

# Refino Petroquímico

## Bloque I. Introducción (PARTE 2) Introducción a los procesos en el 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/)

# 1.4

## Introducción a los procesos del refino

Para adaptarse a esta evolución en el refino del petróleo, se han desarrollado una gran variedad de procesos que se pueden clasificar en:

(1) Procesos de separación que dividen la carga en fracciones más simples o más estrechas

- Destilación (atmosférica y a vacío)
- Extracción con disolventes
- Absorción de los gases de refinería ( $H_2S$  con las aminas)
- Cristalización
- Adsorción (ejemplos en la purificación del hidrógeno o la desmercurización del gas natural)
- Separación con membranas

(2) Procesos de transformación que generan nuevos compuestos, con características apropiadas a la utilización del producto

- Procesos de mejora de las características

*Con reordenación molecular*

- Reformado catalítico
- Isomerización

*Con intervención de otros reactivos*

- Alquilación
- Síntesis de éteres
- Oligomerización

- Procesos de conversión

*Térmicos*

- Viscorreducción
- Coquización
- Craqueo con vapor

*Catalíticos*

- Craqueo catalítico (FCC)
- Reformado con vapor
- Hidroconversión

(3) Procesos de acabado para eliminar los compuestos indeseables

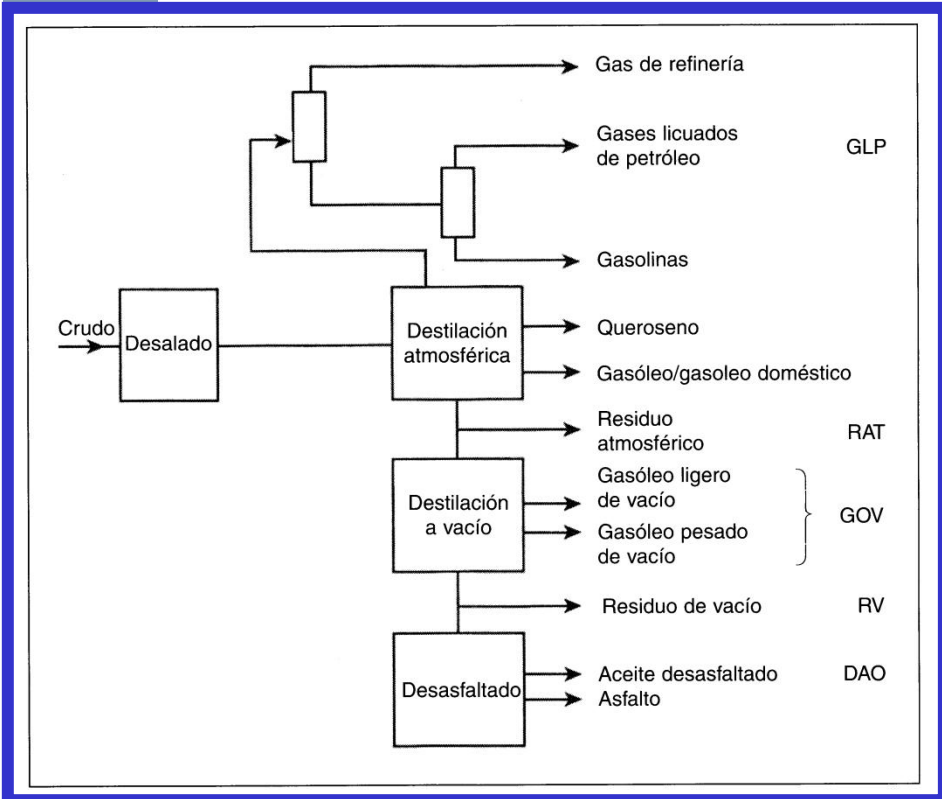
- Hidrotratamiento/ hidrogenación
- Endulzamiento

(4) Procesos en el ámbito de la protección del medio ambiente, que tratan los gases de refinería (para eliminar el azufre), los humos y las aguas residuales.



# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de separación</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
<b>Destilación primaria del crudo (a presión atmosférica)</b>	El objetivo es separar en fracciones adecuadas a su utilización posterior, en función de los cortes por intervalos de temperaturas de ebullición.
<b>Destilación secundaria del crudo (a vacío)</b>	Es complementaria a la destilación primaria, permitiendo extraer del mismo destilados pesados, que serán transformados posteriormente o servirán para su empleo como bases de aceites lubricantes. El residuo de vacío que contiene la mayor parte de las impurezas del crudo (metales, sales, sedimentos, azufre, nitrógeno, asfaltenos...) se utiliza para la fabricación de betunes, producción de fueles pesados o como carga a otros procesos de transformación.
<b>Extracción con disolvente (desasfaltado)</b>	El objetivo es recuperar del residuo de vacío los últimos hidrocarburos que se pueden transformar. Los disolventes utilizados son: propano, butano, pentano.



*Ejemplo de distribución de las fracciones obtenidas en las destilaciones atm. y a vacío. El crudo es mezcla 50/50% Arabia ligero y pesado.  $d_4^{15}=0,875$*

Cortes	% peso sobre crudo	% volumen sobre crudo
Gases de refinería	0,28	-
GLP	1,09	1,70
Nafta ligera	3,87	5,18
Nafta pesada	13,85	16,33
Queroseno	6,74	7,44
Gasóleo-FOD	24,37	25,06
Destilados a vacío	23,50	22,00
Residuo de vacío	26,30	22,20
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>99,91</b>

# 1.4 Introducción a los procesos del refino

Características de las fracciones obtenidas en las destilaciones atm. y a vacío.

El crudo es mezcla 50/50% Arabia ligero y pesado.  $d_4^{15}=0,875$

Características de los cortes	Nafta ligera	Nafta pesada	Queroseno	Gasóleos	RAT	DV	RV
Corte TBP (°C)	C <sub>5</sub> -80	80-180	180-225	225-375	375+	375-550	550+
$d_4^{15}$	0,654	0,742	0,793	0,851	0,986	0,935	1,037
Azufre (% peso)	0,003	0,035	0,15	1,4	3,95	2,8	5,0
Nitrógeno (ppm)						≅1000	≅3500
Parafinas (%vol)		73					
Naftenos (%vol)		15					
Aromáticos (%vol)		12	20,5				
Punto humo (mm)			19				
Punto congelación (°C)			-50				
Punto niebla (°C)				-5			
Número cetano				53			
RON claro							
Visc. a 50 °C				2,4			
Visc. a 100 °C				1,1	85	9	3300
Carbono Conr. (%peso)					12,5	1,2	22,6
Insolub. C <sub>7</sub> (%peso)					5,6		10,6
Ni (ppm)					25		47
V (ppm)					73		138

Efecto del disolvente sobre los rendimientos y características de los productos obtenidos en el desasfaltado.

