

RODRIGO RAFAEL RICARDO PAREDES

ID. UAD14336SCH21792

PETROLEUM REFINING

Advanced Placement Mast & Doct (SP)

Master Chemical Engineering

ATLANTIC INTERNATIONAL UNIVERSITY

HONOLULU, HAWAII

DICIEMBRE 04 DE 2011

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	5
INTRODUCCIÓN	8
1. MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	9
1.1 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO.....	9
1.2 MATERIA PRIMA	9
1.3 PRODUCTOS	9
2. EQUIPOS BÁSICOS EMPLEADOS EN REFINACIÓN.....	10
2.1 DESTILACIÓN FRACCIONADA	10
2.1.1 Sección de alimentación.	12
2.1.2 Sección de Condensación.	12
2.1.3 Retiros laterales de fracciones.....	13
2.1.4 Suministro de Calor.	13
2.2 CRAQUING TÉRMICO	14
2.2.1 Gas Residual:	15
2.2.2 temperatura.	16
2.2.3 Tiempo de operación de hornos.	16
2.3 CRAQUING CATALÍTICO.....	16
2.3.1 Sección de Reacción	17
2.4 HIDROCRAQUING	19
2.4.1 Características De La Carga	20
2.5 REFORMADO CATALÍTICO	21
2.6 ALQUILACIÓN CATALÍTICA.....	23
2.7 EXTRACCIÓN CON SOLVENTES.....	25
3. LOS PROCESOS DE MANUFACTURA Y TRATAMIENTO.....	27
3.1 LOS PROCESOS DE MANUFACTURA.....	27
3.1.1 Procesos físicos de separación.	27
3.1.2 Procesos de transformación.	30
4. PROCESOS DE REFINACIÓN.....	35

4.1 Destilación fraccionada	35
4.1.2 Destilación atmosférica	35
4.1.3 Destilación al vacío	37
4.1.4 Otras columnas de destilación	38
4.1.5 Daños en la operación	39
4.1.6 seguridad.....	39
4.2 CRACKING TÉRMICO	40
4.2.1 craqueo en fase de vapor	43
4.2.2 Coquización.....	43
4.2.3 MECANISMOS DE CRAQUEO TÉRMICO	47
4.3 CRACKING CATALÍTICO	51
4.3.2 Craqueo Catalítico De Líquidos	54
4.3.3 Craqueo Catalítico De Lecho Móvil	55
4.4 HIDROCRACKING	61
4.4.1 PROCESO DE HIDROCRAQUEO	61
4.4.2 REACCIONES DE HIDROCRAQUEO	63
4.4.3 PROCESO.....	65
4.5 REFORMADO CATALÍTICO	67
4.5.1 Materias primas	67
4.5.2 PROCESO GENERAL	68
4.5.3 DESCRIPCIÓN.....	69
4.5.4 Procesos de reformado catalítico	70
4.5.5 Catalizadores de reformado	71
4.5.6 Diseño del reactor	71
4.6 ALQUILACIÓN CATALÍTICA.....	73
4.6.1 Variables Del Proceso	73
4.6.2 Productos De La Alquilación	75
4.6.3 Catalizadores	75
4.6.4 TIPOS DE PROCESOS EN ALQUILACIÓN.....	75
4.6.4.1 procesos De Alquilación Con HF	75

4.6.4.2 Procesos De Alquilación Con H ₂ SO ₄	80
4.7 HIDROTRATAMIENTO	84
4.7.1 Catalizadores	86
4.7.2 Reducción De Aromáticos	86
4.7.3 Variables Del Proceso	87
4.8 EXTRACCION CON DISOLVENTES.....	89
4.8.1 Tratamiento de Productos.	90
5. ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO	93
6. NORMAS TÉCNICAS Y CONTROL DE CALIDAD	95
CONCLUSIONES.....	103
BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA	104

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

- Figura 1. Columna de fraccionamiento.
- Figura 2. Equipo básico empleado: horno, lavador de gases, fraccionador.
- Figura 3. Esquema cracking térmico retardado.
- Figura 4. Equipo básico empleado: elevador, reactor, regenerador, stripper
- Figura 5. Sistemas de reacción de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC).
- Figura 6. Esquema y equipos en Hidrocracking.
- Figura 7. Equipo de hidrocracking.
- Figura 8. Equipo básico empleado: horno, reactores, separador, destilador
- Figura 9. . Unidad de Reformado Catalítico.
- Figura 10. Esquema equipos para reformado.
- Figura 11. Equipo básico empleado: contactor, separador, desorbedor, deisobutanizador, debutanizador.
- Figura 12. Esquema proceso de alquilación.
- Figura 13. Esquema etapa HYDRISOM.
- Figura 14. Esquema sección HF-alquilación.
- Figura 15. Equipo básico empleado: stripper, separador, extractor.
- Figura 16. Proceso de Destilación atmosférica.
- Figura 17. Esquema del proceso de destilación atmosférica.
- Figura 18. Proceso de destilación al vacío.
- Figura 19. Esquema de flujo de destilación al vacío.
- Figura 20. Esquema de Cracking Catalítico.
- Figura 21. Relación de variables Tiempo-Temperatura en Cracking Catalítico.

Figura 22. Esquema bobina y horno

Figura 23. Sección de remojo.

Figura 24. Esquema proceso de coquización.

Figura 25. Esquema coquización retardada.

Figura 26. Esquema de proceso coquización continua.

Figura 27. Esquema proceso de craqueo catalítico.

Figura 28. . Esquema del Proceso CCL.

Figura 29. (a) y (b) Esquemas del reactor de lecho móvil.

Figura 30. Esquema de Hidrocracking.

Figura 31. Materias primas típicas del Hidrocracker.

Figura 32. Diagrama de proceso Hidrocracking.

Figura 33. Esquema general del proceso de reformado.

Figura 34. Reactor característico de lecho fijo.

Figura 35. Diagrama de Flujo Alquilación con HF.

Figura 36. Esquema reactor de UOP, alquilación con HF.

Figura 37. Esquema reactor de Phillips.

Figura 38. Diagrama de proceso de Alquilación con H_2SO_4 .

Figura 39. Esquema reactor de alquilación con H_2SO_4 de EXXON.

Figura 40. Esquema reactor de alquilación con H_2SO_4 de STRATCO.

Figura 41. Ventajas y desventajas Proceso de Alquilación con H_2SO_4 .

Figura 42. Ventajas y desventajas Proceso de Alquilación con HF.

Figura 43. Esquema de un proceso de Hidrotratamiento.

Figura 44. Comportamiento de la velocidad espacial y % de aromatización frente a la variación de temperatura

Figura 45. Proceso de extracción de disolvente

Figura 46. Productos obtenidos en el proceso de refinación: (a) hidrocarburos gaseosos; (b) destilados ligeros; (c) destilados pesados; (d) residuos y (e) subproductos de refinería.

Figura 47. Tratamientos realizados en cada instante en una planta de refino del petróleo.

Figura 48. Equipo manual para determinar el residuo carbonoso Conradson Marca: Petrotest

Figura 49. Tabla comparativa de corrosión al cobre. Equipo: Baño termostático

Tabla 1. Rendimientos comparativos entre Cracking térmico y catalítico.

Tabla 2. Comparativo catalizadores amorfos vs. Zeolita.

Tabla 3. Tipos de catalizadores Zeolita Y.

Tabla 4. (a) y (b) Variables de proceso Craqueo Catalítico Termofor.

Tabla 5. Procesos de Hidrocracking licenciados.

Tabla 6. Composiciones en volumen de alimento y producto en el proceso de reformado

Tabla 7. Rendimientos de la alquilación con HF.

Tabla 8. Propiedades del alquilato obtenido por alquilación con HF.

INTRODUCCIÓN

El Petróleo constituye la base de muchas actividades diarias y desde siempre ha movido al mundo. A través del curso de Refinación se ha estudiado el petróleo, sus características, transformaciones y usos. Con esta investigación se desea complementar los conocimientos adquiridos hasta el momento y profundizar específicamente en cada uno de los procesos en donde el petróleo sufre cambios físicos y químicos así como los equipos en los que se llevan a cabo dichas transformaciones. Además se expondrán los procesos de manufactura y tratamiento al igual que las especificaciones de los productos que se obtienen durante todo el proceso de refinación del crudo.

Por último y de gran importancia, se hace una breve muestra de las especificaciones de calidad que deben tener los productos de la refinación del petróleo, las cuales se encuentran compiladas en las Normas ASTM del petróleo, mostradas también en esta investigación.

1. MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

1.1 REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

La refinación del petróleo, de manera concisa, consiste en un conjunto de etapas que convierten el petróleo crudo en una variedad de derivados a través de una serie de reacciones químicas y transformaciones físicas [1].

1.2 MATERIA PRIMA

La materia prima principal del proceso de refinación lo constituye el petróleo o crudo, que a través de todo el proceso sufre un conjunto de transformaciones químicas para originar diversos productos. Además, existen ciertos insumos necesarios para que se lleven a cabo estas reacciones, como hidrógeno, agua, etc.

1.3 PRODUCTOS

Una refinería fabrica tres tipos de productos: productos acabados suministrados directamente al mercado (gasolinas, gasoils), productos semiacabados que servirán de base para mezclas posteriores (cortes lubricantes para la fabricación de aceites) y que aun necesitarán la adición de otros numerosos productos para perfeccionar la calidad y subproductos o productos intermedios que constituyen la base para la industria petroquímica [1].

La clasificación de estos diversos productos, según el peso molecular de los hidrocarburos que intervienen en su composición puede presentarse como sigue:

- Gases: hidrógeno e hidrocarburos líquidos (gases industriales y petroquímica).
- Gases licuados (GLP), propano y butano comerciales para usos domésticos e industriales. El butano normal se mezcla con la nafta para aumentar su volatilidad o bien es vendido directamente como GLP. El isobutano se emplea como materia prima en la unidad de alquilación.
- Combustibles para motores de automóviles y de aviación.
- Gasolinas especiales y disolventes: estufas, quitamanchas, disolventes para pinturas, disolventes industriales.
- Carburante para reactores (jet fuel): aviones a reacción, turbinas de gas o cohetes.

- Nafta, incluye los productos de punto de ebullición entre 36°C y 140°C. Por regla general la fracción entre 36°C y 71°C se mezcla directamente con la nafta, mientras que la comprendida entre 71°C y 140°C se alimenta a una unidad de reformado catalítico para mejorar su índice de octano o para producir benceno, tolueno y xilenos.
- Nafta pesada, con un intervalo de destilación entre 140°C y 204°C. Se utiliza como carga de alimentación del reformado catalítico o se mezcla con el queroseno y el combustible de reactores.
- Keroseno o petróleo lampante para alumbrado, calefacción o señalización.
- Gasoil (diesel oil): carburante para motor diesel rápido.
- Fuel oil doméstico: combustible para instalaciones de calefacción domésticas o industriales de poca potencia [1].
- Aceites ligeros: base lubricante que forma parte de la composición de los aceites para motores o también aceites de engrase para mecánica ligera.
- Aceites pesados: base viscosa que entra en la composición de los aceites para motores.
- Aceites de cilindros: Para máquinas de vapor y engrase general.
- Parafinas y ceras: protección de alimento y aislamiento eléctrico.
- Fuel oils pesados: combustibles para instalaciones de calefacción de gran potencia, para centrales eléctricas o carburantes para grandes motores diesel fijos o marinos.
- Asfalto
- Coque [1]

2. EQUIPOS BÁSICOS EMPLEADOS EN REFINACIÓN.

2.1 DESTILACIÓN FRACCIONADA

Equipo básico empleado: torres de fraccionamiento o columna de fraccionamiento

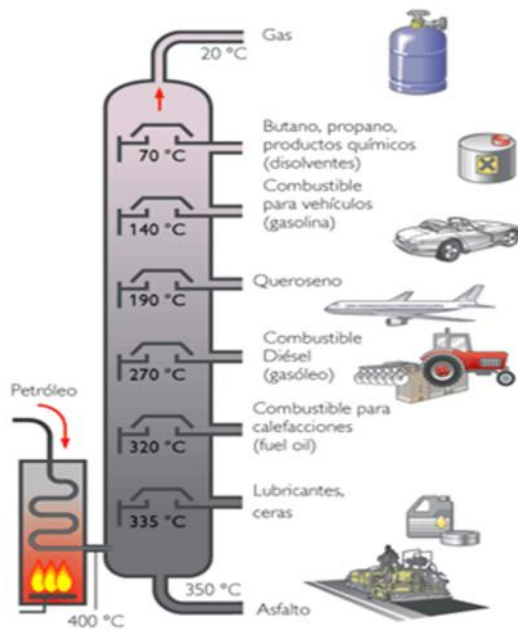


Figura 1. Columna de fraccionamiento [2].



La torre consta de las siguientes secciones:

2.1.1 Sección de alimentación. Se refiere a la carga semivaporizada con que se alimenta continuamente a la torre. Los componentes livianos vaporizados suben, mientras que los más pesados permanecen como líquidos y bajan hacia el fondo de la torre.

A medida que los componentes livianos (vapor) suben por la torre, entran en contacto con el líquido en cada bandeja. Este contacto resulta en la condensación de los componentes más pesados del vapor ascendente y la evaporación de los componentes más livianos del líquido descendente [1].

Esta transferencia de masa que ocurre en cada bandeja permite enriquecer el vapor que sube con fracciones livianas y liberarlo de las fracciones pesadas. Es importante destacar el perfil de temperaturas que existen en la torre y como permite la vaporización y la condensación de las fracciones, según correspondientes temperaturas de ebullición.

A la parte superior de la torre se le llama sección de rectificación porque corrige la calidad del producto de tope.

La parte líquida de la carga de alimentación va al fondo de la torre y se encuentra con los vapores que suben. El líquido, por contacto con el vapor ascendente, es despojado de sus partes más livianas y estas suben con el vapor; Y las partes más pesadas se unen al líquido que baja. Al llegar al fondo, el líquido alcanza el mayor grado de temperatura de la torre y como el líquido contiene las partes más pesadas de la alimentación sale por el fondo de la torre. A esta parte inferior de la torre se le llama sección de despojamiento, ya que allí se inyecta vapor de agua, para reducir la presión parcial de los hidrocarburos y vaporizar los componentes más livianos. A la sección de la torre donde se inyecta la carga de alimentación se le llama zona de vaporización instantánea [1].

2.1.2 Sección de Condensación. En esta sección, los vapores del tope de la torre son condensados mediante un intercambiador de calor, cuyo enfriante, generalmente es agua y / o aire. El líquido condensado (destilado) pasa al tambor acumulador de destilado, donde el agua es separada por gravedad. Del tambor de destilado sale una corriente que refresca al tope de la torre como reflujo y una corriente de producto de tope “destilado” que se retira del sistema. Los vapores no condensados salen por el tope del tambor (metano, etano, propano y butano) y se envían a otro sistema de destilación para recuperar el propano y butano, mientras que el metano y etano pueden ser enviados al sistema de gas combustible. La función del reflujo es enfriar la parte superior de la torre. Al entrar el reflujo en

contacto con los vapores ascendentes de la bandeja superior, los enfría y condensa las partes más pesadas. Allí se repite el mismo proceso, sube la temperatura del reflujo, se evapora más líquido y se condensan más vapores en la torre. A medida que baja, el líquido se va haciendo más pesado y el vapor, a medida que sube, se va haciendo más liviano. La calidad del destilado se controla mediante la temperatura mantenida en el tope de la torre, lo cual se logra variando la cantidad de reflujo [1].

2.1.3 Retiros laterales de fracciones. A lo largo de la torre se pueden retirar diferentes fracciones en fase líquida o gaseosa (cortes laterales). Si se desea un producto más liviano, se extrae de una bandeja de la parte superior de la torre. Si se desea un corte lateral más pesado, se retira de una bandeja situada en una zona inferior. Posteriormente, estos productos pueden ser fraccionados o despojados para removerles fracciones livianas adicionales y así satisfacer las especificaciones respecto al punto de inflamación. Las bandejas de las cuales se extrae un corte lateral líquido que no se retira del todo, se denominan bandejas de retiro parcial. Cuando el corte lateral se retira todo, se denomina bandeja de retiro total y por ende no existe flujo de líquido hacia el plato inferior. En este caso, hay que introducir un reflujo externo por debajo de la bandeja de retiro total para que haya líquido en las bandejas subyacentes.

El reflujo externo es una corriente lateral que se retira de la misma torre, y es enfriado a través del intercambio de calor con el crudo u otras corrientes de alimentación que cargan a la torre. Esto permite mejor control de la temperatura de la bandeja de retiro del producto, y el control de las características del producto.

2.1.4 Suministro de Calor. La alimentación a la torre es precalentada por intercambio de calor con corrientes calientes, y para ello se utiliza el fondo (sustancias) de destilación atmosférica o de vacío y las corrientes laterales que se enfrían antes de ser enviadas a almacenaje. Además, la alimentación es calentada en un horno hasta obtener la temperatura deseada. Generalmente, las torres de destilación tienen un rehervido, que introduce calor a la torre por vaporización de parte del líquido que sale del fondo para luego ser regresado a la torre. Este procedimiento, además de servir como fuente calórica, sirve para mejorar el fraccionamiento de la carga en la parte inferior de la torre, ya que el vapor producido asciende y evapora las partes livianas del líquido que baja. La parte que no se evapora en el rehervido es el producto de fondo. La temperatura en el rehervido controla la pureza del líquido de fondo.

2.2 CRAQUING TÉRMICO

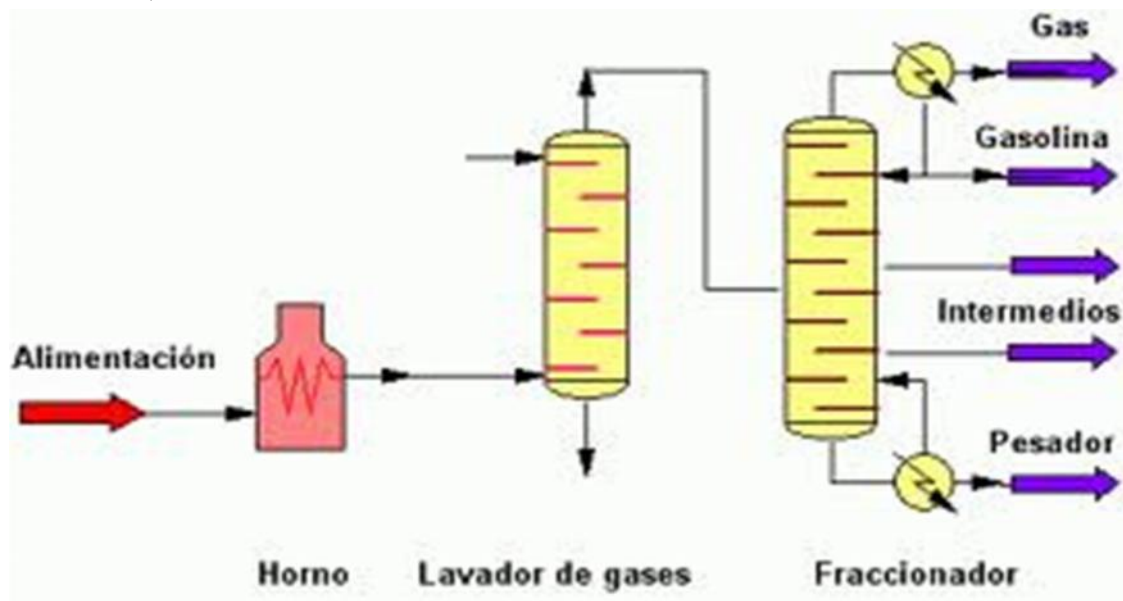


Figura 2. Equipo básico empleado: horno, lavador de gases, fraccionador [2].

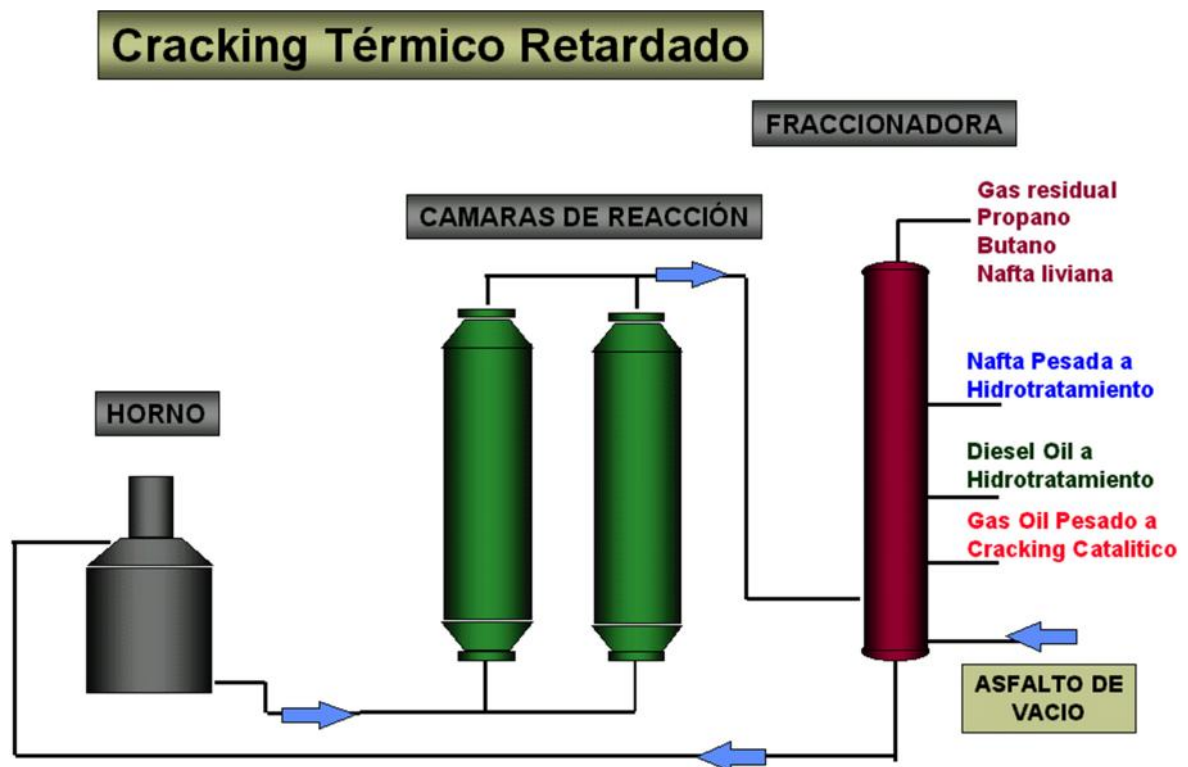


Figura 3. Esquema cracking térmico retardado [2].

Los hornos de cracking deben ser sometidos periódicamente a descoque con una mezcla de aire y vapor. El gas de ventilación de descoque puede dirigirse a los hogares del horno o a un tambor de descoque separado, en el que pueden controlarse las emisiones de partículas hasta menos de 50 mg/Nm³ mediante el uso de agua de rociado o sistemas de recuperación de ciclón.

La carga normal es asfalto proveniente de la destilación al vacío (fondo de vacío), que ingresa a la unidad a 310 °C. El asfalto se calienta a 490 °C en hornos de proceso, luego ingresa a las cámaras de reacción por su parte inferior. En estos equipos se deposita el carbón residual. Los productos más livianos en estado vapor salen por la parte superior ingresando luego a la torre fraccionadora. En este equipo, los gases sufren condensaciones parciales y se fraccionan, obteniendo tres cortes en función de su rango de destilación [3].

2.2.1 Gas Residual:

- Propano - Butano: Por Cabeza
- Nafta Liviana y Pesada:
- Diesel Oil: Por un Corte Lateral.
- Gas Oil Pesado de Coque: Por otro Corte Lateral

- Producto de Fondo: Reciclado con la Carga
- El gas residual es acondicionado para inyectarlo en el anillo de gas residual.
- El propano y butano se envían a la unidad de separación de gases FCC.
- Las nafta entera es separada en liviana y pesada, posteriormente son acondicionadas en la planta de nafta de la misma unidad.

2.2.2 temperatura. Las reacciones de cracking se inician por encima de los 400 °C, en tanto que la temperatura usual de reacción es de los 490°C - 495 °C.

Los tiempos de reacción para formar coque son menores a mayor temperatura.

2.2.3 Tiempo de operación de hornos. Por la severidad de las reacciones se deposita una película de carbón sobre las paredes interiores de los tubos de los hornos.

Cada 10 a 12 meses es necesario realizarles una limpieza.

El procedimiento de limpieza es el decoquizado térmico con vapor y aire [3].

2.3 CRAQUING CATALÍTICO

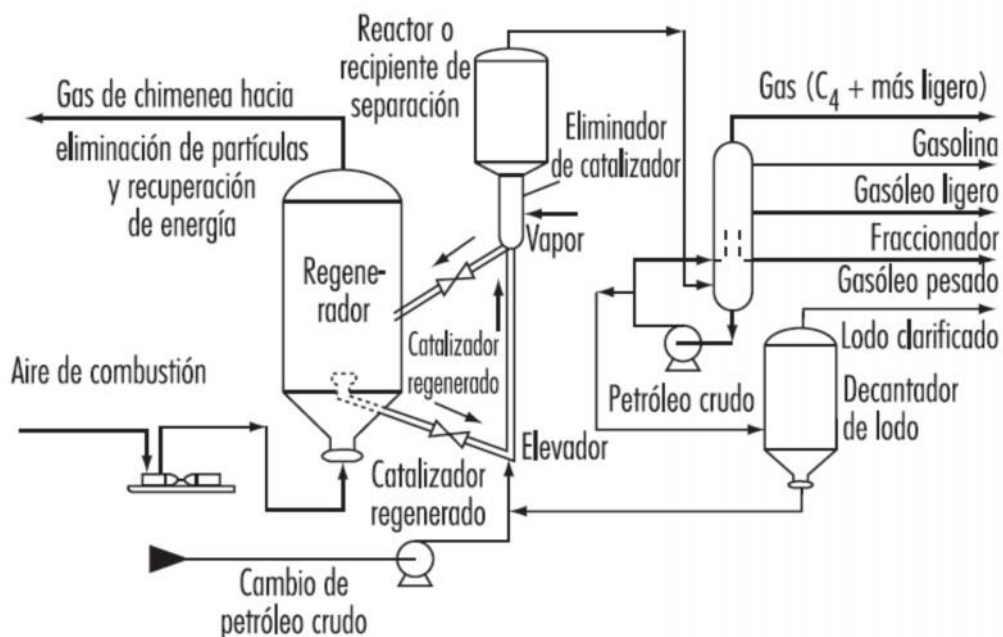


Figura 4. Equipo básico empleado: elevador, reactor, regenerador, stripper [1].

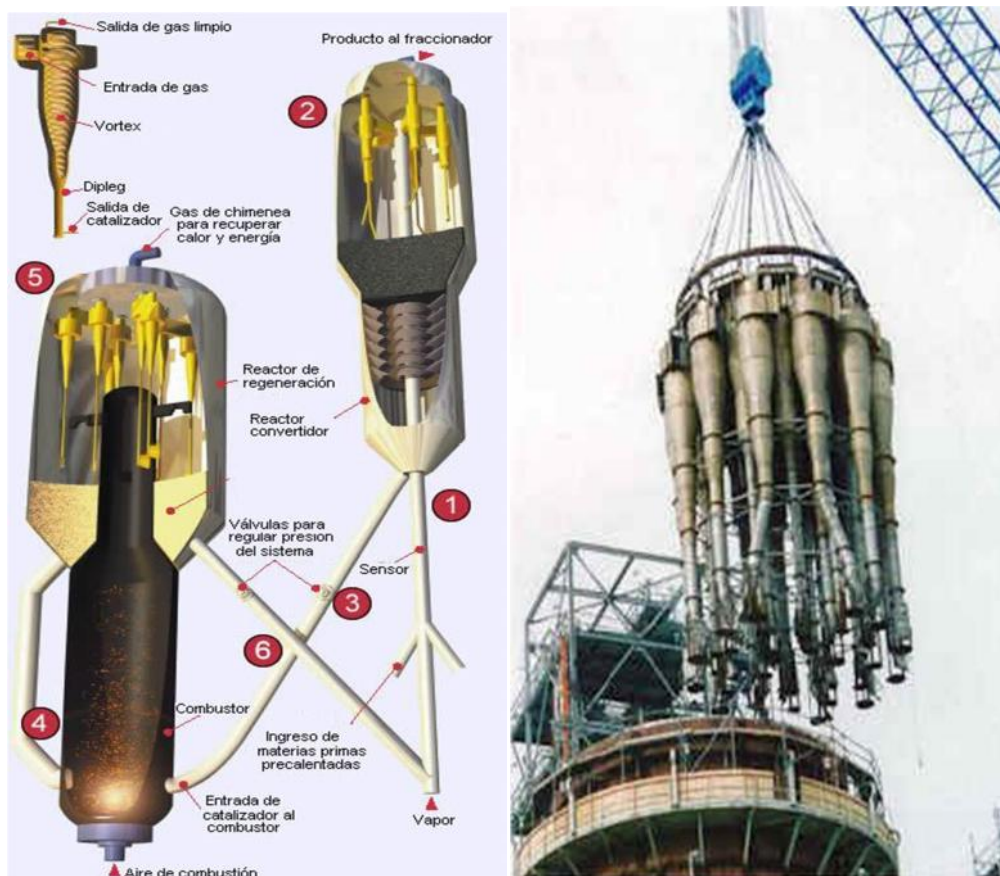


Figura 5. Sistemas de reacción de una unidad de craqueo catalítico fluido (FCC) [4].

