

# Petróleo, materia prima para la industria química

1.- INTRODUCCIÓN

2- ORIGEN Y COMPOSICIÓN

3- EXPLOTACIÓN DE PETRÓLEO

4- CRAQUEO

5- EJEMPLO PRÁCTICO: REFINERÍA DE PETRONOR

6- AVANCES EN CATÁLISIS

7- TENDENCIAS DE LAS REFINERÍAS EUROPEAS

Autores : Jose Luis Yarza  
Joxe Mari Martinez  
Iñaki Tolosa

## 1.-INTRODUCCIÓN

El petróleo es hoy en día la principal fuente de energía. Actualmente el 40% de la demanda energética mundial es cubierta por dicho combustible y en el Estado Español este porcentaje es del 54% superando ampliamente la media mundial.

Una de las ventajas del petróleo es su utilización adicional como materia prima para la síntesis de productos químicos ya sean orgánicos o inorgánicos.

Al ser un combustible fósil siempre se ha especulado sobre las reservas disponibles llegándose a predecir en 1960 su agotamiento para el siglo XX. Esta predicción queda totalmente anulada con el último estudio de la "Oil and Gas Journal" que estimó el 1 de Enero del 93 una reserva mundial de 143 gigantoneladas de crudo.

## 2.-ORIGEN Y COMPOSICIÓN

Al petróleo se le atribuye origen orgánico. La explicación a dicho origen sería:

La flora marina transforma el CO<sub>2</sub> en materia vegetal de la cual se alimentan animales marinos, los cuales, al morir, se depositan en el lecho marino mezclándose con sedimentos arenosos. Esta materia inicia su descomposición bajo presión en condiciones anaerobias dando lugar al petróleo. Este petróleo, a causa de movimientos geológicos queda retenido en fallas u otros accidentes geológicos. Debido a este origen marino, el petróleo suele estar acompañado de agua salada.

En cuanto a su composición se puede decir que está constituido por hidrocarburos varios. Una composición media del petróleo podría estimarse en 85%C, 12%H y 3% S+O+N además de varios elementos metálicos. Los distintos tipos de hidrocarburos tienen una denominación petrolera, por ejemplo el Metano (CH<sub>4</sub>) se denomina C, y así hasta especies más complejas como C<sub>40</sub>. En ocasiones el petróleo viene acompañado por notables cantidades de gases como H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N, HC...

La identificación de especies es posible en las fracciones más ligeras ya que a partir de las fracciones C<sub>8</sub> – C<sub>10</sub> la presencia de isómeros y estructuras complejas dificulta dicha identificación. Los componentes hidrocarbonados contienen representadas funcionalmente las siguientes series: parafínica real (parafinas), parafínica ramificada (isoparafinas), ciclada (naftenos), aromática (benceno, naftaleno...) y mixta.

## 3.-EXPLOTACIÓN DE PETRÓLEO

Las fases de explotación industrial a las cuales es sometido el petróleo se enumeran a continuación:

### 3.a)Prospección

Es una combinación de **estudios geológicos**, en los cuales se estudia el terreno para posibles futuras extracciones (mediante imágenes aéreas del terreno), y **estudios geofísicos** ya sean de tipo gravimétrico, magnético o sísmico, los cuales son útiles para determinar la presencia de rocas porosas y poco densas que pudieran contener petróleo.

### 3.b)Sondeo y extracción

Cuando mediante los estudios anteriores se localiza petróleo, el siguiente paso es hacer varias perforaciones para determinar la magnitud de yacimiento, capas de agua, de gas o espesor y porosidad de la roca. El petróleo no se encuentra como un gran pozo sino como estratos de rocas porosas empapados en petróleo gas y agua salada (como una esponja mojada). Hay que decir como dato estadístico que solo 1 de cada 50 perforaciones resulta satisfactoria.

Una vez extraído, se somete a una estabilización, en la cual el crudo se separa del agua y de los sólidos como se muestra en la Fig. 1.

Fig.1

### **3.c)Transporte**

Dos son los medios de transporte mas utilizados:

--Buques petroleros de gran tamaño, que es la operación de transporte más grande que se realiza.

