



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

UNIDAD DIDÁCTICA 13

QUÍMICA ORGÁNICA APLICADA A LA INGENIERÍA.

EI PETRÓLEO

ÍNDICE

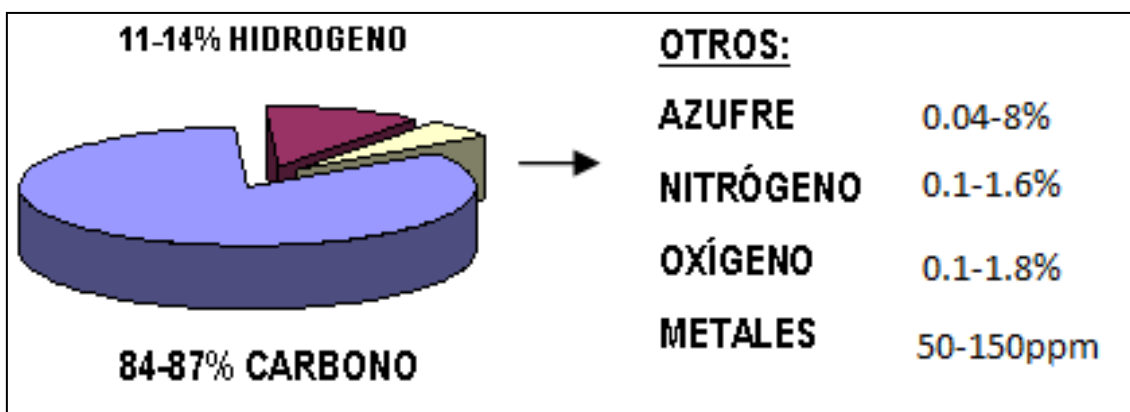
| | |
|---|-----------|
| 1. COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO | 4 |
| 1.1. ALIFÁTICOS, HIDROCARBUROS DE CADENA ABIERTA | 5 |
| 1.1.1. Serie n-parafínica o alcanos (C_NH_{2N+2}) | 5 |
| 1.1.2. Serie iso-parafínica o iso-alcanos (C_NH_{2N+2}) | 5 |
| 1.1.3. Olefinas o serie alqueno (C_NH_{2N}) | 6 |
| 1.2. COMPUESTOS CÍCLICOS. | 7 |
| 1.2.1. Serie Nafténica o Cicloalcanos (C_NH_{2N}) | 7 |
| 1.2.2. Aromáticos o Serie Bencénica (C_NH_{2N-6}) | 7 |
| 1.3. COMPONENTES MENORES | 8 |
| 1.3.1. Compuestos de Azufre | 8 |
| 1.3.2. Compuestos de Nitrógeno | 8 |
| 1.3.3. Compuestos de Oxígeno | 9 |
| 1.3.4. Metales | 9 |
| 1.3.5. Residuos | 9 |
| 2. PRODUCTOS DE REFINERÍA | 10 |
| 2.1. DESTILADOS LIGEROS | 11 |
| 2.1.1 Naftas y Gasolinas | 12 |
| 2.2. DESTILADOS INTERMEDIOS | 14 |
| 2.2.1 Querosenos | 14 |
| 2.2.2 Gasóleos | 15 |
| 2.3. DESTILADOS PESADOS | 16 |
| 2.3.1 Fuelóleos | 16 |
| 2.3.2 Aceites Lubricantes y otros Aceites. | 17 |
| 2.3.3 Parafinas y Ceras | 18 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4. RESIDUOS | 18 |
| 2.4.1 Asfaltos | 18 |
| 2.4.2 Coque de Petróleo | 19 |
| 2.5. PRODUCTOS INTERMEDIOS PETROQUÍMICOS..... | 20 |
| 3. PROCESO DE REFINACIÓN..... | 21 |
| 3.1. TRATAMIENTOS PREVIOS..... | 21 |
| 3.2. PROCESOS DE SEPARACIÓN | 22 |
| 3.2.1. Destilación Atmosférica | 23 |
| 3.3. PROCESOS DE CONVERSIÓN..... | 24 |
| 3.3.1. Procesos de Descomposición (Craqueo) | 25 |
| 3.3.2. Procesos de Combinación | 25 |
| 3.3.3. Procesos de Rectificación | 25 |
| 3.4. PROCESOS DE TRATAMIENTO..... | 25 |
| 3.4.1. Procesos de Fabricación de Aceites Lubricantes y Ceras | 25 |
| 3.4.2. Procesos de Asfaltado..... | 25 |
| 3.4.3. Procesos de Desmercaptanización y Tratamiento de Hidrocarburos..... | 25 |
| 3.4.4. Procesos de Tratamiento con Disolventes..... | 25 |
| 3.4.5. Procesos de Hidrotratamiento..... | 25 |
| 3.4.6. Plantas de Gas | 25 |
| 3.4.7. Procesos de Mezcla de Gasolina y Combustible de Destilación..... | 26 |
| 4. BIBLIOGRAFÍA | 27 |

1. COMPOSICIÓN DEL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla compleja constituida por hidrocarburos y otros compuestos de carbono e hidrógeno que suelen contener cantidades significativas de azufre, nitrógeno y oxígeno, y otras menores de níquel, vanadio y otros elementos. Se encuentra en depósitos subterráneos en la corteza superior de la tierra en estado líquido y también se conoce con el nombre de petróleo crudo o simplemente crudo. Sus características son muy variables, así como su composición química, debido a las diferentes circunstancias en que se ha producido y acumulado.

La composición del petróleo es muy variada, tanto en los elementos presentes como en los compuestos químicos que lo forman. Los elementos preponderantes son el carbono (84 al 87% en peso) y el hidrógeno (11 al 14% en peso), apareciendo también azufre (desde trazas hasta el 8% en peso), nitrógeno (hasta 1.6% en peso), oxígeno (hasta 1.8% en peso) y menores cantidades de metales, tales como sodio (Na), hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V) o plomo (Pb), y otros no metales.



Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Según un estudio realizado, dentro de los componentes reales del petróleo se identifican más de 200 compuestos, ninguno de los cuales existe en gran cantidad en ningún crudo. Los más destacables son los siguientes:

1.1. ALIFÁTICOS, HIDROCARBUROS DE CADENA ABIERTA

1.1.1. Serie n-parafínica o alcanos (C_nH_{2n+2})

Esta serie comprende la fracción más grande de la mayor parte de los crudos. Se caracterizan por su estabilidad y en el grupo se encuentran el metano, etano, hexano y hexadecano, entre otros.