Las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido tienen una sección de catálisis (elevador, reactor y regenerador) y una sección de fraccionamiento, las cuales trabajan conjuntamente como una unidad de proceso integrada

2.3.1 Sección de Reacción. Los equipos de reacción de las unidades de cracking tienen tres partes fundamentales

- Reactor (RX)
- Regenerador (RG)
- Stripper (ST)

- **Reactor**

Es el lugar donde se producen las reacciones de craqueo.

Hay distintos tipos de tecnologías. Actualmente operan con tiempo de contacto (carga: catalizador) muy bajo donde la parte principal del RX es el riser. Este es el lugar físico donde se producen las reacciones, en tanto que el resto del equipo es para separar catalizador de los productos.

Las unidades de tecnologías anteriores operan en lecho fluido con tiempos de contacto mayores y menores rendimientos en LPG y naftas.

La temperatura de operación es de 500 °C - 540 °C.

En el RX existen ciclones que permiten separar catalizador arrastrado de los productos de la reacción.

Están revestidos con material refractario que impiden la erosión y las altas temperaturas sobre las paredes metálicas [1].

- **Regenerador**

Es la parte de la unidad donde se quema el carbón depositado sobre el catalizador, posee unos sistemas de distribución del aire necesario para la combustión provisto por un compresor de aire. Dicho compresor es la máquina más importante de la unidad ya que si no hay aire para regeneración debe detenerse la unidad.

Posee ciclones que separan los gases de la combustión del catalizador arrastrado.

Están revestidos por material refractario que impiden la erosión y protege a las paredes metálicas de la alta temperatura.

La temperatura de operación de 705 °C - 740 °C.

Estas unidades operan a combustión total (formación de CO₂), para lo cual se adiciona un promotor de combustión [1].

- **Stripper**

En esta parte del equipo se inyecta vapor para despojar de hidrocarburos del catalizador agotado. La inyección se realiza a través de un distribuidor.

La función más importante es reducir el contenido de hidrocarburos depositados sobre el catalizador, disminuyendo la demanda de aire en el regenerador, aumentando el rendimiento en productos líquidos.

El equipo cuenta con baffles que mejoran el contacto vapor – catalizador [1].

2.4 HIDROCRACKING

Equipo básico empleado: horno, reactor, separador, separador, fraccionadora y horno reboiler

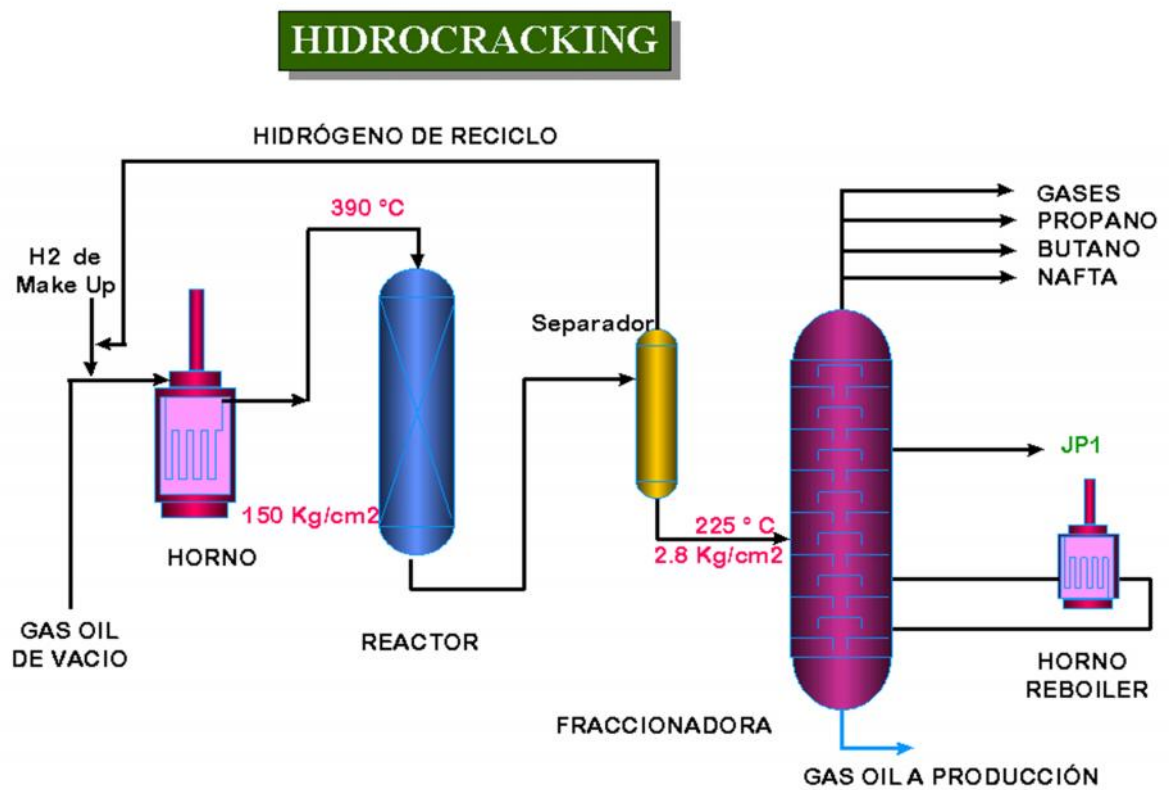


Figura 6. Esquema y equipos en Hidrocracking [5].



Figura 7. Equipo de hidrocracking

2.4.1 Características De La Carga. La carga a la Unidad de Hidrocracking tiene las siguientes características:

- Punto Máximo: Inferior a 510 ° C
- Azufre: Inferior a 3 % wt
- Nitrógeno: Inferior a 1000 ppm wt
- Asfáltenos: Inferior a 500 ppm wt
- Metales Totales: Inferior a 2 ppm wt [5].

Tipo de reacciones en la Unidad de Hidrocracking

Las reacciones en la Unidad de Hidrocracking tienen por objeto:

- Hidrodesulfuración
- Hidrodenitrificación
- Remoción de oxígeno
- Remoción de metales
- Remoción de haluros

- Hidrocracking
- Saturación de Aromáticos

2.5 REFORMADO CATALÍTICO

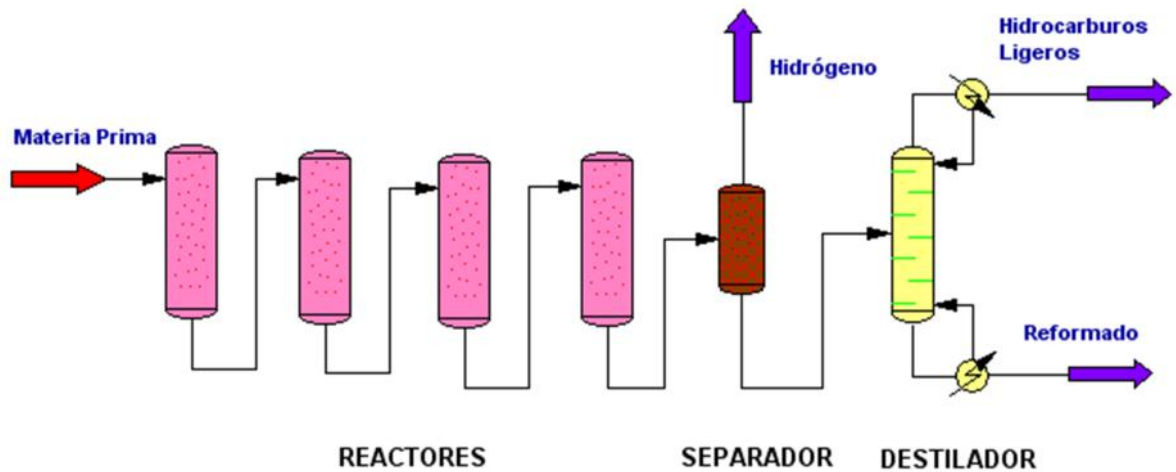


Figura 8. Equipo básico empleado: horno, reactores, separador, destilador [6].



Figura 9. Unidad de Reformado Catalítico

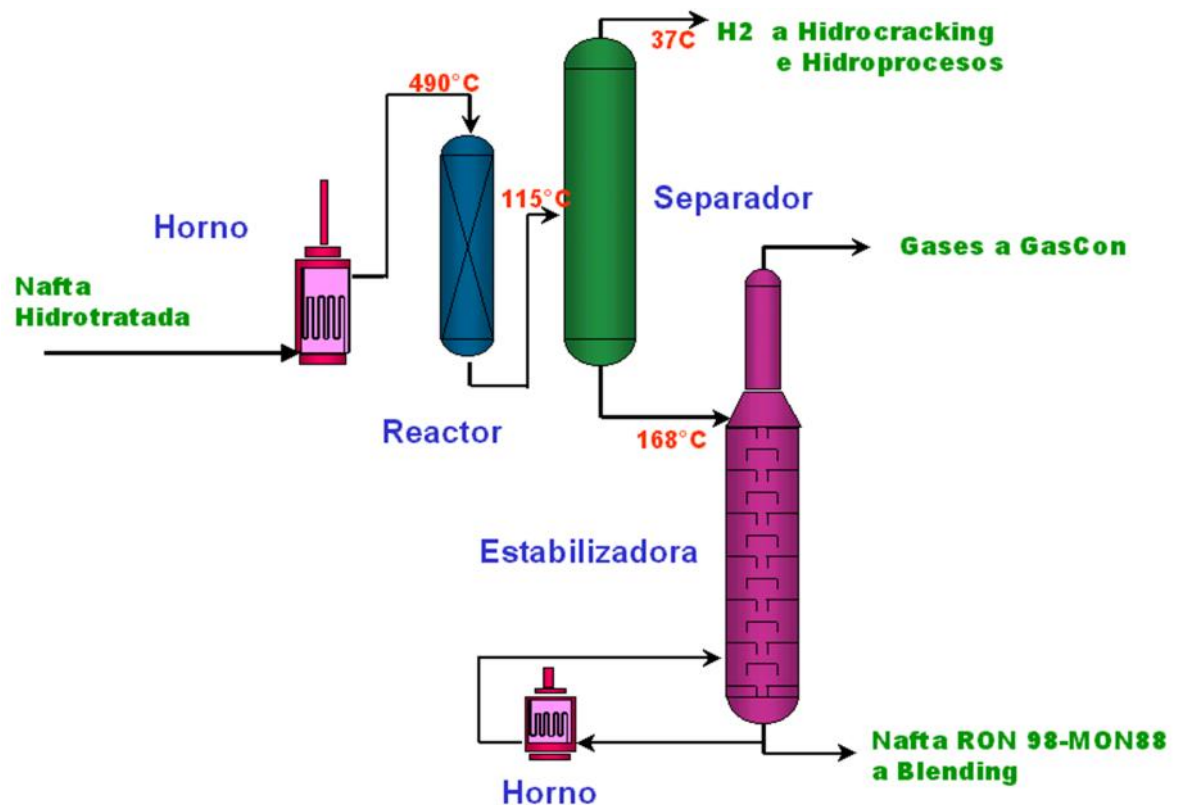


Figura 10. Esquema equipos para reformado [6].

Su composición varía desde Carbono 6 a Carbono 11.

Su distribución porcentual es aproximadamente:

- Parafinas: 50%
- Nafténicos: 40%
- Aromáticos: 10 %

Los requerimientos de la carga de Platforming son los siguientes:

- Punto Máximo: Inferior a 204 °C
- Azufre: Inferior a 0.5 ppm w
- Nitrógeno: Inferior a 0.5 ppm w
- Metales Totales: Inferior a 1 ppb w [7].

2.6 ALQUILACIÓN CATALÍTICA

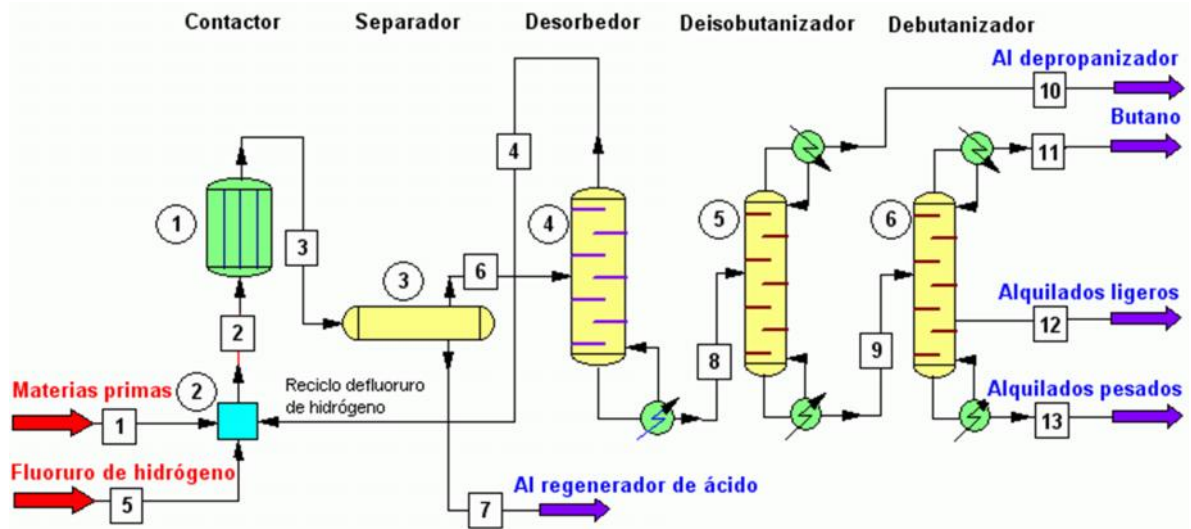


Figura 11. Equipo básico empleado: contactor, separador, desorbedor, deisobutanizador, debutanizador [6].



Figura 12. Esquema proceso de alquilación [6].

La Unidad de Alquilación está compuesta por dos secciones:

HYDRISOM (Hidroisomerización de butenos): Tiene como objetivo la eliminación de compuestos contaminantes del catalizador HF y la isomerización del 1-buteno a 2-buteno para obtener una olefina alquilable a un compuesto de mayor valor octánico.

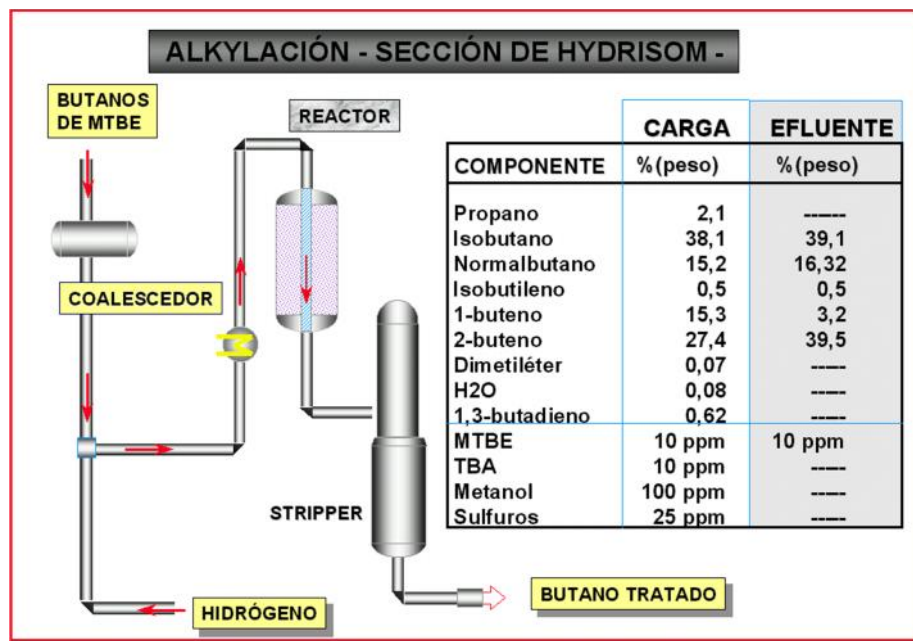


Figura 13. Esquema etapa HYDRISOM

HF-ALKYLACIÓN (Reacción de alquilación): Tiene como objetivo la alquilación catalítica de las isoparafinas y olefinas [6].

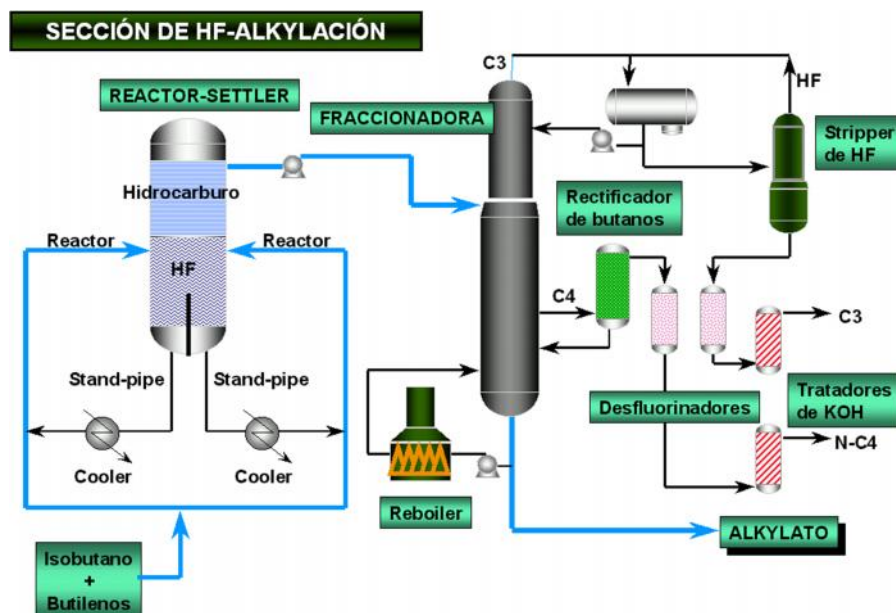


Figura 14. Esquema sección HF-alkilación

2.7 EXTRACCIÓN CON SOLVENTES

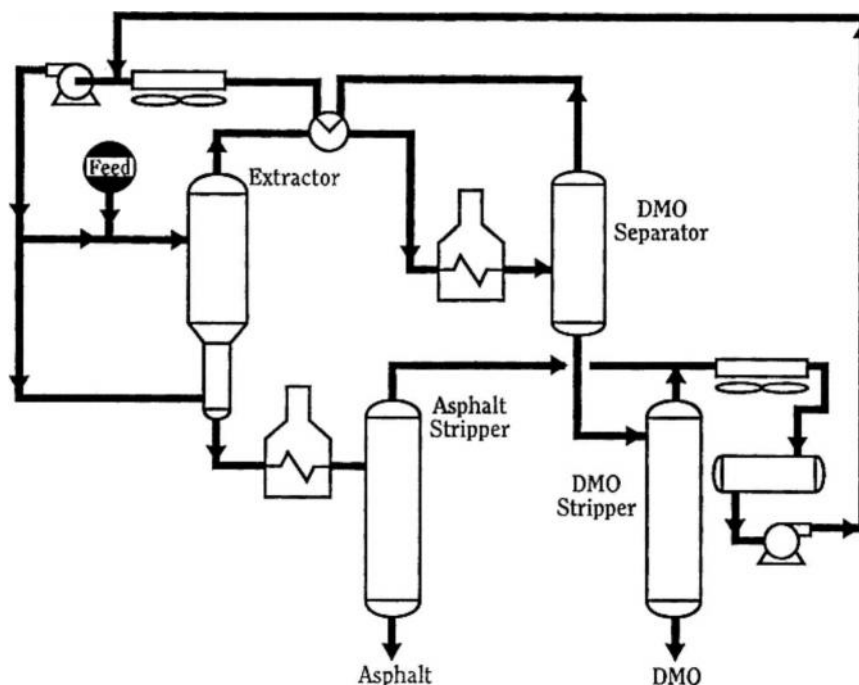


Figura 15. Equipo básico empleado: stripper, separador, extractor [5].

Las plantas de extracción por solvente consisten en:

1. Sección preparatoria
2. Extracción por solvente principal
3. Eliminación del disolvente sección
4. Destilación de la sección
5. Condensación del solvente
6. Sistema de recuperación de disolventes
7. Sección de acabado [5].

3. LOS PROCESOS DE MANUFACTURA Y TRATAMIENTO

3.1 LOS PROCESOS DE MANUFACTURA

Al hablar de la manufactura de los diferentes productos obtenidos a partir del petróleo hay que tener en cuenta dos procesos principales: el proceso físico o de separación, y el proceso químico o de conversión, en el primero; los hidrocarburos presentes en la materia son simplemente separados en productos técnicamente útiles, sin sufrir cambios en su composición química. El segundo implica cambios en la estructura química de los hidrocarburos más complejos, para convertirlos en productos técnicamente útiles y de mayor valor comercial [1].

Los productos químicos manufacturados del petróleo cubren un rango más amplio de asociaciones moleculares como en el caso de los hidrocarburos, ya que adicionalmente los compuestos de carbono e hidrogeno pueden tener otros elementos, como oxígeno(O), nitrógeno (N), azufre (S), o cloro (Cl.)

Cada producto obtenido de una refinería bien sea directamente de una planta de proceso o como mezcla de las corrientes de diferentes unidades de proceso, debe cumplir con ciertos requerimientos de calidad para garantizarle al usuario el comportamiento satisfactorio del servicio para la cual ha sido manufacturado determinado producto [1].

Los productos derivados del petróleo deben tener ciertas características, que pueden ser descritas cuantitativamente y dependen de las exigencias del mercado. Más del 85 % del suministro mundial de petróleo es usado como combustible, ya sea en máquinas para producir potencia o en aplicaciones de combustión continua para producir calor.

Los combustibles del petróleo pueden ser gaseosos, como el gas natural y el gas licuado del petróleo (GLP), o líquidos, estos últimos se clasifican de acuerdo a su volatilidad, ejemplo: gasolina, kerosenes, gasóleos, combustibles y residuales.

3.1.1 Procesos físicos de separación. Son procesos que permiten el fraccionamiento de una mezcla en sus diversos constituyentes sin modificar de modo alguno su estructura molecular, de suerte que la suma de los constituyentes sea igual a la mezcla inicial y que el balance volumétrico de la operación quede

equilibrado. El calor o terceros agentes tales como los disolventes, son los promotores de estos procesos también llamados de difusión.

Cualquier proceso físico de separación debe constar de cuatro partes:

- 1) Preparación de la carga: primeramente se trata de utilizar bien calor, bien disolventes que, en determinadas condiciones de presión y temperatura, permitan obtener las dos fases requeridas [1].
- 2) Contacto: es preciso provocar el contacto íntimo de las dos fases para realiza la transferencia de materia por difusión selectiva de los constituyentes de una fase en la otra.
- 3) Separación de las fases: se efectúa por gravimetría (separadores, decantadores, centrifugadoras, ciclones), por filtración (filtros prensa o filtros rotatorios) o con la ayuda de campos eléctricos (desalado de los crudos, eliminador de polvos cottrel)
- 4) Recuperación de calor o de disolvente: es la parte complementaria de la preparación de la carga. El calor o disolvente, que representa una parte importante de los gastos operatorios, se recuperan al máximo, después de haber realizado su función, para su nueva utilización [1].

	Gas	Líquido	Sólido
Gas		<ul style="list-style-type: none"> - lavado de una fase gaseosa a contracorriente con un líquido para extraer ciertos constituyentes: absorción de los gases con gasolina pesada para extraer los hidrocarburos pasados; lavado de los gases con glicol para secarlos. - condensación parcial de un vapor por compresión y enfriamiento. -destilación de una mezcla gaseosa. 	<ul style="list-style-type: none"> - absorción sobre carbono activado, sobre gel de sílice, cromatografía en fase gaseosa.
Líquido	<ul style="list-style-type: none"> - vaporización parcial de un líquido por elevación de temperatura o disminución de presión. - destilación de una mezcla líquida en dos o varias fracciones. - revaporización con vapor de agua para eliminar la parte volátil de una fracción y regular su punto de inflamación. 	<ul style="list-style-type: none"> - separación parcial por enfriamiento: punto de anilina - separación por adición de un solvente selectivo: tratamiento de las bases lubricantes con furfural o fenol para separar las parafinas de los naftenos; tratamiento del keroseno con SO₂ para extraer los aromáticos; desasfaltado con propano de los residuos de vacío; tratamiento extractivo de ciertos compuestos sulfurados de las gasolinas. 	<ul style="list-style-type: none"> - cristalización fraccionada: desparafinado de aceites por enfriamiento. Extracción de aromáticos. - absorción: secado de los gases licuados sobre gel de sílice; tratamiento de aceites con tierra; cromatografía; tamices moleculares.

Sólido	<ul style="list-style-type: none"> - secado de las tierras decolorantes destinadas al tratamiento por tierra de los aceites lubricantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - extracción del asfalto que impregna las pizarras por lavado con disolvente o con agua caliente. - purificación de la parafina por lavado con disolvente para recuperar las fracciones aceitosas. 	
--------	---	---	--

3.1.2 Procesos de transformación. Estos procesos tienen por fin modificar la estructura molecular y, por ende, las características fisicoquímicas de los hidrocarburos o de las fracciones sometidas a estas transformaciones que se efectúan con aumento o disminución del número de moléculas. En estas transformaciones que suponen expansión o contracción volumétrica se debe establecer el balance másico [1].

Cualquier proceso de transformación debe constar de cuatro partes:

- 1) Transformación de la carga: es preciso cumplir un cierto número de condiciones previas a la reacción: temperatura, presión, concentración o intervalo de destilación, contenidos en azufre y agua.
- 2) Reacción: la instalación hace posible el contacto de los productos reactivos. Su dimensión condiciona el tiempo de contacto. En ciertos casos, deben preverse sistemas de aportación o eliminación de calor en la sección de reacción para compensar la exo o endotermicidad y mantener la reacción en su nivel térmico correcto.
- 3) Fraccionamiento: los productos de las raciones no son jamás puros ya sea como consecuencia de reacciones secundarias, frecuentemente por causa de una transformación incompleta, o, también, por la naturaleza misma de la reacción que conduce a la formación de varios productos. Es necesario proceder al fraccionamiento de los efluentes de la reacción para librarlos de las impurezas, para clasificar las diferentes calidades de productos obtenidos, o para recuperar la fracción no transformada con miras a su recirculación [1].
- 4) Recuperación de calor y de productos: para estos procesos, tanto el calor como, en ciertos casos, las sustancias que intervienen en la reacción, constituyen

un término importante del costo de fabricación; conviene, pues, recuperarlos. El calor se recupera a la salida de la sección de fraccionamiento. El catalizador o productos químicos se regeneran para usarlos nuevamente.

Los procesos de transformación se clasifican así:

- **Procesos de descomposición:**

a) *Tratamientos térmicos puros:* estos procesos solo utilizan el calor que, como agente de roturas de moléculas, produce, en una primera etapa, moléculas más ligeras, saturadas y no saturadas. Estas últimas, como hemos visto, son inestables y tienen tendencia a reagruparse, a polimerizarse, para formar grupos moléculas más o menos complejos. La ruptura por efecto térmico lleva el nombre de cracking. Para un cracking muy severo, puede imaginarse la destrucción total de las moléculas, lo cual conduciría a la producción de hidrógeno y coque.

b) *Tratamientos catalíticos:* después de la ruptura de moléculas por efecto térmico, el reagrupamiento de los elementos no saturados puede activarse y ser controlado selectivamente, utilizando un catalizador específico que orienta y limita las recombinaciones hacia formas moleculares interesantes.

c) *Tratamientos catalíticos en presencia de hidrogeno:* la presencia de hidrogeno en las reacciones procedentes permite la saturación de los elementos olefínicos de descomposición y la obtención de estructuras moleculares estables. Según las condiciones de presión y de temperatura y el tipo de catalizador, es posible distinguir dos grupos de transformaciones:

- Con el platino y el óxido de molibdeno, se realizan transformaciones moleculares destinadas esencialmente a producir un máximo de gasolina de elevado número de octano.

- Con un catalizador mixto de óxidos de cobalto y molibdeno, tienen lugar una descomposición selectiva de las moléculas sulfuradas. El hidrogeno da lugar a la eliminación del azufre bajo forma de sulfuro de hidrogeno, a la vez que se satura la parta hidrocarbonada de la molécula.

- **Procesos de síntesis:**

En presencia de catalizador y bajo presión elevada, es posible recombinar selectivamente las moléculas no saturadas que se encuentran en los gases de refinería y, limitando los reagrupamientos, obtener moléculas de tamaño y

propiedades adecuadas para entrar en la composición de las gasolinas o servir como materia prima en petroquímica.