-- Oleoductos de caudal continuo.

### **3.d)Refino**

El petróleo estabilizado se trata de acuerdo con el destino de los productos que se quieran obtener. En una refinería se persiguen 4 objetivos:

- 1.- Fraccionamiento del crudo mediante destilación.
- 2.- Convertir las fracciones de menor demanda en fracciones como la gasolina y similares mediante craqueo.
- 3.- Elevar la calidad de las gasolinas por reformado.
- 4.- Depurar los productos obtenidos anteriormente por refino final.

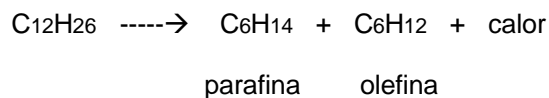
De estos 4 puntos nombrados, la mayor importancia se centra en el craqueo. Se tratara a continuación de forma mas extensa.

### **4.-CRAQUEO**

El objetivo de las refinerías, actualmente es la obtención de fracciones ligeras ya que son las mas cotizadas que se obtienen del crudo. Para ello se ha pasado de un craqueo simple a un craqueo térmico mas complejo que el anterior. De este modo se obtienen mayores cantidades de fracciones ligeras como se observa en la siguiente tabla.

**4.a) Craqueo térmico :** Consiste en la ruptura de las cadenas carbonadas y acción de calor a una temperatura de entre 400 – 650°C. De esta ruptura se obtienen parafinas cortas , olefinas, naftalenos o aromáticos.

Ejemplo de ruptura de cadena carbonada



**4.b) Craqueo catalítico:** Hoy en día se han introducido mejoras en el craqueo térmico mediante el empleo de catalizadores, tema que se tratará posteriormente.

## **5.-EJEMPLO PRÁCTICO: REFINERÍA DE PETRONOR**

### **5.a) Introducción**

Petronor dispone de una refinería de petróleos, oleoductos e instalaciones portuarias, buques petroleros y varias filiales o sociedades en las que participa. Su capacidad efectiva de tratamiento de crudo es la mayor del Estado y supone el 17,5% de la capacidad total de tratamiento de crudo del conjunto de las 10 refinerías nacionales.

### **5.b) Instalaciones de refino *hydroskimming***

Comprenden las siguientes unidades:

- Dos unidades de destilación atmosférica de crudo.
- Dos unidades de desulfuración de naftas.
- Dos unidades de reformado catalítico.
- Dos unidades de desulfuración de destilados medios.
- Dos unidades de recuperación de gases.
- Dos unidades de endulzamiento de GLP.
- Dos unidades de tratamiento de aminas.
- Dos unidades de recuperación de azufre.
- Servicios auxiliares.

### **5.c) Unidades de conversión**

En 1985 se pusieron en servicio nuevas instalaciones de conversión destinadas a “aligerar” el barril de productos, que incluyen:

- Una unidad de destilación a vacío.
- Una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC).
- Una unidad viscorreductora.
- Unidades de endulzamiento de GLP y gasolina FCC.
- Una unidad de recuperación de gases.

- Una unidad de desulfuración de destilados medios y pesados.
- Una unidad de producción de hidrógeno.
- Una unidad "dúplex" de recuperación de azufre.
- Instalaciones auxiliares.

Posteriormente se han puesto en servicio otras instalaciones para mejorar la calidad de los productos:

- Una unidad de mejora de calidad de disolventes.
- Instalaciones de preparación y expedición de asfaltos, ampliadas posteriormente para la exportación de asfaltos.
- Una unidad de fabricación de MTBE ( Metil-Ter-Butil-Eter)
- Una unidad de mejora de calidad de butano.
- Una unidad de endulzamiento ("MEROX") de queroseno.
- Instalaciones para el suministro de *bunker* en el puerto.
- Una unidad de alquiler (en fase de puesta en marcha).

En la siguiente figura se muestra el diagrama de bloques de la refinería:

Debido al gran volumen de materias primas y productos, la refinería dispone de un par de depósitos y tanques de almacenamiento de gran capacidad constituido por 13 tanques de crudo, 67 tanques de productos finales, así como una serie de tanques para productos intermedios y otras materias primas.

