidad de productos:

- Hidrodesulfuración de la carga a FCC
- Hidrodesulfuración de los gasóleos domésticos,

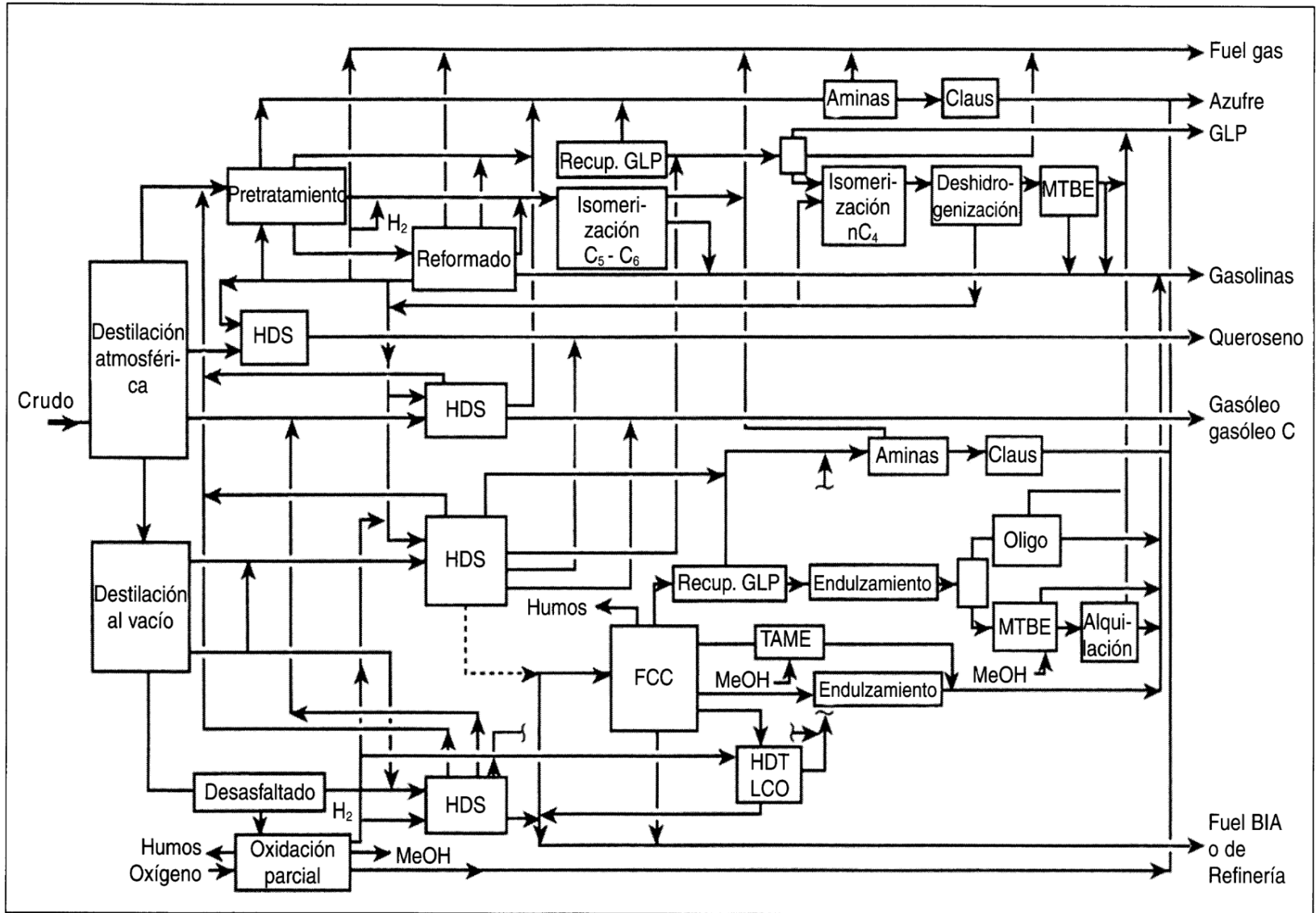
y se intensifica la utilización de crudos ligeros de bajo contenido de azufre.

- El refino de los años 2000 se caracteriza por la conversión de los residuos pesados y la reducción del contenido en aromáticos. La conversión de los residuos pesados está ligada a la demanda de un gasóleo motor de gran calidad, así como a una producción de fuel ligero de muy bajo contenido en azufre, nitrógeno y metales.

El hidro craqueo es el mejor proceso para la producción del gasóleo de automoción, y el craqueo catalítico lo es para la producción de gasolinas. Se trata de seleccionar las cargas más apropiadas par estos dos procesos: el coste del hidro craqueo lleva a la elección de cargas más fáciles de transformar; en cuanto al craqueo catalítico, su flexibilidad y severidad conducen a la elección de cargas más pesadas.

1.3 La evolución del refino

Ejemplo de configuración de refinería de los años 2000 +



1.3

La evolución del refino

- La tabla siguiente recoge la evolución previsible de los rangos de las especificaciones para algunos de los principales productos de la refinería, observándose el aumento en la calidad y las limitaciones de componentes que pueden causar problemas de contaminación.

	Situación en 1991	Evolución prevista 2000-2020
Gasolinas		
RON claro	89-94	95-98
MON claro	80-84	85-88
Benceno (%vol)	3-5	1-2
Aromáticos (%vol)	30-50	20-30
Olefinas (%vol)	10-20	5-10
Azufre (ppm)	300-500	50-100
Gasóleos		
Azufre (% peso)	0,2-0,5	0,05
I. de cetano	45-50	50-53
Aromáticos (%vol)	25-35	10-20
Fuel pesado		
Azufre (% peso)	3-4	0,5-1
Nitrógeno (% peso)	0,5-0,7	0,3-0,5

J. -P. Wauquier, "El refino del petróleo", Ed. Diaz de Santos