

JOSÉ LLUCH URPI

TECNOLOGÍA Y MARGEN DE REFINO DEL PETRÓLEO



© José Lluch Urpí, 2008

Reservados todos los derechos.

«No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.»

Ediciones Díaz de Santos

E-mail: ediciones@diazdesantos.es

Internet: <http://www.diazdesantos.es/ediciones>

ISBN: 978-84-7978-875-9

Depósito legal: M. 33.198-2008

Diseño de cubierta: Ángel Calvete

Fotocomposición: Fer

Impresión: Edigrafos

Encuadernación: Rústica-Hilo

Impreso en España

Índice

CAPÍTULO 1. EL CRUDO DE PETRÓLEO	1
1.1. Generalidades y caracterización básica	1
1.2. Clasificación de los crudos	13
1.3. Caracterización de los crudos	17
CAPÍTULO 2. LIBROS DE CRUDO (<i>CRUDE ASSAYS</i>)	23
2.1. Generalidades	23
2.2. Otras determinaciones analíticas	28
Anexo 2.1. Libro de crudo del Arabia Ligero	41
CAPÍTULO 3. BANCO DE DATOS DE CRUDOS	49
3.1. Introducción	49
3.2. Tipos de crudos según origen	50
Anexo 3.1. Banco de datos de crudos	55
CAPÍTULO 4. MEZCLA DE CRUDOS	63
4.1. Introducción	63
4.2. Leyes de mezcla	63
CAPÍTULO 5. LOS PRODUCTOS DE REFINO	81
5.1. Combustibles	82
5.2. GLP	85
5.3. Combustibles de automoción	93
5.3.1. Gasolinas	93
5.3.2. Características y contaminación atmosférica	111
5.3.3. Gasóleos	116

5.4. Combustibles de aviación	130
5.4.1. Gasolina de aviación	130
5.4.2. <i>Jet Fuel</i>	133
5.5. Fueloil	138
5.6. Lubricantes	142
Anexo 5.1. Especificaciones españolas para los combustibles	153
Anexo 5.2. Especificaciones de CLH para los combustibles	173
Anexo 5.3. Especificaciones de combustibles para aviación	189
 CAPÍTULO 6. LOS MERCADOS	 193
6.1. El mercado de crudos	194
6.2. El transporte de crudos	197
6.3. El mercado de productos	200
6.4. El transporte de productos	203
 CAPÍTULO 7. PROCESOS Y ESQUEMAS DE REFINO	 205
7.1. Esquemas de refino	205
7.2. <i>Topping</i>	208
7.2.1. Destilación atmosférica	208
7.3. Servicios auxiliares	217
7.4. Descripción del sistema de <i>topping</i>	219
7.4.1. Cálculo de rendimientos y propiedades de los productos de <i>topping</i>	221
7.5. <i>Hydroskimming</i>	233
7.5.1. Reformado catalítico	233
7.5.2. Endulzamiento	247
7.5.3. Desulfuración	250
7.5.4. Tratamiento con aminas	257
7.5.5. Recuperación de azufre	260
7.5.6. Descripción del sistema a <i>hydroskimming</i>	261
7.5.7. Cálculo de rendimientos y propiedades de los productos a <i>hydroskimming</i>	264
7.6. Conversión	292
7.6.1. Destilación a vacío	292

ÍNDICE

xi

7.6.2. <i>Fluid Catalytic Cracking</i> (FCC)	295
7.6.3. Descripción del esquema de conversión	302
7.6.4. Postratamiento de productos de FCC	305
7.6.5. Pretratamiento de la carga	308
7.6.6. Cálculo de los rendimientos a conversión	313
7.7. Conversión profunda	320
7.7.1. Coquización	320
7.7.2. Descripción del esquema a conversión profunda	327
7.7.3. Cálculo de los rendimientos a conversión profunda	329
7.8. Otros procesos y esquemas	334
7.8.1. <i>Visbreaking</i>	336
7.8.1.1. Sistema con <i>visbreaking</i>	341
7.8.2. <i>Hydrocracking</i>	346
7.8.2.1. Sistema de conversión con <i>hydrocracking</i>	353
7.9. Otros procesos para gasolinas	361
7.9.1. MTBE	362
7.9.2. ETBE y TAME	365
7.9.3. Alquilación	366
7.9.4. Isomerización	368
7.10. Refino de bases lubricantes	375
7.10.1. Destilación a vacío	375
7.10.2. Desasfaltado	377
7.10.3. Extracción de aromáticos	378
7.10.4. Hidrotratamiento	380
7.10.5. Desparafinado	380
7.10.6. Balance global del proceso	382
7.11. <i>Steam cracking</i>	383
CAPÍTULO 8. EL MARGEN DE REFINO	391
8.1. El margen de refino	391
8.1.1. Cálculo del margen de refino	392
8.2. Significado económico	408

CAPÍTULO 9. OPTIMIZACIÓN	413
9.1. Optimización	413
9.2. Programación lineal	414
9.3. Formulación de modelos LP	415
9.4. Los modelos de programación lineal como herramienta de gestión	434
 ÍNDICE ANALÍTICO	 441

Prólogo

Una de cada tres refinerías que necesitaremos en los próximos 25 años no existe, está aún por construir. Para 2030 las necesidades mundiales de energía aumentarán en un 50% respecto a las correspondientes del 2007. En términos de crecimiento de la demanda de petróleo, significará pasar de 82 millones de bbl/d a 120 millones de bbl/d. Buena parte de este incremento del consumo energético vendrá de los países en desarrollo en su esfuerzo por alcanzar niveles aceptables de prosperidad para sus sociedades.

La capacidad de producción y la demanda de productos de refinería están prácticamente igualadas. La industria de refino —que en las últimas décadas acometía fundamentalmente inversiones defensivas dirigidas a cumplir especificaciones medioambientales y de calidad de sus productos— deberá incrementar la capacidad mundial de refino en 40 millones de bbl/d.