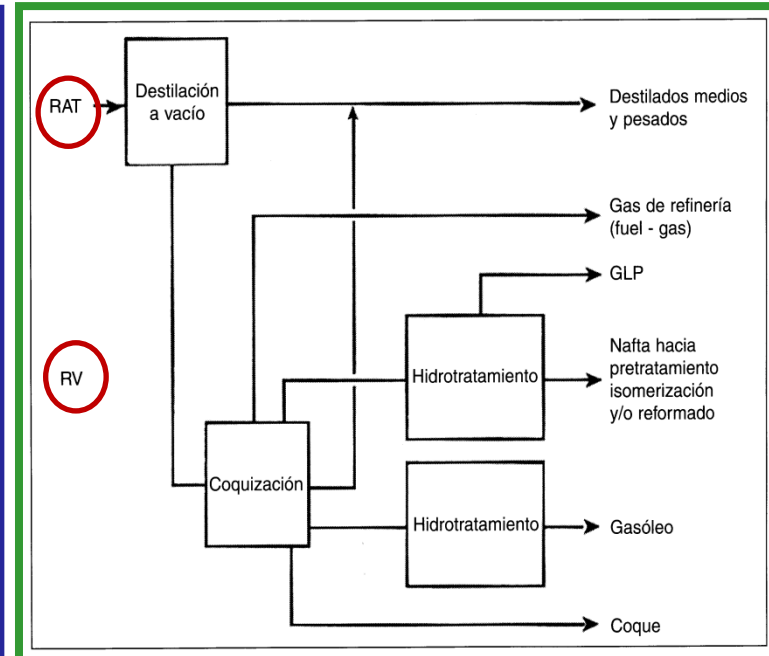
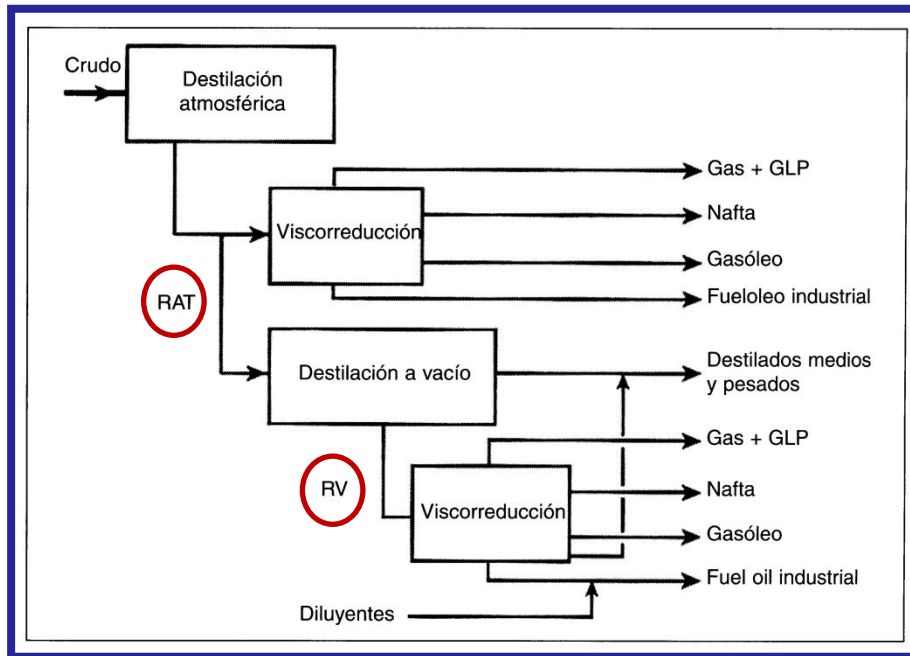
Disolvente	Propano	Butano	Pentano
<b>Aceite desasfaltado</b>			
Rendimiento (%peso)	32	50	66
Densidad	0,945	0,963	0,985
Azufre (%peso)	3,8	4,45	4,9
Nitrógeno (ppm)	1000	2000	2100
Ni+V (ppm)	6	24	67
Carbón Conr. (%peso)	2,3	5,2	11
Insol. en C <sub>7</sub> (%peso)	<0,05	<0,05	<0,05
Visc. a 100°C (mm <sup>2</sup> /s)	60	100	250
<b>Asfalto</b>			
Rendimiento (%peso)	68	50	34
Densidad	1,105	1,15	1,197
Azufre (%peso)	6,71	7,11	7,5
Nitrógeno (%peso)	0,47	0,50	0,62
Ni+V (ppm)	422	556	720
Punto reblandecimiento (°C)	60	110	150
Visc.a 300 °C (mm <sup>2</sup> /s)	-	40	500
Visc.a 200°C (mm <sup>2</sup> /s)	50	-	6,10 <sup>4</sup>

# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de transformación</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
<i>Mejora de características con reordenación molecular</i>	
<b>Reformado catalítico</b>	<p>Proceso clave en el esquema de fabricación de gasolinas.</p> <p>Su objetivo es aumentar el número de octanos de las fracciones ligeras del crudo con un gran contenido en parafinas y naftenos (<math>C_7</math>-<math>C_8</math>-<math>C_9</math>) transformándolos en aromáticos.</p> <p>La carga habitual es nafta pesada (80-180 °C) de la destilación primaria.</p> <p>El proceso opera con regeneración continua del catalizador, a baja presión (2-5 bar) y alta temperatura (510-530°C) .</p> <p>Antes del reformado, la carga se somete a hidrotratamiento para eliminar impurezas (S, N, metales) que serían venenos para el catalizador.</p>
<b>Isomerización</b>	<p>Es complementario al reformado, y tiene como objeto transformar las n-parafinas en isoparafinas, para preparar productos requeridos en otras transformaciones: <math>nC_4</math> e <math>iC_4</math> destinadas a alquilación, o para aumentar el número de octano de los productos ligeros del <i>pool</i> de gasolinas: <math>C_5</math> o <math>C_5</math>-<math>C_6</math> de destilación primaria del crudo.</p> <p>Los productos finales son las isoparafinas: isopentano y los isómeros de <math>C_6</math> (principalmente los 22 y 23 dimetilbutano).</p>
<i>Mejora de características con incorporación de otros reactivos</i>	
<b>Alquilación</b>	<p>Es un proceso que permite producir productos de alto índice de octano a partir de olefinas ligeras (<math>C_3</math>, <math>C_4</math>, <math>C_5</math>) por adición de isobutano.</p> <p>La reacción es muy exotérmica y es catalizada por ácidos fuertes (sulfúrico, fluorhídrico). La carga proviene del craqueo catalítico, y a veces del craqueo con vapor. Los productos de la reacción son isoparafinas (<math>C_7</math>-<math>C_8</math>).</p>
<b>Síntesis de éteres a partir del isobuteno</b>	<p>MTBE-ETBE (metil o etil terbutiléter). Los éteres son resultado de adición selectiva del metanol o el etanol al isobuteno. Se utilizan como componentes de las gasolinas por el alto índice de octano que tienen.</p>
<b>Oligomerización (dimerización)</b>	<p>Este proceso permite producir gasolinas a partir de las fracciones <math>C_3</math> con un contenido de un 75% de propileno, o de fuel gas que contenga etileno y propileno. Por tanto, permite aumentar la producción de gasolinas cuando el propileno no puede utilizarse en petroquímica, y revaloriza el etileno del fuel gas.</p>