- **Tratamientos químicos:**

Esencialmente tratan de lograr la desulfuración y la estabilidad de los productos. Por oxidación con plumbito de sodio, con cloruro de cobre o con hipocloritos, los compuestos sulfurados corrosivos se transforman en compuestos neutros. La acción de la sosa caustica sobre los compuestos sulfurados ligeros presenta la posibilidad de extraer los derivados de azufre. Esta extracción se puede mejorar añadiendo alcoholes o aminas. Po ultimo el ácido sulfúrico posee una acción muy intensa sobre todas las moléculas que contiene azufre. Hace posible una reducción muy sensible del contenido en azufre y mejora la estabilidad y el color. Sin embrago, este tratamiento es costos y se reserva, únicamente, para productos especiales [1].

CLASIFICACIÓN	DESIGNACIÓN DE LOS PROCESOS	AGENTES DE ACTIVACIÓN Y REACTIVOS	CONDICIONES		OBJETO DE LA TRANSFORMACIÓN	PRODUCTOS DE LA TRANSFORMACIÓN		
			Atm	°C				
DESCOMPOSICIÓN	PROCESOS TÉRMICOS	Cracking de HC puros	Calor (+ vapor de agua)	1-2	800	Materia prima petroquímica	H2 y olefinas	
		Cracking de vapor de agua	Calor (+ vapor de agua)	2	750	Materia prima petroquímica	Olefinas ligeras	
		Reformado térmico	Calor	25-50	515-550	Mejora del N.O.	Gas-reformado-residuo	
		Cracking térmico	Calor	20-40	470-510	Fabricación de gasolina	Gases...fuels	
		Reducción de viscosidad	Calor	10-20	460	Disminución viscosidad y producción gasoil	Gases...fuels	
		Coquización	Calor	25-35	480-520	Reducción fueloils pesados	Gases...fuels y coque	
	PROCESOS CATALÍTICOS	SIN HIDROGENO	Cracking catalítico Hourdry	Silico-aluminatos naturales o sintéticos	1-4	425-460	Fabricación de gasolina con buen N.O.	Gases...fuels
			Cracking catalítico Thermofofor		1-1.5	460-510		
			Cracking catalítico fluido		1-2	400-480		
		Deshidrogenación	Magnesia u óxidos Cr-Al	1	500-600	Olefinas o diolefinas	Butanos o butadienos	
		Isomerización	Cl3Al o sílicoalumina con Pt			Mejora del N.O.	Gasolina ligera	
	EN PRESENCIA DE HIDROGENO	Reformado catalítico	Platino u oxido de Mo	20-50	480-520	Mejora del N.O.	Reformado y aromáticos	
		Cracking hidrogenante	Oxido de Mo	10-30	425-510	Producción de gasolina	Gases...fuels	
				20-35	370-425	Desulfuración y estabilización química	Gasolina + H2S	
		Tratamiento con H2	Oxido de Co-oxido de Mo	25-45	370-410	Desulfuración y estabilización química	Destilado + H2S	
	40-65			320-400	Desulfuración y estabilización química	Aceites o fuels		
	NT ES	TÉRMICA	Alquilación térmica	Calor	200	480-540	Producción de isoparafinas	Neohexano

		Polimerización térmica	Calor	100	480-550	Fabricación de gasolina de buen N.O.	Gasolina de polimerización
CATALÍTICA	Alquilación	Ácido fluorhídrico	8-10	20-50	Gasolina de alto N.O	Alquilato	
		Ácido sulfúrico	1	0-10	Gasolina de alto N.O	Alquilato	
		Ácido fosfórico	8-40	180-280	Gasolina de alto N.O	Cumeno	
		Cloruro de aluminio	2	70-100	Materia prima petroquímica	Etilbenceno	
	Polimerización	Ácido fosfórico	20-40	150-230	Gasolina de alto N.O	Gasolina de polimerización	
		Ácido fosfórico	-	-	Materia prima petroquímica	Tetrapropileno	
		Ácido fosfórico	25-40	175-260	Isooctano previa hidrogenación	Isoocteno	
		Ácido sulfúrico	1	20-80	Gasolina de alto N.O	Gasolina de polimerización	
	Hidrogenación	Níquel	2-5	160-200	Saturación	Isooctano	
		Níquel u oxido de Mo	1-4	80-90	Saturación	Gasolina	
TRATAMIENTOS QUÍMICOS	Proceso Girbotol	Dietanolamina			Desulfuración	Gas comercial	
	Lavado con sosa caustica	Sosa caustica			Eliminación H2S y RSH ligeros	C3, C4 y gasolina ligera	
	Sweetening	Plumbito + azufre			Tratamiento de mercaptanos	Gasolina y kerosenos endulzados	
		Cloruro de cobre			Eliminación RSH pesados	Gasolina y keroseno	
		Hipocloritos			Desulfuración y estabilidad	Disolventes	
	Sosa caustica + solubizantes			Purificación y decoloración	Aceites blancos		
Tratamiento acido	Ácido sulfúrico						

4. PROCESOS DE REFINACIÓN

4.1 Destilación fraccionada. La refinación del petróleo incluye muchos procesos químicos, el primero de ellos es el fraccionamiento que es llevado a cabo en las torres de destilación atmosférica y de vacío. El petróleo crudo calentado se separa físicamente en distintas fracciones de destilación directa, diferenciadas por puntos de ebullición específicos y clasificados, por orden decreciente de volatilidad, en gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuo.

En una unidad ordinaria de destilación de crudo en dos fases, la torre atmosférica, que produce fracciones y destilado ligeros, 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 ulterior [9].

4.1.2 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. Las fracciones ligeras (de bajo punto de ebullición) se difunden en la parte superior de la torre, de donde son extraídas continuamente y enviadas a otras unidades para su ulterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución [9].

La figura (1) representa el proceso de destilación atmosférica, típico de una refinería. Aquí se resaltan los productos y los destinos de los mismos a diferentes procesos diferentes a la destilación.

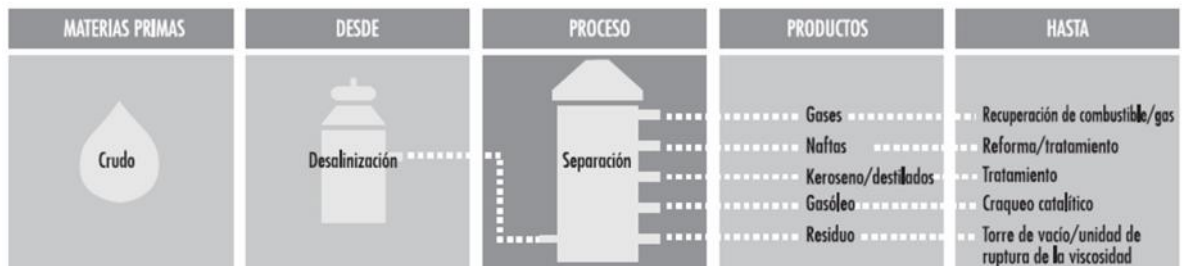


Figura 16. Proceso de Destilación atmosférica [9].

A continuación se muestra el esquema de flujo del proceso de destilación atmosférica.

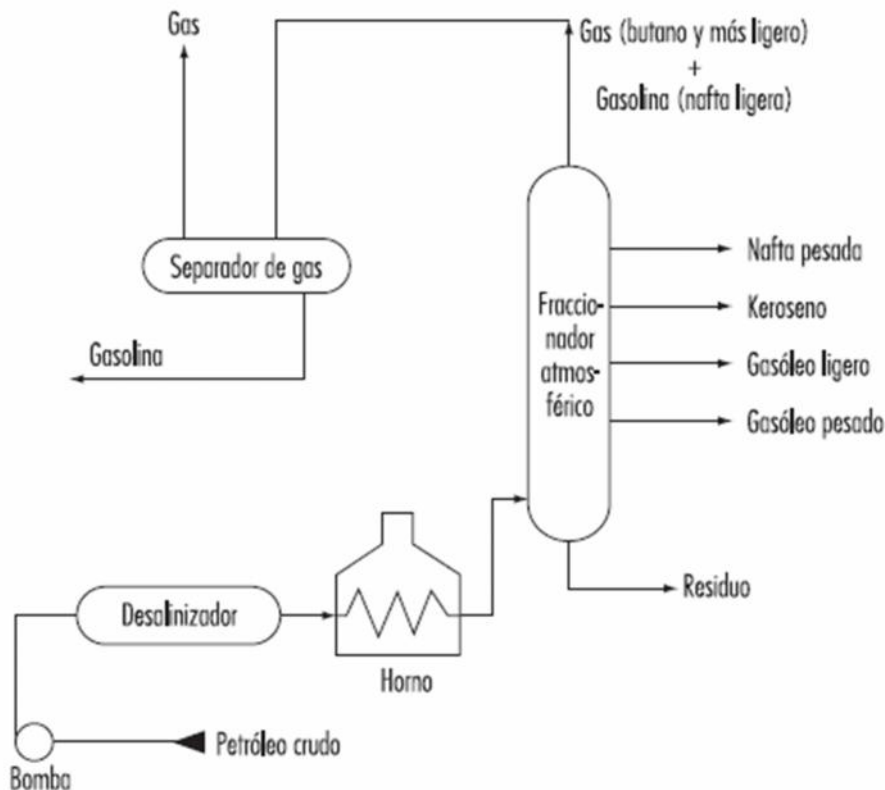


Figura 17. Esquema del proceso de destilación atmosférica.

Los productos o fracciones que se obtienen en la columna de destilación atmosférica, se clasifican en tres tipos: las fracciones de bajo punto de ebullición, las fracciones de punto de ebullición intermedio y las fracciones de alto punto de ebullición. A continuación se describen cada una de ellas.

Fracciones de bajo punto de ebullición: gas combustible y nafta ligera. Se extraen de la parte superior de la torre por una tubería en forma de vapores. Estos productos se utilizan como cargas petroquímicas y de reforma, material para mezclas de gasolinas, disolventes y GPL [9].

Fracciones de punto de ebullición intermedio: gasóleo, nafta pesada y destilados. Se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado para su empleo como queroseno, gasóleo diesel, fuel, combustible para aviones de reacción, material de craqueo catalítico y productos para mezclas. Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus

residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes.

Fracciones de alto punto de ebullición: residuo o crudo de residuo. se condensan o permanecen en el fondo de la torre, se utilizan como fuel, para fabricar betún o como carga de craqueo, o bien se conducen a un calentador y a la torre de destilación al vacío para su ulterior fraccionamiento.

4.1.3 Destilación al vacío. Las torres de destilación al vacío proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo, o crudo reducido, que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas. Los diseños internos de algunas torres de vacío se diferencian de los de las torres atmosféricas en que en lugar de platos se utiliza relleno al azar y pastillas separadoras de partículas aéreas. A veces se emplean también torres de mayor diámetro para reducir las velocidades. Una torre de vacío ordinaria de primera fase produce gasóleos, material base para aceites lubricantes y residuos pesados para desasfaltación de propano. Una torre de segunda fase, que trabaja con un nivel menor de vacío, destila el excedente de residuo de la torre atmosférica que no se utiliza para procesado de lubricantes, y el residuo sobrante de la primera torre de vacío no utilizado para la desasfaltación [9].

Por lo común, las torres de vacío se usan para separar productos de craqueo catalítico del residuo sobrante. Asimismo, los residuos de las torres de vacío pueden enviarse a un coquificador, utilizarse como material para lubricantes o asfalto, o desulfurarse y mezclarse para obtener fuel bajo en azufre.



Figura 18. Proceso de destilación al vacío [9].

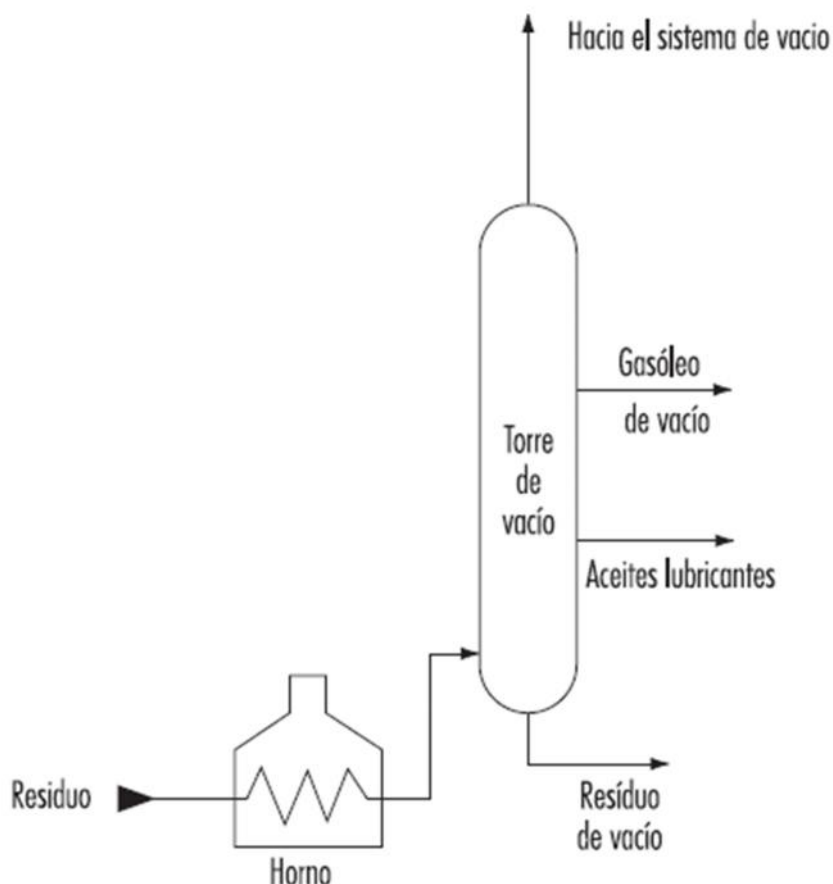


Figura 19. Esquema de flujo de destilación al vacío.

4.1.4 Otras columnas de destilación. En las refinerías hay muchas otras torres de destilación más pequeñas, denominadas columnas, diseñadas para separar productos específicos y exclusivos, todas las cuales trabajan según los mismos principios que las torres atmosféricas.

Las temperaturas, presiones y reflujo de control deben mantenerse dentro de los parámetros operacionales para evitar que se produzca craqueo térmico dentro de las torres de destilación. Se utilizan sistemas de descarga dado que pueden producirse desviaciones de presión, temperatura o niveles de líquidos si fallan los dispositivos de control automático. Se vigilan las operaciones para evitar la entrada de crudo en la carga de la unidad de reforma. Los crudos utilizados como materia prima contienen a veces cantidades apreciables de agua en suspensión que se separa al principio del proceso y que, junto con el agua procedente de la purga de vapor que queda en la torre, se deposita en el fondo de ésta. Es posible que esta agua se caliente hasta alcanzar el punto de ebullición, originando una

explosión por vaporización instantánea al entrar en contacto con el aceite de la unidad.

4.1.5 Daños en la operación. El intercambiador de precalentamiento, el horno de precalentamiento, el intercambiador de calor de residuos, la torre atmosférica, el horno de vacío, la torre de vacío y la sección superior de evaporación sufren corrosión por efecto del ácido clorhídrico (HCl), el ácido sulfhídrico (H₂S), el agua, los compuestos de azufre y los ácidos orgánicos. Cuando se procesan crudos sulfurosos es posible que la corrosión sea intensa tanto en las torres atmosféricas como en las de vacío si la temperatura de las partes metálicas excede de 232 °C, y en los tubos de los hornos. El H₂S húmedo también produce grietas en el acero. Al procesar crudos con alto contenido de nitrógeno se forman, en los gases de combustión de los hornos, óxidos de nitrógeno, que son corrosivos para el acero cuando se enfrían a bajas temperaturas en presencia de agua.

La destilación atmosférica y al vacío son procesos cerrados, por lo que las exposiciones son mínimas. Cuando se procesan crudos agrios (con alto contenido de azufre) se produce exposición al ácido sulfhídrico en el intercambiador y el horno de precalentamiento, la zona de destilación instantánea y el sistema de evaporación superior de la torre, el horno y la torre de vacío, y el intercambiador de calor de residuos [9].

4.1.6 seguridad. Todos los crudos de petróleo y los productos de destilación contienen compuestos aromáticos de alto punto de ebullición, como los HAP cancerígenos. La exposición de corta duración a altas concentraciones de vapor de nafta causa cefaleas, náuseas y mareos, y la de larga duración, pérdida del conocimiento. Las naftas aromáticas contienen benceno, por lo que debe limitarse la exposición a las mismas. Es posible que los productos de evaporación del deshexanizador contengan grandes cantidades de hexano normal que afecten al sistema nervioso. En el intercambiador de precalentamiento, en zonas superiores de la torre y en productos de evaporación a veces hay cloruro de hidrógeno. El agua residual contiene a veces sulfuros hidrosolubles en altas concentraciones y otros compuestos hidrosolubles, como amoníaco, cloruros, fenol y mercaptano, dependiendo del crudo de partida y de los productos químicos de tratamiento.

4.2 CRACKING TÉRMICO

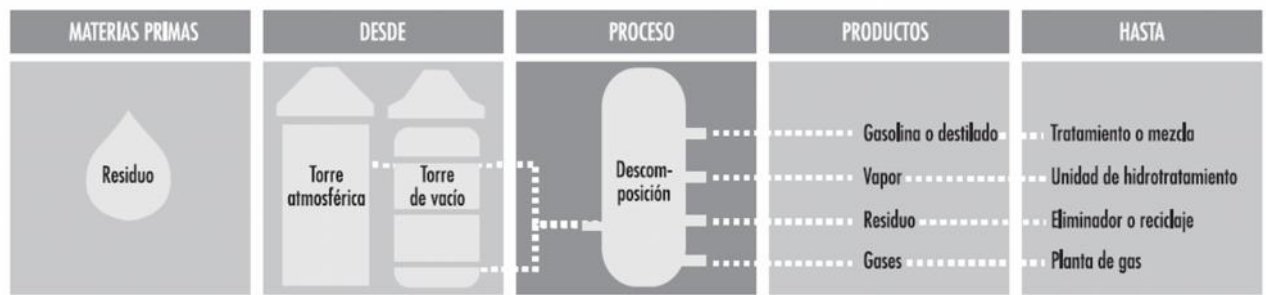
El proceso de craqueo térmico se desarrolló en un esfuerzo por aumentar el rendimiento de la destilación. En este proceso, las partes más pesadas del crudo se calientan a altas temperaturas bajo presión. Esto divide (craquea) las moléculas grandes de hidrocarburos en moléculas más pequeñas, lo que aumenta la cantidad de gasolina producida a partir de un barril de crudo. La eficiencia del proceso es limitada porque, debido a las elevadas temperaturas y presiones, se deposita una gran cantidad de combustible sólido y poroso en los reactores. Esto, a su vez, exige emplear temperaturas y presiones aún más altas para craquear el crudo. Más tarde se inventó un proceso en el que se recirculaban los fluidos; el proceso funcionaba durante un tiempo mucho mayor con una acumulación de combustibles sólidos bastante menor [10].

- **Procesos de craqueo térmico**

Los procesos de craqueo térmico, desarrollados en 1913, se basan en la destilación por calor de combustibles y aceites pesados, bajo presión, en grandes tambores, hasta que se rompen (dividen) en moléculas más pequeñas con mejores cualidades antidetonantes. El primer método, que producía grandes cantidades de coque sólido, sin valor, ha evolucionado hasta los modernos procesos de craqueo térmico, entre los que se cuentan la ruptura de la viscosidad, el craqueo en fase de vapor y la coquización.

- **Ruptura de la viscosidad**

La ruptura de la viscosidad es una forma suave de craqueo térmico que rebaja el punto de goteo de los residuos parafínicos y reduce bastante la viscosidad de la carga sin afectar a su límite de ebullición. El residuo de la torre de destilación atmosférica se descompone suavemente en un calentador a la presión atmosférica. Después se enfría con gasóleo refrigerante para controlar el exceso de craqueo y se destila por expansión instantánea en una torre de destilación. El alquitrán residual del craqueo térmico, que se acumula en el fondo de la torre de fraccionamiento, se somete a expansión instantánea al vacío en una torre rectificadora, y el destilado se recicla (Véase la figura).



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 20. Esquema de Cracking Catalítico [9].

La Producción de la refinería de combustibles pesados se puede reducir entre 20 y 35% y los requerimientos de los cortes de viscosidad en valores desde 20 hasta el 30%

La fracción del gas de petróleo producido por la reducción de la viscosidad se usa para aumentar el CAT CRACKER y aumentar el rendimiento de la gasolina. Las largas cadenas parafínicos unidas a anillos aromáticos son la principal causa de la alta viscosidad y de los puntos de congelación fracción de gas de petróleo producido por reducción de viscosidad se usa también para aumentar la alimentación del gato cracker acciones y aumentar el rendimiento de gasolina.

El objetivo es reducir la viscosidad tanto como sea posible sin afectar significativamente la estabilidad del combustible. El grado de viscosidad y del pobre punto de reducción son funciones de la alimentación residual de la visco-reductora.

Las principales reacciones que ocurren durante el proceso del visbreaking son:

1. Rupturas de las cadenas laterales de los anillos cíclicos de las parafinas y aromáticos removiendo los grupos methyl y ethyl.
2. Ruptura de las resinas de hidrocarburos ligeros (principalmente olefinas) y compuestos que se convierten en nasftalenos.
3. A temperaturas superiores a 480°C, se da la ruptura de algunos anillos de nafteno.

Hay dos tipos de cracking térmico por visbreaking, cracking de bobina y horno, y cracking de remojo. Es estas dos, la reacción está en función de tiempo y temperatura.

Time–Temperature Relationship
(Equal Conversion Conditions)

Time, min	Temperature	
	°C	°F
1	485	905
2	470	878
4	455	850
8	440	825

Figura 21. Relación de variables Tiempo-Temperatura en Cracking Catalítico [1].

La alimentación se introduce en el horno y se calienta a la temperatura deseada. En el horno el proceso de formación de cracking de la bobina se calienta a la temperatura de cracking (474-500°C). En la operación de craqueo de remojo, la alimentación entra en hojas al horno a temperaturas entre (427-438 °C) y pasa a través de inmersión por tambores, lo que proporciona el tiempo de reacción.

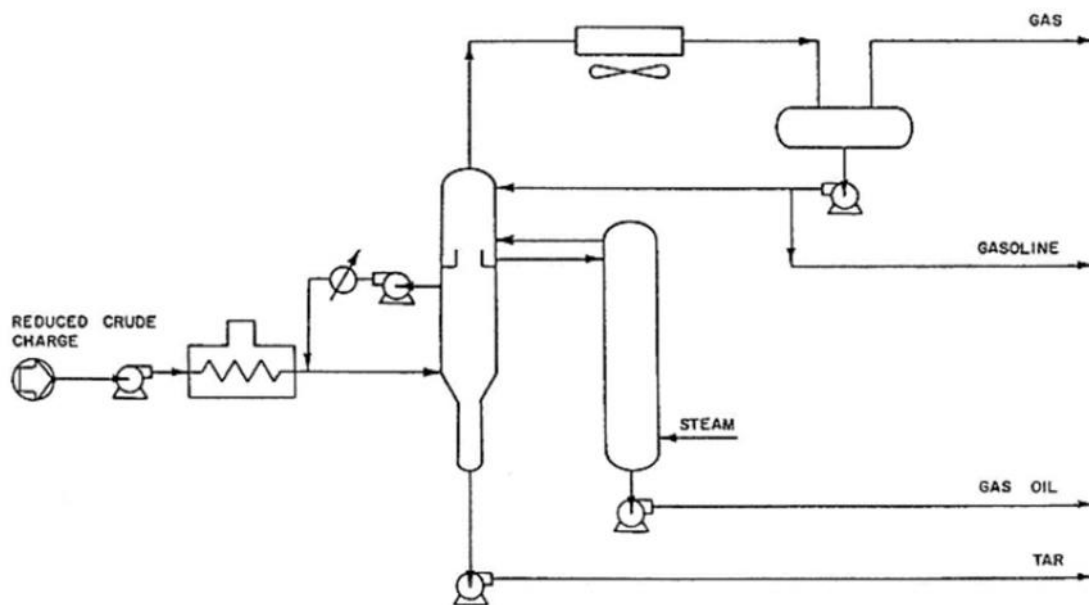


Figura 22. Esquema bobina y horno

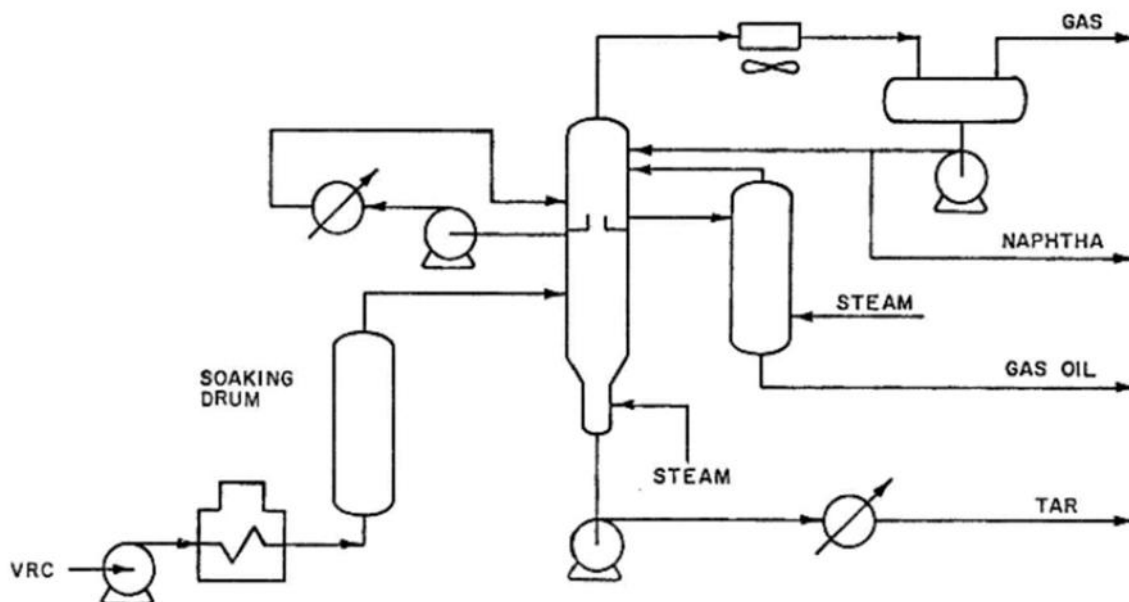
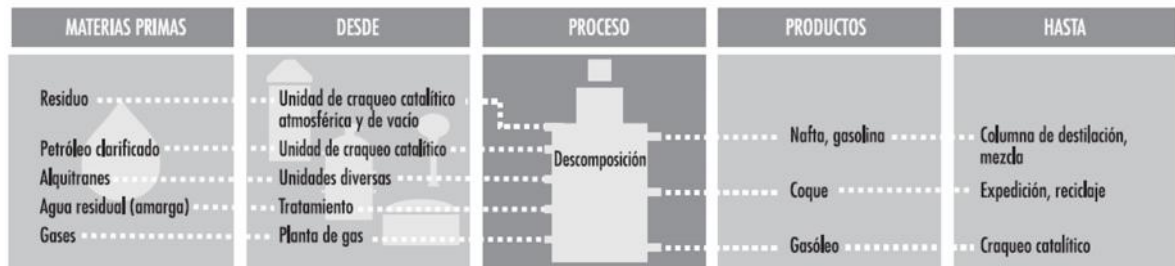


Figura 23. Sección de remojado

4.2.1 craqueo en fase de vapor. El craqueo en fase de vapor produce olefinas mediante craqueo térmico de materiales con moléculas de hidrocarburos grandes, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a muy altas temperaturas. El residuo del craqueo se mezcla para obtener combustibles pesados. Normalmente, la nafta producida por este método contiene benceno, que se extrae antes del hidrotratamiento.

4.2.2 Coquización. La coquización es una forma energética de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado coque. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas (véase la Figura).



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 24. Esquema proceso de coquización [9]

- Coquización Retardada.** En la coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y después se combina con el petróleo pesado reciclado. El material pesado pasa al horno de coquización y se calienta hasta altas temperaturas a bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanecen aproximadamente 24 horas (retardo) a bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros.

Cuando el coque alcanza un nivel predeterminado en un tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación. El vapor procedente de los tambores se devuelve al fraccionador para separar el gas, la nafta y los gasóleos, y reciclar los hidrocarburos más pesados a través del horno. El tambor lleno se trata con vapor para eliminar los hidrocarburos no craqueados, se enfría mediante inyección de agua y se decoquiza mecánicamente por medio de un tornillo sin fin que asciende desde el fondo del tambor, o hidráulicamente, rompiendo el lecho de coque con agua a alta presión proyectada desde un cortador rotativo.