Simultáneamente, el esquema tradicional de refino va a requerir importantes transformaciones. El sector afronta importantes retos tecnológicos dirigidos a incorporar a su estructura de producción procesos de alta tecnología capaces de aumentar la producción de compuestos ligeros hidrogenados hasta un 85%-90%, frente al promedio actual del 65%. Para un mismo consumo de crudos, las refinerías podrían aportar 10 millones de bbl/día más de combustibles para el sector del transporte. Igualmente, los esquemas de refino habrán de adaptarse para integrar aportaciones crecientes de corrientes de biocombustibles, corrientes procedentes de GTL o crudos extrapesados, etc.

Todo ello, requiere movilizar ingentes recursos en inversiones económicas, proyectos de ingeniería, etc. Pero, sobre todo, demanda la preparación de licenciados e ingenieros bien formados en la tecnología y economía del refino de petróleo. Este libro, *Tecnología y Margen de Refino del Petróleo*, está escrito con la clara vocación de convertirse en libro de referencia para los estudiantes y nuevos profesionales del refino del petróleo. Aporta el mejor conocimiento sistemático y actualizado de los productos y procesos, de los esquemas y márgenes del refino. Lo hace desde un enfoque que busca la utilidad y la aplicación de los conocimientos, lo que se facilita con numerosos ejercicios prácticos en cada capítulo.

En el origen y la preparación de este libro se encuentran los cursos impartidos por su autor, José Lluch, a los alumnos de los programas master de post-

grado del Instituto Superior de la Energía, desde su doble labor de profesor y de director del programa master en Refino, Petroquímica y Gas.

La experiencia no vale nada sino va acompañada de reflexión y estudio. Es por eso que la actividad profesional de José Lluch ha sido especialmente fructífera. Sus responsabilidades en planificación y control de la producción y, posteriormente, en planificación estratégica, en el complejo petroquímico de Tarragona y en la organización central de Repsol Petróleo han ido más allá de convertir al autor en un experto en la materia, ya que han ido a acompañadas con la generación de escuela entre sus colaboradores.

Su posterior labor en la dirección de los proyectos de I+D de refino en Repsol, y su activa participación en foros técnicos internacionales como CONCAWE, determinan que José Lluch sea hoy una autoridad en el campo del refino actual y sus retos tecnológicos. Hoy nos contamos por centenares los profesionales y directivos de la industria de la energía que valoramos al autor como maestro nuestro en el área del refino.

Con José Lluch se confirma el aforismo *primum cognoscere, deinde docere*. No se puede enseñar bien un tema que no se aprecia y no se puede apreciar un tema que no se domina. Quien carece de sólidos conocimientos fundamentales difícilmente puede inducir la motivación de otros para que aprendan ni contagiar un entusiasmo que no se posee. Sin motivación no hay aprendizaje: el acto de aprender no es exclusivamente racional, requiere, también, interés y motivo.

En el ámbito educativo, José Lluch destaca claramente del promedio de profesores del ISE entre las exigentes valoraciones de la actividad docente que realizan los alumnos. Esto es resultado, nuevamente, del personal método de trabajo por el que, curso tras curso, mejora, actualiza, adapta, pule los contenidos de sus clases y provoca la implicación de sus alumnos en esta mejora para, en definitiva, rentabilizar mejor la transferencia de conocimiento. Un maestro no solo conoce, no solo motiva. También es un ejemplo, un modelo que apetece seguir.

Este es un libro esperado. Hacia falta un libro de la tecnología del refino en castellano. Pero, además este libro que tiene el lector en sus manos es un buen libro. Participa, por su diseño y estructura, de las tres condiciones que Vitrubio exigía para toda obra maestra: firmeza, utilidad y belleza. La solidez que la experiencia y autoridad del autor ha reflejado en el texto, la utilidad de la orientación práctica del mismo, y la armonía de un texto sistemática y metódicamente bien acabado.

JOSÉ PINA OLMOS.

Director del Instituto Superior de la Energía.

Introducción

El objetivo técnico de la actividad del refino es satisfacer la demanda de los productos de refino (principalmente combustibles) en cantidad, calidad y tiempo según las necesidades del mercado. Las refinerías adaptan sus esquemas con la inclusión de una serie de procesos de refino y procesan el crudo o mezcla de crudos más adecuada para conseguir este objetivo técnico.

La primera refinería de petróleo se instala en EE UU en 1861 dedicada a la obtención por destilación atmosférica discontinua de keroseno de iluminación. En 1870 se desarrolla la destilación a vacío que permite la producción de aceites lubricantes y asfaltos como coproducto.

En 1890 con la utilización del motor de combustión interna se crea la demanda de gasolinas y gasóleos, mientras que con la aparición de alumbrado eléctrico decae la demanda de keroseno. Como consecuencia de la Primera Guerra Mundial se produce un gran incremento de la demanda en gasolinas y se desarrolla en 1913 el proceso de *cracking* térmico de fracciones pesadas de destilación sometidas a altas presiones y temperaturas que permite ajustar la producción a la demanda de gasolinas y gasóleos.

La evolución del motor de combustión a partir de los años 1930s obliga a la utilización de una gasolina de mayor octano y se desarrollan procesos como el *cracking* catalítico, el reformado térmico y la polimerización catalítica. Se desarrollan otros procesos como la hidrodesulfuración para rebajar el contenido de azufre, la coquización de residuos para producir gasolinas y gasóleos, la extracción con disolventes para mejorar la calidad de los aceites lubricantes, el desparafinado con disolventes para mejorar el punto de congelación de los mismos, el *visbreaking* para reducir la viscosidad de los fuelóleos y aparecen en las refinerías coproductos como el coque, los aromáticos, las parafinas y productos base para la petroquímica.