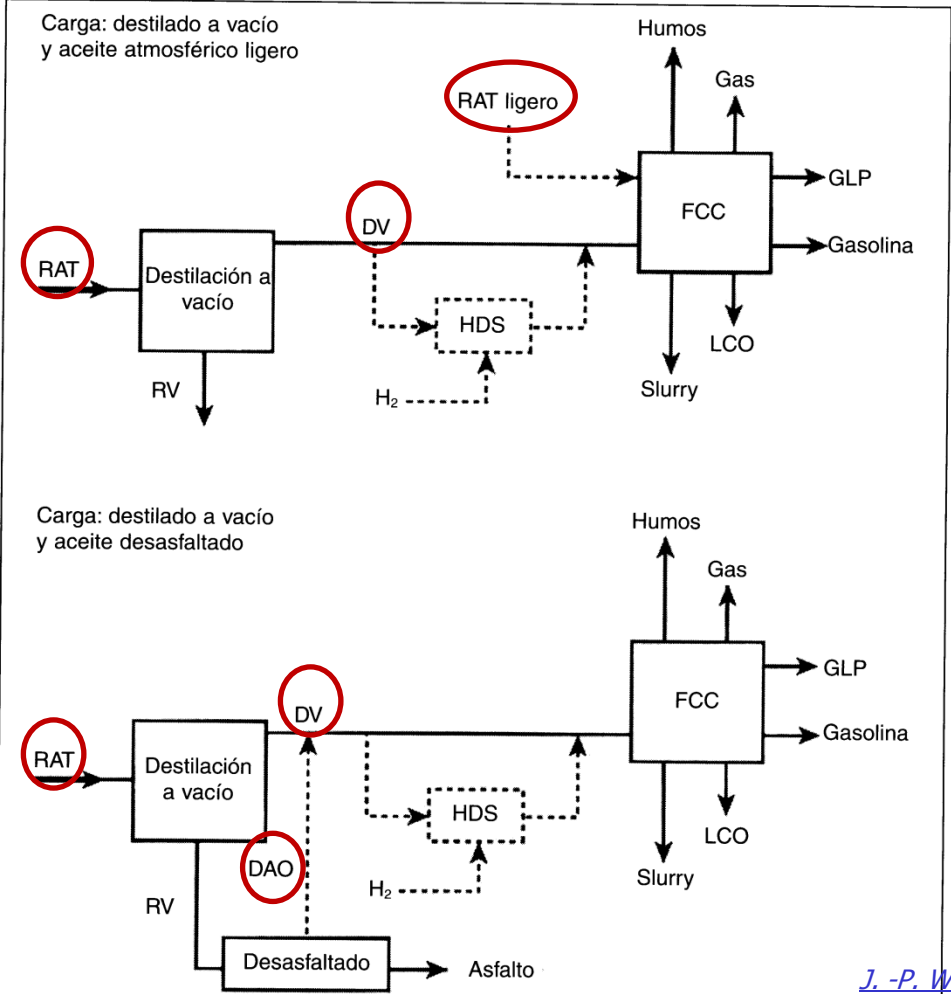
# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de conversión térmicos</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
<b>Viscorreducción</b>	Este proceso consiste en el craqueo térmico suave del residuo atmosférico o de vacío. Los productos son inestables, olefínicos, con gran contenido de azufre y nitrógeno, por lo que deben sufrir tratamientos de mejora antes de incorporarse a los correspondientes productos finales.
<b>Coquización</b>	El objetivo es producir un coque de calidad de electrodo a partir de residuos de vacío con bajo contenido en metales y azufre, o coque combustible en el caso de la conversión de crudos pesados o residuos de vacío de alto contenido en impurezas. Los procesos pueden ser: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Coquización retardada (<i>delayed coking</i>), para coque de calidad de electrodo o coque combustible,</li> <li>- Coquización fluida (<i>fluid coking</i>), para sólo coque destinado a la combustión o a la gasificación.</li> </ul>
<b>Craqueo con vapor</b>	Es la clave de la petroquímica, tiene por objeto producir etileno, propileno, butadieno, butenos y aromáticos (BTX) principalmente a partir de las fracciones ligeras del crudo así como fracciones de las pesadas hidrotratadas.