#### **5.d) Oleoductos y terminal marítima**

Petronor dispone de dos poliductos:

- El primero consta de una tubería de crudo y ocho de productos.
- El segundo une la refinería con la factoría de Campsa, la central térmica de Iberdrola, la factoría de Repsol Butano en Santurtzi y la fábrica de Cabot en Zierbena. Está compuesto de un total de 6 tuberías.

La terminal marítima dispone de seis atraques.

#### **5.e) Flota y transporte marítimo**

La flota está constituida por dos buques de reciente construcción. Con estos buques se cubre el 25-30 % de las necesidades de transporte de crudo de la refinería.

#### **5.f) Abastecimiento, producción y ventas**

En 1991 se procesaron 9,9 millones de t de crudo con un grado API de 28'75, a las que hay que agregar 317 mil t de materias primas intermedias. Esta cantidad supone un nivel de ocupación de la planta del 90% sobre la capacidad máxima anual de 11 millones de t.

En el siguiente cuadro se indican los productos obtenidos en 1991 y su comparación con el año anterior:

## **6.-AVANCES EN CATÁLISIS**

### **6.a) Introducción**

Los objetivos previstos de calidad de aire en la UE implican una modificación de las especificaciones actuales de los combustibles gasolina y diesel mucho más restrictivas

En el área de gasolinas, el azufre y las olefinas proceden casi exclusivamente de la nafta de FCC, mientras que benceno y aromáticos están presentes vía gasolina reformada. La reducción de azufre y olefinas de la nafta de FCC implica su hidrot ratamiento y consecuentemente pérdida de octano. En el área de gasóleo la reducción de azufre ha de conseguirse vía HDS con catalizadores muy activos.

Los procesos catalíticos productores de componentes de estos combustibles deberán introducir catalizadores cuyo efecto sea el de favorecer la consecución de estas nuevas limitaciones al mínimo coste posible. El desarrollo de estos catalizadores con actividad, selectividad y estabilidad mejoradas para su uso en procesos que produzcan tales combustibles medioambientalmente aceptables es la vía más económica y aceptable para la industria del refino.

## **6.b)Mejora en los catalizadores empleados en la producción de gasolina**

Los principales procesos catalíticos que se ven afectados por las futuras especificaciones europeas se recogen en la Tabla 1. A continuación, se van a tratar cada uno de ellos analizando, desde el punto de vista de los catalizadores, la situación y los retos a resolver de cara al futuro.

6.b.1)Cracking catalítico en el lecho fluidizado: El *cracking* catalítico es un proceso viejo, pero que se encuentra todavía sometido a presiones para introducir cambios y mejoras. Los catalizadores utilizados han sido mejorados aumentando su actividad mediante procesos de fabricación que producen una desaluminación, con el consiguiente aumento de la relación Si/Al. El conocimiento más profundo de la estructura del catalizador en sus componentes fundamentales permite interpretar y dirigir el proceso hacia los productos deseados.

6.b.2)Reformado: Los catalizadores de reformado tienen dos funciones químicas diferentes:

\*Función metálica: Las reacciones que catalizan los metales (Pt, Re, Ir) en este proceso son las de hidrogenación y deshidrogenación.

\*Función ácida: Esta función la realiza el cloro, y tiene como misión llevar a cabo las reacciones de isomerización de n-parafinas, así como catalizar algunas etapas del proceso de reformado.

Retos e investigaciones futuras : Los retos más inmediatos en el área de reformado son:

1.- Mayor rendimiento en hidrógeno. Para ello se requieren catalizadores más selectivos a aromáticos, que minimicen las reacciones no deseadas.

2.- Reducción del benceno producido en el reformado por hidrodealquilación de aromáticos ramificados. Para ello se requieren nuevos catalizadores con mínima actividad en esta reacción.