En los años 1940s la demanda generada por la Segunda Guerra Mundial exige nuevas innovaciones en el refino; aparece, por ejemplo, el proceso de alquilación, que permite obtener gasolinas de alto octano para la aviación, el *Fluid catalytic cracking* para incrementar la producción de gasolinas y la producción de bases petroquímicas utilizadas en la producción de explosivos y el caucho sintético.

Es durante el período 1950-1970 cuando se desarrollan el reformado catalítico que permite mejorar la calidad y rendimiento en gasolinas, el desasfaltado, los hidrotratamientos como la hidrodeshidrosulfuración a alta presión y el *hydrocracking*.

Se puede considerar, por tanto, que la tecnología de refino es una tecnología madura, que en su desarrollo se ha venido adaptando a los cambios de demanda y a la calidad exigida a los combustibles con los procesos adecuados. En las refinerías actuales se siguen utilizando los procesos desarrollados a lo largo de estos años, algunos de ellos, pocos, en especial los procesos de *cracking* y reformado térmico han desaparecido, del resto permanecen los procesos pero lo que ha mejorado y sigue mejorándose es la tecnología utilizada y especialmente los catalizadores.

El factor que ha permanecido invariable a lo largo de los años es el objetivo económico del refino.

El objetivo económico de la actividad de refino es conseguir el máximo beneficio económico, medido por la ecuación de margen que queda definida como la diferencia entre el producto de las ventas de los productos menos el coste del crudo utilizado para obtenerlos. Además a este margen bruto hay que descontar el coste económico de la operación. Esta definición de margen implica a los tres grandes factores a tener en cuenta: por un lado los crudos y los productos, por otro la tecnología capaz de transformar los primeros en los segundos y por último los mercados y el entorno en el que se realiza el margen.

Desde el punto de vista técnico el libro abarca la descripción y caracterización de los crudos, en especial en aquellas características básicas que permiten la diferenciación por su calidad. Los productos, su producción, descripción, caracterización y el estudio de las características que son críticas en su utilización tanto como combustibles como lubricantes.

Como nexo entre los crudos y los productos se describen los procesos físicos y químicos capaces de transformar los primeros en los segundos. Además de su descripción técnica se incide en la influencia de las distintas variables que condicionan los rendimientos y calidades de los productos obtenidos en cada uno de ellos. Se hace especial hincapié en el objetivo de cada proceso, se trata de analizar porqué y para qué se utilizan, cuál es su papel en el esquema de refino, qué aportan en términos de cantidad y calidad a los productos finales.

Desde el punto de vista económico se describe la metodología de cálculo de rendimientos y calidades de productos que pueden obtenerse en diferentes esquemas de refino: *Topping*, *Hydroskimming*, conversión y conversión profunda, para una serie de crudos que cubren un amplio espectro de los disponibles en el mercado. Una vez conocidos los rendimientos se describe el

método de cálculo para poder obtener el valor del margen de refino y aplicarlo a diferentes mercados.

La metodología utilizada en el libro parte del conocimiento del crudo y de los productos y partiendo del proceso básico de destilación atmosférica, comparar los rendimientos y calidades obtenidas para los crudos citados anteriormente con la demanda en cantidad y calidad de productos combustibles para un mercado desarrollado como puede ser el español. A partir de esta comparación se van introduciendo nuevos procesos que conducen a medida que la refinería adquiere mayor complejidad a una mejor correlación entre la producción y la demanda.

Además de las descripciones se han introducido una serie de ejercicios que obligan al cálculo manual de mezclas de crudos y componentes de combustibles, cálculo de rendimientos y calidades para esquemas a *topping* y *hydroskimming* y por último el cálculo del margen de refino para diferentes esquemas y entornos de mercados y precios. La tecnología actual dispone de una gran variedad de modelos de cálculo con los que, desafortunadamente, el joven profesional puede resolver los más variados cálculos pero, en un gran número de casos, sin un conocimiento real de las variables que se manejan.

Los datos de rendimientos y calidades que se indican en los procesos que se estudian proceden de datos reales o experimentales de procesos existentes en unas determinadas refinerías y plantas piloto, otros datos proceden de literatura abierta de licenciados de tecnología. Es necesario aclarar, en especial para los estudiantes o jóvenes profesionales que este tipo de datos dependen del entorno en que se hayan obtenido, tanto en cuanto a calidad de la alimentación al proceso como del valor de las variables de operación y en especial, para los procesos catalíticos, del estado en el ciclo de vida del catalizador, por lo tanto son datos válidos orientativos, típicos en algunos casos, y que en su utilización práctica pueden diferir de los datos reales.

El libro se estructura en seis grandes áreas:

Del Capítulo 1 al 5 se describen los crudos, los libros de crudo (*crude assays*), las bases de datos de crudos y, por último, la mezcla de crudos.

El Capítulo 5 está dedicado a los productos, los combustibles y los lubricantes, con una especial atención a las especificaciones que deben cumplir desde el punto de vista comercial.

El Capítulo 6 trata de los mercados de crudos y productos y del transporte.

El Capítulo 7 trata de los procesos y los esquemas de refino, empezando con el *topping*, y siguiendo por el *hydroskimming*, la conversión y la conversión profunda. En este capítulo se incluyen también otros procesos de mejora

de calidad de gasolinas, la fabricación de bases lubricantes y por último una breve descripción del *steam cracking* para la obtención de bases para petroquímica.

El Capítulo 8 trata del margen de refino, su cálculo y significado económico.

Por último se ha introducido un Capítulo 9 que trata de los fundamentos de la optimización mediante programación lineal aplicada a la industria de refino.

JOSÉ LLUCH URPI.
Marzo 2008.