Las parafinas de cadena recta (n-parafinas) tienen un efecto importante sobre la viscosidad, especialmente las de alto peso molecular. Cristalizan con facilidad, incluso a temperaturas superiores a la del medio ambiente, formando suspensiones que fluyen con dificultad. Se les denomina habitualmente ceras. Las isoparafinas del mismo número de átomos tienen un punto de solidificación inferior.

La mayor parte de las gasolinas que se destilan directamente de los crudos son n-parafinas en forma predominante. Estos materiales tienen escasas propiedades antidetonantes.

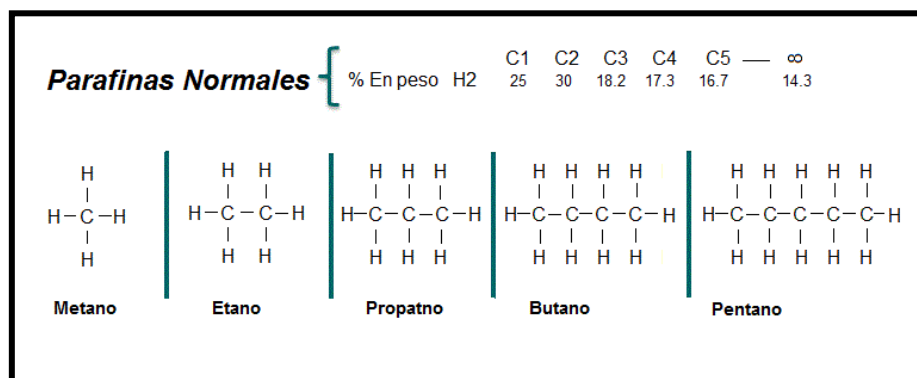


Figura 1.1.1.1 - "Serie n-parafínica"

1.1.2. Serie iso-parafínica o iso-alcanos (C_nH_{2n+2})

Estos materiales de cadena ramificada dan mejor resultado en motores de combustión interna que los n-parafínicos y por ello se consideran más deseables. Se pueden formar mediante reformación catalítica, alquilación, polimerización o isomerización. Su presencia en los crudos no es muy abundante, sólo hay pequeñas cantidades.

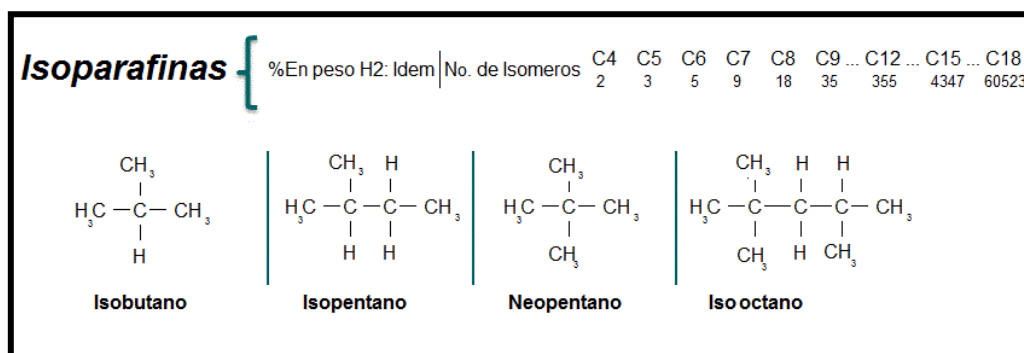


Figura 1.1.2.1 - "Serie iso-parafínica"

1.1.3. Olefinas o serie alqueno (C_NH_{2N})

Se trata de moléculas lineales o ramificadas que contienen un enlace doble de carbono (-C=C-), su fórmula general es C_NH_{2N} y tienen terminación "-eno".

Esta serie, así como los alquinos, está generalmente ausente en los crudos, pero aparecen en sus fracciones mediante procesos de refinería como la desintegración (creando moléculas pequeñas a partir de otras más grandes) o el craqueo de otros compuestos saturados de mayor peso molecular.

Estas moléculas relativamente inestables mejoran la calidad antidetonante de las gasolinas, aunque no tan eficazmente como las isoparafinas. Durante el almacenamiento se polimerizan y se oxidan, lo cual no es deseable. Sin embargo, esta tendencia a reaccionar las hace útiles para formar otros compuestos petroquímicos mediante reacciones químicas adicionales. En estos hidrocarburos se encuentran el etileno, el propileno y el butileno (también llamados etenos, propenos y butenos). Las gasolinas fraccionadas o craqueadas contienen muchos de los miembros más altos de la serie.

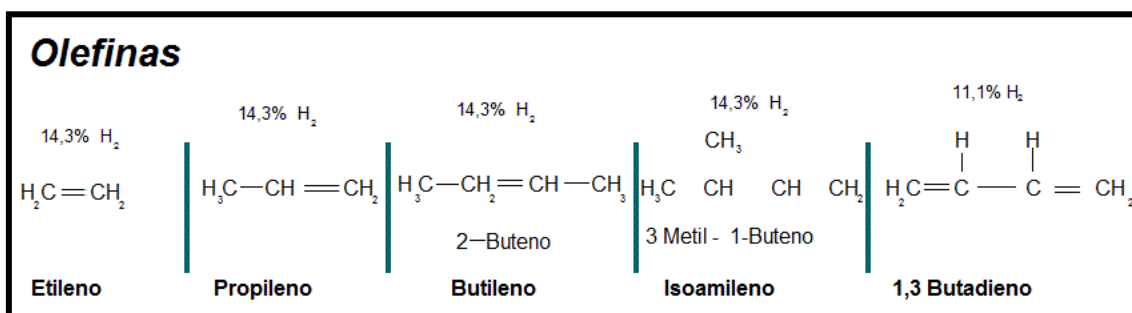


Figura 1.1.3.1 - "Olefinas"

1.2. COMPUESTOS CÍCLICOS.

1.2.1. Serie Nafténica o Cicloalcanos (C_NH_{2N})

Esta serie tiene la misma fórmula química que las olefinas, pero carece de su inestabilidad y reactividad, porque la configuración molecular es saturada y no reactiva como en los alcanos.

Estos compuestos son la serie de segunda importancia en la mayor parte de los crudos. Los miembros más bajos de este grupo son buenos combustibles: los de más alto peso molecular predominan en el gasoil y en los aceites lubricantes obtenidos en todo tipo de crudos.

Entre los naftenos más sencillos se encuentran el ciclopentano y el ciclohexano. Hay que comentar también que generan muchos residuos luego del proceso de refinación.

