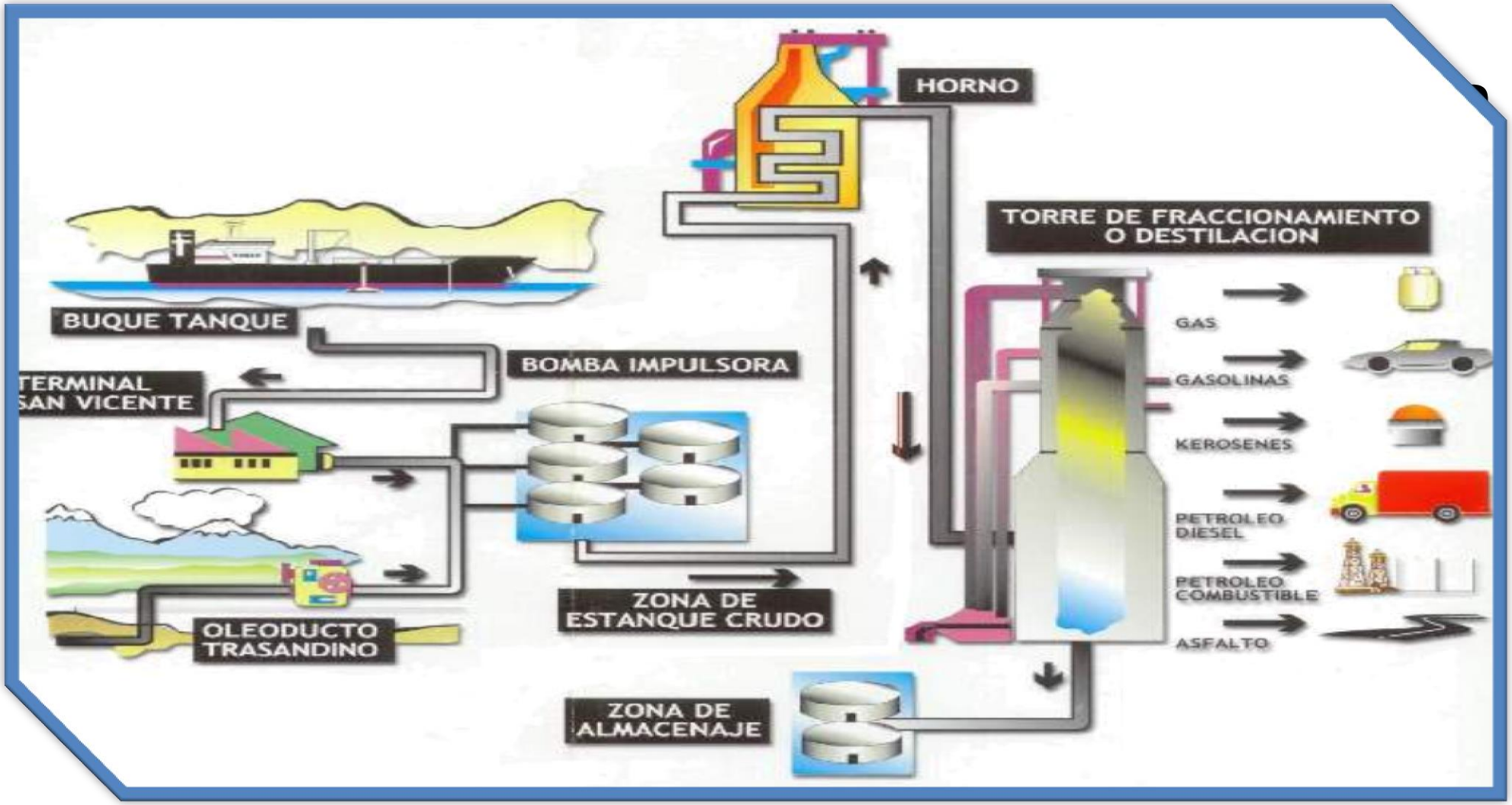
¿SABIAS QUE EL PETROLEO TAL Y COMO SE EXTRAE, NO SIRVE COMO ENERGETICO?

El petróleo es una mezcla de productos que para poder ser utilizada en las diferentes industrias y en los motores de combustión debe sufrir una serie de tratamientos diversos. Muy a menudo la calidad de un petróleo crudo depende en gran medida de su origen. En función de dicho origen sus características varían: color, viscosidad, contenido. Por ello, el crudo a pie de pozo no puede ser utilizado tal cual. Se hace, por lo tanto, indispensable la utilización de diferentes procesos de tratamiento y transformación para la obtención del mayor número de productos de alto valor comercial. El conjunto de estos tratamientos constituye el proceso de refino o refinación del petróleo.

Refino:

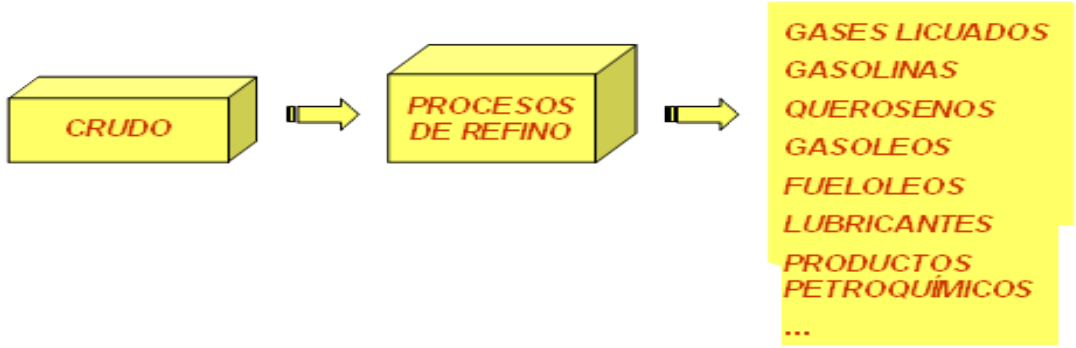
Una refinería es una planta industrial destinada a la refinación del petróleo, por medio de la cual, mediante una serie de procesos, se obtienen diversos combustibles fósiles capaces de ser utilizados en motores de combustión: naftas, gas oil, etc. Además, se obtienen diversos productos tales como kerosene, aceites minerales, asfaltos, coque, parafinas, materia prima para procesos petroquímicos, etc.

Esquema general de una refinería



Procesos de Separación

Los procesos de separación, como su palabra lo dice, se utilizan para separar las fracciones o cortes del petróleo, según los diferentes puntos de ebullición o bien otros métodos , para quitar sustancias extrañas o no deseadas, que frecuentemente acompañan al mismo desde los yacimientos

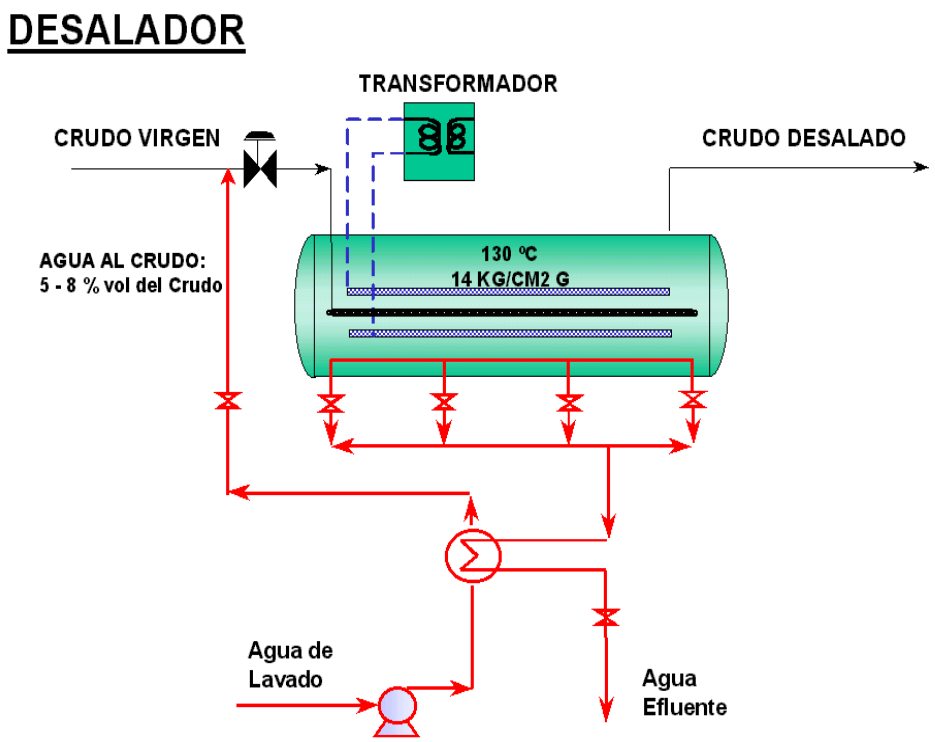


- Destilación atmosférica
- Destilación al Vacío
- Desparafinación con disolvente
- Refinación con disolvente