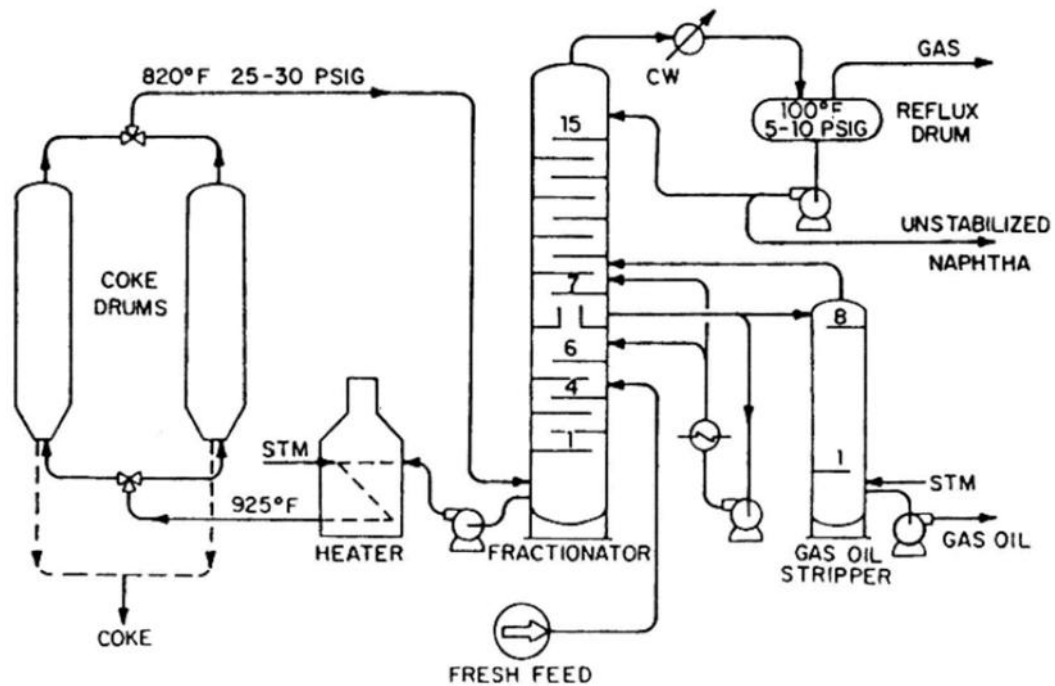


Figura 25. Esquema coquización retardada

- Coquización Continua.** La coquización continua (por contacto o líquida) es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización continua se efectúa un craqueo térmico utilizando calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un mezclador radial, llamado reactor. Se toman los gases y vapores del reactor, se enfrían para impedir que continúe la reacción y se fraccionan. El coque de la reacción entra en un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y clasificador donde se separan las partículas de coque más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para ser reciclado con la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación [9].

El coque fluye desde el reactor al calentador donde se recalienta hasta aproximadamente 593°C. El calentador de coque es también de lecho fluidizado y su función principal es transferir calor del gasificador al reactor.

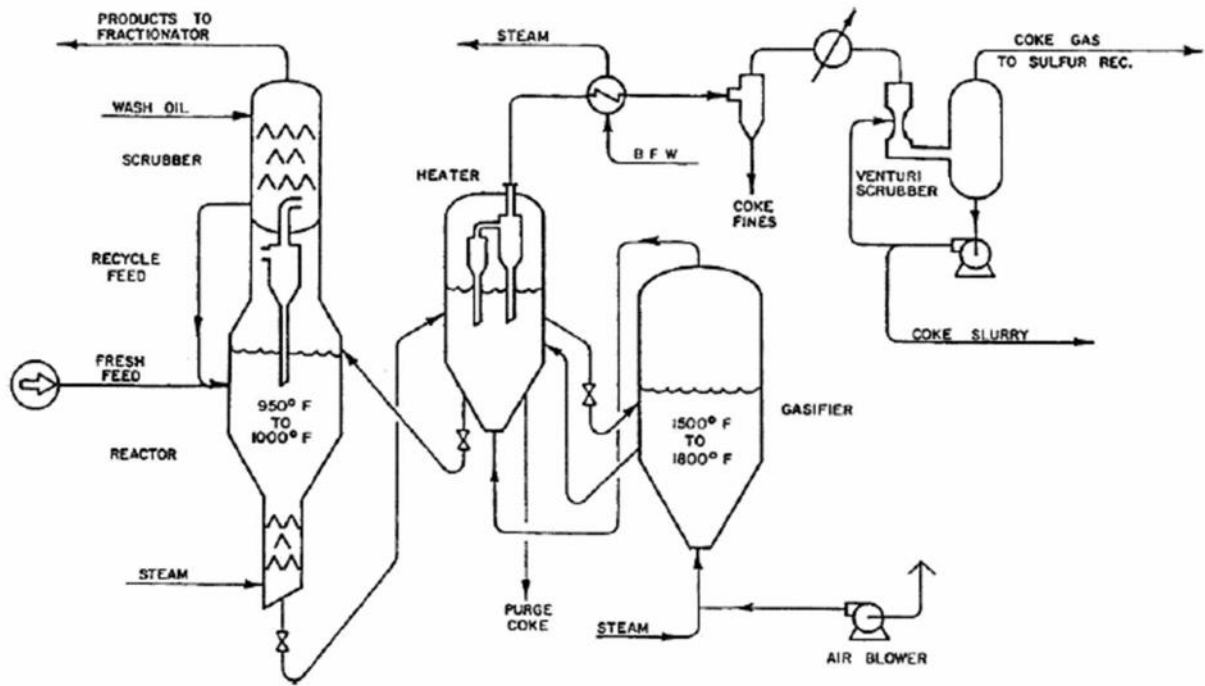


Figura 26. Esquema de proceso coquización continua

El coque que deriva de la calefacción va a una tercera cama de lecho fluidizado en el gasificador donde se hace reaccionar con el aire y vapor para producir un gas compuesto por CO, H₂, CO₂ y N₂ [1].

La parte inferior de las unidades de craqueo térmico se han convertido en un problema para la mayoría de las refinerías, ya que se deben procesar gran cantidad de crudos pesados, mientras que este mercado ha disminuido. Normalmente este exceso de combustible residual suele quemarse, y así producir energía eléctrica y abastecer las necesidades eléctricas de la industria pesada, pero las severas restricciones ambientales ha provocado hacer el cambio a gas natural. Las unidades de coquización pueden convertir esta materia prima pesadas en productos con menor punto de ebullición, en hidrocarburos que son más adecuados como materia prima, a otras unidades de la refinería [1].

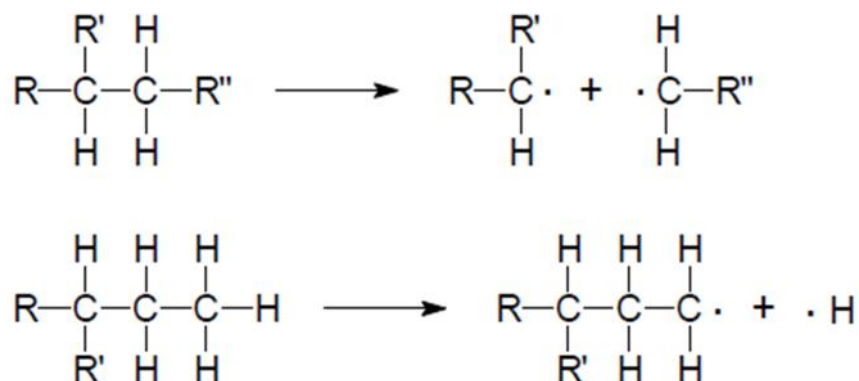
Desde un punto de vista de la reacción química, el coque puede ser considerado como un producto no deseado del proceso de craqueo térmico en el que uno de los productos finales es carbono. En realidad, el coque formado contiene algunas

sustancias volátiles o hidrocarburos de altos puntos de ebullición. Para eliminar toda esta materia volátil de coque de petróleo debe ser calcinado a aproximadamente 2000 a 2300 °F. Después de la calcinación pequeñas cantidades de hidrogeno permanecerán en el coque, de donde surge la teoría de que el coque es un polímero [1].

4.2.3 MECANISMOS DE CRAQUEO TÉRMICO

Etapa De Iniciación De La Cadena

Los radicales libres se forman por parejas, a través de una rotura homolítica de un enlace carbono-carbono o carbono-hidrógeno:



La propia energía de enlace será la que determine la probabilidad de que se produzca la escisión de los mismos. Así, para un enlace C–C primario, esta es aproximadamente de 79 kcal mol⁻¹, siendo de 75 kcal mol⁻¹ y 74 kcal mol⁻¹ para enlaces secundarios y terciarios, respectivamente. Los enlaces C–H, más cortos (1,09 Å frente a 1,54 Å), presentan energías aproximadas de 95 kcal mol⁻¹, 89 kcal mol⁻¹ y 85 kcal mol⁻¹, dependiendo que el átomo de C sea primario, secundario o terciario respectivamente. En función de lo expuesto anteriormente, cabe esperar que la rotura se produzca principalmente en los enlaces C–C. Sin embargo, hay que tener presente que estos procesos se llevan a cabo, generalmente, a elevadas temperaturas, por lo que se considera que todos los enlaces llegan a romperse en mayor o menor medida [11].

Etapa De Propagación De La Cadena

Los radicales libres son muy reactivos y toman parte en múltiples reacciones dando lugar a distintos productos. Este conjunto de etapas de propagación es de sumo interés, dado que constituye la clave para entender la distribución de productos obtenidos.

Reacciones de activación o de abstracción de hidrógeno

Reacción bimolecular a través de la cual un radical libre entra en contacto con una molécula de hidrocarburo, tomando de esta un átomo de hidrógeno para estabilizarse y originando un nuevo radical. La energía de formación del nuevo enlace proporciona parte de la energía necesaria para la rotura, por lo que estas reacciones se encuentran favorecidas cuando el enlace que se rompe es más débil que el formado. En hidrocarburos alifáticos la velocidad de abstracción sigue el orden [11]:

PRIMARIO < SECUNDARIO < TERCIARIO



Reacciones de β-escisión

La presencia de un electrón desapareado debilita el enlace C-C en posición β, por lo que los radicales libres pueden estabilizarse rompiendo ese enlace, para formar una olefina y otro radical libre.

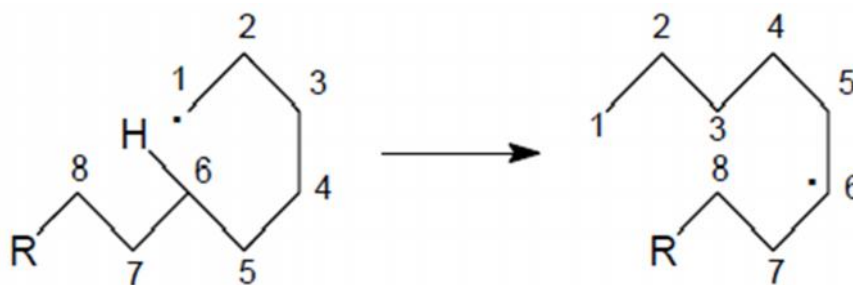


El radical primario resultante puede seguir sufriendo etapas de β-escisión, dando olefinas, hasta dejar un radical residual etilo, propilo o, más raramente, metilo.

Las reacciones de β-escisión son las responsables de la gran cantidad de olefinas producidas en los procesos de craqueo térmico de parafinas. En contraposición, la polimerización de radicales libres, como reacción inversa a la β-escisión, se encuentra limitada por las elevadas temperaturas del proceso de craqueo y ocurre marginalmente.

Reacciones de isomerización

Con radicales libres primarios suficientemente largos puede producirse una abstracción de hidrógeno intramolecular (preferentemente a partir de la posición 5, debido a los ángulos de enlace) originando radicales secundarios, que pueden sufrir seguidamente las reacciones de fisión.



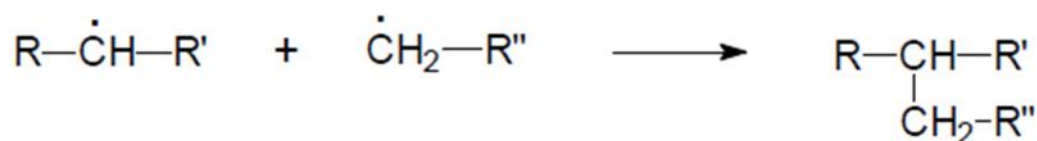
Estas reacciones reducen la formación de etileno y propileno, aumentando la formación de olefinas mayores. Las reacciones de isomerización no producen ramificaciones de cadena, que solo pueden formarse por migración de grupos alquilo.

ETAPA DE TERMINACIÓN DE LA CADENA

Conjunto de reacciones bimoleculares en las que dos radicales colisionan entre sí de forma que quedan neutralizados.

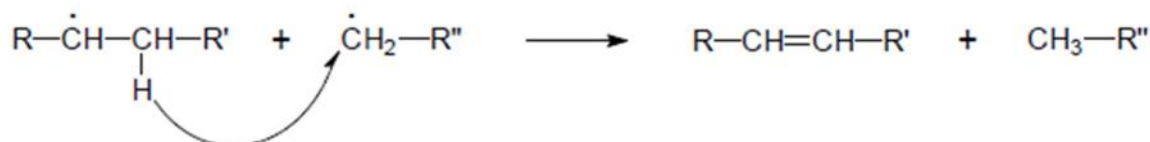
Reacciones de combinación

En las que intervienen dos radicales libres neutralizándose entre sí.



Reacciones de desproporción

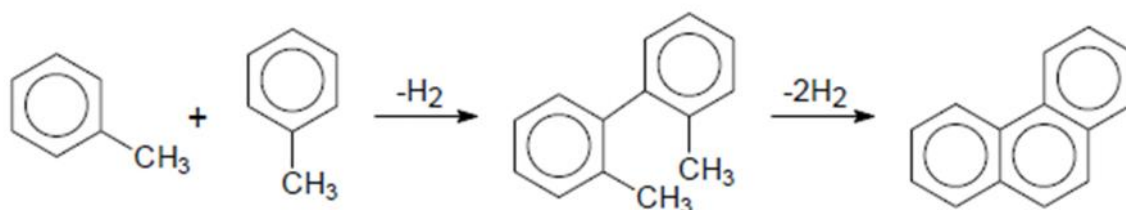
En las que se transfiere un átomo de hidrógeno desde el átomo de carbono contiguo respecto al que soporta el electrón impar.



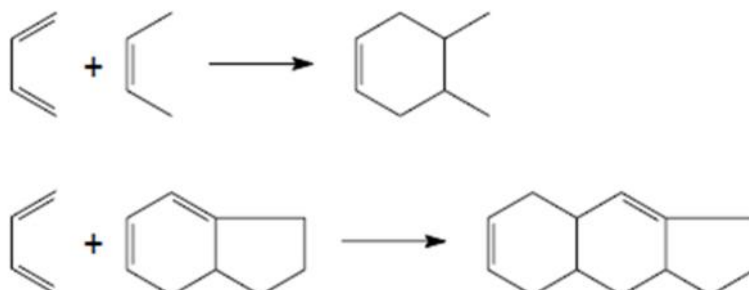
Debe tenerse en cuenta que todas estas reacciones son consecutivas (de etapas elementales) pero también simultáneas, y que cualquier producto de reacción, como el caso de las olefinas formadas, puede intervenir una y otra vez en

diferentes reacciones. Simultáneamente con estas reacciones características de pirólisis (craqueo térmico) tienen lugar, en mayor o menor extensión, reacciones de deshidrogenación entre átomos de carbono contiguos o, incluso, de diferentes moléculas[11].

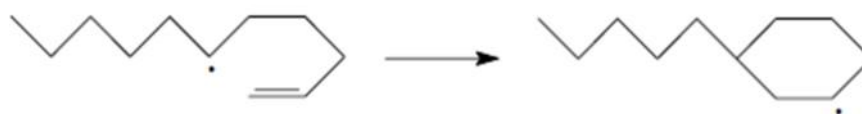
Así, se produce directamente etileno a partir de etano, y los naftenos quedan insaturados. Los aromáticos, que no pueden deshidrogenarse más, pueden reaccionar entre sí y deshidrogenarse dando moléculas polinucleares:



El hidrógeno molecular producido en estas reacciones se consume, en su mayor parte, saturando los dobles enlaces de olefinas y naftenos insaturados. También se dan reacciones secundarias de condensación, por reacción de hidrocarburos insaturados, lineales o cíclicos, entre sí y con aromáticos [11]:



Las ciclaciones de parafinas son raras, aunque también se pueden dar por reajuste electrónico en radicales que contienen un doble enlace:



4.3 CRACKING CATALÍTICO

4.3.1 Procesos de craqueo catalítico

El craqueo catalítico descompone los hidrocarburos complejos en moléculas más simples para aumentar la calidad y cantidad de otros productos más ligeros y valiosos para este fin y reducir la cantidad de residuos. Los hidrocarburos pesados se exponen, a alta temperatura y baja presión, a catalizadores que favorecen las reacciones químicas. Este proceso reorganiza la estructura molecular, convirtiendo las cargas de hidrocarburos pesados en fracciones más ligeras, como queroseno, gasolina, GPL, gasóleo para calefacción y cargas petroquímicas. La selección de un catalizador depende de una combinación de la mayor reactividad posible con la máxima resistencia al desgaste [9].

EL craqueo catalítico es importante debido a que modifica los procesos usados en la refinería para convertir crudos pesados en la valiosa gasolina y productos muchos más ligeros. Los gases ligeros producidos por craqueo catalítico contienen más olefinas que las producidas por el craqueo térmico.

El catalizador modifica, profundamente, el mecanismo de ruptura de los enlaces entre átomos de carbono y aumenta la velocidad de transformación y reduce la severidad de las reacciones y elimina la mayor parte de las reacciones secundarias, productores de gas, cok y residuos pesados.

El catalizador puede ser regenerado para mantenerlo en actividad útil (reactor regenerador) y la reacción de craqueo es endotérmica y la de regeneración es exotérmica, por lo que algunas unidades se diseñan para aprovechar este intercambio. “UNIDADES DE EQUILIBIO DE CALOR” [11].

Proceso: La alimentación de crudo caliente se pone en contacto con el catalizador, ya sea en la alimentación de línea ascendente o en el reactor. A medida que la reacción continua, el catalizador se desactiva progresivamente, por la formación de coque en la superficie de este [11].

- Separación mecánica (catalizador-vapores de hidrocarburos.)
- Remoción por stripping-regeneración de catalizador.
- Reactivación por quema de coque-aire (control de temperatura)

Propiedades del catalizador:

- a. Acidez
- b. Superficie, poros, desactivación.
- c. Composición, Actividad, selectividad.
- d. Resistencia mecánica, dimensión de las partículas
- e. Regenerabilidad.

	Thermal cracking		Catalytic cracking	
	wt%	vol%	wt%	vol%
Fresh feed	100.0	100.0	100.0	100.0
Gas	6.6		4.5	
Propane	2.1	3.7	1.3	2.2
Propylene	1.0	1.8	2.0	3.4
Isobutane	.8	1.3	2.6	4.0
n-Butane	1.9	2.9	0.9	1.4
Butylene	1.8	2.6	2.6	3.8
C ₅ + gasoline	26.9	32.1	40.2	46.7
Light cycle oil	1.9	1.9	33.2	32.0
Decant oil			7.7	8.7
Residual oil	57.0	50.2		
Coke	0		5.0	
Total	100.0	96.5	100.0	102.2

Tabla 1. Rendimientos comparativos entre Cracking térmico y catalítico [1]

Los catalizadores utilizados en las unidades de craqueo de las refinerías son normalmente materiales sólidos (zeolita, hidrosilicato de aluminio, arcilla bentonítica tratada, tierra de batán, bauxita y alúmina-sílice) en forma de polvos, cuentas, gránulos o materiales perfilados denominados pastillas extruidas. En todo proceso de craqueo catalítico hay tres funciones básicas:

- **Reacción:** la carga reacciona con el catalizador y se descompone en diferentes hidrocarburos.
- **Regeneración:** el catalizador se reactiva quemando el coque.

- Fraccionamiento: la corriente de hidrocarburos craqueados se separa en diversos productos.

	Amorphous	Zeolite
Coke, wt%	4	4
Conversion, vol%	55	65
C ₅ + gasoline, vol%	38	51
C ₃ - gas, wt%	7	6
C ₄ 's, vol%	17	16

Tabla 2. Comparativo catalizadores amorfos vs. Zeolita [1]

Type Y zeolite	Major attributes
Rare earth exchanged Y (REY)	Highest gasoline yield
Ultrastable Y (USY)	Highest octane, low H-transfer, best coke selectivity (resid)
Rare earth exchanged USY (RE USY)	Gasoline-octane balance, better coke selectivity

Tabla 3. Tipos de catalizadores Zeolita Y [1].

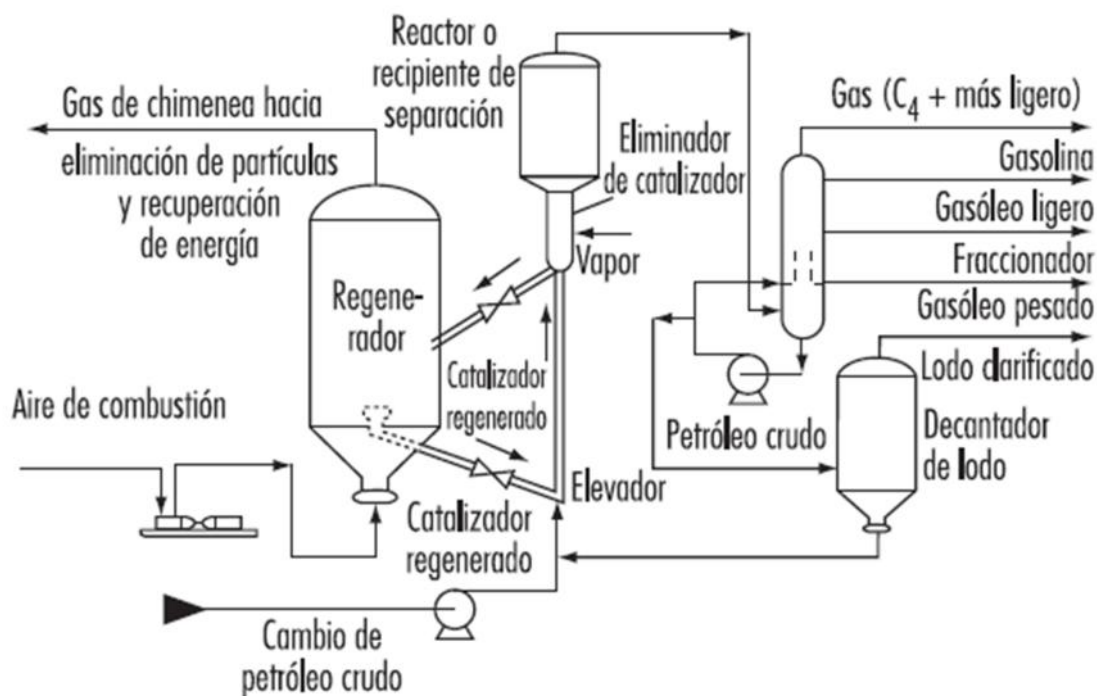


Figura 27. Esquema proceso de craqueo catalítico [9].

Los procesos de craqueo catalítico son muy flexibles, por lo que los parámetros de operación se ajustan según la demanda de productos. Los tres tipos básicos de procesos de craqueo catalítico son los siguientes:

- Craqueo catalítico de líquidos (CCL);
- Craqueo catalítico de lecho móvil,
- craqueo catalítico termofor (CCT).

4.3.2 Craqueo Catalítico De Líquidos

Las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido tienen una sección de catálisis (elevador, reactor y regenerador) y una sección de fraccionamiento, las cuales trabajan conjuntamente como una unidad de proceso integrada. El CCL utiliza un catalizador finamente pulverizado, suspendido en vapor o gas de petróleo, que actúa como un líquido. El craqueo tiene lugar en la tubería de alimentación (elevador), por la que la mezcla de catalizador e hidrocarburos fluye a través del reactor.

El proceso de CCL mezcla una carga de hidrocarburos precalentada con catalizador regenerado caliente al entrar aquella en el elevador que conduce al reactor. La carga se combina con aceite reciclado dentro del elevador, se vaporiza y es calentada por el catalizador caliente hasta alcanzar la temperatura del reactor. Mientras la mezcla asciende por el reactor, la carga se craquea a baja presión. El craqueo continúa hasta que los vapores de petróleo se separan del catalizador en los ciclones del reactor. La corriente de producto resultante entra en una columna donde se separa en fracciones, volviendo parte del aceite pesado al elevador como aceite reciclado.

El catalizador agotado se regenera para separar el coque que se acumula en el catalizador durante el proceso. Para ello circula por la torre rectificadora de catalizador hacia el regenerador, donde se mezcla con el aire precalentado y quema la mayor parte de los depósitos de coque. Se añade catalizador fresco y se

extrae catalizador agotado para optimizar el proceso de craqueo.

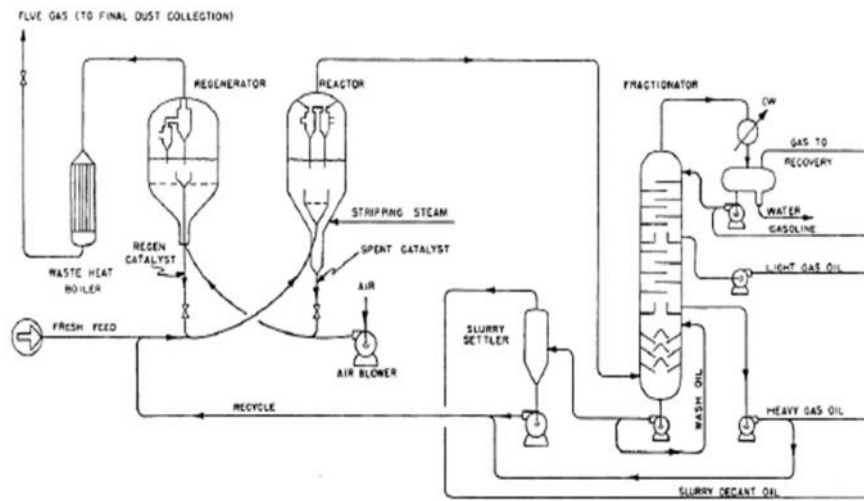
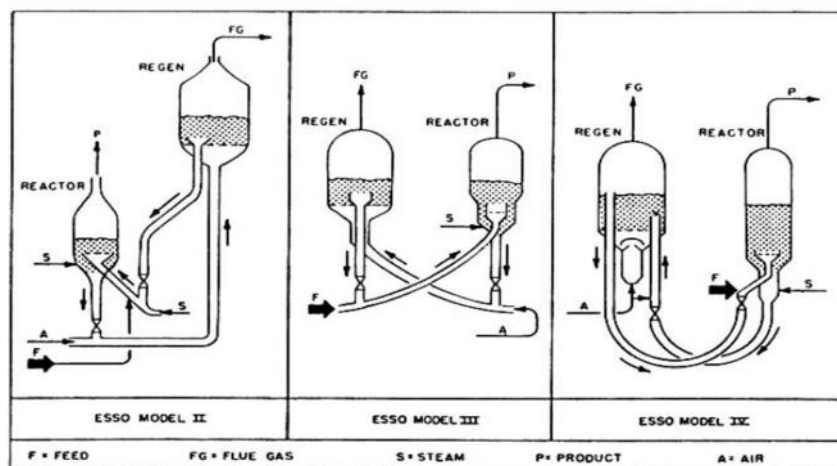


Figura 28. Esquema del Proceso CCL

4.3.3 Craqueo Catalítico De Lecho Móvil

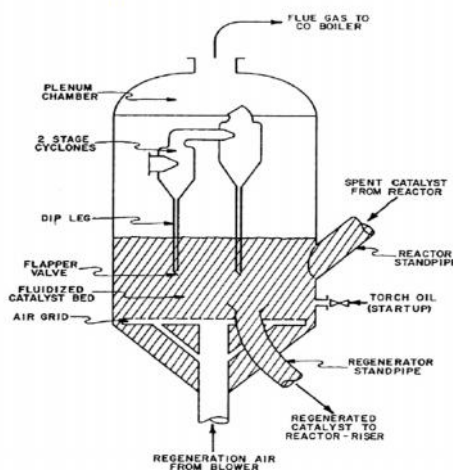
Es similar al craqueo catalítico de líquidos, pero el catalizador está en forma de pastillas en lugar de polvo fino. Las pastillas se transfieren continuamente mediante una cinta transportadora o tubos elevadores neumáticos a una tolva de almacenamiento situada en la parte superior de la unidad, y después desciende por gravedad a través del reactor hasta un regenerador. El regenerador y la tolva están aislados del reactor por sellos de vapor. El producto craqueado se separa en gas reciclado, aceite, aceite clarificado, destilado, nafta y gas húmedo [1].



(a)

Catalytic Cracking

97



(b)

Figura 29. (a) y (b) Esquemas del reactor de lecho móvil.

Craqueo Catalítico Termofor

En el craqueo catalítico termofor, la carga precalentada circula por gravedad por el lecho del reactor catalítico. Los vapores se separan del catalizador y se envían a una torre de fraccionamiento. El catalizador agotado se regenera, enfría y recicla, y el gas de chimenea de la regeneración se envía a una caldera de monóxido de carbono para recuperar calor [9].

Variables

Las variables que más afectan la conversión y la distribución de los productos son Temperatura de craqueo, relación catalizador/crudo, velocidad espacial, tipo y actividad de catalizador y relación de reciclo.