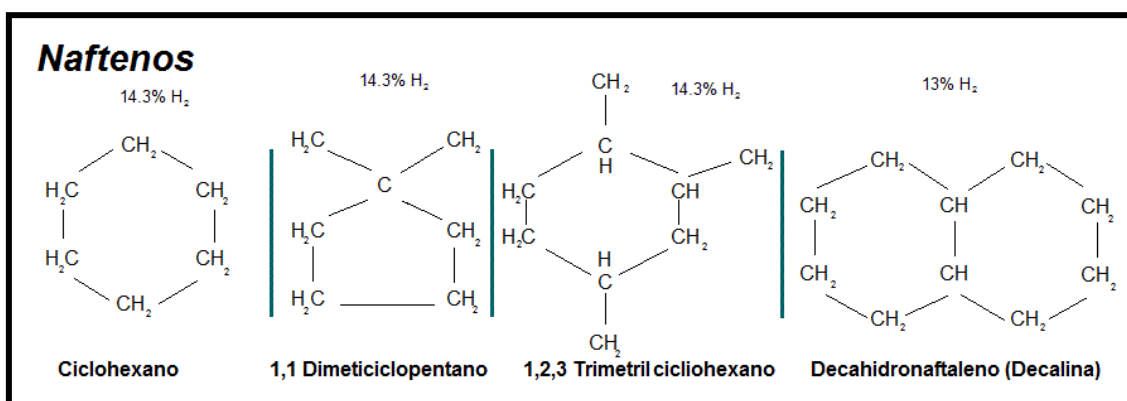


Figura 1.2.1.1 - "Serie nafténica"

1.2.2. Aromáticos o Serie Bencénica (C_NH_{2N-6})

Sólo pequeñas cantidades de esta serie se encuentran en los crudos más comunes, pero son muy deseables en las gasolinas ya que tiene muy buen valor antidetonante, buena estabilidad durante el almacenamiento, y otros usos además de ser combustibles; algunos crudos especiales (Borneo, Sumatra) contienen cantidades relativamente grandes. Se forman muchos aromáticos durante el proceso de refinación.

Los aromáticos empiezan a aparecer en las fracciones ligeras, primeramente, los BTX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), y después otros compuestos más complejos.

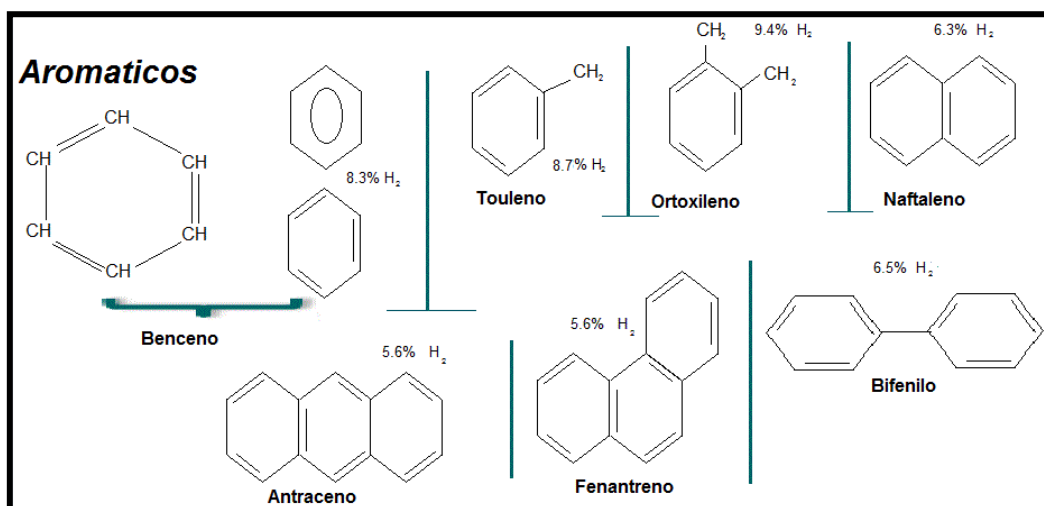


Figura 1.2.2.1 - "Hidrocarburos aromáticos"

1.3. COMPONENTES MENORES

1.3.1. Compuestos de Azufre

El azufre aparece unido a los hidrocarburos de todo tipo, alifáticos y aromáticos, además de poder presentarse en estado elemental. En los crudos más usados en la actualidad el contenido total de azufre suele ser inferior al 1.5% en peso.

El azufre contenido en los crudos y sus derivados causan serios perjuicios; no sólo la contaminación del medio ambiente por los gases de combustión, en los que aparece como SO_2 y SO_3 , sino porque envenena los catalizadores usados en los tratamientos químicos de las refinerías y, además, es responsable en gran parte de las corrosiones que se producen en los equipos. Además, siempre ha sido un componente indeseable del petróleo. El olor fuerte, desagradable de sus componentes dio origen a los esfuerzos para eliminarlos de las fracciones de gasolina y querosenos.

En la actualidad, cuando es posible, se están eliminando los compuestos de azufre y con frecuencia el azufre eliminado se recupera como azufre elemental.

1.3.2. Compuestos de Nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno causan menos problema que los de azufre, son menos indeseables y generalmente se ignoran.

En la mayoría de los crudos más comercializados, el nitrógeno, no llega a un 0.2% en peso del total, se concentra en el residuo que no destila formando parte de grandes moléculas de tipo aromático con una estructura derivada de las piridina o del pirrol, y proporciona a la molécula una fuerte polaridad.

1.3.3. Compuestos de Oxígeno

El contenido en oxígeno de casi todos los crudos es muy pequeño.

1.3.4. Metales

Los crudos de petróleo pueden contener trazas de casi todos los **metales** (Fe, Mo, Na, Ni, V, etc), además de los presentes en las sales del agua que les acompaña, aunque en cantidades muy pequeñas. Sin embargo, los más frecuentes son el vanadio y el níquel, que aparecen en casi todos los crudos conocidos formando compuestos organometálicos, concentrándose en su mayor parte en el residuo de las destilaciones.

Dado que los metales envenenan los catalizadores, se procura evitar que pasen a los destilados limitando la temperatura de las columnas, de manera que sólo aparezcan en los destilados en bajas concentraciones.

La concentración del vanadio suele ser más de tres veces superior a la del níquel en todos los crudos más comercializados.

Por otra parte, la **sal** ha sido un problema mayor desde hace muchos años. Casi siempre se encuentra en los crudos, generalmente como emulsión, y debe ser eliminada para evitar la corrosión. Antes de procesar los crudos, suele ser necesario desaliñar por medios mecánicos o eléctricos.