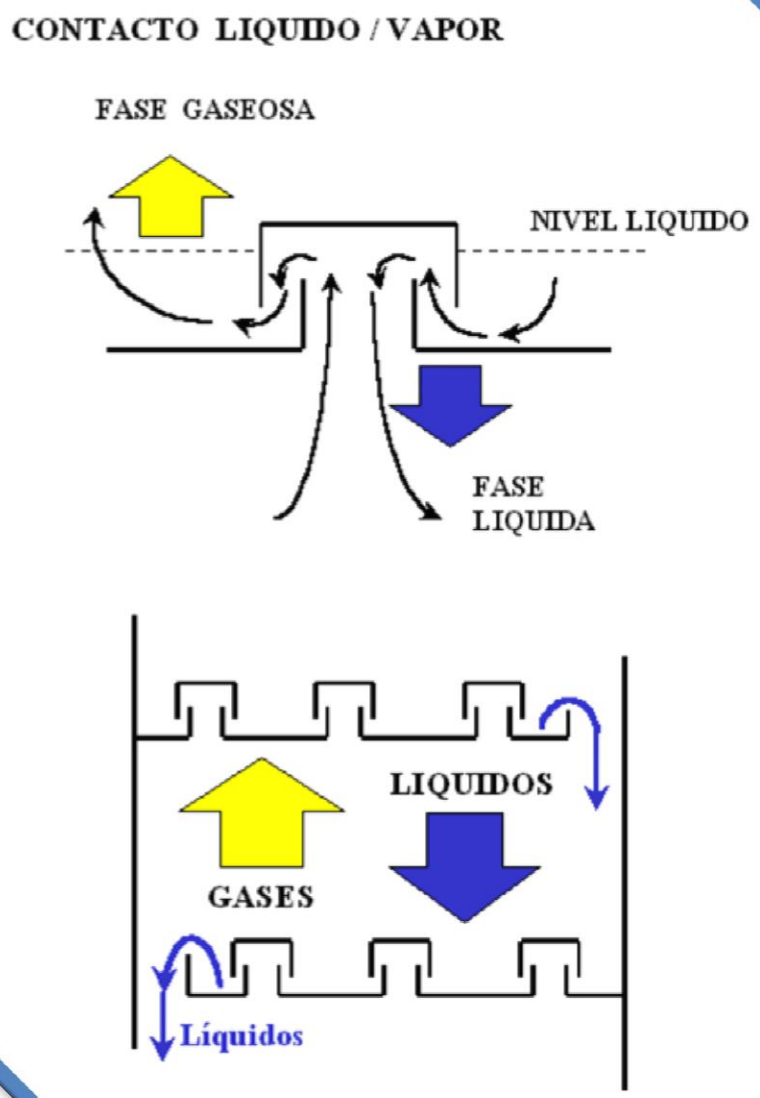
DESTILSCION ATMOSFERICA

Una destilación atmosférica es el proceso que permite la separación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos en función de sus temperaturas de ebullición, aprovechando las diferencias de volatilidades de los mismos

En resumen, destilar es separar las diversas fracciones del crudo, sin que se produzca la descomposición térmica de las mismas. Previo al proceso de separación en sí, el crudo debe ser tratado a fin de ser despojado de sus sales y de los sólidos que pudiera contener, a través de desaladores formando acido clorhídrico o conocido como acido muriático.

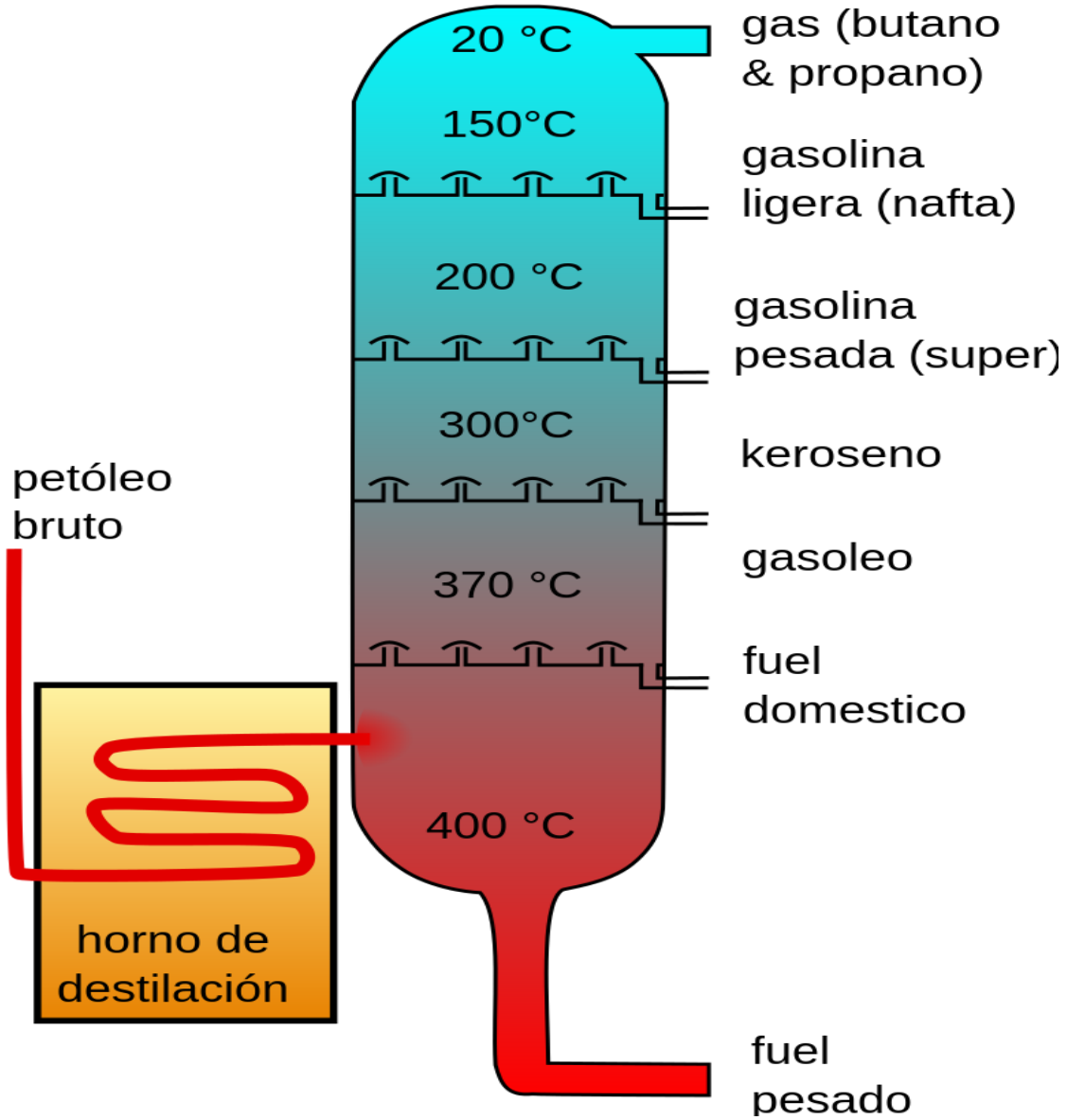


Después de pasar por el desalador y horno, se lleva a cabo en una columna de destilación a presión atmosférica. El petróleo crudo se calienta 350°C-400°C(liquido-vapor)
La columna se encuentra separada por platos y cada uno de estos platos , tiene mecanismos de separación que pueden ser pequeños platos de borboteo . El liquido y vapor empiezan a separarse , se eleva el vapor pasando por los platos de borboteo y en cada bandeja se forma un equilibrio de liquido-vapor, donde el liquido se enriquece en los componentes que no logran volatilizarse y los que logran volatilizarse pasan al siguiente plato.