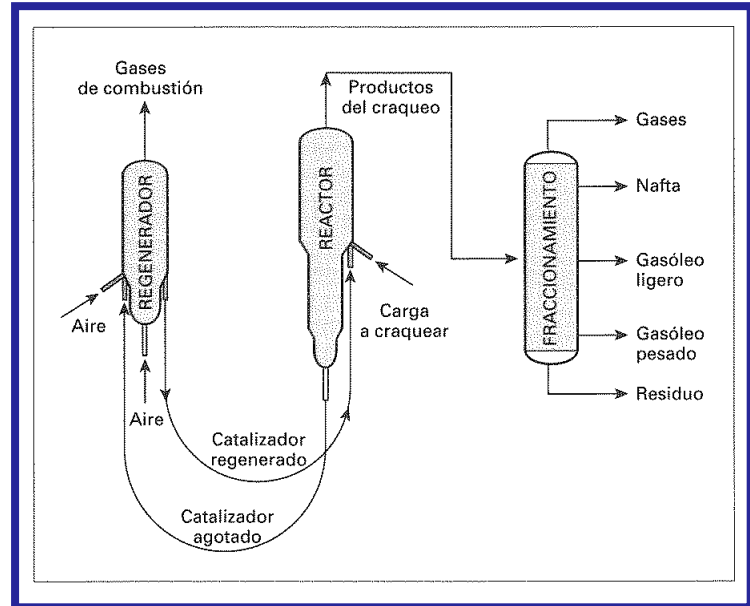


# 1.4 Introducción a los procesos del refino

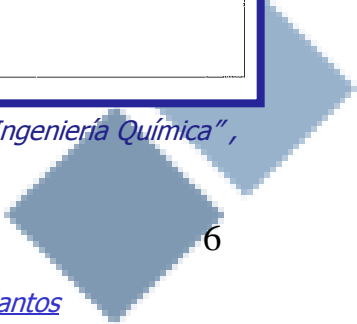
<i>Procesos de conversión catalítica</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
<b>Craqueo catalítico fluido (FCC)</b>	Es un proceso clave en el refino junto con el reformado catalítico y la alquilación en la línea de producción de gasolinas. El proceso catalítico se lleva a cabo a una temperatura en torno a 500-540°C, con un tiempo de residencia de segundos. Las reacciones del craqueo son endotérmicas, el balance de calor se obtiene por la combustión en el regenerador del coque producido y depositado sobre el catalizador. Los catalizadores empleados son: formados por una mezcla de sílice (85-90%) y alúmina (10-15%); y los de tipo zeolitas.



*Esquema de operación del FCC*



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



# 1.4 Introducción a los procesos del refino

## Composición típica de la carga a FCC. Rendimientos y características de los productos

Carga 50/50 de Arabia ligero y pesado	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
Corte TBP (°C)	375-550	375-550	375 +
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,935	0,923	0,933
Azufre (% peso)	2,80	0,15	0,35
Nitrógeno (ppm)	1000	300	1000
Viscosidad a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	9	8,5	23
Carbón Conradson (% peso)	1,2	0,4	6
Insolubles en C <sub>7</sub> (% peso)	< 0,02	-	1,5
Ni (ppm)	< 1	< 0,5	2
V (ppm)	< 1	< 0,5	4

Rendimientos (% peso)	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
H <sub>2</sub> S	1,35	0,09	0,18
Gas seco (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	3,50	2,80	3,90
C <sub>3</sub>	1,16	1,32	1,25
C <sub>3</sub> <sup>m</sup>	4,62	5,28	5,00
iC <sub>4</sub>	1,05	2,51	2,36
nC <sub>4</sub>	0,72	0,89	0,72
iC <sub>4</sub> <sup>m</sup>	1,93	1,85	1,75
1C <sub>4</sub>	1,26	1,38	1,32
2C <sub>4</sub>	2,76	3,40	3,20
GLP	13,50	16,63	15,60
Gasolina C <sub>5</sub> -220 °C	42,70	49,00	45,80
LCO 220-360 °C	20,95	17,55	17,55
Slurry 360 °C +	12,80	9,33	9,37
Coque	5,20	4,60	7,60
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

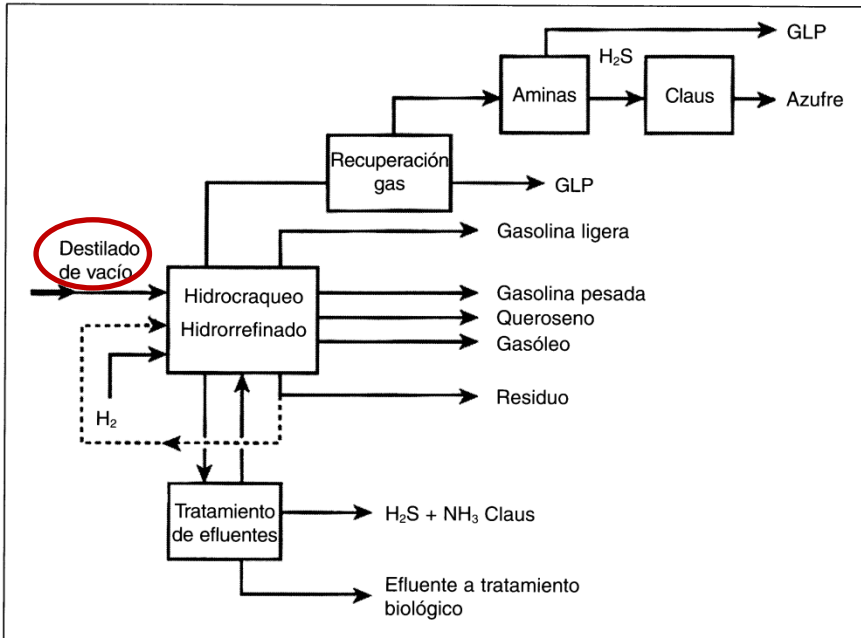
Características de los productos	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
<b>GLP</b>			
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,563	0,563	0,563
RSH (ppm)	275	35	70
COS (ppm)	5	5	5
Azufre total (ppm)	400	50	100
<b>Gasolina</b>			
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,763	0,752	0,750
Azufre (% peso)	0,13	0,004	0,010
Como RSH (ppm)	350	10	25
RON claro	93,2	92,9	93,9
MON claro	80,4	80,1	81,0
PVR (bar)	0,33	0,35	0,35
P (%peso)	26	28	27
O (%peso)	40	41	43
N (%peso)	5	5	5
A (%peso)	29	26	25
<b>LCO</b>			
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,961	0,942	0,941
Azufre (% peso)	3,08	0,16	0,33
Nitrógeno (ppm)	350	100	350
Índice de cetano	18,3	23,3	23,3
Visc. a100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	1,22	1,14	1,14
Visc. a50 °C (mm <sup>2</sup> /s)	2,79	2,53	2,53
Punto de enturbamiento (°C)	-11	-9	-9
<b>Slurry</b>			
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	1,096	1,067	1,067
Azufre (% peso)	5,16	0,26	0,6
Visc. a100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	9,2	8,3	17,2
Carbón Conradson (% peso)	11,2	10,4	16
Contenido en catalizador (ppm)	≅ 1000	≅ 1000	≅ 1000