6.b.3) Alquilación: El alquilato constituye un componente valioso para las gasolinas reformuladas. La alquilación consiste en la reacción de una isoparafina, preferentemente isobutano, con una n-olefina: propileno, n-buteno o n-penteno, en presencia de ácido HF o

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador. Este proceso viene siendo utilizado comercialmente desde los años 40, pero últimamente su uso está restringido por problemas medioambientales, tales como: riesgo de emisiones, formación de nieblas o nubes tóxicas.

Desde hace 25 años se están haciendo esfuerzos importantes para la sustitución del HF y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por sistemas más seguros y simples, a base de catalizadores sólidos.

6.b.4) Isomerización de parafinas: En los últimos años la isomerización de nafta ligera ha adquirido una importancia mayor para cumplir con las nuevas especificaciones en gasolina, ya que constituye una de las vías más atractivas para reducir el contenido en benceno. Los catalizadores comerciales actuales son de dos tipos:

- 1) Catalizador a base de alúmina clorada, que es el catalizador más activo que existe para isomerización de parafinas C5-C6.
- 2) Otros catalizadores comerciales son los zeolíticos, que son menos activos que los de alúmina clorada, ya que operan a temperaturas más altas.

6.b.5) Hidrotratamiento de naftas de FCC: Las reducciones propuestas del contenido de azufre en gasolinas implican su reducción en las naftas de FCC, ya que es esta corriente la principal fuente de azufre de las gasolinas acabadas. Las líneas de investigación en este campo se centran en:

\*Catalizadores con mayor actividad de hidrodesulfuración frente a la de hidrogenación de olefinas.

\*Modificación de la acidez del soporte para favorecer reacciones de craqueo (selectivo), isomerización de parafinas/olefinas.

\*Situación óptima: proceso en una sola etapa y a baja presión.

### **6.c) Mejoras en catalizadores para la producción de gasóleo**

6.c.1) Hidrodesulfuración de destilados medios: La adecuación de la industria del refino a las especificaciones actualmente vigentes de contenido de azufre en gasóleos ha supuesto importantes actuaciones en los últimos años. Estas actuaciones han sido muy variadas y han venido determinadas por la situación de partida de cada caso concreto.

6.c.2) Hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos: La reducción del contenido en compuestos aromáticos de los gasóleos que es posible obtener en la mayoría de las unidades de HDS actuales es limitada.

## **7.-TENDENCIAS DE LAS REFINERÍAS EUROPEAS**

A pesar de que desde 1987 se ha producido una limitada reducción de la capacidad de refino, el nº de refinerías ha aumentado debido a la incorporación de menos miembros en CONCAWE ( Organización europea de empresas petrolíferas para la protección del medio ambiente y la salud). Alrededor del 80% de estas refinerías están equipadas con sistemas de tratamiento biológico de sus afluentes acuosos. De los datos obtenidos por la CONCAWE, se conoce que en 1990 se vertieron de 95 refinerías 3340 ton de petróleo con los fluentes, y en 1987 se vertieron de 89 refinerías 4640 ton, con lo que queda claro la mejora de los tratamientos en los afluentes.

### **Sistemas de tratamiento de efluentes acuosos**

Existen infinidad de tratamientos para los efluentes acuosos, los cuales se pueden usar solos o combinados para eliminar el agua del petróleo y otros contaminantes, los cuales se dividen en las siguientes categorías:



1.- Separación por gravedad: separadores API, interceptores de placas, tanques de separación...

2.- Tratamiento avanzado: floculación, flotación, sedimentación.

3.- Tratamiento biológico: filtros biológicos, lodos activados, lagunas aireadas.

A continuación se expone una tabla con la evolución de dichos tratamientos

Como conclusión de estos datos se puede decir que en general ha seguido incrementándose la complejidad de las refinerías debido a la instalación de plantas de conversión para:

a) Obtener rendimientos más altos de fracciones ligeras

b) Mejor tratamiento de los efluentes acuosos, y por consiguiente reducción del petróleo descargado en los mismos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Ing. Química Mayo 1993, Abril 1993
- Ing. Química Diciembre 1995
- “Introducción a la química industrial “ .Vian Ortuño, Angel  
Editorial Reverte