Los hidrocarburos mas pesados se condensan mas rápidamente y se quedan en platos menores (cercanos al fondo)y los hidrocarburos mas livianos , siguen en forma de vapor y se condensan en platos superiores . Al ascender los vapores se van enfriando, pero existe un mecanismo de regulación del aporte de energía (térmica)

Si se expone el crudo a mayor temperatura o mayor presión atmosférica, se produce residuos de carbón/coque, que no son deseados para este proceso.



Las torres de destilación al vacío están diseñadas para operar en condiciones termodinámicas adecuadas para destilar las fracciones pesadas del crudo, sin que se produzca la descomposición térmica de los mismos.

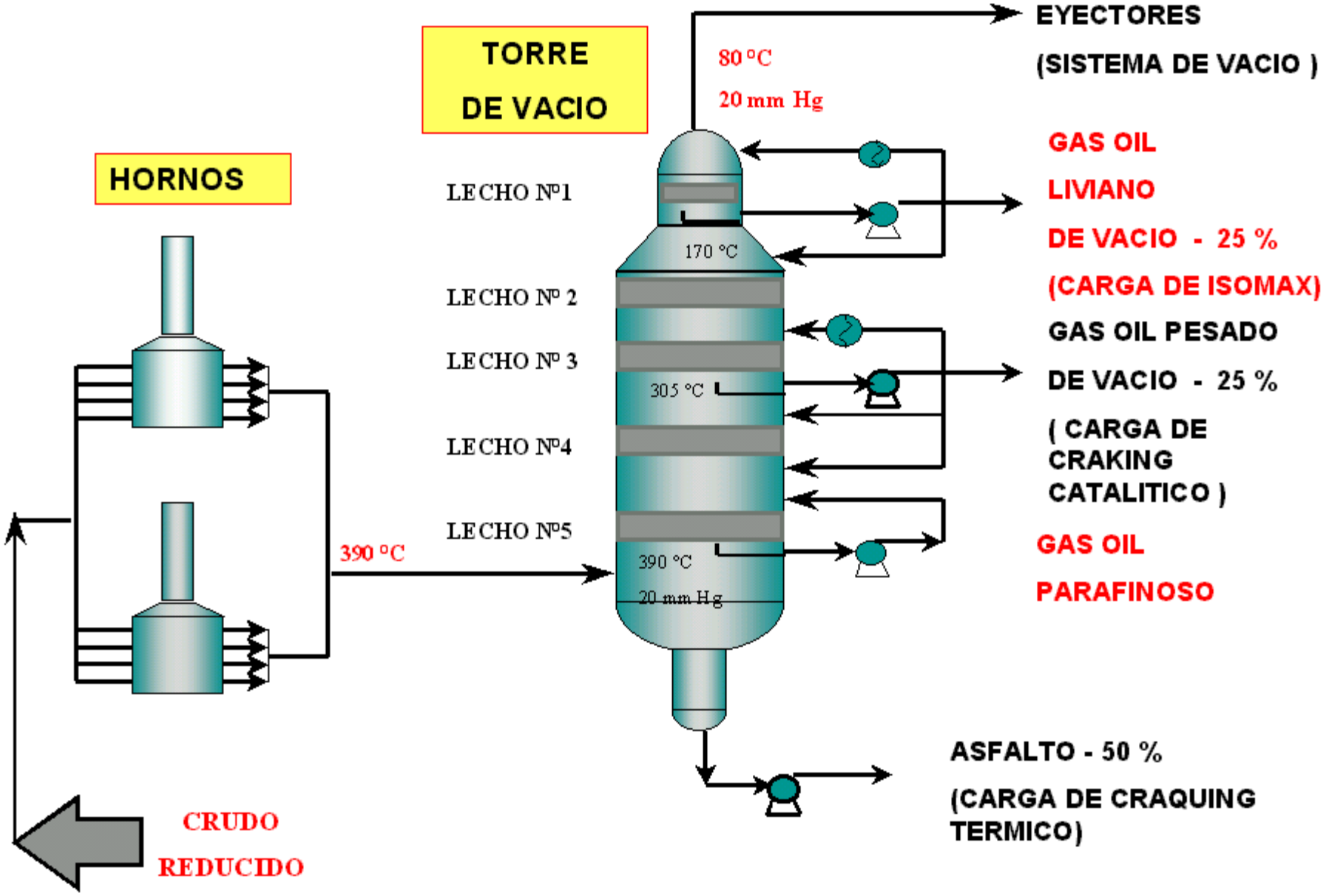
Proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo, o crudo reducido, que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas.

Destilación al vacío

DOS FASES DE TORRES DE DESTILACIÓN:

- 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

UNIDAD DE VACIO



DESASFALTADO

El residuo de la destilación al vacío es altamente viscoso y contiene cantidades variadas de asfaltenos dependiendo del petróleo crudo; así como aceites lubricantes.

Para separarse se disuelven en solventes como el propano precipitando los asfaltenos. Las fases se separan y se obtienen los aceites refinados

Finalmente a ambas corrientes se les hace un stripping con vapor para remover el propano

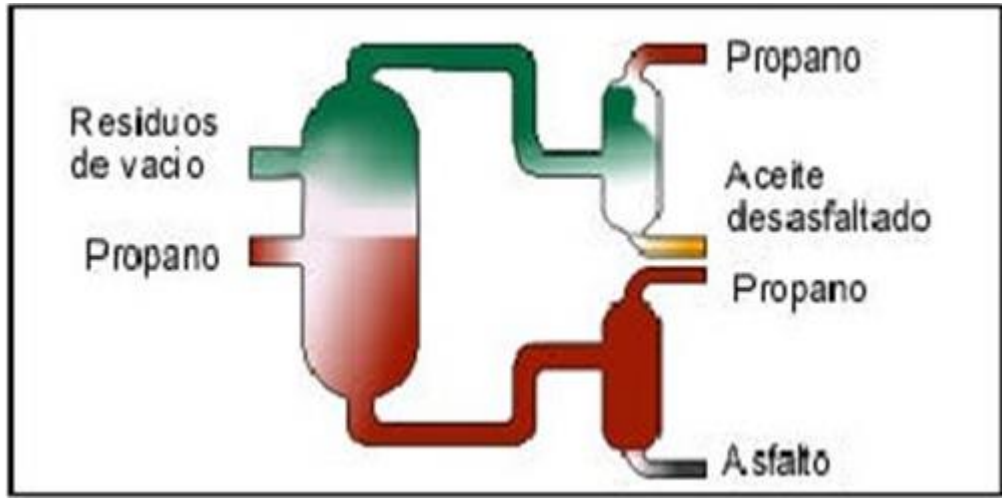
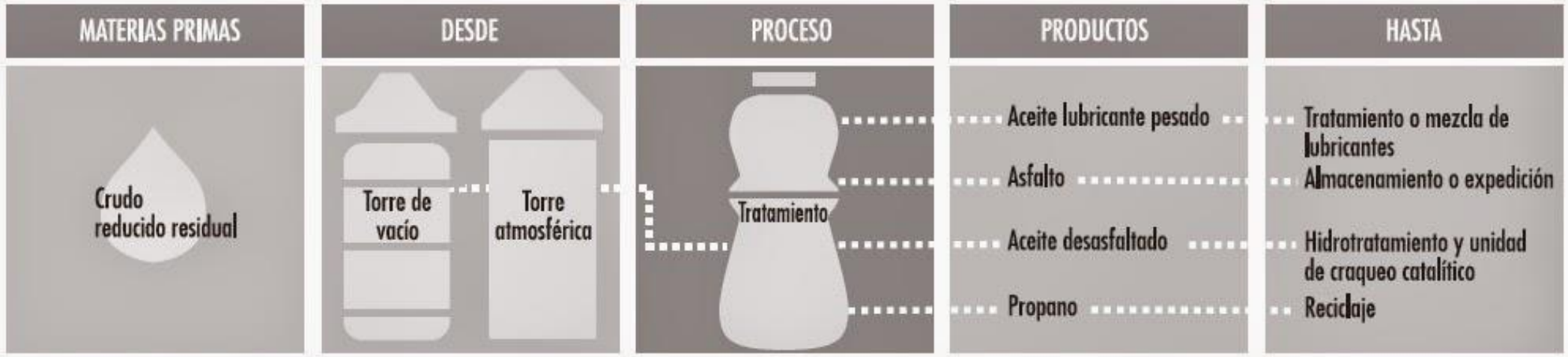