1.3.5. Residuos

Las fracciones de los crudos que no llegan a evaporarse en los ensayos de destilación atmosférica y a vacío se denominan residuos atmosféricos y de vacío, respectivamente.

Estos residuos están constituidos por distintos tipos de compuestos químicos cuya estructura molecular es muy difícil de concretar. Sin embargo sus diferencias se ponen ya de manifiesto en unos sencillos ensayos de solubilidad

en distintos disolventes, concretamente en n-heptano y en tetracloruro de carbono.

El material soluble en n-heptano agrupa a dos tipos de compuestos: los denominados aceites y las resinas.

Se denominan asfaltenos a los compuestos presentes en los residuos que se mantienen insolubles en n-heptano pero que se disuelven en tetracloruro de carbono.

2. PRODUCTOS DE REFINERÍA

La industria del petróleo ha tenido un espectacular crecimiento a escala mundial en el segundo tercio del siglo XX, debido fundamentalmente al acelerado ritmo de adopción y utilización de los vehículos automóviles con motores de combustión interna, que ha mantenido una creciente demanda de carburantes, principalmente gasolinas y gasóleos.

Estos carburantes son mezclas de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que se destilan fácilmente del petróleo, en el que se encuentran en proporciones variables, pero siempre relativamente pequeñas (del orden del 20 al 35%). El resto lo constituyen fracciones más ligeras, intermedias y pesadas o residuales (que no destilan), como los denominados gases del petróleo, el queroseno y el fuelóleo o “fueloil”, que han encontrado aplicación como combustibles domésticos e industriales, pero también como base de partida para la fabricación de aceites lubricantes, disolventes, asfaltos, etc.

Como ya se ha dicho, el petróleo bruto está compuesto por diversos hidrocarburos, de esta forma, la refinación del petróleo es un proceso que saca partido a los diferentes pesos, volatilidades y temperaturas de ebullición de los hidrocarburos para separarlos dando origen a los productos intermedios y finales. En la figura 2.1 se muestran las fracciones del petróleo a sus correspondientes temperaturas de ebullición y con sus contenidos de átomos de carbono aproximados. Dichas fracciones, serán explicadas con mayor detalle en los siguientes apartados.

| FRACCIONES DIRECTAS DE LA DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO | | | | |
|--|-----------------------|-------------------|--------------------------|---|
| Fracción | Punto ebullición (°C) | Nº de carbonos | Proporción* media aprox. | Usos principales |
| Gases (metano a butano) | hasta 20 | $C_1 - C_4$ | 1 – 5% | Combustible |
| Fracciones ligeras Nafta ** ligera (gasolina ligera) (ligroína) | 20 – 150 | $C_5 - C_8$ | 10 – 20 % | Gasolina de bajo IO |
| Nafta pesada (gasolina) | 150 – 200 | $C_8 - C_{11}$ | 10 – 25 % | Gasolina – Craqueo reformado |
| Fracciones medias Keroseno | 175 – 275 | $C_{10} - C_{16}$ | 8 – 15 % | Combustible para aviones a reacción y tractores |
| Gasóleo | 250 – 350 | $C_{15} - C_{22}$ | 15 – 30 % | Motores Diesel-Calefacción. Craqueo. |
| Fracciones pesadas: Fuelóleos, aceites lubricantes, parafina y ceras | > 350 | $C_{20} - C_{35}$ | 30 – 50 % | Fuel bruto pesado (quemadores de calderas para calefacción). Obtención de vaselina, parafina, lubricantes |
| Residuo | > 500 | >35 | | Aceites pesados para calefacción industrial y asfalto. Craqueo. |

* La proporción es muy variable, según el origen del crudo y de ello depende su cotización

** El término nafta es impreciso y es usado de modo diverso. Pueden llamarse naftas a todas las fracciones líquidas obtenidas en la primera destilación, cuyos puntos de ebullición están entre 30°C y 200°C

Figura 2.1 - “Fracciones directas de la destilación del petróleo”

2.1. DESTILADOS LIGEROS

Las fracciones que generalmente se consideran como destilados ligeros son la gasolina para avión, la gasolina para motor del automóvil, naftas, disolventes de petróleo, combustibles para aviones de propulsión a reacción y queroseno. Casi ninguna refinería produce todo. La gasolina es el producto más importante, y alrededor del 45% del crudo procesado se utiliza para gasolina.

2.1.1 Naftas y Gasolinas

El término **nafta** se aplica a materiales con puntos de ebullición entre los de la gasolina y el queroseno. Las naftas son mezclas de hidrocarburos de 5 a 10 átomos de carbono, que normalmente tienen un intervalo de ebullición comprendido entre los 20 y los 200°C, aunque a veces sobrepasan ligeramente los 205°C. Sus componentes son n-parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos en distintas proporciones según su origen.

Hay cierto número de naftas especiales, por ejemplo, la nafta para barnices y pinturas, disolventes para lavado en seco, disolventes para hule, etc.

Algunas naftas se utilizan para producir etileno, pero el costo es elevado y este uso está disminuyendo. Con fines militares se utiliza un combustible para aviones de propulsión a reacción basado en nafta conocido como JP-4.

Las **gasolinas** son naftas acondicionadas para su uso como carburantes en motores de combustión interna con encendido mediante chispa, tanto de automóviles como de aviones. Los distintos tipos de gasolinas para motores se refieren siempre a sus características antidetonantes, que se cuantifican por comparación con una mezcla de dos hidrocarburos puros: el **índice** o **número de octano (IO)**.

El 2,2,4 – trimetilpentano o isooctano, tiene un gran poder antidetonante, es decir, resiste compresiones elevadas sin detonar y se le asigna, convencionalmente, el IO = 100.

El n-heptano detona con bajas compresiones y se le asigna el IO = 0

Una gasolina de por ejemplo IO = 80 tiene el mismo poder antidetonante que una mezcla de 80% de isooctano y un 20% de n-heptano.

La composición de las gasolinas influye en su IO según este orden:

n-alcanos < alcanos ramificados < alquenos < cicloalcanos < aromáticos.