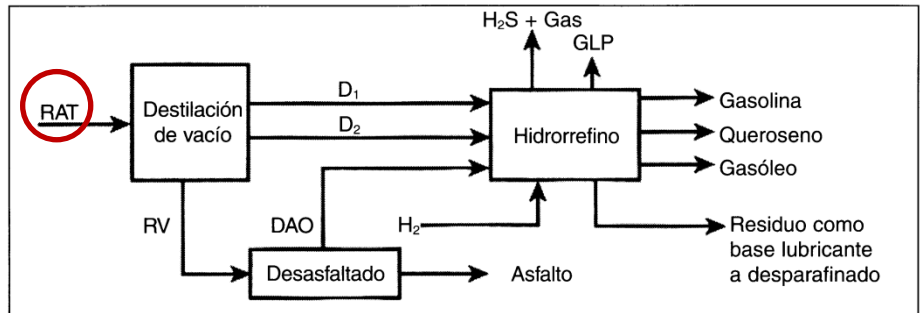
# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de conversión catalítica</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
<b>Reformado con vapor</b>	El reformado con vapor es, con el reformado catalítico, el proceso que permite producir el hidrógeno complementario, para los tratamientos de refino y conversión de las fracciones pesadas del crudo. Las cargas son: gas natural, gas de refinera (fuel gas), GLP y naftas parafinicas. Las reacciones tienen lugar a alta temperatura en presencia de catalizador y de vapor de agua. El producto hidrógeno tiene una pureza entre el 97 y el 99,9% en volumen; el resto es metano, y el subproducto es CO <sub>2</sub> .
<b>Hidroconversiones hidrocrackeo total o parcial, hidrorrefino</b>	Entre los procesos de hidroconversión se distinguen: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Los que transforman parcial o totalmente los destilados de vacío en productos más ligeros, siendo el <u>hidrocrackeo</u> un proceso clave para la producción de <u>queroseno y gasóleo de alta calidad</u>.</li> <li>- Los de conversión limitada de residuos atmosféricos y de vacío para la fabricación de <u>bases lubricantes</u> de alto índice de viscosidad.</li> </ul>

*Complejo de hidrocrackeo*



*Producción de aceites por hidrorrefinado*



# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de acabado</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
Hidrotratamientos/ hidrogenación	Se aplican a los productos terminados para mejorar sus características: contenido en azufre, índice de cetano, contenido en aromáticos y olefinas. - Para el queroseno, el objetivo es reducir el contenido en aromáticos. - Para los gasóleos, el objetivo es reducir el contenido de azufre y de los aromáticos. Reducir el contenido de aromáticos supone aumentar el nº de cetano, mejora el color y la estabilidad térmica. Los subproductos son gases, H <sub>2</sub> S y algo de nafta. El consumo de Hidrógeno es importante en función de las calidades requeridas (ver tabla).