Figura 78.21 • Proceso de desasfaltado de disolvente.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

REFINACIÓN CON DISOLVENTE

Diferentes métodos para descerar o desparafinar los destilados del petróleo:

- métodos mecánicos : exprimidoras(prensa); exudación (con vapor); asentamiento por enfriamiento, o centrifugación

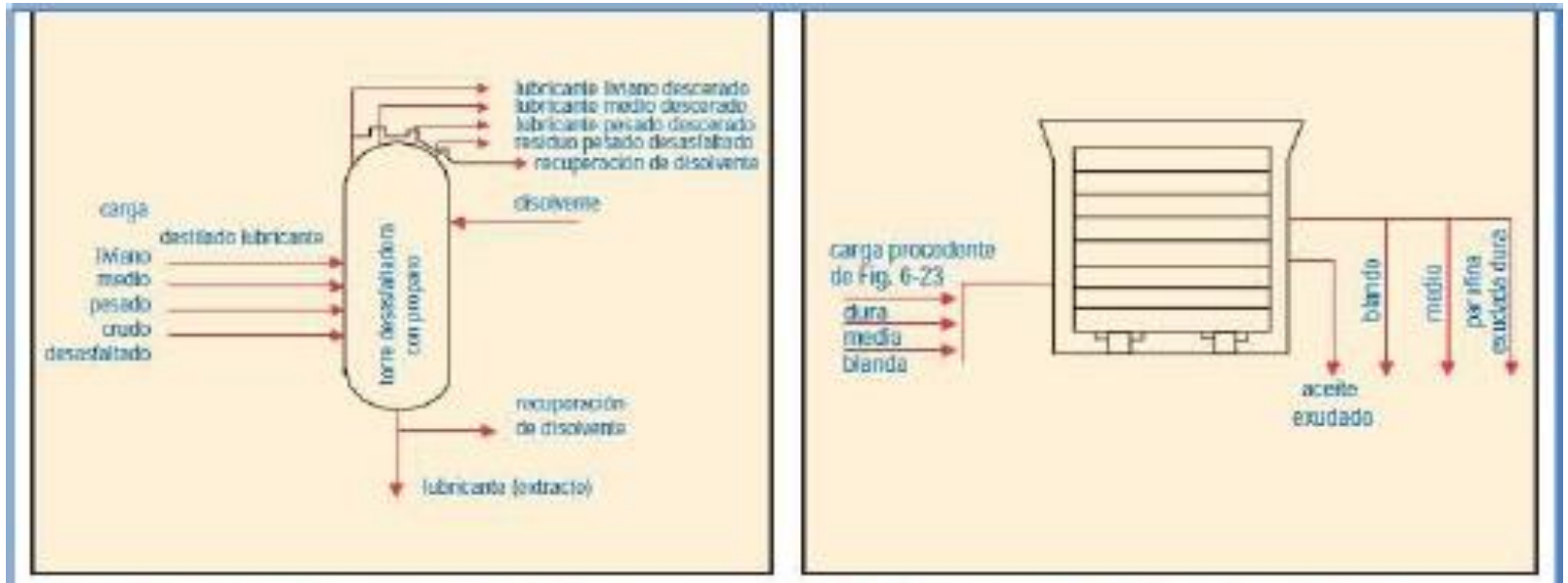


Fig. 6-23. Flujograma de refinación con disolvente.

Fig. 6-24. Flujograma de la planta de exudación.

métodos más modernos utilizan disolventes que mezclados con los destilados de petróleo y posteriormente sometidos a enfriamiento permiten la cristalización de la cera y su separación por filtración.

Los productos que salen de esta planta (aceite exudado, exudaciones blanda, media y parafina exudada dura) son tratados más adelante con ácido y arcilla y pasados por filtros y exprimidoras (prensa).

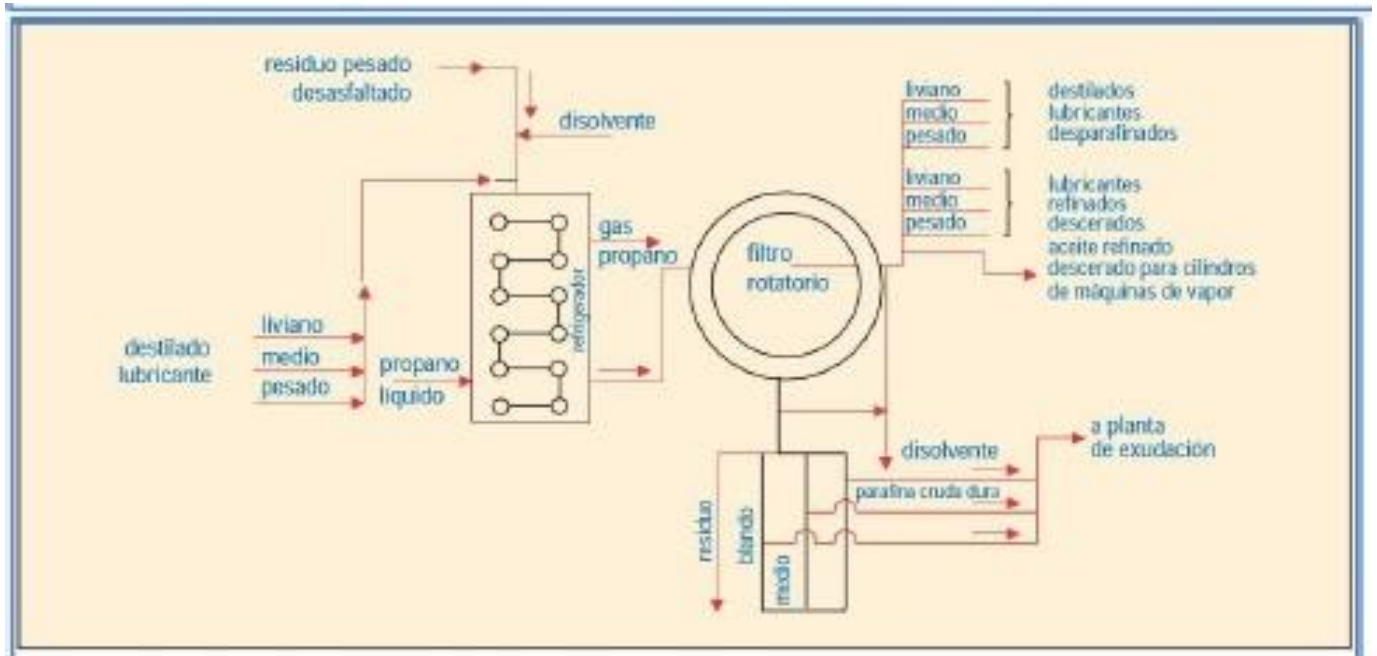


Fig. 6-25. Flujograma del proceso de desceración o desparafinación con disolvente.

UNIDAD DE REFORMADO CATALITICO

El objetivo de esta unidad es aumentar el índice de octanos de la nafta obtenida en la destilación de atmosférica. Esto se consigue mediante un proceso catalítico que realiza la transformación de los hidrocarburos presentes en aromáticos e isoparafinas (HC ramificados). El catalizador más utilizado para llevar a cabo dicho proceso es un catalizador de platino (por lo que este proceso también se conoce como *platforming*).

CONDICIONES DE TRABAJO

El proceso se lleva a cabo entre 450-550ºC de temperatura y a presiones de 15-30 atm. Dependiendo del incremento de octanaje deseado varían las condiciones de trabajo:

Si es pequeña: temperaturas bajas y largos tiempos de residencia

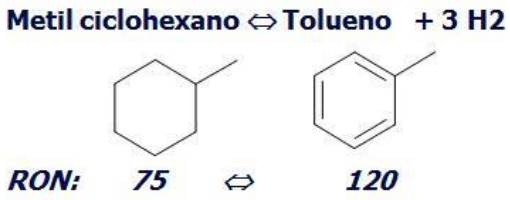
Si es grande: temperaturas altas

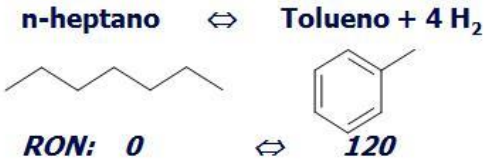
las reacciones principales en el reformado son reacciones de aromatización e isomerización. Para llevar a cabo estas reacciones se utiliza un catalizador de función dual; el platino favorece las reacciones de deshidrogenación y la acidez favorece la isomerización. Dicho esto, el catalizador consiste en un soporte de zeolita (ácida) sobre la que se deposita el platino.