Tabla 7.3. Rendimientos y propiedades de naftas

		AMNA		ARABIA LT		BRENT		FORCADOS		MAYA	
		% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol
RENDIMIENTOS											
Fuel Gas		0,12	0,28	0,09	0,21	0,09	0,21	0,09	0,22	0,09	0,23
Propano	C ₃	0,24	0,39	0,17	0,29	0,72	1,18	0,02	0,03	0,21	0,38
Butano	C ₄	0,91	1,31	0,86	1,27	1,81	2,59	0,05	0,08	0,49	0,78
Nafta Ligera	C ₅ -80	4,98	6,19	4,83	6,27	6,70	8,32	2,11	2,60	2,74	3,82
Nafta Pesada	80-160	12,11	13,66	11,23	12,99	14,34	15,73	9,10	10,37	8,08	9,97
1. ^a Extracción	160-240	9,74	10,31	14,79	16,02	14,22	14,69	15,54	16,44	10,29	11,89
2. ^a Extracción	240-300	11,19	11,37	9,09	9,35	11,89	11,74	19,02	19,08	7,76	8,43
3. ^a Extracción	300-360	11,14	11,10	11,41	11,31	10,99	10,56	14,58	14,33	7,34	7,66
4. ^a Extracción	360-370	1,43	1,41	1,82	1,75	1,50	1,42	2,76	2,66	1,35	1,38
Residuo atmosférico	370 ⁺	48,14	43,99	45,70	40,55	37,74	33,56	36,73	34,19	61,65	55,45
PROPIEDADES											
NAFTA LIGERA											
Densidad	kg/l	0,6705		0,6613		0,6774		0,7127		0,6644	
Azufre	%peso	0,001		0,035		0,001		0,003		0,029	
PVR	psi	0,63		0,66		0,65		0,48		0,65	
Nº Octano RON		65,0		63,0		69,4		74,9		65,1	
Nº Octano MON		66,30		65,6		64,0		73,3		67,3	
Benceno	% Vol										
Destilación ASTM D86											
Punto inicial	°C	32		32		32		39		32	
5 % Vol. destilado	°C	38		38		37		62		38	
10 % Vol. destilado	°C	42		44		42		68		44	
30 % Vol. destilado	°C	48		48		47		68		48	
50 % Vol. destilado	°C	60		60		58		68		60	
70 % Vol. destilado	°C	62		63		62		68		63	
90% Vol. destilado	°C	66		65		68		72		65	
95% Vol. destilado	°C	69		66		71		73		68	
Punto final	°C	73		72		73		74		73	
NAFTA PESADA											
Densidad	kg/l	0,7393		0,7415		0,7553		0,7706		0,7486	
Azufre	% peso	0,008		0,042		0,001		0,007		0,110	
PVR	psi	0,06		0,05		0,04		0,04		0,04	
Nº octano RON		39,8		42,5		55,1		62,4		47,3	
Nº octano MON		38,4		44,9		55,9		63,4		47,6	
Naftenos (PONA)		32,5		16,93		37,83		50,76		25,11	
Aromáticos (PONA)		5,90		13,57		12,87		16,41		13,97	
Benceno	% Vol.										
Destilación ASTM D 86											
Punto Inicial	°C	102		103		103		103		103	
5% Vol. destilado	°C	104		105		106		106		106	
10% Vol. destilado	°C	106		107		108		108		108	
30% Vol. destilado	°C	108		111		111		111		111	
50% Vol. destilado	°C	117		120		120		120		119	
70% Vol. destilado	°C	126		131		131		130		129	
90% Vol. destilado	°C	136		139		142		141		138	
95% Vol. destilado	°C	139		143		145		144		142	
Punto final	°C	146		147		148		147		147	