VARIABLE	DEFINICION
<i>Actividad</i>	Habilidad de crackear gasóleo a fracciones más pequeñas.
<i>Relación catalizador/crudo</i>	Lb de catalizador/Lb crudo
<i>Conversión</i>	100 (Volumen de alimentación – Volumen del ciclo stock)/volumen de alimentación.
<i>Ciclo stock</i>	Porción del catalizador del craqueo del efluente no convertido a nafta y productos más ligeros.
<i>Eficiencia</i>	% Gasolina x conversión
<i>Relación de reciclo</i>	Volumen de reciclo/volumen de alimento fresco

(a)

VARIABLE	DEFINICION
<i>Selectividad</i>	La relación entre el rendimiento de los productos deseables para el rendimiento de los productos indeseables (coque y gas).
<i>Velocidad espacial</i>	Se puede definir según velocidad espacial volumétrica (LHSV) o en base peso (WHSV)
<i>LHSV</i>	Velocidad espacial líquida por hora entre volumen de catalizador
<i>WHSV</i>	Velocidad espacial en peso por hora en lb de alimentación entre lb de catalizador

(b)

Tabla 4. (a) y (b) Variables de proceso Craqueo Catalítico Ternofofor.

Conversión: Esta en función de la desaparición de crudo, a lo largo del tiempo y, en el caso de una fracción compleja, como un destilado del petróleo, en función de la cantidad de gasolina y gas, producidas. $[C=100-Y]$, Y=El tanto por ciento volumétrico con punto de ebullición superior al punto final de la gasolina.

Alimentación: Una buena alimentación se define como la capacidad de producir mucha gasolina y poco cok. (Los nafténicos responden a esta definición mientras que los parafínicos no mucho).

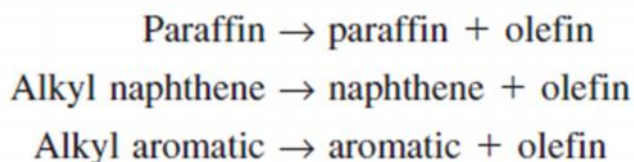
Reparto de átomos de carbono entre saturados y aromáticos. Nafténicos y parafínicos.

Tratamiento de la alimentación en contracorriente con alguno de estos: Fenol, Furfural, SO₂ o Gasoil de salida. Tratamiento con H₂ para eliminar compuestos metálicos indeseables [11].

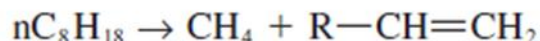
4.3.4 REACCIONES DE CRACKING

Los productos formados en las reacciones de crackeo son el resultado de reacciones primarias y secundarias [11].

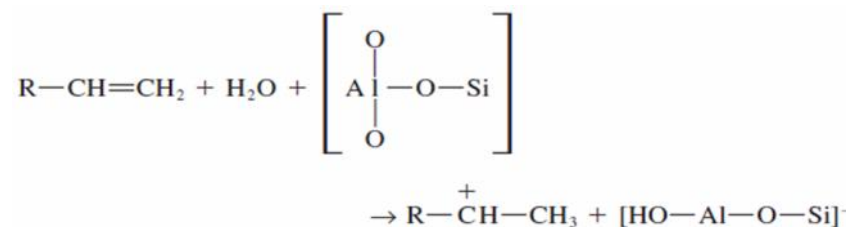
1. En las reacciones primarias se diseña la ruptura de los enlaces iniciales de Carbono-Carbono y la neutralización intermedia de los iones carbonio.



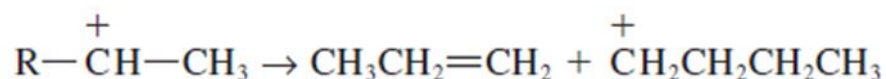
Paso 1: Crackeo térmico, reacción suave de iniciación.



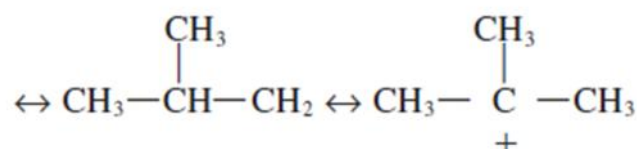
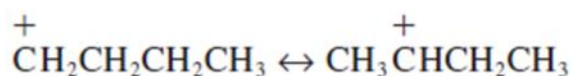
Paso2: Cambio de protones



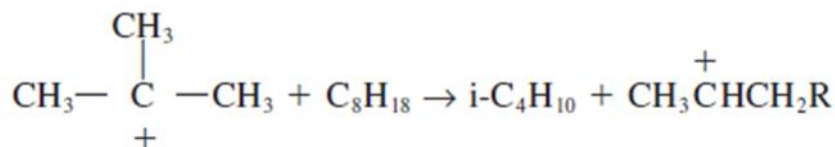
Paso 3: Ruptura beta



Paso 4: Reordenamiento hacia una estructura más estable. El orden de los iones carbonio en estabilidad es terciario > secundario > primario.



Paso 5: Transferencia de iones de hidrogeno.



1. Cracking de parafinas:

Se caracteriza por la alta producción de hidrocarburos C3 y C4 en el crackeo de gases [11].

2. Cracking de Olefinas:

La rata de crackeo catalítico es más alta que la de las parafinas. Las reacciones principales son: 1. Rompimiento de enlaces Carbono-carbono, 2. Isomerización, 3. Polimerización, 4. Saturación, aromatización y formación de carbonos.

3. Cracking de hidrocarburos Nafténicos:

Su reacción más importante es en presencia de silica-alumina en la deshidrogenación a aromáticos.

4. Cracking de hidrocarburos aromáticos:

Predomina la reacción para aromáticos con largas cadenas alkil se dividen las cadenas sin romper el anillo.

Comercialmente se dividen en tres: 1. Aluminosilicatos naturales con tratamiento ácido, 2. Combinaciones sintéticas amorfas de silica-alumina y 3. Cristalina sintética de alúmina-sílice catalizadores llamados zeolitas o tamices moleculares.

Ventajas del catalizador de zeolita sobre los naturales y catalizadores sintéticos amorfos [11]:

1. Mayor actividad
2. Mayor rendimiento de gasolina en la conversión.
3. Producción de gasolina conteniendo mayor porcentaje de parafinas e hidrocarburos aromáticos.
4. Baja producción de coke.
5. Incremento en la producción de isobutano.
6. Capacidad de ir a conversiones más altas sin pasar por overcracking

4.4 HIDROCRACKING

4.4.1 PROCESO DE HIDROCRaqueo

El hidrocraqueo es un proceso en dos fases que combina el craqueo catalítico y la hidrogenación, y por medio del cual las fracciones de destilado se descomponen en presencia de hidrógeno y catalizadores especiales dando lugar a productos de más valor. En comparación con el craqueo catalítico, el hidrocraqueo tiene la ventaja de que se procesan cargas con alto contenido de azufre sin desulfuración previa. En el proceso, la carga de productos aromáticos pesados se convierte en productos más ligeros, a muy altas presiones y temperaturas bastante elevadas [1].

Cuando la carga tiene un alto contenido parafínico, el hidrógeno impide la formación de HAP, reduce la formación de alquitrán y previene la acumulación de coque en el catalizador. El hidrocraqueo produce cantidades relativamente grandes de isobutano para cargas de alquilación, así como isomerización para control del punto de goteo y del punto de humo, dos características importantes en el combustible de alta calidad para aviones de reacción.

En la primera fase, la carga se mezcla con hidrógeno reciclado, se calienta y se envía al reactor primario, donde gran parte de ella se convierte en destilados intermedios. Los compuestos de azufre y nitrógeno se convierten en ácido sulfhídrico y amoníaco en el reactor de la fase primaria por medio de un catalizador. El residuo se calienta y se envía a un separador de alta presión, donde se extraen y reciclan los gases ricos en hidrógeno [1].

Los restantes hidrocarburos se rectifican o purifican para extraer el ácido sulfhídrico, el amoníaco y los gases ligeros, que se recogen en un acumulador, donde la gasolina se separa del gas ácido. Los hidrocarburos líquidos rectificados procedentes del reactor primario se mezclan con hidrógeno y se envían al reactor de la segunda fase, donde se descomponen en gasolina de alta calidad, combustible para aviones de reacción y materiales de destilación para mezclas. Tales productos pasan por una serie de separadores de alta y baja presión para extraer de ellos los gases, los cuales se reciclan. Los hidrocarburos líquidos se estabilizan, dividen y rectifican, y las naftas ligeras producidas en la unidad de hidrocraqueo se utilizan para mezclas de gasolina mientras que las naftas pesadas se reciclan o se envían a una unidad de reforma catalítica.

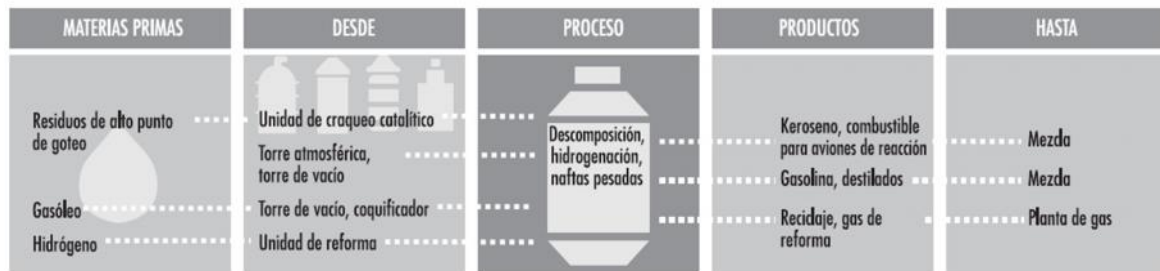


Figura 30. Esquema de Hidrocracking [9]

Este proceso se refiere a limitar las concentraciones de compuestos de azufre y aromáticos. El equilibrio del producto es de gran importancia para cualquier refinería de petróleo, hay una serie de pasos para equilibrar los productos pero muy pocos procesos que ofrecen versatilidad a los catalizadores de hidrocrackeo [1].

Algunas de las ventajas del hidrocrackeo son las siguientes:

1. Un mejor equilibrio de la gasolina y la producción de destilados
2. Mayor rendimiento de gasolina
3. Mejoramiento del octanaje
4. La producción de cantidades relativamente altas de isobutano en la fracción de butano
5. Como complemento del craqueo catalítico fluidizado para mejorar craqueo de productos pesados, productos aromáticos, aceites de ciclo, y los aceites de planta de coquización de la gasolina, los combustibles de avión, y aceites ligeros [9].

A veces el material diesel con intervalos de ebullición se incluye en la alimentación de hidrocrackeo para poder llevar a cabo la reacción. Tanto la primera destilación y el LCO FCC se pueden utilizar al 100%. Estos se llevan a cabo con un tratamiento con hidrogeno a altas presiones para reducir los aromáticos contenidos y aumentar el punto de humo para cumplir las especificaciones. Cuando la alimentación tiene grandes cantidades de LCO, las principales consecuencias son un gran aumento en la liberación de calor y disminución en el punto de humo de los combustibles JET [1].

Además de los destilados medios y los aceites de ciclo utilizados como alimentos para el hidrocrackeo, también es posible el procesamiento de aceites residuales

de combustibles y crudo reducido. Esto normalmente requiere una tecnología diferente y se dividen en dos tipos, los que operan en la alimentación destilada y los que procesan materiales residuales. Estos procesos son similares y algunos se adaptan para ambos tipos de materias primas.

Hay grandes diferencias, sin embargo, entre los dos procesos en lo que respecta el tipo de catalizador y las condiciones de funcionamiento. Durante las etapas de diseño de la hidrocraqueador el proceso puede ser adaptado para convertir residuos pesados en aceites ligeros o para cambiar de primera destilación de naftas en gases licuados del petróleo.

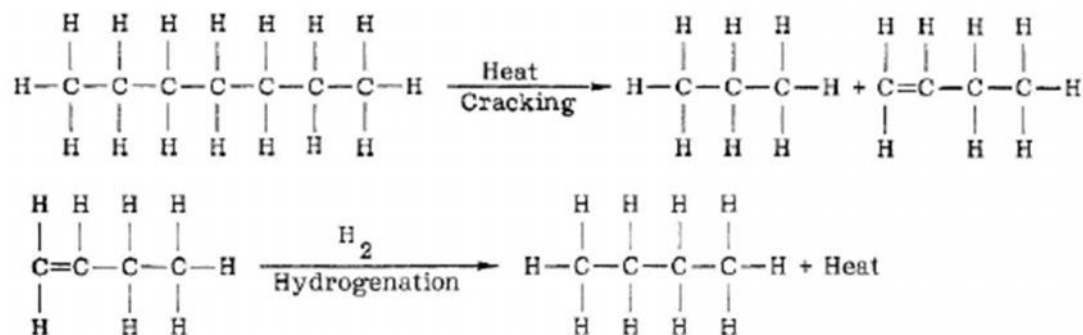
Feed	Products
Kerosine	Naphtha
Straight-run diesel	Naphtha and/or jet fuel
Atmospheric gas oil	Naphtha, jet fuel, and/or diesel
Vacuum gas oil	Naphtha, jet fuel, diesel, lube oil
FCC LCO	Naphtha
FCC HCO	Naphtha and/or distillates
Coker LCGO	Naphtha and/or distillates
Coker HCGO	Naphtha and/or distillates

Source: Refs. 1 and 17.

Figura 31. Materias primas típicas del Hidrocraqueador [1].

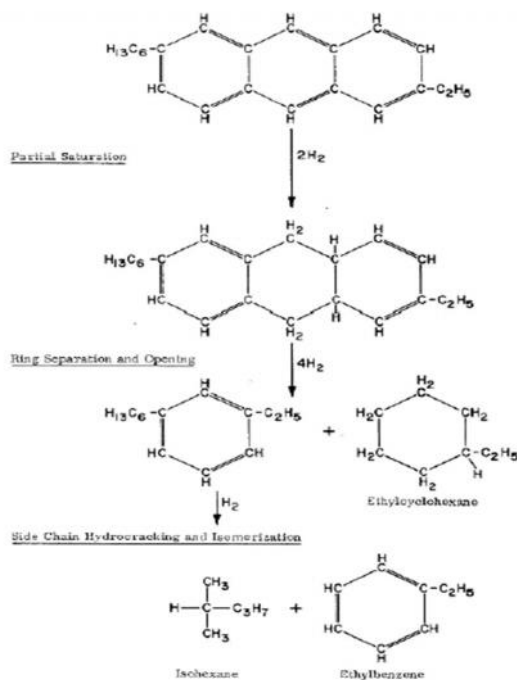
4.4.2 REACCIONES DE HIDROCRAQUEO

Un ejemplo del craqueo de un enlace carbono-carbono seguida de hidrogenación es la siguiente [1]:



Esto demuestra que el craqueo y la hidrogenación son complementarios, el craqueo ofrece las olefinas para la hidrogenación, mientras que la hidrogenación, a su vez proporciona calor para el craqueo. La reacción de craqueo es endotérmica y la de hidrogenación exotérmica. La reacción global proporciona un exceso de calor debido a la cantidad de calor liberado por las reacciones de hidrogenación, ya que este calor generado es mucho mayor que la cantidad de calor consumido por las reacciones endotérmicas de craqueo, lo que acelera la velocidad de la reacción, esto se controla con la inyección de hidrogeno frio [1].

Otra reacción que se produce e ilustra la complementariedad de las reacciones de hidrogenación y craqueo es la hidrogenación inicial de un compuesto aromático condensado que es la cicloparafina.



4.4.3 PROCESO

Los siguientes son los procesos de hidrocrqueo licenciados:

Process	Company	Ref.
Isomax	Chevron and UOP, LLC	18
Unicracking	UOP	
GOFining	Exxon Research and Engineering	
Ultracracking	BP Amoco	6
Shell	Shell Development Co.	
BASF-IFP hydrocracking	Badische Anilin und Soda Fabrik, and Institute Francais Petrole	
Unibon	UOP, LLC	

Tabla 5. Procesos de Hidrocracking licenciados [1].

El proceso de hidrocrqueo; puede requerir una o dos etapas, dependiendo del proceso y las materias primas utilizadas. El proceso de los flujos como en la mayoría de los procesos de lecho fijo son similares y el proceso GO Fining se describe como un hidrocrqueo de lecho fijo.

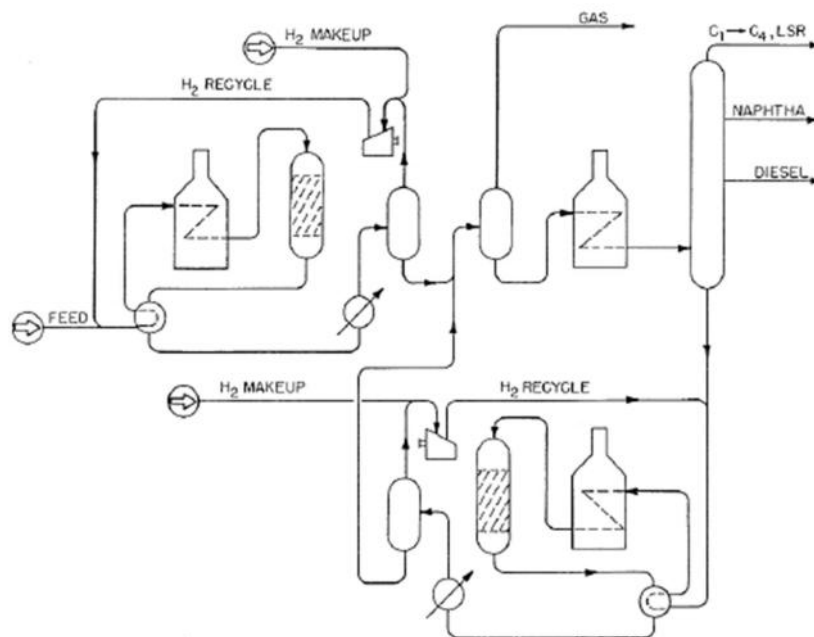


Figura 32. Diagrama de proceso Hidrocracking

El proceso de GOFining es un proceso de lecho fijo de regeneración que emplea un tamiz molecular con catalizador impregnado con un metal de tierras raras. El proceso emplea ya sea hidrocrackeo de una sola etapa o en dos etapas con las condiciones típicas de funcionamiento, que van desde 660 hasta 785 ° F y 1000 a 2000 psi (350 a 420 ° C y 6900-13,800 kPa). La temperatura y la presión varían con la edad del catalizador, el producto deseado, y las propiedades de la materia prima [1].

La decisión de utilizar un sistema único o en dos etapas depende del tamaño de la unidad y el producto deseado. Para la mayoría de materias primas el uso de una sola etapa permitirá la conversión total de la materia prima a gasolina y productos más ligeros mediante el reciclaje de los materiales más pesados de vuelta al reactor.

Si sólo se utiliza una etapa, el proceso de flujo es el mismo que el de la primera, excepto el fraccionamiento, cuyo fondo se recicla para alimentación al reactor.

La alimentación fresca se mezcla con hidrógeno y gas de reciclo (alto contenido de hidrógeno) y pasa a través de un calentador para el primer reactor. El efluente del reactor se pasa a través de intercambiadores de calor y de ahí a un separador de alta presión donde los gases ricos en hidrogeno ricos en hidrógeno se mezclan con el alimento fresco [1].

El producto líquido del separador se envía a una columna de destilación en el que el C4 y gases más ligeros son productos de cima y las naftas pesadas, jet, fuel oil, diesel y flujos con distintos intervalos de ebullición se eliminan. Los fondos del fraccionador se utilizan como alimento para la segunda etapa del sistema del reactor.

La unidad puede ser operada para producir toda la gasolina y los productos más ligeros o para maximizar combustible o productos de combustible diesel.

El flujo de fondos del fraccionador se mezcla con el reciclaje de hidrógeno a partir de la segunda etapa y se envía a través de un horno hacia el reactor de la segunda etapa.

Aquí la temperatura se mantiene para que la conversión total del aceite no convertido de la primera etapa y segunda etapa de reciclaje de 50 a 70% vol [1].

4.5 REFORMADO CATALÍTICO

Los procesos de reformado son en muchos casos similares a los de craqueo catalítico, se diferencian de estos fundamentalmente por el objetivo para el que se realizan: el craqueo se utiliza para incrementar la cantidad de gasolina producida y el reformado para aumentar la calidad carburante de la gasolina y elevar su poder antidetonante.

El reformado se desarrolló cuando se introdujeron los primeros catalizadores de platino sobre alúmina. La composición de los catalizadores empleados es muchas veces secreta de fabricación, los más usados contienen 0,2 - 0,8% de platino que puede ir o no acompañado de activadores metálicos y alrededor de un 1% de halógeno.

En el reformado catalítico, el cambio en el punto de ebullición de las materias que atraviesan la unidad es relativamente pequeño, ya que las moléculas hidrocarbonadas no se craquean, sino que su estructura se reordena para formar aromáticos de mayor octanaje. De esta forma el reformado catalítico aumenta principalmente el octanaje de la gasolina más que su rendimiento [12].

4.5.1 Materias primas

Las materias primas características de los reformadores catalíticos son las gasolinas directas pesadas y las naftas (de 180 a 375°F). Estas se componen de los cuatro grupos de hidrocarburos principales: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Las materias primas y los productos del reformado característicos tienen el siguiente análisis:

Componente	% Vol.	
	Alimento	Producto
Parafinas	45-55	30-50
Olefinas	0-2	0
Naftenos	30-40	5-10
Aromáticos	5-10	45-60

Tabla 6. Composiciones en volumen de alimento y producto en el proceso de reformado

Las parafinas y los naftenos experimentan dos tipos de reacciones cuando se convierten en componentes de mayor octanaje: ciclación e isomerización. La facilidad y la probabilidad de ocurrencia de ambas, aumentan con el número de átomos de carbono en las moléculas y es debido a esta razón que solo se utilicen gasolinas directas pesadas como alimento al reformador. La gasolina directa ligera (C5-180°F) se compone mayormente de parafinas de bajo peso molecular que tienden a romperse en butano y otras fracciones más ligeras y no resulta económico procesar esta corriente en un reformador catalítico. Los hidrocarburos con puntos de ebullición superiores a los 400°F son fácilmente craqueados con hidrógeno y dan lugar a excesivos depósitos de carbón sobre el catalizador.

1. Las parafinas se isomerizan y en cierto grado se convierten en naftenos, los cuales se convierten en aromáticos.
2. Las olefinas se saturan para formar parafinas, que luego reaccionan como en 1.
3. Los naftenos se convierten en aromáticos.

Hay cuatro reacciones principales que tienen lugar durante el reformado: deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrogenación de parafinas a aromáticos, isomerización y craqueo con hidrógeno. [1]

4.5.2 PROCESO GENERAL

Un proceso para el reformado catalítico de hidrocarburos comprende colocar en contacto un abastecimiento de hidrocarburos en un sistema catalizador conformado por tres zonas secuenciales de catalizador para obtener un producto rico en aromáticos, que comprende los pasos de:

(a) colocar en contacto el abastecimiento con un primer catalizador bifuncional que comprende un componente de metal del grupo de platino, un promotor de metal, un óxido inorgánico refractario, y un componente halógeno en una primera zona de reformado a primeras condiciones de reformado para obtener un primer efluente; [1]

(b) colocar en contacto por lo menos una porción del primer efluente con un catalizador de reformado zeolítico que comprende una zeolita no ácida, un componente de metal alcalino y un componente de metal del grupo de platino en una zona de reformado zeolítico a segundas condiciones de reformado para obtener aromatizado, y

(c) colocar en contacto por lo menos una porción del efluente aromatizado con un catalizador de reformado terminal bifuncional que comprende un componente de metal del grupo de platino, un promotor de metal, un óxido inorgánico refractario, y un componente halógeno en una zona de reformado terminal a condiciones de reformado terminal para obtener un producto rico en aromáticos. [1]

4.5.3 DESCRIPCIÓN

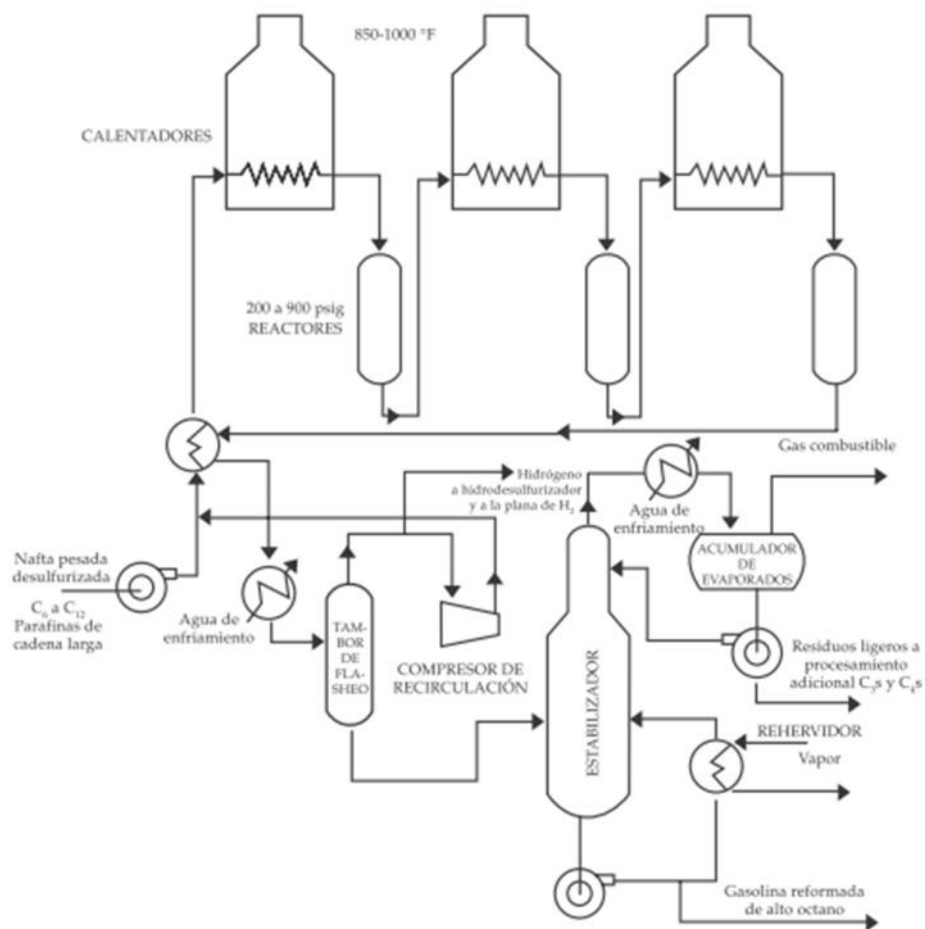


Figura 33. Esquema general del proceso de reformado

En el proceso general de reformado, el alimento tratado previamente y el hidrógeno reciclado se calientan a 925°F antes de entrar al primer reactor. En el primer reactor la reacción principal es la deshidrogenación de naftenos a aromáticos y, dado que esta reacción es fuertemente endotérmica, la temperatura desciende en gran extensión. Para mantener la velocidad de reacción los gases se recalientan antes de pasar por el catalizador del segundo reactor. A medida que la

carga atraviesa los reactores, las velocidades de reacción descienden, los reactores resultan mayores y el recalentamiento necesario resulta menor. Normalmente para proporcionar el deseado grado de reacción se necesitan tres reactores, siendo necesarios calentadores antes de cada reactor para hacer alcanzar a la mezcla la temperatura de reacción. En la práctica se pueden utilizar calentadores individuales o bien un calentador que contiene varios serpentines individuales. La mezcla de reacción procedente del último reactor se enfría y los productos líquidos se condensan. Los gases ricos en hidrógeno se separan de la fase líquida en un separador de tambor y el líquido procedente del separador se envía a una columna de fraccionamiento para que sea desbutanizado. La corriente de gas rica en hidrógeno se divide en una corriente de hidrógeno reciclado y en una producción secundaria de hidrógeno neto que se utiliza en las operaciones de tratamiento con hidrógeno o como combustible.

La presión de operación del reformador y la razón hidrógeno/alimento son compromisos entre la obtención de rendimientos máximos, tiempos de operación grandes entre regeneraciones y una operación estable. Normalmente es necesario operar bajo presiones de 200 a 500 psig y razones de carga de hidrógeno de 4000 y 8000 pcs/bl de alimento nuevo. En general se utilizan velocidades espaciales horarias líquidas en el área de 2 a 3.

4.5.4 Procesos de reformado catalítico

Hoy en día existen varios procesos de reformado. Entre ellos se encuentran los procesos de Platforming bajo licencia de la UOP, Powerforming (Exxon), Ultraforming (Std. Oil, INd.), Houdriforming y Iso Plus Houdriforming (Houdry), Catalytic Reforming (Engelhard) y Rheniforming (Chevron). Existen otros varios procesos en uso en algunas refinerías, pero se limitan a unas pocas y no son de interés general [1].

Los procesos de reformado se clasifican en continuos, cíclicos y semirregeneradores, dependiendo de la frecuencia de regeneración del catalizador. El equipo para los procesos continuos está diseñado para permitir el retiro y sustitución del catalizador durante el funcionamiento. Como resultado el catalizador, puede regenerarse continuamente y mantenerse en un alto nivel de actividad. Puesto que los depósitos de coque y el equilibrio termodinámico hacia el rendimiento en reformado se favorecen con las presiones de operación bajas, la principal ventaja de la unidad de tipo continuo es la posibilidad de mantener actividades altas de catalizador, mediante regeneración continua del mismo. Esta ventaja debe ser evaluada en comparación con los mayores costos de capital y los posibles costos menores de operación debidos a los caudales de reciclado de

hidrógeno y las presiones necesarias para mantener el depósito de coque a niveles aceptables menores [1].