Las características antidetonantes de las gasolinas dependen de su composición. Concretamente las olefinas, los aromáticos y las parafinas ramificadas contribuyen a elevar el número de octano, mientras que las n-parafinas lo rebajan, tanto más cuanto mayor sea su peso molecular. Existen además unos productos cuya presencia en pequeñas concentraciones inhibe la combustión detonante, aumentando el índice de octano de las gasolinas en

algunos puntos, que se denominan aditivos antidetonantes. Algunas sustancias, como el tetraetilo de plomo (TEP) y el tetrametilo de plomo (TMP) se pueden añadir a la gasolina en muy pequeñas cantidades para elevar mucho el número de octano, pero debido a las dudas sobre la seguridad del plomo en el medio ambiente, estos útiles aditivos ahora se están restringiendo o limitando. La presencia de compuestos oxigenados (alcoholes y éteres) en proporciones relativamente grandes (entre el 3 y el 12%), también mejora el comportamiento de la gasolina en relación al fenómeno indeseado de la combustión detonante, sin necesidad de añadirle plomo (por ejemplo, añadir t-butilmetiléter).

Además del azufre y del plomo, el contenido de benceno de las gasolinas de automoción también está siendo limitado por ser una sustancia carcinógena de reconocida peligrosidad.



Figura 2.1.1.1 - “Pistola despachadora surtiendo gasolina para un automóvil”

Originalmente, el color blanco agua en la gasolina indicaba una destilación de buena calidad, pero esto ya no es cierto. Ahora se añaden colorantes solubles en aceite para dar color uniforme e identificar la compañía de la cual procede el combustible.

En la industria del refino casi ningún producto final se fabrica directamente como tal (únicamente, y no siempre, el propano comercial y el queroseno), sino por mezcla de distintos componentes que se obtienen y almacenan separadamente. En el caso de las gasolinas, éstas se producen mezclando distintos tipos de productos intermedios (naftas principalmente) de diferentes características.

Las naftas, además de utilizarse como productos intermedios para la preparación de las gasolinas, son una importante materia prima de la industria química y también tienen aplicación como disolventes.

2.2. DESTILADOS INTERMEDIOS

Se incluyen entre ellos el gasoil, los aceites ligeros y pesados para calefacción doméstica, los combustibles diésel, y destilados que se utilizan para producir más gasolina por desintegración. Estos destilados se utilizan principalmente como combustibles para camiones pesados, ferrocarriles, pequeñas embarcaciones comerciales, plantas generadoras de energía eléctrica de emergencia y para demandas máximas, equipos agrícolas, y donde se necesita diésel para producir potencia. Se utilizan para “cortar” el asfalto, es decir, para hacerlos menos viscosos. El volumen mayor es para el combustible diésel.

2.2.1 Querosenos

Los productos intermedios entre las gasolinas y los gasóleos se conocen como querosenos, estando constituidos fundamentalmente por hidrocarburos del intervalo C_{10} - C_{16} . Se trata de una mezcla de parafinas y naftenos, generalmente con menos de un 20 % de componentes aromáticos. Tienen un punto de inflamación superior a 38 °C y un intervalo de temperaturas de ebullición de 175 °C a 275 °C.

El queroseno se empleó originalmente para lámparas y calefacción del hogar, pero casi todo se utiliza ahora como combustible para aviones a reacción, de hecho, su principal utilización es la preparación de turbocombustibles utilizados

por turborreactores en aviones comerciales y militares y en las aeronaves a turbohélice. Las características de estos combustibles corresponden a condiciones de utilización a grandes alturas (relativamente baja volatilidad) y a muy bajas temperaturas (bajo punto de congelación), entre otras exigencias. Existen otros usos de querosenos de especificación menos exigente, pero siempre demanda muy reducida. Su empleo en alumbrado y calefacción está limitado a países subdesarrollados. También se utiliza como disolvente en ciertas industrias como la del curtido de pieles y en hidrometalurgia.



Figura 2.2.1.1 - “Utilización de los querosenos como combustible para motores a reacción”

2.2.2 Gasóleos

La denominación de gasóleo se le da a las mezclas de hidrocarburos dentro del margen C_{15} - C_{22} con intervalos de ebullición generalmente comprendidos entre 200 y 350°C. Se emplean para formar la mezcla carburante en los motores rápidos de encendido por compresión (diésel) y como combustibles en las calefacciones domésticas y en pequeñas instalaciones térmicas.

La característica más importante de los gasóleos de automoción está en relación a la adecuada velocidad de combustión en las condiciones reinantes en el interior de los cilindros de los motores diésel, que no debe ser ni demasiado rápida ni demasiado lenta. Este comportamiento se cuantifica por comparación con el de una mezcla binaria de dos productos puros, dando lugar a una escala designada como número de cetano, y tiene una estrecha relación con la proporción en que están presentes los distintos tipos de hidrocarburos. Concretamente los aromáticos, cuya relación H/C es muy baja y queman muy

lentamente, proporcionan números de cetano mucho menores que las parafinas y naftenos.

La inflamación sin retraso y sin humo es la característica principal de un buen gasóleo para ello van bien las n-parafinas y mal los aromáticos.

La calidad de gasóleo se mide por el Índice de Cetano.

Índice de Cetano → El cetano (n-hexadecano) se inflama muy bien en el motor diesel y se le asigna IC= 100. El α -metilnaftaleno necesita más presión, se inflama con retraso e incompletamente y se le asigna IC = 0. Un gasóleo con IC=70 se inflama a la misma presión, en un motor de pruebas que la mezcla 70% de cetano y un 30% de α -metilnaftaleno.

2.3. DESTILADOS PESADOS

Éstos se convierten en aceites lubricantes, aceites pesados para diversos combustibles, ceras, y para alimentar los reactores de craqueo. Los aceites lubricantes de alta calidad se pueden obtener fácilmente a partir de petróleos de base parafínica, pero la mayor parte de los petróleos son de base mixta o nafténica, y se requiere refinación con disolventes para producir lubricantes de buena calidad. Los destilados pesados se emplean como combustible bunker para embarcaciones y plantas de energía eléctrica estacionarias grandes, pero todos los usos de los destilados pesados están declinando y la tendencia es utilizarlos en el craqueo, desintegrarlos severamente en unidades de carbonización (unidades de craqueo que producen coque como subproducto) y convertirlos en productos para los cuales hay mayor demanda y mejor precio. El contenido de azufre determina el valor de los crudos destilados pesados, y debe ser muy bajo para que el producto sea fácilmente vendible.

2.3.1 Fuelóleos

Los componentes más pesados del petróleo, que constituyen los residuos de las destilaciones, se destinan a la preparación de estos combustibles, que encuentran su principal aplicación en instalaciones térmicas (calderas, generadores de vapor, secaderos, hornos, etc.) pero también (ellos solos, o mezclados con gasóleos) en motores diésel lentos (motores marinos).