Hay que tener en consideración la posibilidad de que se den reacciones secundarias:

Hidrocraqueo de parafinas

Hidrodesalquilación





REACCIONES

FORMACIÓN DE COQUE

El coque es un producto carbonoso sólido que presenta una baja proporción de hidrogeno. Se produce en los procesos de calentamiento de hidrocarburos y está favorecido por la presencia de aromáticos (de cuya condensación procede).

El inconveniente de la formación de coque es que desactiva los catalizadores en los distintos procesos catalíticos (obstruyendo los poros y/o centros activos). Para minimizar su formación, en el reformado se recircula una pequeña porción de hidrógeno.

En la nafta obtenida en la destilación atmosférica se encuentran moléculas C5 que difícilmente dan lugar a reacciones de isomerización y en absoluto las de aromatización. Por lo tanto, no interesa meter dichas moléculas en la unidad.

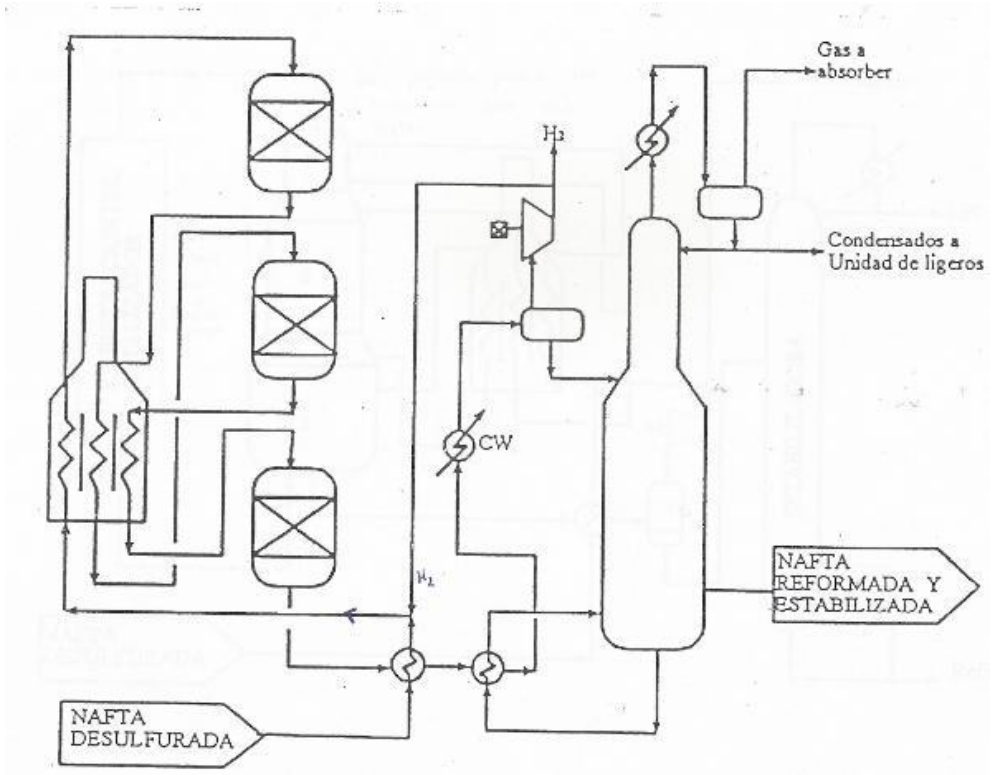
Las moléculas de 6 átomos de carbono, C6, se aromatizan produciendo benceno, que por ser cancerígeno es limitado en las gasolinas.

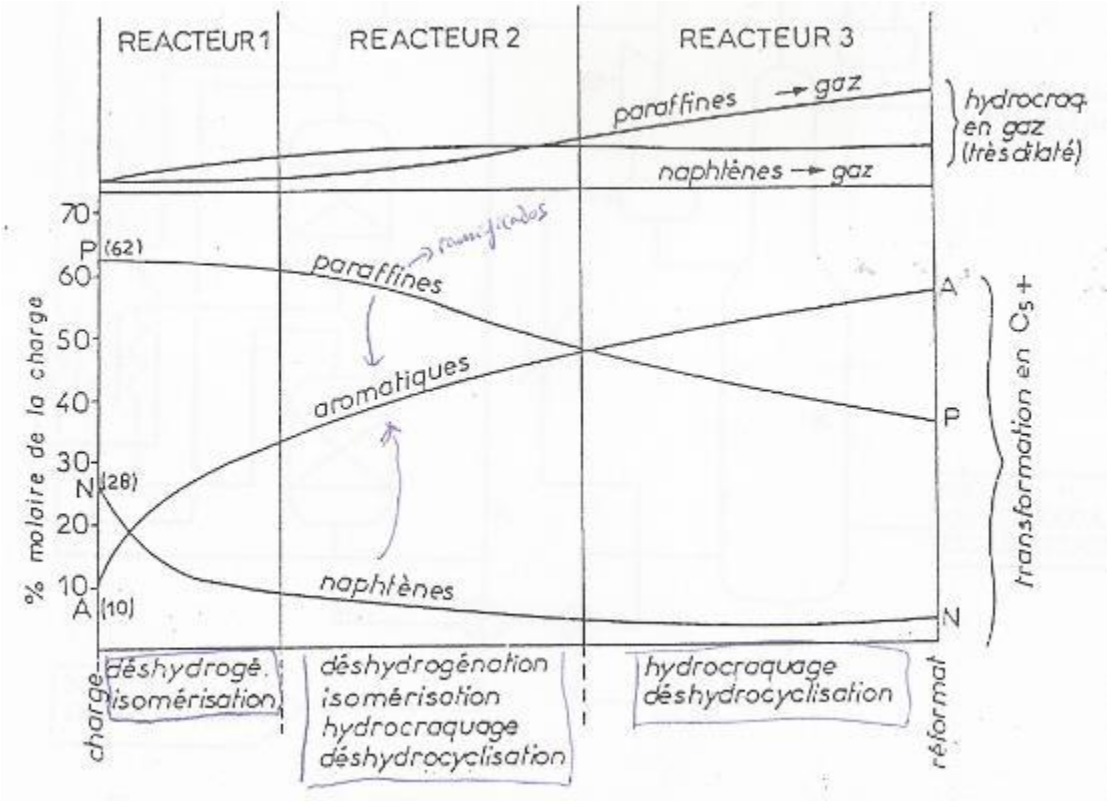
Por estas dos circunstancias se separan las fracciones C5-C6 antes de enviarla a la unidad de reformado catalítico. A esta fracción se le conoce como nafta ligera. La carga que entra está en un intervalo de punto de ebullición entre 80-200ºC. Esta nafta debe desulfurarse antes de entrar en la unidad para no perjudicar a los catalizadores.

CARGA A LA UNIDAD

EL REACTOR

El conjunto de las reacciones del reformado es fuertemente endotérmico. Para este tipo de reacciones se utiliza un reactor compartimentado con calefacción intermedia para mantener el nivel de temperatura





La nafta desulfurada se mezcla con una pequeña cantidad de hidrógeno, se calienta a temperatura de proceso y atraviesa los tres lechos. A la salida la nafta está transformada y se produce hidrogeno como subproducto. De la corriente de salida se separa el hidrógeno y el resto se envía a una columna de destilación llamada estabilizadora, que separa por cabeza los gases (C1-C4) y por el fondo la nafta reformada. Parte del hidrógeno se recupera para evitar la formación de coque.