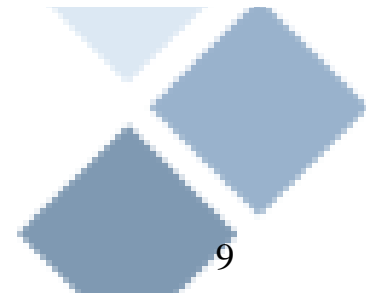
Cargas	Gasóleo SR	Gasóleo SR + LCO 80/20	LCO
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,846	0,863	0,941
Azufre (% peso)	1,31	1,50	2,24
Nitrógeno (ppm)	70	245	940
Punto anilina °C	68	59	15
Viscosidad 50 °C (mm <sup>2</sup> /s)	3	2,8	2,4
Aromáticos (% peso)	26,7	37	78
Índice de cetano	53	47	20

Consumo químico de H <sub>2</sub> (% peso)			
	0,40	0,50	1,35

Características de los productos	Gasóleo SR	Gasóleo SR + LCO 80/20	LCO
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,833	0,848	0,898
Azufre (% peso)	0,05	0,05	0,05
Nitrógeno (ppm)	45	150	120
Viscosidad a 50 °C (mm <sup>2</sup> /s)	2,8	2,7	2,1
Aromáticos (% peso)	25,7	38	71
Índice de cetano	56	51	32
Color ASTM	< 0,5	< 1,0	2
Estabilidad al color	buena	buena	buena

*Relación entre el contenido residual de aromáticos y el consumo de hidrógeno en el hidrotratamiento de un gasóleo*

Aromáticos (% peso)	Presión parcial de H <sub>2</sub> (bar)	Consumo químico de H <sub>2</sub> (% peso)
25,7	30	0,40
20,0	40	0,60
10	65	0,90
5	85	1,10



# 1.4 Introducción a los procesos del refino

<i>Procesos de acabado</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
Endulzamiento	<p>La operación consiste en transformar los mercaptanos en disulfuros por oxidación con aire en presencia de un catalizador y una disolución de sosa.</p> <p>Los mercaptanos están presentes en origen en el crudo, o aparecen por la descomposición de otros compuestos de azufre en los procesos de craqueo térmico o catalítico.</p> <p>Se produce una reducción del contenido de azufre por esta operación más la extracción de los productos sulfurados transformados.</p> <p>Las fracciones objeto de este proceso son los productos ligeros de la destilación primaria: GLP-queroseno, o productos ligeros de los craqueos térmico y catalítico.</p> <p>Los subproductos son residuos de la sosa gastada, y disulfuros.</p>

<i>Procesos de tratamiento de corrientes residuales</i>	<i>En qué consiste, objetivo</i>
GASES ACIDOS	<p>Los gases ácidos contienen principalmente <math>H_2S</math>, proceden de residuo de unidades de hidrot ratamiento, y en menores cantidades de las unidades de craqueo térmico y catalítico.</p> <p>Estas corrientes se introducen a un proceso de absorción o <u>lavado con aminas</u> (MEA, DEA...) para extraer el <math>H_2S</math>. La amina cargada de <math>H_2S</math> es regenerada y recirculada al proceso de absorción. El <math>H_2S</math> se envía a la unidad de producción de azufre: <u>unidad Claus</u>.</p>
AGUAS RESIDUALES	<p>Las aguas efluentes proceden de las unidades de destilación primaria (desalado), de los hidrot ratamientos, de las unidades de craqueo térmico y catalítico.</p> <p>Dichos efluentes contienen principalmente sales disueltas: cloruros y sulfuro amónico, cloruro sódico, trazas de cianuros y fenoles.</p> <p>Todas las aguas se someten a decantación (para eliminar los hidrocarburos que arrastran) y se envían al <i>stripper</i> de aguas ácidas.</p> <p>Las aguas tratadas se pueden reciclar al desalador de crudo y como aguas de lavado a las unidades de hidrot ratamiento y FCC.</p> <p>La purga se envía a tratamiento biológico.</p>