Tabla 7.4. Rendimientos y propiedades de los destilados medios

		AMNA		ARABIA LT		BRENT		FORCADOS		MAYA	
		% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol
RENDIMIENTOS											
1.ª Extracción	160-240	9,74	10,31	14,79	16,02	14,22	14,69	15,54	16,44	10,29	11,89
2.ª Extracción	240-300	11,19	11,37	9,09	9,35	11,89	11,74	19,02	19,08	7,76	8,43
3.ª Extracción	300-360	11,14	11,10	11,41	11,31	10,99	10,56	14,58	14,33	7,34	7,66
PROPIEDADES											
1ª EXTRACCIÓN											
Densidad	kg/l	0,7879		0,7917		0,8020		0,8305		0,7997	
Azufre	% peso	0,062		0,137		0,016		0,027		0,614	
Aromáticos	% vol	11,65		19,50		20,93		24,58		21,58	
Poliaromáticos	% peso	0,05		0,04				0,02		0,05	
Punto de humo	mm	28,2		24,3		23,1		20,2		23,1	
Punto de cristalización	°C	-40,9		-48,5		-55,6		-59,5		-49,1	
Punto de niebla	°C	-44,5		-51,2		-58,2		-82,3		-52,1	
Punto de inflamación	°C	64,2		57,4		58,9		60,7		55,3	
Viscosidad @ 50°C	cSt	1,15		1,18		1,06		1,39		1,20	
Índice de cetano	% Vol.	52,0		46,6		42,8		33,8		41,2	
Destilación ASTM D86											
Punto Inicial	°C	180		179		179		180		178	
5 % Vol. destilado	°C	187		180		181		182		179	
10 % Vol. destilado	°C	194		181		183		183		179	
30 % Vol. destilado	°C	198		189		190		196		185	
50 % Vol. destilado	°C	205		196		198		203		192	
70 % Vol. destilado	°C	212		204		207		211		203	
90 % Vol. destilado	°C	220		216		218		220		217	
95 % Vol. destilado	°C	223		220		221		222		220	
Punto Final	°C	224		223		224		224		223	
2ª EXTRACCIÓN											
Densidad	kg/l	0,8206		0,8345		0,8389		0,8758		0,8504	
Azufre	% peso	0,106		0,938		0,102		0,067		1,737	
Poliaromáticos	% vol	0,29		0,10				0,15		0,31	
Punto de niebla	°C	-13,9		-20,0		-22,5		-36,6		-22,1	
Punto de inflamación	°C	98,9		98,8		98,6		98,7		98,4	
Viscosidad @ 50 °C	cSt	2,25		2,30		2,26		2,87		2,48	
Índice de cetano	% Vol.	57,1		51,9		50,2		38,8		46,1	
Destilación ASTM D86											
Punto Inicial	°C	253		253		253		253		253	
5% Vol. destilado	°C	255		255		255		255		255	
10% Vol. destilado	°C	256		256		255		256		255	
30% Vol. destilado	°C	259		259		259		269		258	
50% Vol. destilado	°C	264		264		264		263		263	
70% Vol. destilado	°C	270		271		270		269		269	
90% Vol. destilado	°C	278		278		276		277		277	
95% Vol. destilado	°C	280		280		280		280		280	
Punto final	°C	282		282		282		282		281	
3ª EXTRACCIÓN											
Densidad	kg/l	0,8370		0,8660		0,8631		0,8939		0,8844	
Azufre	% peso	0,148		1,75		0,366		0,187		2,329	
Poliaromáticos	% peso	2,50		2,30				3,50		2,59	
Punto de niebla	°C	14,1		-1,1		3,4		-2,1		-1,3	
Punto de inflamación	°C	128		128,7		128		128,6		129,2	
Viscosidad @ 50 °C	cSt	4,65		4,49		4,69		6,51		5,06	
Índice de cetano	% Vol.	59,2		50,0		50,7		42,5		45,0	
Destilación ASTM D86											
Punto inicial	°C	310		310		310		310		310	
5% Vol. destilado	°C	311		312		311		312		312	
10% Vol. destilado	°C	312		313		312		312		313	
30% Vol. destilado	°C	314		316		314		315		317	
50% Vol. destilado	°C	319		321		319		321		323	
70% Vol. destilado	°C	325		327		325		328		328	
90% Vol. destilado	°C	334		334		334		335		335	
95% Vol. destilado	°C	336		337		336		337		337	
Punto final	°C	338		338		338		339		339	

Tabla 7.5. Rendimientos y propiedades de los destilados pesados y residuo atmosférico

		AMNA		ARABIA LT		BRENT		FORCADOS		MAYA	
		% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol	% peso	% vol
RENDIMIENTOS											
4.ª Extracción	360-370	1,43	1,41	1,82	1,75	1,50	1,42	2,76	2,66	1,35	1,38
Residuo atmosférico	370+	48,14	43,99	45,70	40,55	37,74	33,56	36,73	34,19	61,65	55,45
PROPIEDADES											
4.ª EXTRACCIÓN											
Densidad	kg/l	0,8471		0,8925		0,8774		0,9104		0,9034	
Azufre	% peso	0,167		2,15		0,455		0,25		2,67	
Poliaromáticos	% peso	3,53		6,40				7,20		5,37	
Punto de niebla	°C	28,7		11,6		18,8		13,3		12,1	
Punto de inflamación	°C	147,2		147,2		147,2		147,2		147,2	
Viscosidad @ 50 °C	cSt	7,16		8,05		9,22		13,45		8,93	
Destilación ASTM D86											
Punto Inicial	°C	353		353		353		353		353	
5% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
10% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
30% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
50% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
70% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
90% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
95% Vol. destilado	°C	354		354		354		354		354	
Punto final	°C	355		355		355		355		355	
RESIDUO ATMOSFÉRICO											
Densidad	kg/l	0,9122		0,9667		0,9321		0,9440		1,0272	
Azufre	% peso	0,286		3,41		0,831		0,341		4,46	
Punto de inflamación	°C	196,8		191,6		189,3		176,3		205	
Viscosidad @ 50 °C	cSt	244,2		411,74		189,2		150,1		90765	
Viscosidad @ 100 °C	cSt	30,1		37,41		20,9		18,67		991	
Punto de vertido	°C	35,7		37,0		37,6		33,8		44,2	
Níquel	mg/kg	10,2		7,6		2,82		7,77		77,5	
Vanadio	mg/kg	2,2		33,2		13,15		1,9		568	
Carbono Conradson	% peso	6,58		10,13		5,06		3,22		19,4	

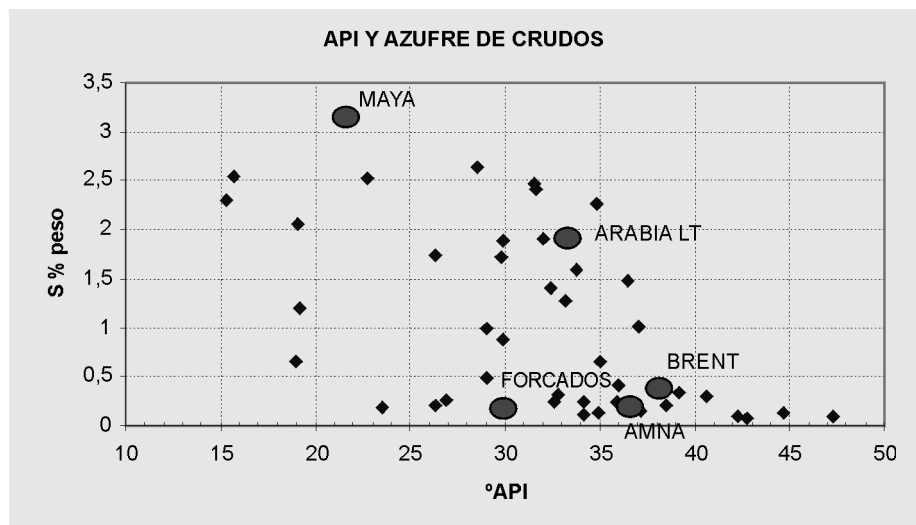


Figura 7.2. Selección de crudos.