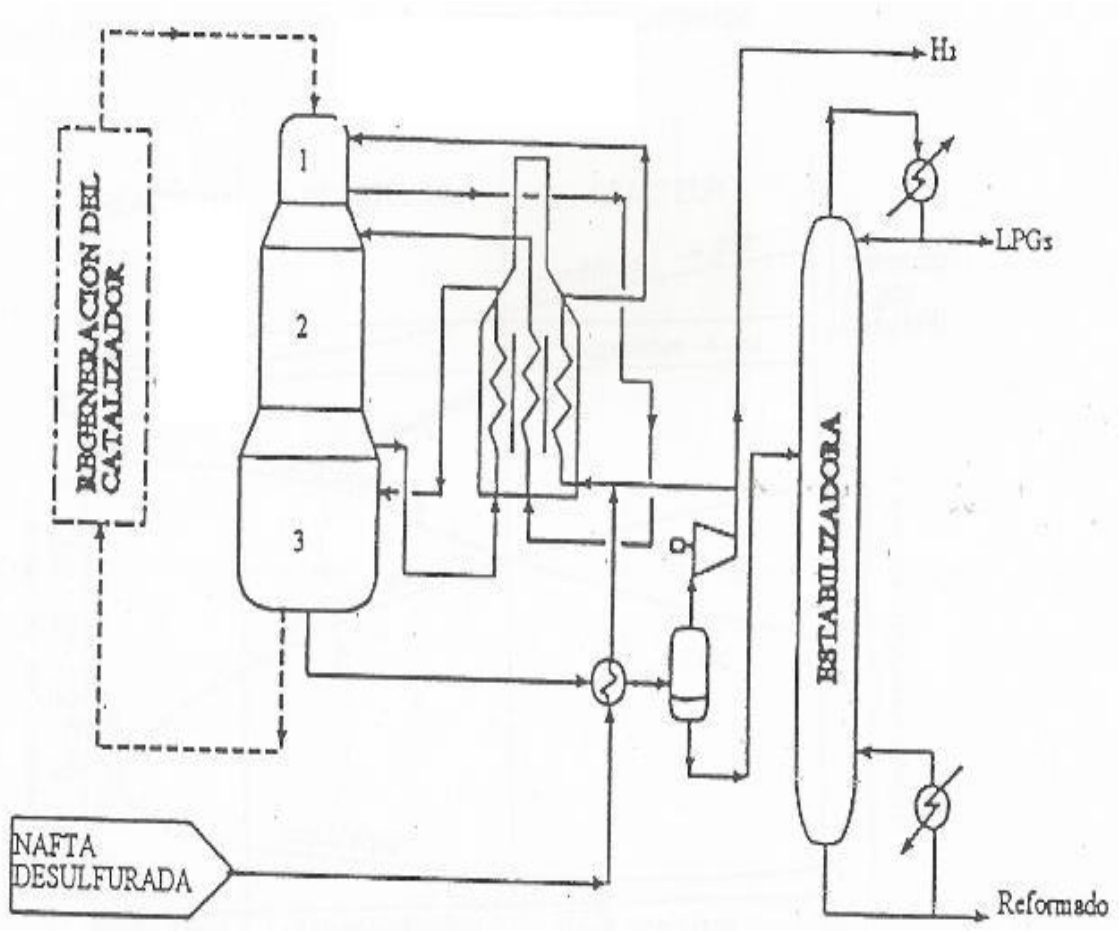
TECNOLOGÍAS DEL REFORMADO CATALÍTICO

Las diferentes tecnologías de esta unidad se diferencian en la forma de regenerar el catalizador. Existen tres sistemas:

Método semi-regenerativo: el catalizador se va desactivando poco a poco. Para mantener la actividad se incrementa la temperatura hasta que la pérdida de actividad es muy rápida por efecto del coque. Entonces se para la unidad y se regenera el catalizador.

Procesos cíclicos: consiste en disponer de un cuarto lecho de tal forma que uno siempre está en regeneración y tres en servicio. El inconveniente de este sistema es que los tres lechos deben ser iguales

Regeneración continua del catalizador: los lechos están puestos uno encima del otro y el catalizador va circulando entre lecho por gravedad



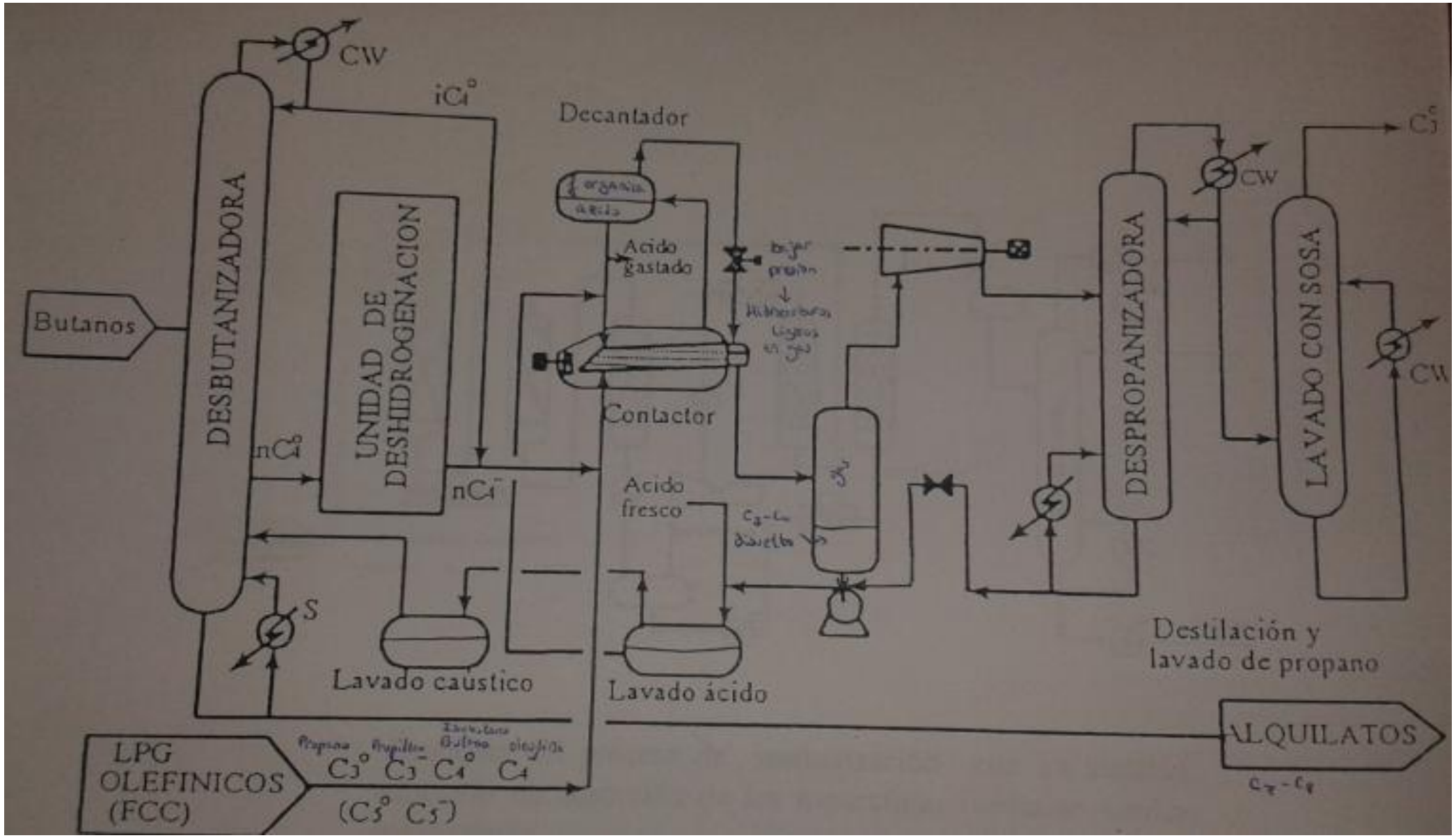
UNIDAD DE ALQUILACION

El objetivo de la unidad de alquilación es transformar los LPG (gases licuados del petróleo), fracción C3-C4, en otros hidrocarburos cuyo punto de ebullición se encuentre en el intervalo de las gasolinas que presentan elevado índice de octanos (por su naturaleza ramificada). Esto se consigue por reacción de isobutano con olefinas (alcanos) C3-C4 que provienen de otras unidades de la refinería (como es el FCC).

REACCIÓN

El mecanismo de reacción transcurre a través de carbocationes formados por adición de un protón a la olefina o por substracción de un hidruro a la parafina. Las moléculas obtenidas al ser ramificadas presentan un elevado índice de octanos.