La unidad semirregeneradora se halla en el otro extremo del espectro y posee la ventaja de unos costos de capital mínimos. La principal desventaja es que la regeneración precisa a la unidad fuera de servicio. Dependiendo del rigor de la operación, la regeneración requiere intervalos de 3 a 24 meses. Para minimizar los depósitos de coque y consecuentemente la pérdida de actividad del catalizador, se utilizan caudales de reciclado y presiones de operación altas.

El proceso cíclico constituye un compromiso entre estos dos extremos y se caracteriza por tener un reactor de reserva además de los que están en funcionamiento, en el cual se puede regenerar el catalizador sin parar la unidad. Cuando la actividad del catalizador en uno de los reactores en funcionamiento cae por debajo del nivel deseado, el reactor se aísla del sistema y se regenera por admisión de aire caliente que elimina por combustión el carbón. Después de la regeneración se utiliza para reemplazar el siguiente reactor que precise regeneración [1].

4.5.5 Catalizadores de reformado

Todos los catalizadores de reformado de uso general hoy en día contienen platino soportado sobre una base de sílice o de alúmina. En muchos casos el renio se combina con el platino para formar un catalizador más estable, que permite operar a presiones mucho más bajas. El platino está ideado para utilizarse como zona catalítica para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina clorada proporciona una zona ácida para las reacciones de isomerización, ciclación y craqueo con hidrógeno. La actividad de un catalizador de reformado es función del área, del volumen del poro y del contenido de platino y cloro activos. La actividad del catalizador se reduce durante el funcionamiento por los depósitos de coque y las pérdidas de cloruros. En un proceso a alta presión pueden procesarse hasta 200 barriles de carga por libra de catalizador antes de que se precise una regeneración. La actividad del catalizador se puede restablecer por la oxidación a alta temperatura seguida de la cloración [1].

4.5.6 Diseño del reactor

Los reactores que se utilizan en reformado varían en tamaño y detalles mecánicos. Tienen un forro refractario, el cual se instala para aislar la cubierta de las altas temperaturas de reacción y reducir de esta manera el espesor del metal requerido. Para una utilización máxima del volumen disponible del catalizador es necesaria una distribución apropiada del vapor de entrada. Algunos diseños

incluyen flujos radiales para el vapor. Las partículas de catalizador se sostienen generalmente sobre un lecho de esferas de cerámica de una profundidad aproximada de 12 a 16 pulgadas. El tamaño de las esferas varía desde alrededor de 1 pulgada de diámetro en la base hasta alrededor de 0,35 pulgadas de diámetro en la parte superior. [1]

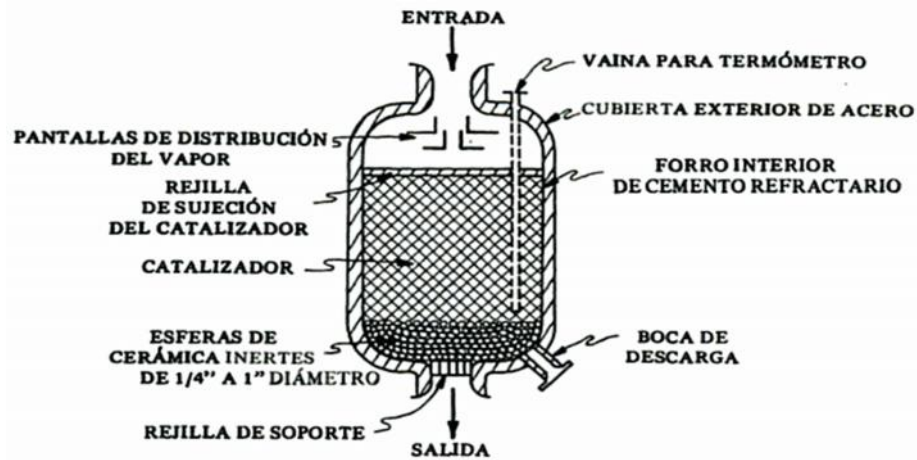


Figura 34. Reactor característico de lecho fijo.

4.6 ALQUILACIÓN CATALÍTICA

La alquilación es la unión de un olefino con un hidrocarburo parafínico para obtener gasolina de alto octanaje. La alquilación se favorece por encima de la polimerización ya que solo una mole de olefino reacciona por cada mole de alquilado producida, de ahí que conserve sus existencias de olefino [13].

Esta reacción es catalizada por un ácido fluorhídrico o sulfúrico. En la mayoría de los procesos, el olefino reactivo es inyectado al parafínico y los flujos combinados contactados con el ácido. La concentración de parafina se mantiene en grandes cantidades para prevenir la copolimerización del olefino. Esta alquilación, de cualquier forma, está limitada a isobutano con propileno y benceno para formar benceno isopropil, cloruro de alúmina y HCl cataliza el etileno y el benceno en etilbenceno. Una aplicación para un sistema de adsorción sería secar y purificar estos flujos para liberarlos de agua, mercaptano y otras impurezas en los suministros oleofinas y parafinas que incrementarán el consumo de ácido y afectarán la calidad del producto [13].

4.6.1 Variables Del Proceso

Las más importantes variables de proceso son la temperatura de reacción, la fuerza del ácido, la concentración de isobutano y la velocidad espacial de la olefina. Los cambios en estas variables afectan el rendimiento y a la calidad del producto.

La *temperatura de reacción* tiene mayor efecto en los procesos con ácido sulfúrico que en los procesos con ácido fluorhídrico. Las bajas temperaturas proporcionan altas calidades, y el efecto de cambiar la temperatura de reacción con ácido sulfúrico de 35 a 55 °F es hacer bajar el número de octano de los productos de una (1) a tres (3) unidades, según la eficacia de mezcla del reactor. En la alquilación con ácido fluorhídrico, aumentando la temperatura del reactor de 60 a 125°F se degrada la calidad del alquilato en tres (3) octano.

En la alquilación con ácido sulfúrico, las bajas temperaturas hacen que la viscosidad del ácido sea elevada, de modo que se ve dificultada la mezcla adecuada de los reactantes y su posterior separación. A temperaturas por encima de 70°F, empieza a ser significativa la polimerización de olefinas, y el rendimiento disminuye. Por estas razones la temperatura normal del reactor de ácido sulfúrico es de 40 a 50 °F, con un máximo de 70°F y un mínimo de 30°F [1].

Para la alquilación con ácido fluorhídrico, la temperatura tiene menos importancia y las temperaturas del reactor están normalmente en el intervalo de 70 a 100 °F.

La *fuerza del ácido* tiene efectos variables sobre la calidad del alquilato, dependiendo de la eficacia del mezclado del reactor, y del contenido en agua del ácido. En la alquilación con H₂SO₄, se obtiene mejores calidades y los más altos rendimientos con concentraciones de ácido del 93 al 95% en peso de ácido, 1 a 2 % de agua y el resto hidrocarburos diluyentes. La concentración de agua en el ácido le disminuye su actividad catalítica de 3 a 5 veces más que los HC diluyentes, y así un ácido del 88% con un 5% de agua tiene mucha menor eficacia catalítica que la misma concentración de ácido con un 2 % de agua. Cuanto peor sea el mezclado en el reactor tanto más elevada ha de ser la concentración del ácido necesario para mantener baja la dilución. Aumentando la concentración del ácido del 89 al 93% en peso se mejora la calidad del alquilato en uno (1) o dos (2) octanos [1].

En la alquilación con HF se consiguen los mayores números de octano en una gama de concentraciones del ácido del 86 al 90% en peso. Los procesos industriales trabajan usualmente con concentraciones de ácido entre 83 y el 92 % y contienen menos de 1% de agua.

La *concentración de isobutano* se expresa generalmente por la razón isobutano/olefina. Altas razones isobutano/olefina aumentan el número de octano y el rendimiento, y reducen las reacciones laterales y el consumo de ácido. En la práctica industrial la razón isobutano/olefina de la carga del reactor oscila entre 5:1 y 15:1. Los reactores que disponen de circulación interna para aumentar la razón de alimento al reactor, emplean razones internas desde 100:1 hasta 1000:1.

La *velocidad espacial de la olefina* se define como el volumen de olefina introducido por hora dividido por el volumen de ácido del reactor. Disminuyendo la velocidad espacial de olefina se reduce la producción de Hidrocarburos de elevado punto de ebullición, se aumenta el número de octano y se disminuye el consumo de ácido. La velocidad espacial de la olefina es un modo de expresar el tiempo de reacción, y otro modo es usando el tiempo de contacto. El tiempo de contacto se define como el tiempo de residencia del alimento fresco y del isobutano recirculado externamente en el reactor. El tiempo de contacto para la alquilación con HF está entre 5 y 25 minutos, y para la alquilación con H₂SO₄ entre 5 y 40 minutos [1].

4.6.2 Productos De La Alquilación

Además de la corriente de alquilato, los productos que salen de la alquilación tienen propano y butano normal que entran con el alimento saturado y no saturado, así como una pequeña cantidad de asfalto producido por reacciones de polimerización. Las corrientes de productos que abandonan una unidad de alquilación son:

1. Propano líquido grado GLP.
2. Butano normal líquido.
3. Alquilato C+ 5 .
4. Asfaltos.

Solo un 0.1 % en volumen de la olefina alimentada se convierte en asfaltos. No son realmente asfaltos sino un aceite de color pardo oscuro que contiene mezclas complejas de ciclopentadienos conjugados con cadenas laterales [1].

4.6.3 Catalizadores

El ácido sulfúrico concentrado y el ácido fluorhídrico son los únicos catalizadores usados hoy comercialmente para la producción de gasolina alquilada de alto número de octano, pero se utilizan otros catalizadores para la producción de etilbenceno, cumeno y bencenos alquilados con largas cadenas (C12 a C16) [1].

4.6.4 TIPOS DE PROCESOS EN ALQUILACIÓN

4.6.4.1 procesos De Alquilación Con HF

Existen dos procesos de alquilación usando ácido fluorhídrico como catalizador. Estos son propiedad intelectual de Phillips Petroleum Company y UPO. El esquema de flujo básico es el mismo para ambos procesos, ver Figura 35. En ambos los alimentos de olefina e isobutano son deshidratados con el paso de las materias primas a través de una unidad secadora de lecho sólido. Una buena deshidratación es esencial para minimizar la corrosión potencial de los equipos del proceso que resulta de la adición de agua al ácido fluorhídrico [1].

Luego de la deshidratación los alimentos de olefinas e isobutano son mezclados con ácido fluorhídrico a una presión suficiente para mantener todos los componentes en fase líquida. La mezcla de reacción se deja reposar en dos capas

líquidas. El ácido posee una densidad mayor a la de la mezcla de hidrocarburos y se retira del fondo del Settler (Enriquecedor de ácido) y luego se pasa por un enfriador para remover el calor obtenido de la reacción exotérmica. El ácido se recicla y se mezcla con más alimento fresco, completando así el circuito cerrado del ácido.

Rendimientos de la alquilación con HF, octanos del producto y necesidades de isobutano

	vol/vol olefina		Nº octano claro	
	Isobutano	alquilato	Research	Motor
Propileno	1,33	1,77	93	91
Butilenos	1,16	1,75	96	94

Tabla 7. Rendimientos de la alquilación con HF.

Propiedades del alquilato obtenido con HF

Densidad, °API	71,4
PVR, psi	4,5
Destilación ASTM, °F	
IBP	110
5%	155
10%	172
20%	190
50%	217
70%	222
90%	245
EP	370

Tabla 8. Propiedades del alquilato obtenido por alquilación con HF

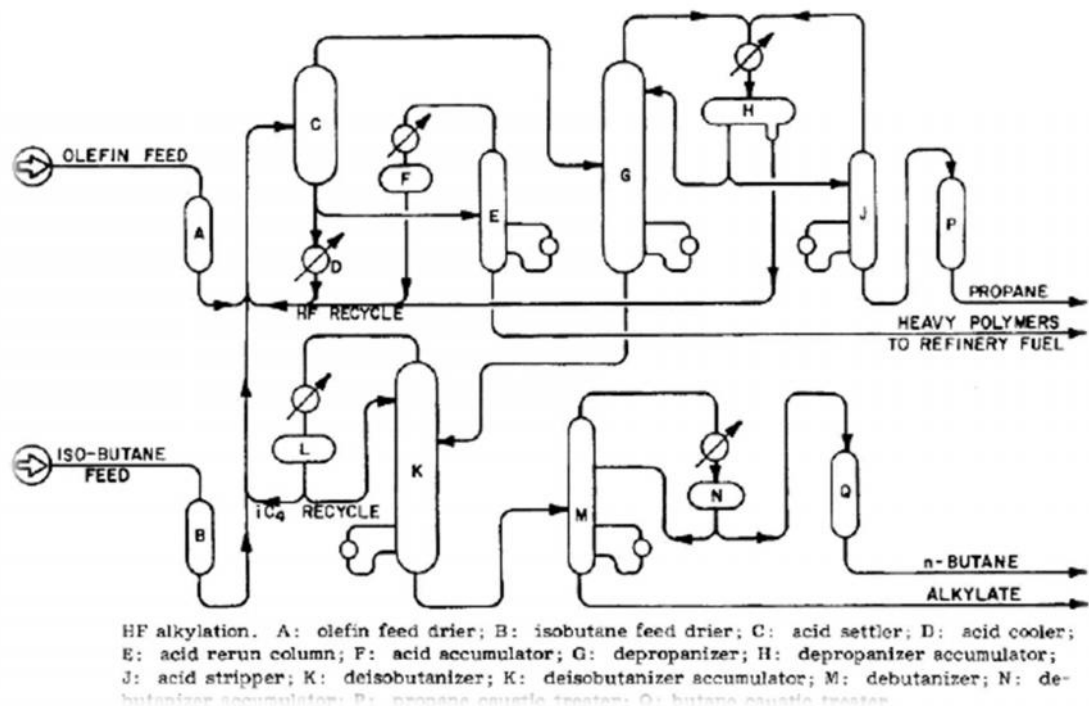


Figura 35. Diagrama de Flujo Alquilación con HF [1].

Una pequeña corriente de ácido se retira del Settler (Enriquecedor de ácido) y es alimentada a la columna de ejecución para remover el agua disuelta y los hidrocarburos. El producto de cabecera de la columna de reposición es claro ácido fluorhídrico el cual es condensado y retornado al sistema.

El producto del fondo de la columna de reposición es una mezcla de alquitrán y azeótropo HF-agua. Estos componentes son separados en un regenerador de alquitrán. El alquitrán es usado para combustible y la mezcla Agua-HF es neutralizada con cal o sosa cáustica. Ésta operación de reposición es necesaria para mantener la actividad del catalizador [1].

La capa de hidrocarburo removida de la cabecera del generador de ácido es una mezcla de propano, isobutano, butano normal, y alquilato con pequeñas trazas de ácido fluorhídrico. Estos componentes son separados por fraccionamiento y el isobutano es recirculado al alimento. Los productos del propano y el butano normal son llevados a tratadores cáusticos para remover trazas y ácido fluorhídrico.

El diseño de la sección regenerador de ácido-enfriador-reactor es crítica para una buena conversión en un sistema de alquilación con HF. Diferentes sistemas de reacción han sido desarrollados a través de los años por UOP y Phillips. Muchos de los sistemas de reacción diseñados por UOP son similares a un intercambiador de tubo y coraza horizontal con flujo de agua refrigerante dentro de los tubos para mantener las temperaturas de reacción en los niveles deseados, mostrado en la figura. Un buen mezclado es alcanzado en el reactor por el uso de una bomba de recirculación para forzar el mezclado a través del reactor a una velocidad alrededor de 8 a 10 veces la velocidad de hidrocarburo alimentado mezclado al reactor [1].

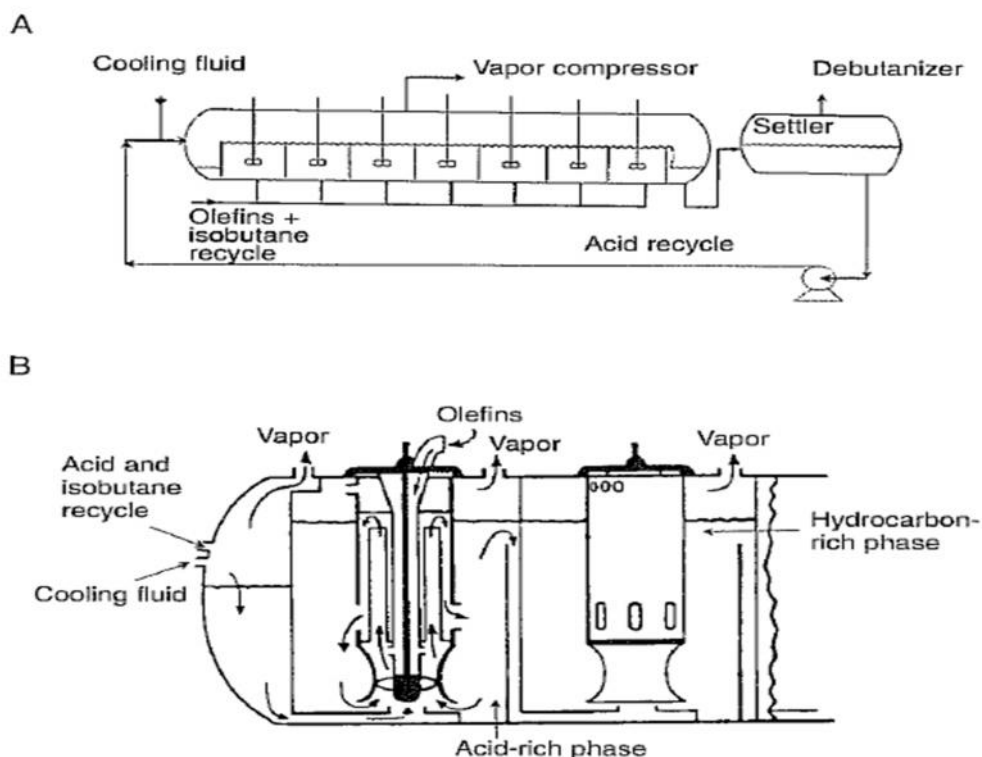


Figura 36. Esquema reactor de UOP, alquilación con HF.

Los sistemas de reacción diseñados por Phillips usualmente son similares a la ilustración de la figura. La circulación de ácido en el sistema es por gravedad diferencial y de esta manera una bomba costosa de circulación de ácido no es necesaria. En porciones del sistema de proceso donde es posible la mezcla HF-agua, el equipo de proceso es fabricado en metal monel o en acero forrado en monel. Las otras partes son fabricadas en acero al carbón.

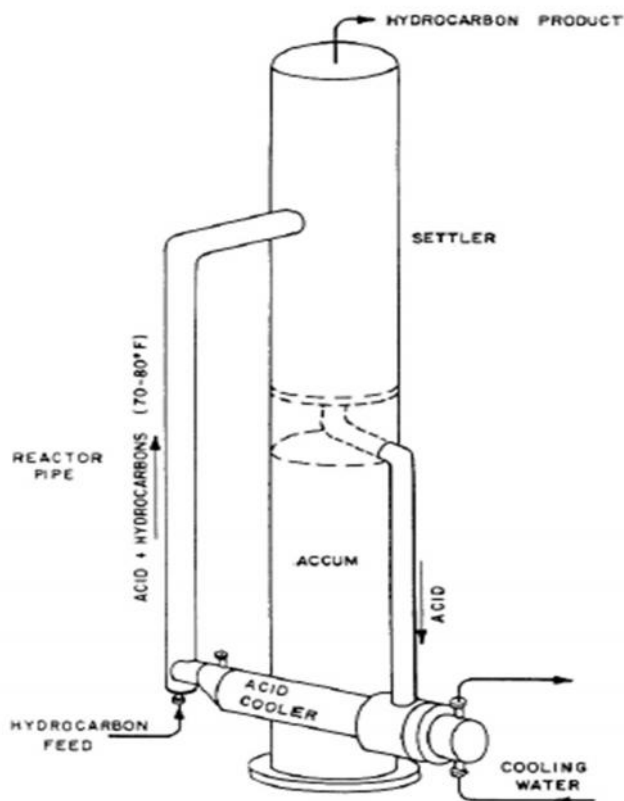


Figura 37. Esquema reactor de Phillips.

Precauciones especiales deben ser tenidas en cuenta para proteger al personal de mantenimiento y operación de las lesiones por contacto accidental con ácido. Estas precauciones incluyen etiquetas especiales en los equipos con contenido de ácido como bombas y los vástagos de las válvulas, así como equipo de protección personal (botas, gafas, chaquetas, pantalones) [1].

4.6.4.2 Procesos De Alquilación Con H_2SO_4

Los mayores procesos de alquilación que usan solo ácido sulfúrico como catalizador son el proceso de Cascade Autorefrigeration, cuya licencia es de M.W. Kellogg Company y el proceso Effluent Refrigeration cuya licencia es de Stratford Engineering Corporation. Hay también antiguas unidades que tienen reactores discontinuos pero no se han construido últimamente unidades de este tipo.

Las mayores diferencias entre los procesos Cascade y Effluent Refrigeration están localizadas en el diseño de los reactores y en el punto del proceso en que se evaporan al propano y el isobutano para conseguir la refrigeración [1].

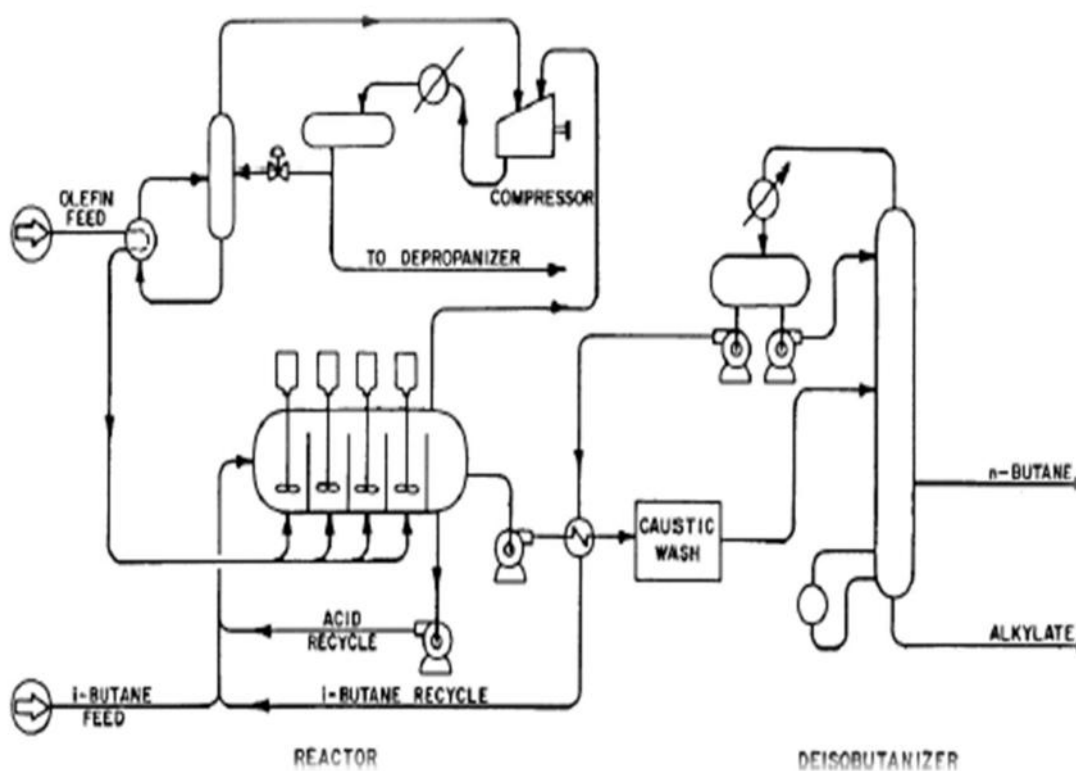


Figura 38 .Diagrama de proceso de Alquilación con H_2SO_4

El proceso Cascade Autorefrigeration emplea un reactor en cascada de múltiples etapas, con mezcladores en cada etapa para emulsionar la mezcla hidrocarburo-ácido. El ácido y el isobutano entran a la primera etapa del reactor y pasan a continuación a las etapas siguientes. El alimento olefínico se divide e inyecta en cantidades iguales en cada una de las etapas. La temperatura en el Reactor se controla vaporizando una parte de la fase hidrocarburo en cada etapa del reactor. Cada etapa trabaja a la presión adecuada para mantener su temperatura al nivel deseado. Los gases desprendidos en la vaporización son básicamente propano e isobutano [1].

Estos gases desprendidos se comprimen y se licuan. Una parte de este líquido, se vaporiza en un economizador para enfriar el alimento olefínico antes de enviarlo al reactor [1].

A continuación se muestran los esquemas y configuración de los reactores empleados para la alquilación con H_2SO_4

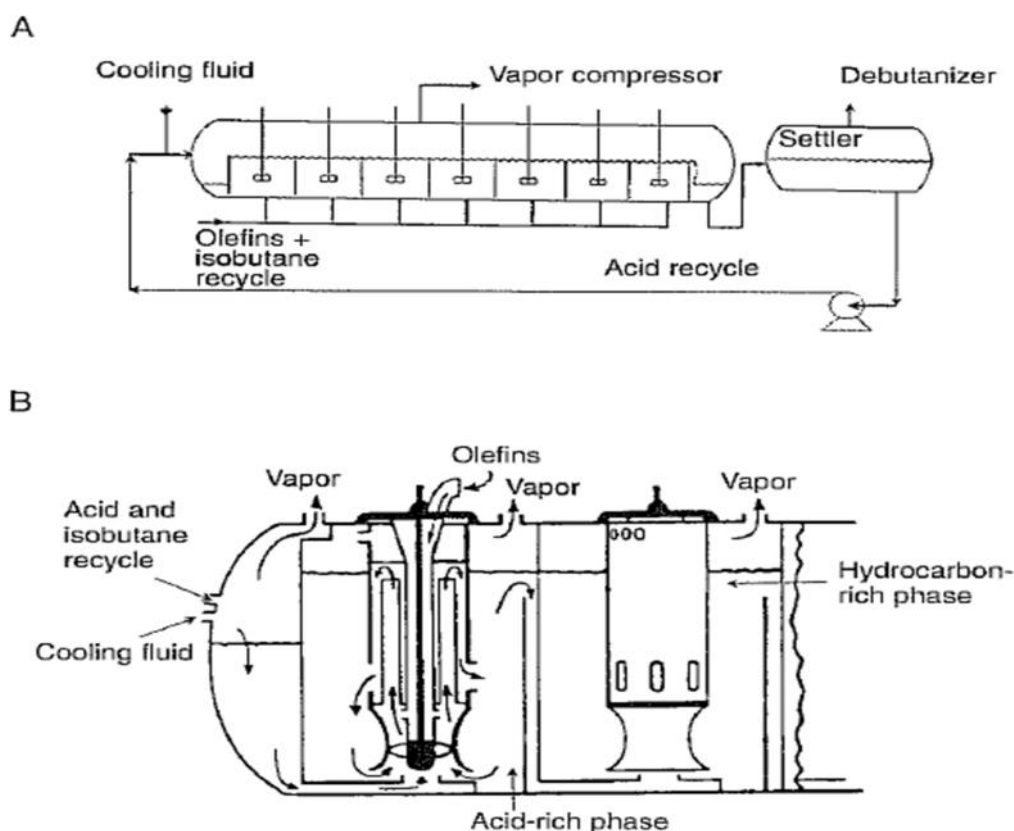


Figura 39. Esquema reactor de alquilación con H_2SO_4 de EXXON

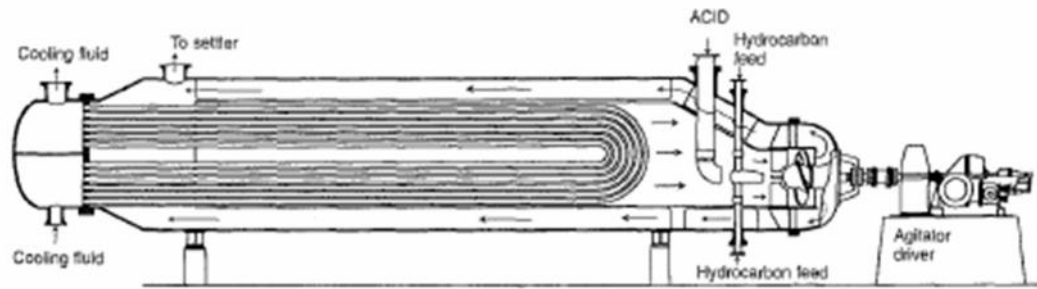


Figura 40. Esquema reactor de alquilación con H_2SO_4 de STRATCO

PROCESO CON H_2SO_4

VENTAJAS

- El flujo completo de Hidrocarburos es neutralizado
- El secado es beneficioso, pero no es necesario usando H_2SO_4 como catalizador.
- El proceso es mas seguro, no hay tantos gastos para equipos de seguridad, como con el HF.