Las principales características de los fuelóleos o “fueloil”, que sirven para clasificarlos, son su viscosidad y su contenido de azufre.

2.3.2 Aceites Lubricantes y otros Aceites.

Los hidrocarburos comprendidos en el intervalo C_{20} - C_{70} contenidos en el petróleo tienen buenas propiedades lubricantes y son más baratos que otros productos competitivos, por lo que su uso en la lubricación de todo tipo de máquinas, mecanismos y motores está ampliamente generalizado. Todos ellos son líquidos a las temperaturas de utilización y su característica principal es la untuosidad, o adherencia a las superficies metálicas, formando películas de muy pequeño espesor, por ello se les denomina aceites.

Los aceites deben ser químicamente estables; no deben oxidarse, ni formar barros, ni degradarse, en las condiciones de utilización. Su viscosidad debe variar poco con la temperatura y ser la adecuada a cada aplicación. Deben estar libres de impurezas y no solidificar a bajas temperaturas.

No todos los hidrocarburos presentes en la fracción C_{20} - C_{70} del petróleo tienen las mismas propiedades en relación a estas exigencias. Los aromáticos ofrecen una buena resistencia a la oxidación, pero proporcionan fuertes variaciones de viscosidad con la temperatura. Los naftenos no tienen ese efecto, pero forman barros con facilidad cuando son insaturados y están mucho tiempo a alta temperatura. Las parafinas son más estables que los naftenos, pero cuando su peso molecular es alto y su estructura es de cadena recta (n-parafinas) pueden cristalizar a temperaturas bajas, alterando el régimen de lubricación. En consecuencia, todos ellos deben de ser eliminados, quedando como componentes mayoritarios las parafinas ramificadas y los naftenos saturados.

El conjunto de propiedades y características requeridas para distintas aplicaciones de los aceites lubricantes minerales se consigue mediante mezcla de distintas fracciones o bases de hidrocarburos previamente tratadas y unos aditivos específicos, cuya formulación está basada en resultados experimentales. En función de su aplicación se clasifican en aceites para motores, industriales, marinos, eléctricos y de proceso. También se fabrican aceites como materia prima o componentes de mezclas con destino a otras industrias (textil, fitosanitarios, grasas, etc.).



Figura 2.3.3.1 - “Aceites lubricantes basados en petróleo”

2.3.3 Parafinas y Ceras

Las ceras refinadas se emplean en la industria, principalmente para tratar papeles, sobre todo para los envases de cartón destinados a la leche. Las ceras se suelen separar de las fracciones de punto de ebullición cercano, luego se aíslan y se purifican por cristalización y sudación. Se utiliza tratamiento con ácido o percolación a través de arcilla para mejorar el color. Dentro de la industria petroquímica se emplean como materia prima para la fabricación de detergentes, entre otras aplicaciones.

2.4. RESIDUOS

Algunos componentes no tienen la volatilidad suficiente para poder ser destilados, aun al vacío. Entre éstos se hallan el asfalto, el aceite combustible residual, el coque y el petrolato. Estos materiales de difícil venta son subproductos del proceso de refinería, y aunque algunos de ellos son extremadamente útiles, la mayor parte son difíciles de vender y son relativamente incosteables.

2.4.1 Asfaltos

Los asfaltos están formados por los componentes menos volátiles del petróleo, conteniendo nitrógeno, oxígeno y metales pesados, además de azufre, combinados con hidrocarburos complejos con múltiples anillos aromáticos y

nafténicos. Modernamente se obtienen casi exclusivamente en algunas refinerías a partir de los residuos de las destilaciones de los crudos y de las unidades de craqueo, en los que los asfaltos aparecen dispersos en aceites pesados, que pueden extraerse mediante disolventes. La principal aplicación de los asfaltos es la construcción de pavimentos en carreteras, mezclado con cargas minerales de granulometría adecuada. Aunque también encuentra un mercado disponible como material para impermeabilizar estructuras y para techos. Antes, la mayor parte del asfalto provenía de los depósitos en Trinidad, que aún están en producción. Ahora, casi todo se obtiene de residuos de crudos. Las propiedades del asfalto se modifican marcadamente calentándolo y oxidándolo parcialmente mediante soplado de aire. El material resultante se conoce como asfalto oxidado, y es más viscoso y menos manejable que el asfalto ordinario. Se utiliza para impregnar fieltros para techos y para enlechado de impermeabilización. El asfalto duro también se utiliza para aglutinar briquetas.



Figura 2.4.1.1 - "Utilización de los asfaltos en pavimentación de carreteras"

2.4.2 Coque de Petróleo

Calentando los residuos del petróleo a temperaturas por encima de 400°C se produce la ruptura de las moléculas de hidrocarburos, formándose compuestos ligeros que destilan y quedando un residuo pastoso que con el tiempo llega a adquirir una alta consistencia; es el denominado coque de petróleo, que tal cual sale de las plantas de coquización se denomina **coque verde**. Este tipo de coque se utiliza como combustible y su aplicación más generalizada está en las fábricas de cemento.

El coque de buena calidad (con bajas cantidades de cenizas y otras impurezas) se suele calcinar para eliminar los hidrocarburos volátiles ocluidos y se tritura, comercializándose con el nombre de coque calcinado.

El coque de petróleo calcinado contiene más del 90% de carbono en peso, junto con otras impurezas y pequeñas cantidades de hidrógeno. Su estructura es casi siempre esponjosa, aunque con ciertas materias primas ricas en aromáticos puede adquirir una estructura cristalina porosa, que constituye una variedad muy apreciada llamada coque de aguja.

El coque de petróleo no dispone de las características requeridas para la utilización en los hornos altos siderúrgicos, sin embargo, encuentra aplicación, cuando el contenido en impurezas es relativamente pequeño, en la fabricación de ánodos para la obtención electrolítica de aluminio a partir de alúmina, para la fabricación de electrodos usados en hornos eléctricos y en la fabricación de carburo de calcio y de cerámicas en pinturas.

La variedad de aguja de mejor calidad se emplea en la fabricación de equipos de grafito para la industria (cambiadores de calor, reactores, etc.).



Figura 2.4.2.1 - “Bolas de coque de petróleo”

2.5. PRODUCTOS INTERMEDIOS PETROQUÍMICOS

Los productos químicos derivados del petróleo, conocidos como petroquímicos se obtienen de petróleo y gas natural. La producción de algunos de ellos es muy grande, y más de 1000 productos orgánicos se derivan del petróleo. Como ejemplos se pueden mencionar el negro de humo, el butadieno, el estireno, el etilenglicol, el polietileno, etc.