Para llevar a cabo este proceso se utilizan catalizadores ácidos y suelen ser generalmente el ácido sulfúrico o el ácido fluorhídrico. En el siguiente esquema simplificado se recoge el funcionamiento de esta unidad con la utilización de acido sulfúrico.


CW
iC4°
Decantador
Butanos
DESBUTANIZADORA
UNIDAD DE DESHIDROGENACION
Acido gastado
Contactor
nC4°
nC4⁻
Acido fresco
S
Lavado caustico
Lavado ácido
DESPROPANIZADORA
LAVADO CON SOSA
C3°
CW
Destilación y lavado de propano
LPG OLEFINICOS (FCC)
C3° C3⁻ C4° C4
(C5° C5⁻)
ALQUILATOS

REACTOR

La reacción es exotérmica y para mantener la temperatura hay que refrigerar. En el caso del ácido sulfúrico la temperatura debe ser entre 3-10ºC. Esta temperatura se mantiene aprovechando el frío producido en la despresurización de la fase orgánica.

INCONVENIENTES

- El ácido se gasta y puede generar un gasto importante retirarlo
- El ácido fluorhídrico no genera residuos pero es un producto peligroso (que genera quemaduras internas

ISOMERIZACIÓN

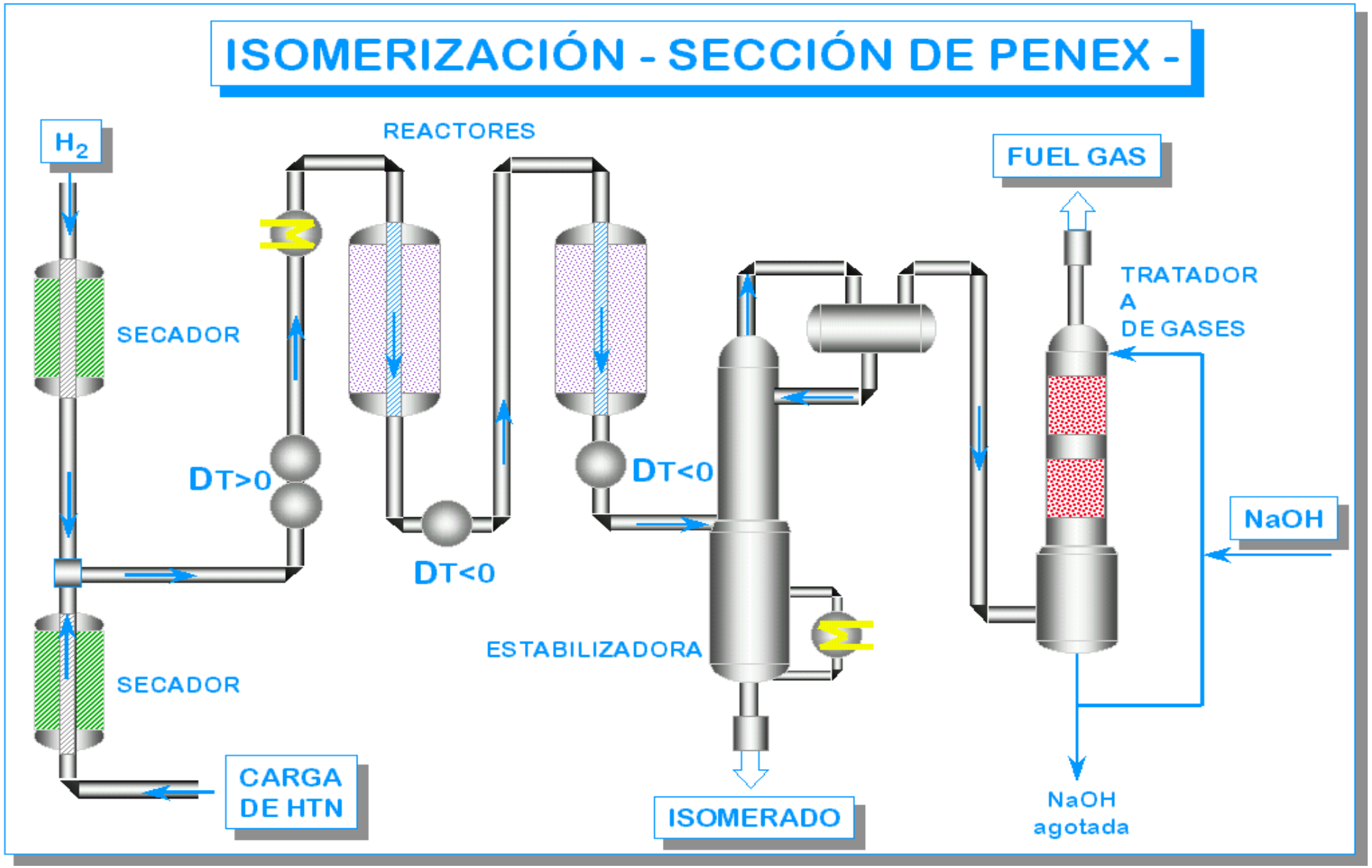
Es un proceso de reordenamiento molecular de parafinas lineales de pentano y hexano que da como resultado una nafta de mayor valor octánico.

La Unidad de Isomerización está compuesta por dos secciones :

HTN: (Hidrotratamiento de naftas) : tiene como objetivo la separación del corte de pentanos y hexanos de la carga, y su posterior tratamiento con hidrógeno para eliminar los contaminantes del catalizador.

PENEX: (Reacción de Isomerización): tiene como objetivo la isomerización de las parafinas lineales de pentanos y hexanos.

ISOMERIZACIÓN - SECCIÓN DE PENEX -



El hidrocraqueo es un procedimiento para convertir los destilados de petróleo pesados en fracciones ligeros de alto valor de mercado. Este método se implementa bajo una alta temperatura del orden de 250 = 450 ° C y una fuerte presión de hidrógeno (entre 50 y 150 bar) en presencia de un catalizador en un lecho fijo.

HIDROCRACKING O HIDROCRAQUEO

A esta temperatura, se craquean las moléculas largas y aparecen moléculas de olefinas. Pero en presencia de hidrógeno a alta presión, la hidrogenación de estos olefina es parcial y también se forman compuestos aromáticos. Los compuestos pesados intermedios son responsables de la formación del coque. Cabe señalar también que con este proceso, el consumo de hidrógeno es bastante grande, del orden de 200 a 700 m^3 de H_2 /m3 por carga.

El proceso industrial utilizado más comúnmente proviene de los Estados Unidos, es el hidrocraqueo de Chevron.

Las cargas utilizadas en este proceso son destilados ligeros y pesados al vacío y el destilado pesado Visbreaker.

Los efluentes de la unidad después del fraccionamiento son:

el gas combustible dirigido a la red de gas combustible,

la fracción C3 / C4,

nafta ligera utilizada para las mezclas de combustible,

la nafta pesada que se utiliza como material de carga para el reformador,

el queroseno para la mezcla *kero,*

el gasóleo para la mezcla de combustible diésel,

el residuo para la mezcla de fueloil

DIFERENCIAS ENTRE EL CRAQUEO CATALÍTICO EN LECHO FLUIDO Y EL HIDROCRAQUEO.

El craqueo catalítico en lecho fluido elimina el carbono de la carga craqueada y da principalmente gasolina y olefinas (propileno, butileno), interesantes para la industria química.

El hidrocraqueo añade hidrógeno a la carga craqueada mientras se elimina el azufre y da principalmente diésel para motores diésel y queroseno para aviones.

El hidrocraqueo produce gases de efecto invernadero indirectamente durante la producción de hidrógeno a partir de gas natural en una *Steam Methane Reforming*. El craqueo catalítico en lecho fluido emite gases de efecto invernadero durante la regeneración del catalizador mediante combustión del coque depositado sobre el mismo.

El craqueo catalítico en lecho fluido utiliza un catalizador en un lecho circulante mientras que el hidrocraqueo se realiza en un lecho fijo.

El hidrocraqueo debe ser detenido para renovar el catalizador a diferencia del craqueo catalítico en lecho fluido.