DESVENTAJAS

- Costos en dispositivos para agitación, pues es necesaria para mezcla de los hidrocarburos y el ácido.
- La alquilación toma lugar con más dificultad con H_2SO_4
- El consumo de acido (no regeneración)
- Equipos de refrigeración.
- Mayor riesgo de corrosión en equipos.

Figura 41. Ventajas y desventajas Proceso de Alquilación con H_2SO_4 [1]

ALQUILACIÓN CON HF

VENTAJAS

- Son factibles Diseños de reactores más pequeños y simples.
- Dispositivos mas pequeños para emulsionar la mezcla hidrocarburo-ácido.
- El agua refrigerada puede ser usada en lugar de la refrigeración.
- Esencialmente, ocurre la regeneración completa del catalizador.

DESVENTAJAS

- Las restricciones ambientales y de seguridad limita el uso de sistemas hidrofiorhídricos en áreas densamente pobladas (ALTA TOXICIDAD)

Figura 42. Ventajas y desventajas Proceso de Alquilación con HF [1].

4.7 HIDROTRATAMIENTO

Los términos hidrotratamiento, hidroprocesamiento, hidrocracking, e hidrodesulfuración se utilizan con poco rigor en la industria, debido a que en los procesos de hidrodesulfuración e hidrocracking, las operaciones de craqueo y la desulfuración ocurren simultáneamente y es relativa la predominancia. El hidrotratamiento se refiere a una operación relativamente leve que tiene como propósito principal saturar las olefinas y/o reducir el contenido de azufre y/o nitrógeno (y no el cambio del rango de ebullición) del alimento. Hidrocracking se refiere al proceso cuya prioridad es reducir el rango de ebullición y en el que la mayor parte del alimento se convierte en productos con rangos de ebullición más bajos que el del alimento. El hidrotratamiento e hidrocracking en conjunto forman los dos extremos del espectro y esos procesos con gran porcentaje de remoción de azufre y/o nitrógeno y un cambio significativo en el rango de ebullición de los productos vs. El alimento, son llamados HIDROPROCESAMIENTO [1].

El hidrotratamiento es un proceso que estabiliza catalíticamente los productos del petróleo y remueve los elementos objetables de los productos o materias primas por reacción de éstos con el hidrogeno. La estabilización usualmente involucra la conversión de hidrocarburos insaturados como las olefinas y la formación de gomas-diolefínicas inestables a parafinas. Los elementos objetables removidos por el hidrotratamiento incluyen azufre, nitrógeno, oxígeno, halogenuros y trazas de metales. El hidrotratamiento es aplicable a un gran rango de materias primas, desde la nafta hasta el crudo reducido. Cuando el proceso es empleado específicamente para remover azufre es usualmente llamado hidrodesulfuración o HDS. Para cumplir con los objetivos ambientales es necesario hidrogenar los anillos aromáticos para reducir el contenido aromático por conversión de aromáticos a parafinas [1].

Este método de refino consiste en una hidrogenación catalítica a presión. Es de naturaleza química, pero puede también sustituir al refino físico [13].

Hasta 1950, no empezó a evolucionar el hidrotratamiento, que surgió como necesidad de eliminar el azufre de los componentes del petróleo, por cuestiones medioambientales.

En definitiva, el hidrotratamiento pretende llevar a cabo los siguientes objetivos [13]:

- Eliminar azufre, nitrógeno u oxígeno para evitar posibles envenenamientos en los catalizadores
- Aumentar la estabilidad térmica del fuel oil.
- Eliminar azufre de los destilados medios (gasóleo) para alcanzar calidades que se mezclan para gasóleos y luz que calienta el aceite. Los hidrocarburos insaturados en el gasóleo craqueado mejora la estabilidad y reduce la coquización de los productos.
- Reducción del contenido de azufre de fuel oils pesados.
- La hidrogenación de diolefinas en gasolinas de pirolisis (proviniedo de fábricas de etileno) para evitar la formación de polímeros que deteriora la estabilidad de estas gasolinas.
- Mejora de olor, color, y estabilidad de la oxidación de aceites lubricantes. Des aromatización y retiro de azufre, nitrógeno, y compuestos de oxígeno por hidrogenación profunda (hidrotratamiento de alta presión) de aceites lubricantes.

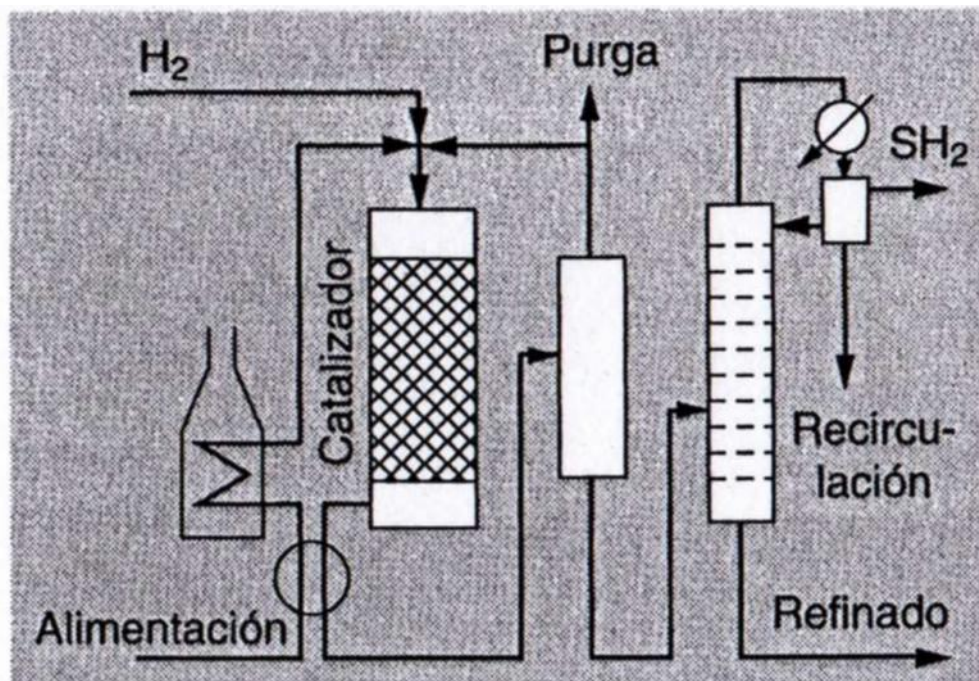


Figura 43. Esquema de un proceso de Hidrotratamiento [13].

El hidrotratamiento se aplica a todo tipo de fracción. Está especialmente indicado para refinado de fracciones lubricantes. Actualmente tiende a aplicarse a varios tipos

de gasóleos en las calefacciones domésticas urbanas y en otras zonas de gran concentración humana.

Las reacciones que ocurren durante este proceso son fundamentalmente:

- Reacciones de desulfuración (mercaheptanos, sulfuros, tiofenos o benzotiofenos).
- Reacciones de eliminación de nitrógeno (piridinas, quinolinas, pirrol e indol).
- Reacciones de eliminación de oxígeno (fenoles, peróxidos, etc).

4.7.1 Catalizadores

Los catalizadores desarrollados para Hidrotratamiento incluyen óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina, óxido de níquel, sulfuros de níquel y tungsteno y óxido de vanadio. Los catalizadores más empleados, debido a que permiten un alto grado de selectividad, fácil regeneración, y su alta resistencia al envenenamiento, son los óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina. Ellos son activados por la conversión a través de la hidrogenación de metales de su forma oxidada a la sulfurada [1].

Si el criterio de remoción de nitrógeno, se toma en consideración, los catalizadores compuestos de níquel-cobalto-molibdeno o níquel-molibdeno soportados en alúmina son más eficientes. El nitrógeno, es usualmente difícil de remover que el sulfuro de las corrientes de hidrocarburos, y cualquier tratamiento que reduzca el exceso de concentración de nitrógeno a niveles satisfactorios removerá efectivamente el exceso de sulfuro. Los catalizadores con contenido en níquel generalmente requieren activación por la presulfuración con disulfuro de carbono, mercaptanos, o sulfuro de dimetilo antes de llegar a temperatura de reacción; Sin embargo, algunas refinerías activan los catalizadores de cobalto-molibdeno por inyección de químicos sulfurados en el alimento de aceite durante el inicio.

4.7.2 Reducción De Aromáticos

La presión parcial del Hidrogeno es el parámetro controlador más importante de la saturación de aromáticos. Dependiendo del tipo de alimento, materia prima la presión parcial de Hidrogeno requerida para reducir el contenido aromático a 10% en volumen podría variar como mucho 40% [1].

La hidrogenación es una reacción exotérmica y los rendimientos de equilibrio son favorecidos por bajas temperaturas. Las velocidades de reacción incrementan con

la temperatura, y la hidrogenación de los compuestos aromáticos es un compromiso entre el uso de reactores de baja temperatura para lograr la reducción máxima de contenido aromático y una alta temperatura para dar altas velocidades de reacción y una cantidad mínima de carga de catalizador por barril de alimento. La reducción aromática máxima es alcanzada entre 700-750°F (370-400°C) debido a que la interrelación entre el equilibrio termodinámico y las velocidades de reacción. La relación entre temperatura de reacción y la presión es mostrada por la figura siguiente:

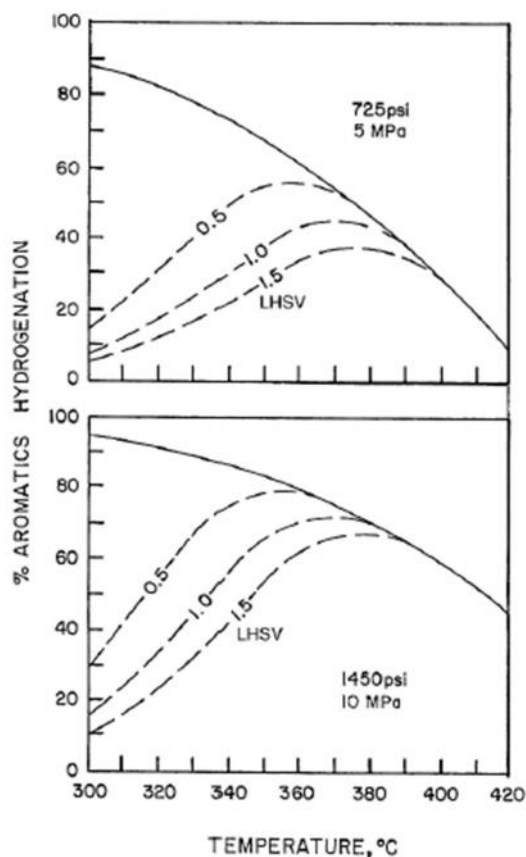


Figura 44. Comportamiento de la velocidad espacial y % de aromatización frente a la variación de temperatura [1].

4.7.3 Variables Del Proceso

Las principales variables de operación son la temperatura, presión parcial del Hidrogeno y la velocidad espacial. El incremento en la temperatura y la presión parcial del hidrogeno incrementa la remoción de azufre y nitrógeno y el consumo de Hidrogeno. El incremento en la presión también incrementa saturación del hidrogeno y reduce la formación de coque. El incremento en la velocidad espacial

reduce la conversión, el consumo de hidrogeno, y la formación de coque. Aunque el incremento de temperatura mejore la remoción de azufre y nitrógeno, las temperaturas excesivas deben ser evitadas debido a la formación de coque. Los rangos típicos de las variables de proceso en las operaciones de Hidrotratamiento son [1]:

Variable	Sistema Inglés	SI
Temperatura	520-645°F	270-340°C
Presión	100-3000 psig	690-20700 Kpag
Hidrogeno, por unidad de alimento/reciclado	2000 scf/bbl	360 m ³ /m ³
Consumo	200-800 scf/bbl	36-142 m ³ /m ³
Velocidad espacial	1.5-8.0	

4.8 EXTRACCION CON DISOLVENTES

La extracción de disolventes separa los aromáticos, naftenos e impurezas de las corrientes de productos mediante disolución o precipitación. La extracción de disolventes previene la corrosión, protege el catalizador en procesos subsiguientes y mejora los productos terminados eliminando hidrocarburos aromáticos insaturados de los materiales base para grasas y lubricantes [9].

Entre los productos químicos normalmente utilizados en el proceso de extracción están una gran variedad de ácidos, álcalis y disolventes, como fenol y furfural, así como oxidantes y adsorbentes. La selección de agentes químicos depende de la naturaleza de la carga tratada, de los contaminantes y de los requisitos del producto acabado.

A continuación se presenta un diagrama esquemático del proceso de extracción de disolventes [9]:

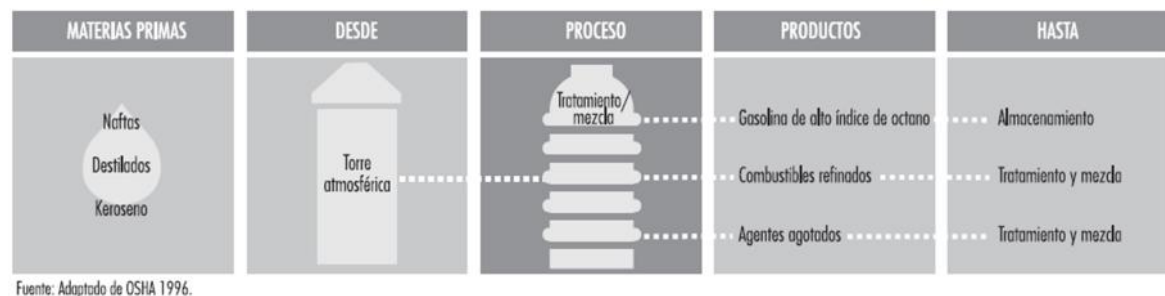


Figura 45. Proceso de extracción de disolvente [9].

Etapas del proceso de Extracción:

- 1) La carga se seca y se somete a un tratamiento continuo con disolvente a contracorriente.
- 2) En uno de los procesos, se lava con un líquido en el que las sustancias que se eliminan son más solubles que en el producto resultante.
- 3) En otro proceso, se añaden disolventes seleccionados con los que las impurezas se precipitan y se separan del producto.

- 4) El disolvente se separa de la corriente de producto por calentamiento, evaporación o fraccionamiento, eliminándose las trazas residuales del refinado mediante separación al vapor o vaporización instantánea al vacío [9].
- 5) Para separar los compuestos inorgánicos se utiliza la precipitación eléctrica.
- 6) Regeneración del disolvente para empleo posterior.

4.8.1 Tratamiento de Productos.

Son muchos los tratamientos que se les da a los productos, que sale de cada unidad de la planta de producción o de la refinería. La siguiente grafica muestra los productos obtenidos en cada una unidad del proceso de refino del petróleo.

Hidrocarburos gaseosos	Usos
Gases licuados	Gas de cocina e industrial Gas combustible para motores Gas de alumbrado Amoníaco Fertilizantes sintéticos Alcoholes Disolventes y acetona Plastificantes Resinas y fibras para plásticos y textiles Pinturas y barnices
Materia prima para la industria química	Productos de goma
Negro de humo	Tintas de imprenta Industria del caucho

(a)

Destilados ligeros	
Naftas ligeras	Olefinas Disolventes y diluyentes Disolventes de extracción Materias primas para la industria química
Naftas intermedias	Gasolina para aviones y motores Disolventes de limpieza en seco
Naftas pesadas	Combustible para aviones de reacción militares Combustible para aviones de reacción y queroseno Combustible para tractores
Gasóleo	Carga de craqueo Gasóleo de calefacción y gasóleo diesel Combustible metalúrgico Aceite absorbente, recuperación de benceno y gasolina

(b)

Destilados pesados

Lubricantes técnicos	Aceites textiles Aceites medicinales y cosméticos Aceite blanco: industria alimentaria
Aceites lubricantes	Aceites para transformadores y husillos Lubricantes para motores Lubricantes para máquinas y compresores Aceites hidráulicos y para turbinas Lubricantes para transmisiones Aceites para maquinaria y aislamiento de cables Lubricantes para ejes, engranajes y máquinas de vapor Aceites de mecanizado, corte y rectificando de metales Aceites de temple e inhibidores de la corrosión Aceites de transferencia térmica Grasas y compuestos lubricantes Aceites para tintas de imprenta
Cera de parafina	Industria del caucho Productos farmacéuticos y cosméticos Industrias alimentaria y papelería Velas y cerillas

(c)

Residuos

Petrolato	Vaselina Cosméticos Inhibidores de la corrosión y lubricantes Compuestos para revestimiento de cables
Fuel residual	Fuel de calderas y procesos del n.º 6
Asfaltos	Asfalto para pavimentos Materiales para cubiertas y tejados Lubricantes asfálticos Aislantes y para protección de cimientos Productos para impermeabilización del papel

(d)

Subproductos de refinerías

Coque	Electrodos y combustible
Sulfonatos	Emulsiones
Acido sulfúrico	Fertilizantes sintéticos
Azufre	Productos químicos
Hidrógeno	Reforma de hidrocarburos

(e)

Figura 46. Productos obtenidos en el proceso de refinación: (a) hidrocarburos gaseosos; (b) destilados ligeros; (c) destilados pesados; (d) residuos y (e) subproductos de refinería [9].

El siguiente grafico es el organigrama de un proceso de refino de petróleo, con todos los tratamientos realizados y los productos obtenidos en cada unidad, para su disposición final.

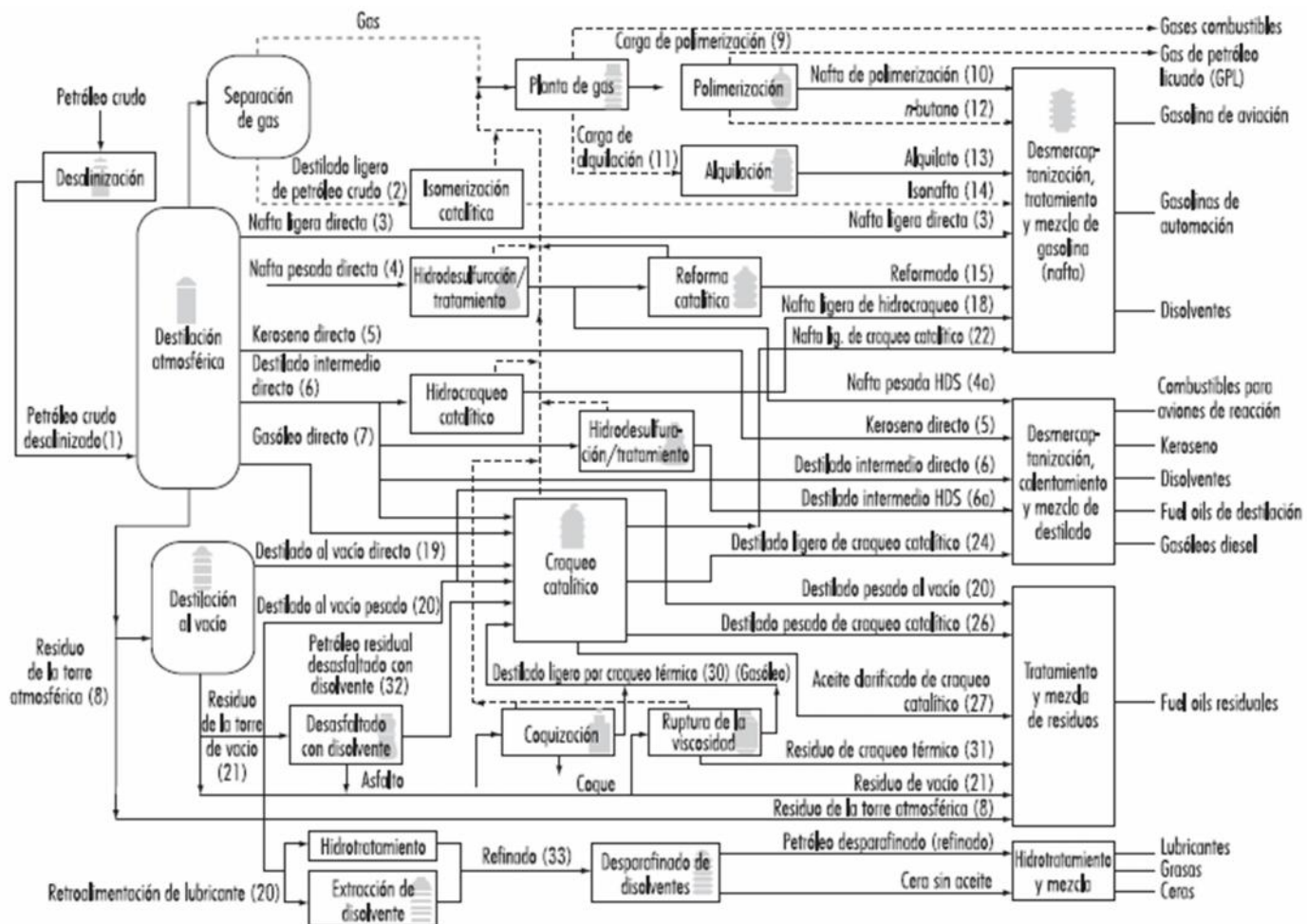


Figura 47. Tratamientos realizados en cada instante en una planta de refino del petróleo [9].

5. ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO

Producto	Combustión	Propiedades físicas	Medioambientales y Corrosión
Gases licuados	PCI	Volatilidad	Azufre
Gasolinas	Número de octano (Resistencia a la autodetonación)	Volatilidad	Azufre Benceno
Keroseno de aviación	Punto de humo	Comportamiento en frío y fluidez	Azufre Mercaptanos
Gasóleos	Número de cetano (Capacidad de autodetonación)	Comportamiento en frío y fluidez	Azufre
Fuelóleos	PCI	Viscosidad	Azufre

Tabla 9. Principales especificaciones de los productos del petróleo

Índice de cetano: guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, denominado “Intervalo de encendido”. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante [14].

Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente, produciendo altos índices de elevación de presión.

Si el número de cetano es demasiado bajo, la combustión es inadecuada y da lugar a ruido excesivo, aumento de las emisiones, reducción en el rendimiento del vehículo y aumento de la fatiga del motor. Humo y ruido excesivos son problemas comunes en los vehículos diésel, especialmente bajo condiciones de arranque en frío.

Número de octano: a veces denominado "octanaje", es una escala que mide la capacidad antidetonante del carburante (como la gasolina) cuando se comprime dentro del cilindro de un motor [14].

Es una propiedad esencial en los carburantes utilizados en los motores de encendido por bujía, que siguen un ciclo termodinámico próximo al Ciclo Otto.

En efecto, la eficacia del motor aumenta con altos índices de compresión, pero solamente mientras el combustible utilizado soporte ese nivel de compresión sin sufrir combustión prematura o detonación.

En definitiva, es un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna.

Aunque comercialmente suele hablarse de un sólo Número de Octano, las especificaciones técnicas de los distintos países incluyen dos valores, que miden el comportamiento de la gasolina para dos situaciones diferentes:

- ✓ R.O.N. Research Octane Number - Es el que suele figurar en la estaciones de servicio. Representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad: Bajo régimen con numerosas aceleraciones
- ✓ M.O.N. Motor Octane Number - Octanaje probado en un motor estático. Intenta reproducir la situación en carretera, alto régimen y conducción regular

Así, por ejemplo, a la denominada "Gasolina Eurosuper 95" se le exige:

R.O.N. > 95

M.O.N. > 85

Ambos se miden en el mismo motor de prueba, pero a diferentes variables de ensayo, para simular los dos supuestos.

Poder calorífico: expresa la energía máxima que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente y es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible, menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas. La magnitud del poder calorífico puede variar según como se mida. Según la forma de medir se utiliza la expresión poder calorífico superior (abreviadamente, PCS) y poder calorífico inferior (abreviadamente, PCI) [14].

Punto de Humo: Temperatura a la cual un aceite calentado provoca la formación de un humo azulado continuo. [14]

6. NORMAS TÉCNICAS Y CONTROL DE CALIDAD

Cada refinería posee un laboratorio de control en donde se efectúa un cierto número de ensayos para cada uno de los productos intermedios o acabados, ensayos que tienen una doble finalidad: comprobar rápidamente si la regulación de las unidades de fabricación es correcta y asegurar que la calidad de los productos acabados corresponde a las normas.

El material y el modo de operar en estos ensayos están normalizados de forma que sus resultados sean fácilmente reproducibles y comparables. Su realización práctica, muy simplificada en comparación con la de los clásicos métodos físicos de análisis, tiene la ventaja de no exigir más que una ligera especialización del ensayista, permitiendo además efectuar frecuentes controles. A pesar de sus imperfecciones, los resultados obtenidos son muy importantes pues hacen posible la caracterización de un producto con una precisión suficiente y, en ciertos casos, incluso es factible relacionar estos resultados con propiedades físicas bien definidas [1].

1. Densidad: La medida de la densidad es el estudio de las normas NF T 60-101 para los productos corrientes y T-66-007, para los asfálticos. La densidad es la relación entre el peso de un determinado volumen de muestra a una temperatura t y el peso del mismo volumen de agua a una temperatura determinada. La elección del estado de referencia a 4°C permite la identificación e las cifras que miden la densidad y la masa específica. Según la normas ASTM, la medida de la gravedad específica con areómetro está prevista en las normas D 1657 y 1298, y la medida con picnómetro en las normas D 1217 y 1480. Así mismo se utiliza el grado A.P.I., definido por el American Petroleum Institute, como una función hiperbólica de la gravedad específica,

$$^{\circ}\text{A.P.I} = \frac{141,5}{\text{gr. esp. } 60/60F} - 131,5$$

2. Tensión de vapor Reid: Este ensayo es objeto de la norma NF M 07007, y concierne únicamente a los productos ligeros. Según ASTM, se recurre a la norma D 323 para medir la tensión de vapor de Reid de las gasolinas, y a la norma D 1267 para medir la de los gases licuados. [1]

3. Determinación de Color. Norma: ASTM D 1500 y UNE 21320/3

Mediante este método visual se determina el color en productos petrolíferos. Para ello se coloca la muestra a ensayar en un recipiente y después de aplicar una luz específica, se compara con dos discos coloreados en un rango de 0.5 a 8 unidades.

La determinación del color en productos petrolíferos se utiliza principalmente para temas de características de calidad del producto. A veces el color puede ser un indicador del grado de refinado del material. Cuando se conoce el color de un producto en particular, cualquier variación de este puede ser un indicador de una posible contaminación con otro producto.

4. Características de destilación Norma: ASTM D-86

Importante en temas de seguridad y funcionamiento, especialmente en el caso de combustibles. La volatilidad es la propiedad más crítica para saber si una mezcla de hidrocarburos puede producir vapores potencialmente explosivos. La presencia de componentes de alto punto de ebullición puede afectar al grado de depósitos de combustión sólidos [14]

5. Viscosidad cinemática. Índice de viscosidad ASTM D 2270. Norma: ASTM D 445, ASTM D 2270, UNE 21320/14 y ISO 3104

La viscosidad es la característica física más importante del lubricante dado que determina la capacidad de carga del mismo. Es la resistencia que opone un fluido al movimiento, en otras palabras, es la resistencia que oponen las moléculas de un fluido al desplazamiento relativo por deslizamiento.

La viscosidad se determina mediante un viscosímetro a las temperaturas de 40°C y 100°C dependiendo del tipo del lubricante. El Índice de Viscosidad mide la variación de la viscosidad respecto al cambio de temperaturas.

6. Características preventivas al desgaste en fluidos lubricantes. Norma: ASTM D 4172

Este procedimiento se utiliza para realizar una evaluación preliminar de las propiedades antidesgaste de un fluido lubricante en situaciones de deslizamiento. El fundamento del método consiste en deslizar una bola de acero sobre 3 bolas estacionarias impregnadas con el fluido a ensayar durante 60 minutos, a una temperatura de 75°C, con una carga de 40 Kg y a una velocidad de 1200 rpm. Transcurrido el tiempo, se mide el diámetro de las huellas estacionarias [14].

7. Determinación del residuo carbonoso Conradson en productos petrolíferos.
Norma: ASTM D 189

Este método determina la cantidad de residuo carbonoso de los productos petrolíferos después de la evaporación y pirolisis y proporciona una indicación de la tendencia del producto a la formación de coque o carbonilla, que puede producir depósitos en el sistema. Este método se utiliza generalmente en productos petrolíferos no volátiles que se descomponen parcialmente en una destilación a presión atmosférica.



Figura 48. Equipo manual para determinar el residuo carbonoso Conradson Marca: Petrotest

8. Determinación de la corrosión a la lámina de cobre de productos petrolíferos.
Norma: ASTM D 130

Este procedimiento se utiliza para conocer la acción corrosiva sobre el cobre de las gasolinas de automoción y aviación, combustibles para turbinas de aviación, petróleo agrícola, disolventes de limpieza, gasoil, fueloil y algunos otros productos petrolíferos, con el fin de evaluar el grado de corrosión de estos productos petrolíferos. El ensayo consiste en introducir una tira de cobre pulido en una determinada cantidad de muestra y calentar a la temperatura y durante el tiempo especificado para el producto que se ensaya; al final de este período de tiempo, la tira de cobre se saca, se lava y se compara con las tiras patrón de ASTM [14].