3. PROCESO DE REFINACIÓN

El refino de hidrocarburos consiste en el empleo de sustancias químicas, catalizadores, calor y presión para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo crudo, transformándolos en derivados comerciales. El factor más significativo del proceso de refino no son los compuestos químicos que intervienen, sino el tipo de hidrocarburo (parafínico, nafténico o aromático).

La mayoría de los procesos son continuos y las corrientes de proceso están confinadas en recipientes y tuberías cerradas. El potencial de exposición es limitado pero el riesgo de incendio existe, pues si se produce una fuga o emanación de líquido, vapor o gas de hidrocarburos, hay fuentes de ignición como los calentadores, los hornos y los intercambiadores de calor de las distintas unidades de proceso.

3.1. TRATAMIENTOS PREVIOS

El petróleo crudo suele contener agua, sales inorgánicas, sólidos en suspensión y trazas metálicas solubles en agua. El primer proceso a realizar consiste en eliminar estos contaminantes mediante desalinización (deshidratación), con la finalidad de reducir la corrosión, el taponamiento y la formación de incrustaciones en los equipos, evitando así el envenenamiento de los catalizadores en las unidades de proceso. Existen tres métodos habituales de desalinización del petróleo crudo:

- Desalinización química: se añaden al crudo agua y surfactantes químicos (desemulsificantes), se calientan para que las sales y otras impurezas se disuelvan en el agua o se unan a ella, y después se dejan reposar en un tanque, donde se decantan.
- Desalinización eléctrica: se aplican cargas electrostáticas de alto potencial para concentrar los glóbulos de agua suspendidos en la parte del fondo del tanque de decantación. Los surfactantes se añaden sólo cuando el crudo contiene gran cantidad de sólidos en suspensión.
- Filtración: consiste en filtrar el petróleo crudo calentado utilizando tierra

de diatomeas como medio filtrante (menos común).

En la desalinización química y electrostática, el crudo utilizado como carga se calienta a una temperatura entre 66 °C y 177 °C, para reducir la viscosidad y la tensión superficial con objeto de facilitar la mezcla y la separación del agua. La temperatura está limitada por la presión de vapor del crudo que sirve de materia prima. Ambos métodos de desalinización son continuos. Puede añadirse un cáustico o un ácido para ajustar el pH del baño de agua, y NH_3 para reducir la corrosión. El agua residual, junto con los contaminantes, se descarga por el fondo del tanque de decantación a la instalación de tratamiento de agua residual. El petróleo crudo desalinizado se extrae continuamente de la parte superior de los tanques de decantación y se envía a una torre de destilación atmosférica (fraccionamiento) de crudo.

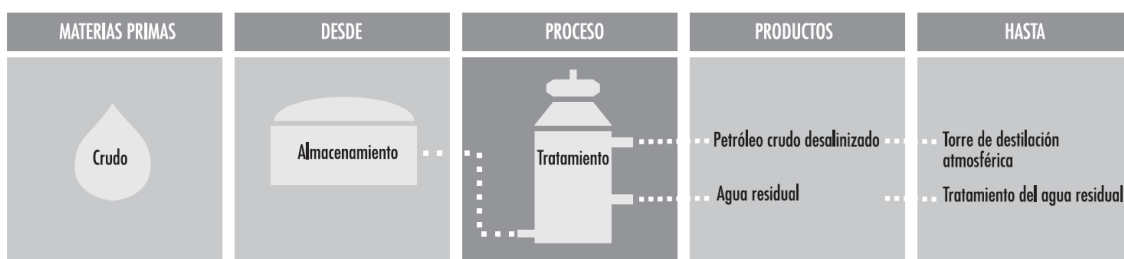


Figura 3.1.1 - "Proceso de Desalinización"

Fuente: OSHA Technical Manual Petroleum Refining Processes.

Una desalinización inadecuada origina incrustaciones en los tubos de los calentadores e intercambiadores de calor de todas las unidades de proceso de la refinería, lo que restringe el flujo de producto y la transferencia térmica y origina averías debido al aumento de presiones y temperaturas.

3.2. PROCESOS DE SEPARACIÓN

El primer paso en el refino de petróleo es el fraccionamiento del crudo en torres de destilación atmosférica y al vacío. El petróleo crudo calentado se separa físicamente en distintas fracciones de destilación directa, diferenciadas por puntos de ebullición específicos y clasificadas, por orden decreciente de volatilidad, en gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuo. El fraccionamiento funciona porque la graduación de temperatura

desde el fondo al extremo superior de la torre de destilación hace que los componentes con punto de ebullición más alto se condensen primero, en tanto que las fracciones con punto de ebullición más bajo alcanzan mayor altura en la torre antes de condensarse. En el interior de la torre, los vapores ascendentes y los líquidos descendentes (reflujo) se mezclan a niveles en los que sus composiciones respectivas están equilibradas entre sí. En dichos niveles (o fases) están dispuestos unos platos especiales que extraen una fracción del líquido que se condensa en cada nivel. En una unidad ordinaria de destilación de crudo en dos fases, la torre atmosférica produce fracciones y destilado ligeros y va seguida inmediatamente de una torre de destilación al vacío que procesa los productos residuales atmosféricos.

Después de la destilación, sólo unos pocos hidrocarburos son adecuados para utilizarlos como productos acabados sin necesidad de un proceso posterior.

3.2.1. Destilación Atmosférica

En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo, y desde allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C, para evitar el craqueo térmico que se produciría a temperaturas superiores. De este proceso obtendremos:

- Fracciones ligeras: con los puntos de ebullición más bajos, son extraídas de la parte superior de la torre en forma de vapores (gas combustible y nafta ligera). Estos productos serán utilizados como cargas petroquímicas y de reforma, material para mezclas de gasolina, disolventes y GLP.
- Fracciones intermedias: con punto de ebullición intermedio se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado (gasóleo, nafta pesada y destilados). Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes.

- Fracciones pesadas: con alto punto de ebullición, que se condensan o permanecen en el fondo de la torre (residuos o crudo recocado) que se utilizarán como fuel, como carga de craqueo o bien serán conducidas a la torre de destilación a vacío para su posterior fraccionamiento.