Nafta ligera

Corresponde al corte TBP $C_5-80^{\circ}C$. Los rendimientos se sitúan entre el 2,1% en peso y el 5,0% en peso, los contenidos en azufre son bajos excepto para la nafta correspondiente al crudo Maya. Las densidades están en el orden 0,66-0,67 kg/l para la mayor parte de los crudos excepto para los de tipo nafténico, como el Forcados, en el que la mayor presencia de hidrocarburos de este tipo da lugar a densidades superiores, en este caso de 0,713 kg/l. De la misma forma, los números de octano Research están en el intervalo de 63 y 67 excepto, de nuevo, para las de tipo nafténico que, como en el caso del Forcados, el valor es de 74,9. El destino final es la formulación de gasolinas, a pesar de su bajo octano. Para mejorar esta característica la nafta ligera suele procesarse en procesos de isomerización. También se utiliza para la obtención de monómeros petroquímicos en las unidades de *Steam cracker*.

Nafta pesada

Corresponde al corte 80-160 $^{\circ}C$, los rendimientos se sitúan entre el 8% en peso y el 14% en peso. Su número de octano es inferior al de la nafta ligera y muy bajo, entre 40 y 60, y por lo tanto no la hacen apta para su uso directo en la formulación de gasolinas. Es necesario su procesamiento en unidades de reformado catalítico para aumentar este octano. Como en el caso de la nafta ligera, la pesada puede utilizarse también como alimentación al *steam cracker*.

Keroseno

Corresponde a la 1.^a extracción lateral de la columna de destilación y para un corte TBP 160-240 °C, los rendimientos oscilan entre el 10% en peso y el 15% en peso. El procedente de crudo Maya presenta mayor contenido en azufre, del orden del 0,6% en peso. Puesto que su destino final será como componente del keroseno de aviación o de gasóleo de automoción, sus propiedades de frío e índice de cetano son muy importantes. Destaca el bajo índice de cetano de la extracción procedente de crudo Forcados como corresponde a la naturaleza nafténica de dicho crudo, que a su vez da unas mejores propiedades de frío: punto de niebla, congelación y POFF que otros crudos de tipo parafínico, mientras que como contrapartida estos presentan unos valores de índice de cetano mayores.

Diésel

Es la 2.^a extracción atmosférica y corresponde al corte TBP 240 –300 °C, aquí empiezan a verse grandes diferencias en rendimientos en función del crudo, con valores que van desde el 7,8% en peso en el crudo Maya hasta el 19% en peso para el crudo Forcados; el rendimiento para este último es excepcional y pocos crudos del mercado dan estos valores tan altos, sin embargo, como contrapartida, la ya indicada para el caso de la 1.^a extracción: su bajo índice de cetano y elevada densidad. Los contenidos en azufre empiezan a ser importantes, siendo el de crudo Maya el mayor con un 1,9% en peso frente al 0,07% en peso para el procedente de Forcados.

Gasoil

Es la 3.^a extracción y corresponde a un corte 300-360 °C. Los rendimientos varían entre un 7,3% en peso para el Maya a un 14,5% en peso para el Forcados. Los índices de cetano varían bastante en función del tipo de crudo, podemos encontrar valores desde el de 42,5 para el crudo Forcados hasta un valor de 59,2 para un crudo parafínico como el Amna. Como ya se ha indicado anteriormente, el punto final dependerá de las propiedades de frío de cada crudo. Para el procedente de crudo Amna el valor de punto de niebla es de 14 °C, valor muy superior al especificado en la formulación de gasóleos, con lo que el punto final de corte para este crudo u otros del mismo tipo parafínico no podrá superar los 345 °C, con la consiguiente pérdida en rendimiento sobre crudo de este corte.

Gasoil pesado

Es la 4.^a extracción corresponde al corte 360-370 °C. Normalmente esta extracción, muy estrecha, se introduce en las columnas atmosféricas para poder mejorar las propiedades de frío de la 3.^a extracción y es una alternativa a una mejora en la eficiencia de la columna en esta zona, ya que en caso contrario el

fraccionamiento entre la fracción gasoil y el residuo hace que el *overlap* existente sea muy alto. Los rendimientos en esta fracción son muy pequeños, entre el 2-3% y el producto sólo puede emplearse en la formulación de fueloil o como alimentación a las unidades de conversión. La diferencia de calidad entre ellas tiene poco significado práctico.

Residuo atmosférico

Es el residuo no destilado por encima de los 370 °C. Su destino es la formulación de fueloil o como alimentación a las unidades de destilación a vacío para la obtención de destilados a procesar en unidades de conversión. Desde el punto de vista de la formulación del fueloil, las propiedades más importantes a tener en cuenta son su contenido en azufre y metales y viscosidad.

De entre los crudos analizados destaca la alta viscosidad y azufre del procedente del crudo Maya, así como su elevado rendimiento. Las diferencias entre crudos pueden llegar a ser muy importantes.

7.3. SERVICIOS AUXILIARES

Para el funcionamiento de una unidad de procesos es necesario consumir energía y productos auxiliares:

- Combustible líquido o gas.
- Electricidad.
- Agua (procesos, calderas, refrigeración, servicios).
- Vapor.
- Aire.
- Nitrógeno.
- Productos químicos.

Como combustible líquido se utiliza fueloil producido en la propia refinería, y como combustible gas el fuel gas producido durante el propio proceso de refinó. Como el poder calorífico de ambos combustibles es diferente se utiliza el concepto de Fueloil Equivalente (FOE) para designar el fuel combustible. Para un poder calorífico de 40,1 MJ/kg, una tonelada de fueloil líquido equivale a 1 tonelada de FOE y a 0,82 toneladas de fuel gas de 49,0 MJ/kg de poder calorífico. También puede utilizarse gas natural del exterior.