Figura 49. Tabla comparativa de corrosión al cobre

Equipo: Baño termostático

9. Poder Calorífico. Norma: ASTM D-240

Este método tiene por objeto la determinación del poder calorífico superior de combustibles líquidos. Es aplicable a todo tipo de fuel-oil y gas-oil. Se basa en la combustión de una cantidad conocida de combustible en atmósfera de oxígeno, en una bomba calorimétrica, en condiciones adiabáticas normalizadas. El PCS se calcula a partir de la elevación de la temperatura del agua del vaso calorimétrico, del equivalente calorífico del calorímetro, y de la aplicación de las correcciones termoquímicas y otras [14].

El poder calorífico así determinado es el poder calorífico superior a volumen constante.

1. Método ASINEL AS - 03.02.10.02 “DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO SUPERIOR DE COMBUSTIBLES LÍQUIDOS.

2. Método de la bomba calorimétrica adiabática”.

De forma más concreta, las normas que se tienen en cuenta para evaluar la calidad de hidrocarburos y productos refinados son:

ASTM D-86: “Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products”. Método de Prueba Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Atmosférica.

ASTM D-130: “Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test”. Método de Prueba Estándar para Detección de Corrosión en Cobre para Productos de Petróleo por la Prueba de Empañamiento de la Tira de Cobre.

ASTM D-287: “Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)”. Método de Prueba Estándar para Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos de Petróleo (Método del Hidrómetro).

ASTM D-323: “Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)”. Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Método Reid).

ASTM D-381: “Standard Test Method for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation”. Método de Prueba Estándar para Contenido de Goma en Combustibles por Evaporación de Chorro [14].

ASTM D-525: “Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)”. Método de Prueba Estándar para Estabilidad de Oxidación de Gasolina (Método del Período de Inducción).

ASTM D-1266: “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)”. Método de Prueba Estándar para Azufre en Productos de Petróleo (Método de la Lámpara).

ASTM D-1298: “Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method”. Método de Prueba Estándar para Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos Líquidos de Petróleo por el Método del Hidrómetro.

ASTM D-1319: “Standard Test Method for Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption”. Método de Prueba Estándar para Tipos de Hidrocarburos en Productos Líquidos de Petróleo por Absorción de Indicador Fluorescente [14].

ASTM D-2622: “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry”. Método de Prueba Estándar para Azufre en Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X.

ASTM D-2699: “Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel”. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Pesquisa en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa [14].

ASTM D-2700: “Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel”. Método de Prueba Estándar para Número de Octano Motor en Combustible para Máquina de Ignición por Chispa.

ASTM D 3120: “Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidate Microcoulometry”. Método de Prueba Estándar para Cantidades de Trazas de Azufre en Hidrocarburos Líquidos Ligeros por Microcoulometría Oxidativa

ASTM D-3227: “Standard Test Method for Mercaptan Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)”. Método de Prueba Estándar para Azufre (Mercaptano) en Gasolina, Querosina, Combustibles para Turbina de Avión, y Combustibles Destilados (Método Potenciométrico) [14].

ASTM D-3237: “Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy”. Método de Prueba Estándar para Plomo en Gasolina por Espectroscopia de Absorción Atómica.

ASTM D-3341: “Standard Test Method for Lead in Gasoline (Iodine Monochloride Method)”. Método de Prueba Estándar para Plomo en Gasolina (Método Monocloruro de Yodo).

ASTM D-3348: “Standard Test Method for Rapid Field Test for Trace Lead in Unlead Gasoline (Colorimetric Method)”. Método de Prueba Estándar como Método Rápido de Campo para Determinar Trazas de Plomo en Gasolina Sin Plomo (Método Colorimétrico) [14].

ASTM D-3606: “Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography”. Método de Prueba Estándar para Determinación de Benceno y Tolueno en Gasolina Final para Motor y en Gasolina de Aviación por Cromatografía de Gas.

ASTM D 4052: “Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Meter”. Método de Prueba Estándar para la Densidad y Densidad Relativa de Líquidos mediante Medidor Digital.

ASTM D-4294: “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy”. Método de Prueba Estándar para Azufre en Petróleo y Productos de Petróleo por Espectroscopia de Fluorescencia con Energía Dispersiva de Rayos X [14].

ASTM D-4420: “Standard Test Method for Determination of Aromatics in Finish Gasoline by Gas Chromatography”. Método de Prueba Estándar para Determinación de Aromáticos en Gasolina Terminada por Cromatografía de Gases.

ASTM D 4815: “Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography”. Método de Prueba Estándar para la Determinación de MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Terciario-Amil Alcohol y Alcoholes C1 a C4 en Gasolina Mediante Cromatografía de Gas [14].

ASTM D-4952: “Standard Test Method for Qualitative Analysis for Active Sulfur Species in Fuels and Solvents (Doctor Test). Método de Prueba Estándar para Análisis Cualitativo de Especies Activas de Azufre en Combustibles y Solventes (Prueba Doctor).

ASTM D-4953: “Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxygenate Blends (Dry Method). Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor en Gasolina y Mezclas de Gasolina Oxigenada (Método Seco).

ASTM D-5059: “Standard Test Method for Lead in Gasoline by X-Ray Spectroscopy”. Métodos de Prueba Estándar para Plomo en Gasolina por Espectroscopia de Rayos X [14].

ASTM D-5191: “Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)”. Método de Prueba Estándar para Presión de Vapor de Productos de Petróleo (Mini Método). (Adición incluida por Res. COMIECO 199-07 publicada por DE.34.123 COMEX-MEIC-MINAE, La Gaceta 242 del 17-12-07)

ASTM D-5453: “Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence”. Método de Prueba Estándar para Determinación de Azufre Total en Hidrocarburos Livianos, Combustibles de Motor y Aceites por Fluorescencia Ultravioleta.

ASTM D 5580: “Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, p/m-Xylene, o-Xylene, C9 and Heavier Aromatics, and Total Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography”. Método de Prueba Estándar para la Determinación de Benceno, Tolueno, Ethylbenceno, p/o-Xileno, o-Xileno, C9 y Aromáticos más Pesados, y Aromáticos Totales en Gasolina Terminada por Cromatografía de Gas [14].

ASTM D-6378: “Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure (VPx) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon-Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method). Método de Prueba Estándar para la Determinación de Presión de Vapor (VPx) de Productos de Petróleo, Hidrocarburos, y Mezclas Hidrocarburo-Oxigenado (Método de Triple Expansión). [14]

CONCLUSIONES

Hemos visto a través del presente escrito que todas las mejoras y rediseños de procesos van encaminados a brindar mayores rendimientos de los productos, reducción de costos y gran rentabilidad.

La petroquímica, es de hecho, una de las industrias más solidas del mundo con un catalogo amplio de miles de productos semi-acabados y acabados. Esto es garantía y atractivo del negocio. La clave del éxito definitivamente, está en usar las materias primas necesarias, propiciar las condiciones ambientales y de procesos necesarios para llevar a cabo las transformaciones físicas y químicas; y finalmente, cumplir con los estándares de calidad del producto, de acuerdo a la demanda y necesidad del cliente.

Los catalizadores sin duda alguna, han marcado la pauta en las estrategias de optimización, rediseño y rendimiento de las empresas petroquímicas. Sin embargo, es muy importante tener en cuenta el análisis beneficio/ costo (B/C) para mirar que tan conveniente o no representaría el uso e implementación de este tipo de sustancias dentro de los procesos reactivos y de transformación.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- [1] James H. Gary; Glenn E. Handwerk. Refino del petróleo: tecnología y economía. Editorial Reverté. Capítulo 4 “Crude Distillation” al Capítulo 9 “Hydrotreating”. Págs. 37-186.
- [2] Consultado en http://www.kalipedia.com/tecnologia/tema/destilacion-fraccionada-petroleo.html?x1=20070822klpington_82.Kes&x=20070822klpington_83.Kes. Cartagena de Indias D.T. y C. 26 de noviembre de 2011. 7:45 p.m.
- [3] Consultado en <http://www.cienciasnaturalesonline.com/refinacion-del-petroleo/2009/>. Cartagena de Indias D.T. y C. 28 de noviembre de 2011. 12:18 p.m.
- [4] Consultado en <http://www.petropar.gov.py/refinacion.php>. Cartagena de Indias D.T. y C. 28 de noviembre de 2011. 3:03 p.m.
- [5] Consultado en <http://santafegarsur.blogspot.com/2009/08/normal-0-21-false-false-false.html>. Cartagena de Indias D.T. y C. 29 de noviembre de 2011. 6:12 p.m.
- [6] Consultado en <http://gustato.com/petroleo/refinacion.html>. Cartagena de Indias D.T. y C. 30 de noviembre de 2011. 9:21 a.m.
- [7] Consultado en <http://www.plantasquimicas.com/Procesunit/Cracking.htm>. Cartagena de Indias D.T. y C. 30 de noviembre de 2011. 11:09 a.m.
- [8] Consultado en <http://www.herbailextractionplant.com/solvent-extraction-plant/>. Cartagena de Indias D.T. y C. 30 de noviembre de 2011. 4:35 p.m.
- [9] Kraus, R.S. Proceso del Refino del Petróleo. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Capítulo 78: Petróleo y Gas Natural.
- [10] El petróleo, Tecnología Industrial. Consultado en <http://tecnologiafuentenueva.wikispaces.com/file/view/petroleo.pdf>. Cartagena de Indias D.T. y C. 30 de noviembre de 2011. 5:55 p.m.
- [11] Mengual C., Jesús. “Craqueo térmico y catalítico, con y sin vapor de agua, de alcanos sobre zeolitas. Cinética, desactivación y estabilización del catalizador”. UNIVERSITAT DE VALENCIA. Consultado en tdx.cat/bitstream/handle/10803/31944/mengual.pdf?sequence=1. Cartagena de Indias D.T. y C. 1 de diciembre de 2011. 8:16 p.m.

- [12] Ángel Vian Ortuño. Introducción a la química industrial, 2da. Edición. Editorial Reverté. 1999.
- [13] Hydrocarbon Refining. Consultado en http://www.lectrodryer.com/es_hydrocarbon.shtml. Cartagena de Indias D.T.y C., 25 de noviembre de 2011. 5:27 p.m.
- [14] Consultado en www.recope.go.cr/.../normas.../RTCA_75_01_20_04_ Cartagena de Indias D.T. y C. 1 de diciembre de 2011. 10:07 p.m.

QUESTIONNAIRE ON OIL REFINING

1- acumulación natural de hidrocarburos en el subsuelo.

- a- Trampa
- b- Oleoducto
- c- Yacimiento
- d- Pozo

2- Actividad que prosigue a la exploración y explotación petrolera

- a- Refinación
- b- Desalado
- c- Producción
- d- Transporte

3- Actividad de la industria que se encarga de todas las etapas necesarias para manejar los hidrocarburos (petróleo y gas) desde el yacimiento hasta el pozo, y desde éste a la superficie

- a- Producción
- b- Transporte
- c- Advección
- d- Perforación

4- Término utilizado en la industria petrolera para designar la búsqueda de petróleo o gas

- a- Perforación
- b- Advección
- c- Exploración
- d- Generación

5- El acondicionamiento de un Crudo para su Evaluación no contempla:

- a- Desalado
- b- Muestreo
- c- Relevamiento de Yacimiento
- d- Muestra Representativa

6- El petróleo puede estar en el mismo lugar donde se formó o haberse filtrado hacia otros lugares por entre los poros y/o fracturas de las capas subterráneas, por eso para que se den las condiciones de un depósito o yacimiento de

petróleo, es necesario que los mantos de roca sedimentaria estén sellados por rocas:

- a- Sedimentarias
- b- Impermeables
- c- Tipo Trampa
- d- Ígnea

7- Son usadas como un enlace entre las excavadoras rotativas de cangilones y el banco de bandas transportadoras en un proceso de explotación continua

- a- Bandas transportadoras
- b- Tolvas
- c- Volquetas
- d- Vagones

8- No hace parte de los métodos empleados para la realización de los relevamientos geofísicos

- a- Gravimétricos
- b- Magnetométricos
- c- Sismográficos
- d- Perfilaje eléctrico

9- El tipo de falla debida a plegamientos se clasifica como

- a- Estructural
- b- Estratigráfico
- c- Combinada
- d- Ígnea

10- Debido a que el petróleo no puede contener un porcentaje de agua e impurezas mayor al 1% y un máximo de 100 gramos de sales por cada metro cúbico de producto, se hace necesario someterlo a un proceso de

- a- Separación de gases
- b- Deshidratación
- c- Destilación
- d- Desgasificación

II- Marque falso o verdadero según el caso(2ptos)

11- Un pozo petrolífero refiere a cualquier perforación del suelo diseñada con el objeto de hallar y extraer fluido combustible, ya sea petróleo o hidrocarburos gaseosos. _____

12- Para la desgasificación del crudo se requiere de instalaciones que permitan la separación primaria de líquidos y el manejo y control de la producción de gas, normalmente a mayor presión que el petróleo _____

- 13- En la actualidad, en algunas zonas o áreas de yacimientos, se recurre a la implementación y utilización de imágenes satelitales_____
- 14- Para el desarrollo de la infraestructura de transporte de crudo se deben tener en cuenta los hallazgos, los requerimientos y disponibilidades de las refinerías actuales_____
- 15- El crudo antes de ser fraccionado, debe ser acondicionado y preparado debidamente para lograr una operación eficiente de los equipos_____
- 16- Un Pozo de Disposición es aquel que se perfora con la finalidad de disponer agua de formación, fluidos de perforación, desechos, cuando no hay forma de manejarlos en superficie_____
- 17- La red de oleoductos de Colombia cuenta con 4,876 Kms distribuidos en 41 ductos que transportan el crudo entre las fuentes de producción, puntos de tratamiento o de separación y los centros de refinación o exportación_____
- 18- El Swivel es un sistema giratorio que conecta la manguera de lodo con la Kelly permitiendo de esta forma que el lodo de perforación a alta presión pueda fluir por dentro de la tubería de perforación_____
- 19- A mayor dosificación de emulsificador mejor será la separación entre el crudo y la emulsión y la reducción del agua remanente en el crudo. El crudo remanente junto con la salmuera también será reducido debido a una pequeña mezcla de crudo y agua_____
- 20- La inyección de vapor se emplea en depósitos que contienen petróleos muy viscosos. El vapor no sólo desplaza el petróleo, sino que también reduce mucho la viscosidad (al aumentar la temperatura del yacimiento), con lo que el crudo fluye más deprisa a una presión dada_____
- III- Explique brevemente el principio de funcionamiento de un desalador y enuncie las ventajas que trae al proceso de refinación (1pto)

“POR MAS DIFÍCIL QUE SE NOS PRESENTE UNA SITUACIÓN, NUNCA DEJEMOS DE BUSCAR LA SALIDA, NI DE LUCHAR HASTA EL ULTIMO MOMENTO. EN MOMENTOS DE CRISIS, SOLO LA IMAGINACIÓN ES MAS IMPORTANTE QUE EL CONOCIMIENTO”

Albert Einstein

ANEXO

Investigación Sobre el Proyecto de Ampliación de la Refinería de Cartagena.(Refinería local)

Introducción

La ampliación de la refinería de Cartagena es, sin lugar a dudas, el proyecto más grande que se ha puesto en marcha en la ciudad en las últimas décadas. Su inversión de US\$ 3.777 millones supera el monto total de inversión extranjera directa registrada en la ciudad entre 1996 y 2007, la cual suma US\$ 1.197 millones. Con la ampliación de la refinería se creará un número considerable de empleos y se dinamizará el consumo de materias primas, bienes y servicios en la ciudad y la región. La refinería se planea como la más moderna y eficiente de Latinoamérica y será, por volumen de ventas, una de las tres compañías más grandes del país.

Este proyecto tuvo su origen en la sociedad REPESA (Refinería de Petróleos de Escombreras) que consolidó el sector industrial de la refinación. Con una extensión aproximada de 190 hectáreas, la Refinería de Cartagena tiene una capacidad de producción de 5,5 millones de toneladas al año de productos derivados del petróleo.

Los ejes fundamentales de la compañía son el desarrollo macroeconómico, el desarrollo económico y estratégico, el desarrollo tecnológico, la responsabilidad social, los estándares ambientales y de seguridad internacional, y por último, el empleo y la capacitación.

2. Plantas de la refinería de Cartagena

2.1 Actual

Actualmente existen las siguientes plantas:

1) Planta de Crudo: (Destilación atmosférica y de vacío) Es alimentada con la carga de la planta: mezcla de crudos. En ella se obtienen Gasóleo atmosférico, kerosene, ACPM, nafta virgen liviana y pesada, Jet-a y gases de bajo PM.

2) Viscoreductora (Visbreaker): También se le alimenta parte de la carga de la planta en especial la Brea Virgen (Proveniente de crudo), los productos obtenidos son la Nafta, Kerosene y gasóleos viscoreducidos.

3) Cracking modelo IV (URC: Unidad de ruptura catalítica): Esta planta recibe los Gasóleos de las plantas de crudo y viscoreducción, para producir Slurry (arotar), gasóleo pesado, Aceite liviano de ciclo, Nafta pesada, liviana, GLP (C3- y C4-).

Los productos livianos de cracking entran a un splitter que separa propanos y propilenos de butanos y butilenos.

4) Planta de polimerización: En esta etapa se realiza la Alquilación de los butanos y butilenos obtenidos en el Splitter.

5) Tratamiento: Esta trata los productos para disminuir el azufre, estabilizar color, presión de vapor entre otras propiedades exigidas por los clientes.

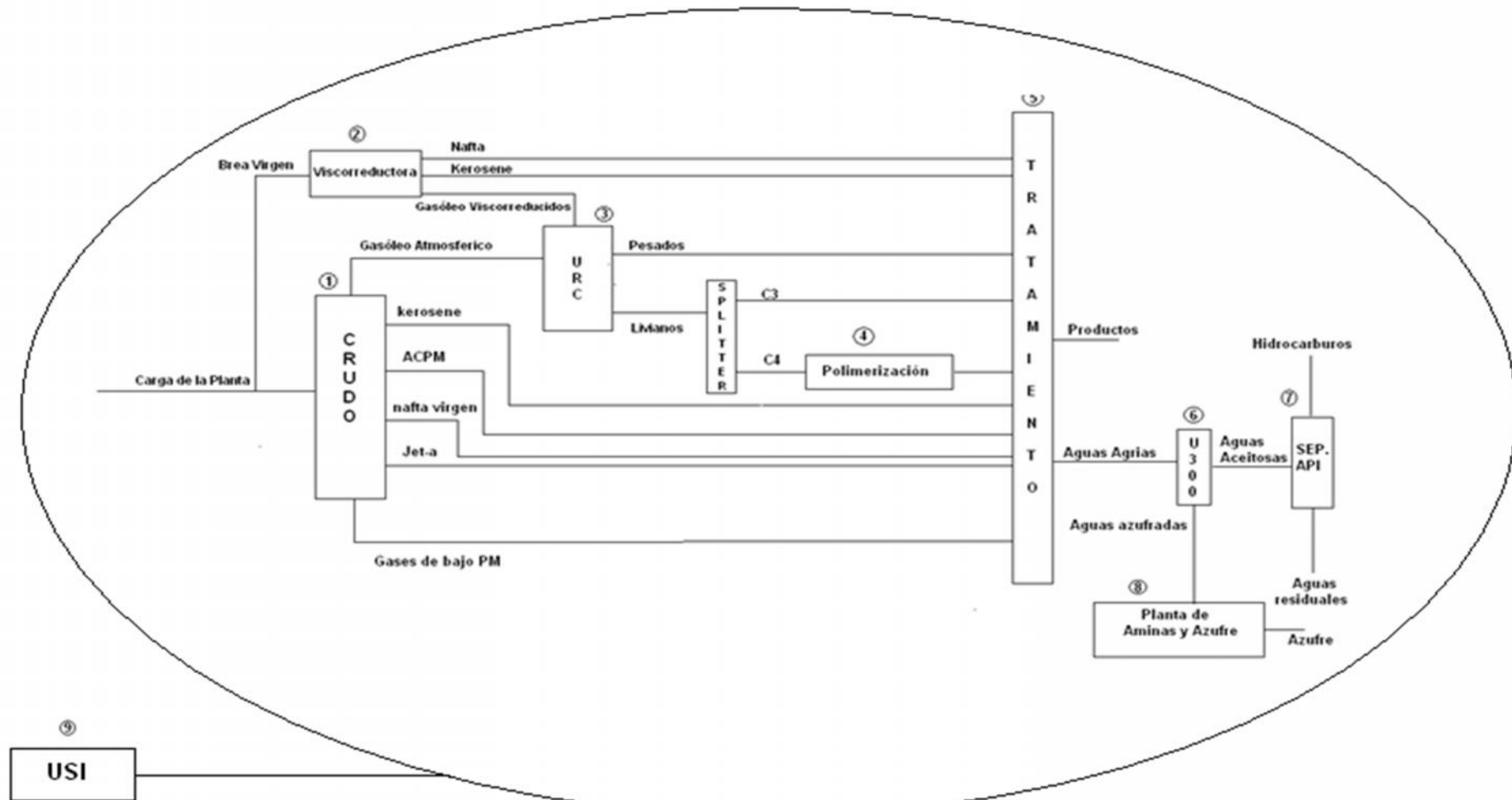
6) U-300: Es la encargada de tratar las aguas agrias, que se obtienen del proceso de tratamiento de los productos.

7) Separador API: En esta se recuperan los hidrocarburos contenidos en aguas aceitosas antes de darle disposición final.

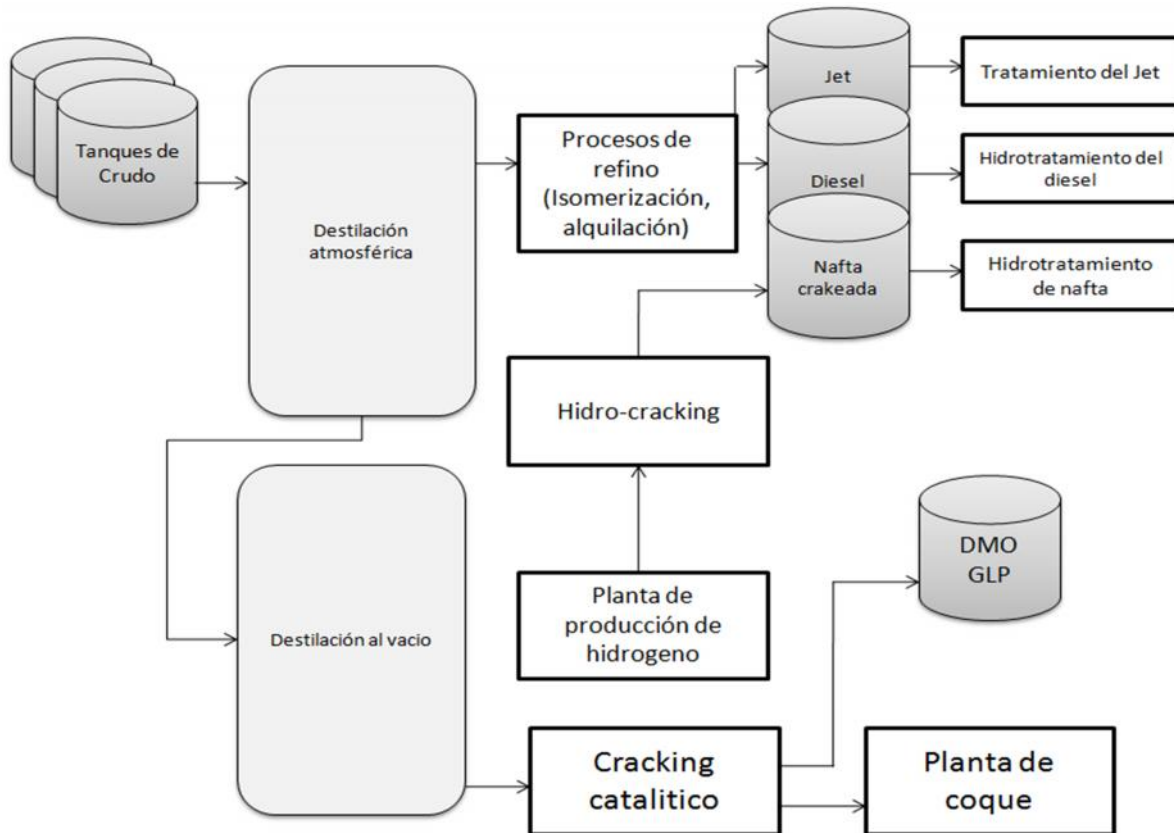
8) Plantas de amina y Azufre: Conocida como unidad de Clauss, utiliza amina para despojar el H_2S de las corrientes de hidrocarburo y el H_2S se transforma en S azufre elemental, que luego se vende.

9) USI Unidad de servicios industriales: es la encargada del tratamiento de aguas y producción de vapor y energía eléctrica.

Estas plantas se presentan en el siguiente esquema



2.2 Luego de Ampliación



El proyecto de ampliación de la Refinería de Cartagena incluye, como unidades principales, un hydrocracking, una plata de coque, unidades de destilación atmosférica y a vacío, y plantas de desulfuración e hidrógeno. Siendo las de hydrocracking y la planta de Hidrogeno nuevos procesos acoplados la refinación del petróleo, con el fin de tener una producción más limpia, con las siguientes mejoras:

- Las plantas de recuperación de azufre están diseñadas con una recuperación de azufre del 99,5%, superando ampliamente las mayores exigencias medioambientales.
- Reducción de emisiones: 64% menos en NO_x, 68% menos en SO₂ y 80% menos de partículas.

- El impacto en el balance mundial de CO₂ será prácticamente el mismo, aún duplicando la capacidad de destilación y aumentando la conversión de la refinería.

Otra de las plantas nuevas será la productora de coque, La coquización será retardada, este es un proceso de cracking térmico donde el calor necesario para las reacciones de coquización es proporcionado por un horno. A la salida del horno hay dos cámaras o tambores de gran tamaño y altura (8-9 metros de diámetro por 25-30 metros de altura), donde en uno de ellos se deja reaccionar el producto por 24 horas para su coquización. El otro tambor está aislado del proceso para ser descargado de su carga de coque, utilizando herramientas de corte con agua. El tambor, una vez despojado del coque, vuelve a la línea de producción mientras el otro sale al mismo proceso de descarga.

En la nueva USI no se usaran turbogeneradores porque son obsoletos y se reemplazaran por turbogas.

3. Productos

3.1 Actuales

Productos de Ecopetrol antes de la ampliación de la refinería de Cartagena		
Combustibles líquidos	Productos Petroquímicos e Industriales	Gases Industriales y Domésticos
Gasolina corriente	Disolventes Alifáticos	Gas licuado de petróleo
Diesel corriente	Tolueno	Gas natural
Queroseno	Propileno, Polietileno de Baja Densidad	
Jet A-1	Bases Lubricantes	
Gasolina de aviación grado 100	Asfaltos	
Gasolina Extra	Azufre Petroquímico	
Diesel Extra	Benceno	
Combustóleo	Xilenos Mezclados	
Diesel Marino	Ortoxileno, Ciclohexano, Ceras Parafínicas	

3.2 Luego de la ampliación

Con la expansión de la refinería de Cartagena se van a obtener los mismos productos mencionados anteriormente, excepto el Combustóleo o Fuel Oil, este se llevara hasta ser convertido en Coque, en la planta de coquización. El coque va hacer comprado por una empresa.

4. Ampliación de la refinería de Cartagena en cifras

GENERACION DE VENTAS (2015-2020)	
Ventas Totales	US\$ 5.446 millones
Ventas Nacionales	US\$ 4.100 millones
Exportaciones Directas	US\$ 1.346 millones

Se estima que el proyecto promoverá la conformación y establecimiento de 15 a 20 industrias nuevas de procesamiento y transformación de plásticos, generando más de 2.000 nuevos empleos directos y 20.000 empleos indirectos en la zona de Cartagena.

El proyecto genera más de 3.600 empleos directos y aproximadamente 36.000 empleos indirectos.

Durante la etapa de construcción (3 años) se generaran 1.250 empleos (especializados), 600 no especializados y 5.000 empleos indirectos.

5. Conclusiones

- El proyecto de la ampliación de la refinería de Cartagena es muy importante, ya que, servirá para el desarrollo económico, industrial y permitirá atender el auge del petróleo que se ha producido en nuestro país en los últimos años.
- El proyecto permitirá un mejor tratamiento de los residuos generados por la refinación del petróleo por medio de la planta de hidrocrackeo y la planta de recuperación de azufre.
- El proyecto genera una gran cantidad de empleos directos e indirectos, así como la puesta en marcha de nuevas plantas petroquímicas que también generaran mejores ingresos y desarrollo económico en la ciudad.
- La producción de la refinería solo se modificara para producir más coque, a costo de la producción de combustóleo.

6. Bibliografía

- Cartagena, la Refinería Moderna. http://www.repsol.com/es_es/corporacion/conocer-repsol/actividad/downstream/refino/complejos-industriales/refineria-de-cartagena.aspx. 2011.
- Catalogo de productos Ecopetrol. <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=37441>. 2011.
- Planta actual de la refinería. Fuente: Henrique Olivo Bustillo, practicante de Ingeniería Química. Ecopetrol.