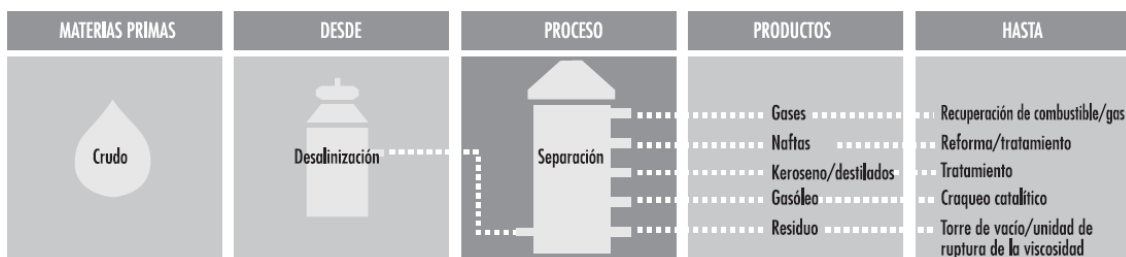


Figura 3.2.1.1 - “Proceso de Destilación Atmosférica”

Fuente: OSHA Technical Manual Petroleum Refining Processes.

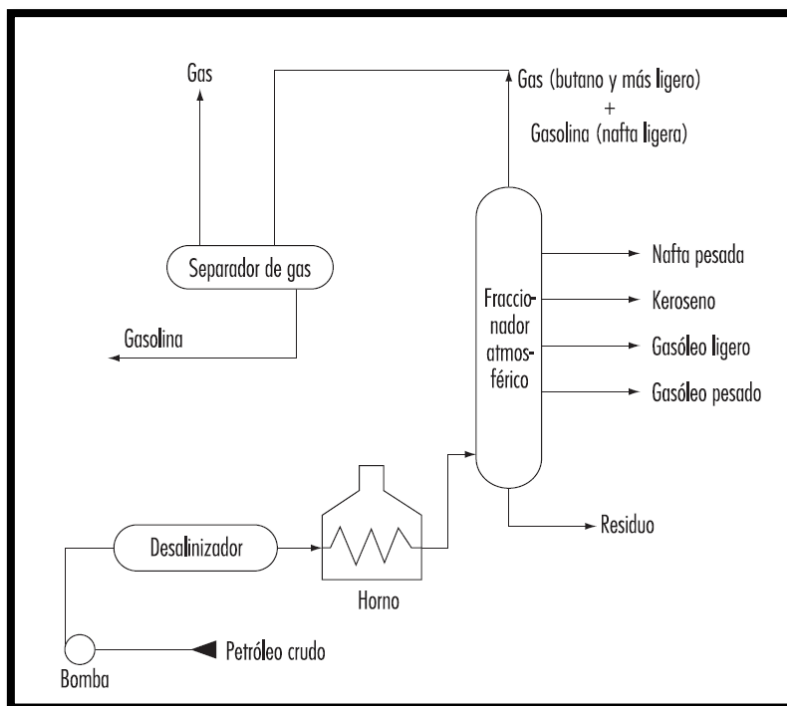


Figura 3.2.1.2 - “Esquema de Proceso de Destilación Atmosférica”

Fuente: OSHA Technical Manual Petroleum Refining Processes.

3.3. PROCESOS DE CONVERSIÓN

Los procesos de conversión, como el craqueo, la combinación y la rectificación, modifican el tamaño y la estructura de las moléculas de hidrocarburos para

convertir las fracciones en productos de más valor. Como resultado de la conversión se crean una serie de moléculas de hidrocarburos que no suelen encontrarse en el petróleo crudo.

3.3.1. Procesos de Descomposición (Craqueo)

3.3.1.1. Craqueo Térmico

3.3.1.2. Craqueo Catalítico

3.3.1.3. Hidrocraqueo

3.3.2. Procesos de Combinación

3.3.2.1. Polimerización

3.3.2.2. Alquilación

3.3.3. Procesos de Rectificación

3.3.3.1. Reforma Catalítica

3.3.3.2. Isomerización

3.3.3.3. Reforma al Vapor (Producción de Hidrógeno)

3.4. PROCESOS DE TRATAMIENTO

3.4.1. Procesos de Fabricación de Aceites Lubricantes y Ceras

3.4.2. Procesos de Asfaltado

3.4.3. Procesos de Desmercaptanización y Tratamiento de Hidrocarburos

3.4.4. Procesos de Tratamiento con Disolventes

3.4.5. Procesos de Hidrotratamiento

3.4.6. Plantas de Gas

Las cargas procedentes de diversas unidades de la refinería se envían a plantas de tratamiento de gas para la extracción de los butanos y butenos para uso como cargas de alquilación, los componentes pesados que serán enviados

para la mezcla de gasolinas, recuperación del propano para GLP y la extracción del propileno para su uso en productos petroquímicos.

3.4.7. Procesos de Mezcla de Gasolina y Combustible de Destilación

La mezcla es la combinación física de varias fracciones de hidrocarburos líquidos para obtener productos acabados con unas características específicas. Los productos se mezclan dentro del proceso por medio de un sistema de distribuidores, o bien fuera del proceso en tanques y recipientes. La mezcla de gasolina, destilados y combustible dentro del proceso, se realiza inyectando cantidades proporcionales adecuadas de cada componente en la corriente principal, cuya turbulencia favorece una mezcla perfecta.

- Gasolinas: son mezclas de reformados, alquilatos, gasolina de destilación directa, gasolinas de craqueo, gasolina de coquificador, butano y aditivos.
- Fuel y Diésel: son mezclas de destilados y aceites reciclados.
- Combustible para Aviones: son mezclas de productos de destilación directa y nafta.
- Aceites Lubricantes: son mezclas de materiales base refinados.
- Asfalto: mezcla de distintos materiales residuales, dependen del uso al que vayan ser destinados.

A menudo se incorporan aditivos a la gasolina y los combustibles durante o después de la mezcla, para conferirles propiedades específicas no inherentes a los hidrocarburos de petróleo. Entre estos aditivos están los que mejoran el índice de octano, los antidetonantes, los antioxidantes, los inhibidores de goma, los antiespumantes, los inhibidores de la corrosión, los limpiadores de carburadores (anticarbonilla), los detergentes de limpieza de inyectores, los odorizantes de gasóleo diésel, los colorantes, los antiestáticos para destilados, los oxidantes de gasolina, los desactivadores de metales y otros muchos.

Las operaciones de mezcla, tanto dentro como fuera del proceso, requieren estrictos controles de calidad del producto.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Bibliografía:

George T. Austin. 1993. "Manual de Procesos Químicos en la Industria". McGraw-Hill/Interamericana de México, S-A de C.V.

M.A. Ramos Carpio. 1997. "Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica". Impresión EFCA, S.A.