IMPUREZAS

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos con pequeñas cantidades de compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno y ciertos metales como: vanadio, níquel, sodio y otros, considerados impurezas de petróleo, las cuales afectan su calidad. El color de petróleo crudo es variado: lechoso, marrón, amarillo, verde oscuro hasta negro. Su viscosidad y densidad varían dependiendo de su composición química y su olor depende del contenido de azufre.

- Contenido de agua y sedimento:

Es un indicador del grado de suciedad por la presencia de agua y otros materiales. Contenido de sal no se limita solamente a la presencia de NaCl, sino de todas las sales, pero que se interpreta en términos de NaCl.

- Contenido de azufre

La cantidad de azufre contenida en un crudo es importante porque es responsable del efecto corrosivo de los crudos y sus productos, en equipos de refinería y sistemas. Así, la presencia del azufre en las naftas (producto intermedio para la producción de gasolinas) que alimentan las plantas de reformación, es perjudicial porque inactiva a los catalizadores.

PURIFICACION

Es un proceso en el que se eliminan las impurezas contenidas en la fracción, proveniente , de la destilación, para cumplir las especificaciones que exige su uso.
Los procesos de purificación son muy numerosas, pueden ser físicos o químicos.
Se los trata para una mejor calidad.

HIDROTRATAMIENTO

Es una manera de eliminar muchos de los contaminantes de muchos de los productos intermedios o finales. Se le aplica un tratamiento con Hidrogeno , la materia prima entra, se mezcla con hidrogeno y se caliente de 300c a 380c . el hidrocarburo entra en un reactor, cargado con un catalizador que promueve varias reacciones. Suprimiendo los metales, azufre oxigeno y nitrógeno, se eliminan no solo porque baje la calidad del hidrocarburo, sino que también son contaminantes del medio ambiente .

FORMAS DE ELIMINAR EL AZUFRE

La **hidrodesulfuración** (HDS) o **hidrodesulfuración térmica** (HDT) es un proceso químico catalítico destinado a eliminar el azufre (impureza contaminante) que se encuentra en el gas natural y de los productos refinados del petróleo, tales como gasolina o gasolina, , queroseno, combustible diesel, y fuel-iols. y que se instala antes de los procesos que pueden ver afectados sus catalizadores como el reformado.

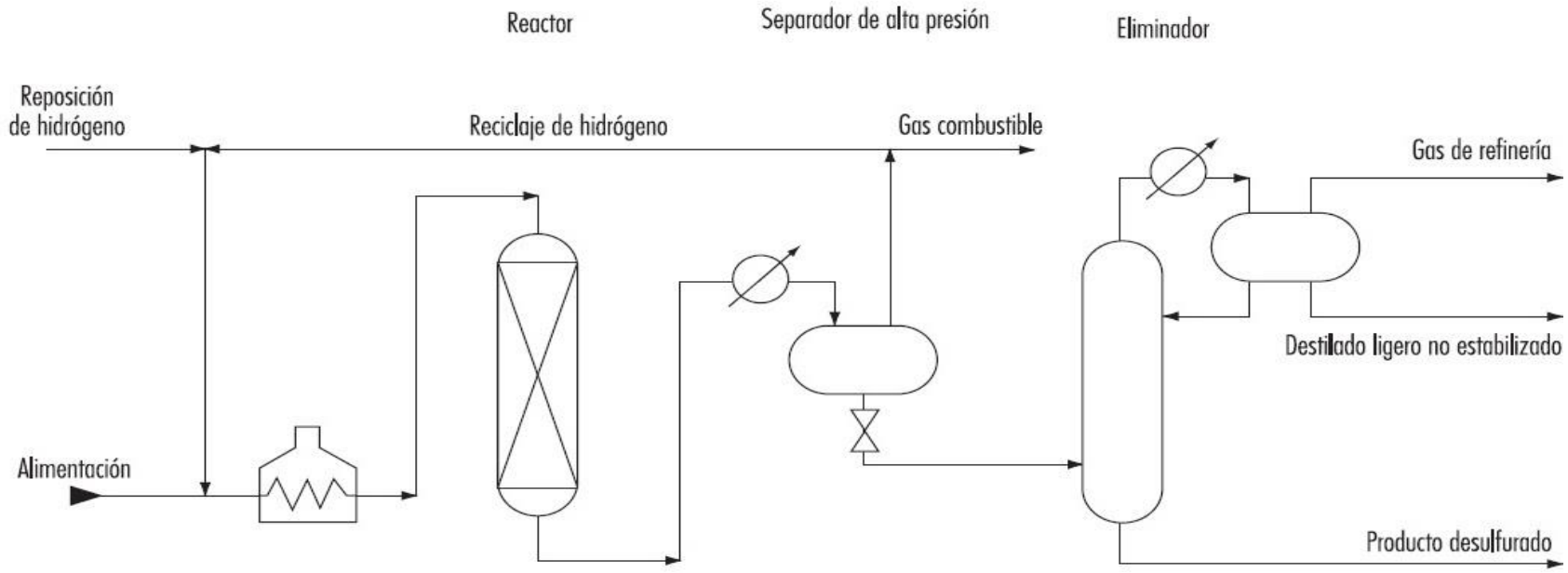
Si la fracción hidrocarbúrica está destinada a ser usada como combustible, en la combustión del combustible resultará entonces que cualesquiera componentes sulfurados presentes en el mismo serán convertidos en óxidos de azufre, que son dañinos para el medio ambiente por formación de lluvia ácida. Es por ello por lo que es necesario quitar tanto como sea posible del contenido de azufre de las fracciones hidrocarbúricas derivadas del petróleo bruto, tales como las fracciones de gasolina, combustible Diesel, gasóleos y similares.

Los productos del proceso son: gasolina desulfurada, naftas ligera y pesada desulfurada, gas oil desulfurado

Los procesos convencionales de hidrodesulfuración constan básicamente de un sistema de reacción donde los compuestos orgánicos de azufre reaccionan con el hidrogeno para obtener compuestos orgánicos y ácido sulfhídrico, un sistema de separación para eliminar los compuestos ligeros (i.e. H_2, H_2S e hidrocarburos ligeros) del diesel y un sistema de recirculación, existen diversas tecnologías basadas en esta configuración.

El sistema de reacción consta usualmente de reactores empacados de tres fases, son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (gasóleo), la fase gas (H_2 y H_2S) y la fase sólida (catalizador). Estos son operados a co-corriente, es decir, la fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador, tipo cobalto/molibdeno sobre alúmina, se mantiene fija.

igura 78.23 • Esquema del proceso de hidrodesulfuración.



Fuente: OSHA 1996.

DESECHOS

Las refinerías generan grandes cantidades de desechos sólidos; los principales son las partículas catalíticas de las unidades de desintegración, finos de coque, sulfuros de hierro, medios de filtración, y diferentes lodos (de la limpieza de los tanques, separadores de aceite y agua, y sistemas de tratamiento de las aguas servidas).

Las impurezas se definen como todo aquel material contenido en el petróleo que no esté constituido por carbono e hidrógeno. En la actualidad se considerandos clases de impurezas Oleofóbicas y Oleofílicas:

- IMPUREZAS OLEOFÓBICAS: Son impurezas que no se encuentran disueltas en el hidrocarburo. Las principales impurezas Oleofobicas son, Las Sales, El Agua y Los Sedimentos de Petróleo
- IMPUREZAS OLEOFÍLICAS: Son impurezas que se encuentran disueltas en el hidrocarburo Las principales impurezas Oleofílicas son, Compuestos de Azufre, Compuestos Órgano-Metálicos, Ácidos Nafténicos y Compuestos nitrogenados

PROCESOS DE TRATAMIENTO DE IMPUREZAS DEL PETRÓLEO.

Para evitar o minimizar los efectos de las impurezas se realizan fundamentalmente tres tratamientos.

- Decantación de tanques
- Desalado
- Inyección de NaOH

- Decantación de tanques: Consiste en decantar el agua libre presente en el petróleo, por gravedad, en la decantación la temperatura es muy importante ya que tiene u papel muy importante ya que a mayor temperatura menor viscosidad y por lo tanto se mejora la decantación del agua.
- Inyección de NaOH: Este tipo de tratamiento comparado con los demás no elimina el contaminante si no que minimiza el efecto por transformación de sales, se inyecta una solución de cloruros de calcio y magnesio en cloruros de sodio, el cloruro de sodio tiene una hidrolisis menor el cual minimiza la corrosión de la unidad.