En una refinería el suministro de electricidad tiene dos orígenes: compras del exterior o producción propia vía central térmica o cogeneración. En las cogeneraciones puede utilizarse combustible propio de refinería o bien gas natural del exterior. Las refinerías dotadas con producción propia obtienen un balance de su producción con sus necesidades y ventas al exterior.

El consumo de agua en una refinería es muy elevado, dependiendo del sistema de refrigeración utilizado (aire frente a agua) su consumo relativo pue-

de alcanzar valores del orden de las 4 t agua/t de crudo. Los tipos de agua utilizados son tres: agua de procesos a utilizar en calderas o en equipos, agua de refrigeración y agua de servicios. Según su calidad como agua bruta y su uso, es necesario someterla a una serie de tratamientos como son clarificación, ablandamiento y desmineralización. Puesto que los productos finales de refino no contienen agua, toda la utilizada en el proceso, menos las mermas por evaporación o emisiones como vapor a la atmósfera, se recuperan vía tratamiento de aguas residuales. Sólo una mínima parte del agua se deshecha vía vertido.

El vapor se utiliza en refinería tanto en procesos como en máquinas (turbinas) y para acompañamiento y mantenimiento de temperaturas en líneas y tanques, además se utiliza también como un servicio para el lavado y acondicionamiento de recipientes. Se produce en calderas diferenciadas o en los propios procesos como parte del aprovechamiento energético de los mismos. Existen como mínimo tres redes de vapor diferenciadas por su presión de trabajo, la red de alta con una presión de hasta 40 kg/cm^2 , la red de media presión de hasta 15 kg/cm^2 y la de baja presión de unos 3 kg/cm^2 . Una serie de sistemas de reducción de vapor permite el salto de una red de alta a otra de menor presión.

El aire se utiliza en procesos y en instrumentos. El aire, del que hay que eliminar la humedad, una vez comprimido y enfriado se utiliza, en procesos como el sistema MEROX, como comburente en decoquizaciones de hornos y regeneración de catalizadores, etc., y en instrumentos, principalmente como actuadores mecánicos en válvulas.

El nitrógeno se utiliza como elemento inertizador en recipientes que han contenido atmósfera de hidrocarburos, como gas de *blanketing*, en los procesos de secado de catalizadores, para inertizar tanques y evitar de esta forma el contacto del producto contenido con la atmósfera, etc. Normalmente no se produce en refinería y se adquiere del exterior por línea de gas o en recipientes a presión.

Los productos químicos son muy variados y corresponden a los utilizados en el tratamiento de aguas, aditivos que se incorporan a los procesos para evitar corrosiones y otros.

Consumos específicos

Para un proceso determinado, se definen como tales los consumos de cada uno de estos servicios auxiliares por unidad de carga. Obsérvese que el coste de todos los servicios puede reducirse a dos conceptos: FOE y unidades monetarias.

La electricidad, que como consumo específico vendría expresada en kWh/t carga, si se compra de exterior y dado el precio del kWh se puede representar en forma de UM/t carga (Siendo UM una unidad monetaria: euros, dólares,

etc.). El agua vendrá especificada en forma de m^3/t carga, y conocido el coste del agua se representaría también en UM/t carga. Se puede considerar que la tonelada marginal de vapor se produce en una caldera específicamente destinada a ello; para producir vapor es necesario: agua, electricidad, FOE y productos químicos, excepto el FOE, que es producido en refinería, el resto de servicios pueden expresarse en UM/t carga, luego el consumo específico de vapor expresado como $\text{t vapor}/\text{t}$ carga puede expresarse como un sumando de $\text{t FOE}/\text{t}$ carga y UM/t carga. El aire no tiene precio de compra, se toma de la atmósfera, y su coste es el de purificación y compresión, en definitiva, electricidad, por lo tanto también su consumo específico que vendría dado como Nm^3/t carga puede expresarse también como UM/t carga. El nitrógeno, cuyo consumo específico vendría dado en Nm^3/t carga, siguiendo el razonamiento anterior puede expresarse también en UM/t carga, y lo mismo para los productos químicos.

Está claro que al coste en unidades monetarias de cada servicio auxiliar hay que sumarle el coste energético, FOE o electricidad, necesario (bombas, turbinas, compresores, etc.) para su puesta en servicio.

Un valor adecuado de los consumos específicos de una torre de destilación están indicados en la Tabla 7.6.

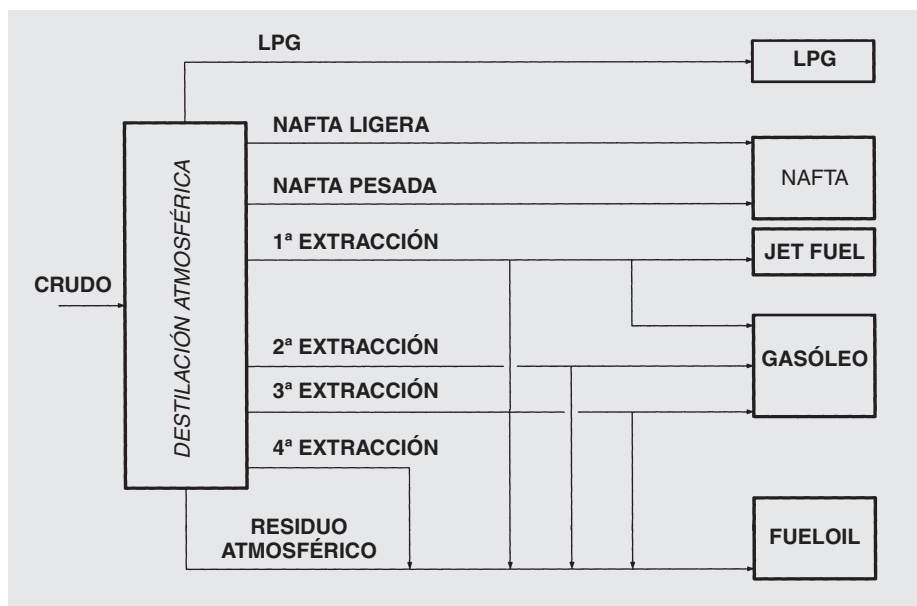
Tabla 7.6. Destilación atmosférica. Consumos específicos

Combustible	MJ/t	400-690
Electricidad	kWh/t	4-7,6
Vapor	kg/t	25-30
Agua de refrigeración	m^3/t (DT = 10 °C)	4,0
Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector refino de petróleo. Ministerio Medio Ambiente.		

7.4. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE *TOPPING*

Con la destilación atmosférica o sistema a *topping* puede establecerse una primera formulación por mezcla de sus extracciones para obtener productos comerciales. Al no existir en este esquema procesos de refino posteriores, la calidad de los productos obtenidos difícilmente cumplirán las especificaciones de producto final. El esquema correspondiente y para el número de extracciones laterales que se está considerando, se representa en la Figura 7.3.

Desde el punto de vista de productos, el destino de cada una de las extracciones de destilación será: La nafta ligera a gasolinas y la nafta pesada a nafta (*comodity*), la 1.^a extracción a keroseno de aviación y a gasóleo. Las 2.^a y 3.^a

Figura 7.3. Sistema de *topping*.

extracciones, a gasóleos y por último, el residuo atmosférico junto con la 4.^a extracción, fluidificado en la medida que sea necesario con 1.^a, 2.^a o 3.^a extracción a fueloil. Este esquema se indica en la Tabla 7.7.

Tabla 7.7. *Topping*. Mezcla de componentes

	Nafta ligera	Nafta pesada	1. ^a Extracc.	2. ^a Extracc.	3. ^a Extracc.	4. ^a Extracc.	Residuo Atm
Intervalo, °C (*)	C ₅ -80	80-160	160-240	240-300	300-360	360-370	360+
Nafta	•	•					
Gasolinas (**)	•						
Keroseno aviación			•				
Gasoil auto (***)			•	•	•		
Fueloil			•	•	•	•	•

(*) Variable, dependerá del tipo de crudo y objetivo de producción.
 (**) Cualquier tipo de gasolina: 95 RON, 98 RON.
 (***) Cualquier tipo de gasoil: Gasóleo Auto, Gasóleo de calefacción, etc.

7.4.1. Cálculo de rendimientos y propiedades de los productos de *topping*

Dadas las propiedades de las fracciones de destilación directa, para la mayor parte de los crudos existentes en el mercado es imposible formular productos comerciales a partir de un *topping*, ya que no cumplirían las especificaciones de calidad exigidas. Muy pocas refinerías tienen una estructura de este tipo; las que existen suelen responder a situaciones geográficas y de mercado muy específicas y su finalidad es la producción de *comodities* más que productos terminados combustibles.

En este libro, en la descripción de este y los posteriores esquemas de refino no se consideran todas las propiedades especificadas para los productos, únicamente las más críticas y que se indican en la Tabla 7.8. La consideración de otras propiedades podría dar lugar a rendimientos y calidades diferentes a las aquí expuestas.

Utilizando los valores de rendimientos y propiedades de cada uno de los componentes indicadas en las Tablas 7.3, 7.4 y 7.5, el procedimiento de cálculo, referido para 100 t de Arabia Ligerio, es el siguiente:

Fuel Gas y GLP

Rendimiento sobre crudo

Los rendimientos obtenidos serán en cada caso los indicados en la Tabla 7.3, ya que son productos de destilación directa y sin mezcla entre ellos:

Rdto de Fuel Gas: 0,09 % peso

Producción: 0,09 t

Rdto de Propano: 0,17 % peso

Tabla 7.8. Especificaciones de los combustibles

	Densidad Kg/l	Azufre		Índice de Cetano	Vis@50 °C cSt	RON
		ppm	% peso			
	Max	Max	Max	Min	Max	Min
Nafta	Anotar					
Gasolina	0,775	50				95,0
Keroseno aviación	0,800		0.20			
Gasóleo	0,845	50		46		
Fueloil			3,5		380	

Producción: 0,17 t
 Rdto de Butano: 0,86% peso
 Producción: 0,86 t

Nafta Total

Se obtendrá por mezcla de dos componentes: la nafta ligera y la nafta pesada. Además de otras propiedades, como el azufre, el bajo número de octano, 63 RON para la nafta ligera y 42,5 RON para la nafta pesada, hacen impensable la obtención de gasolina comercial que exige un mínimo de 95 RON. Por esta razón sólo existe la posibilidad de vender la nafta como *comodity*. La nafta suele venderse en el mercado como nafta *full range* y normalmente se exige conocer el valor de la densidad, azufre y contenido en parafinas. El cálculo para la densidad y el azufre es el siguiente:

Con los datos para cada nafta indicados en la Tabla 7.9 se procede a calcular sus propiedades:

Rendimiento sobre crudo

Será la suma de los rendimientos individuales.

Rendimiento en nafta total: $4,83 + 11,23 = 16,06\%$ peso.

Producción: 16,06 t.

Propiedades de la nafta

Densidad

La densidad es aditiva volumétricamente, la proporción en volumen de cada componente en la mezcla final es:

Nafta ligera: $(4,83/0,6613)/((4,83/0,6613) + (11,23/0,7415)) = 0,3254$

Nafta pesada: $(11,23/0,7415)/((4,83/0,6613) + (11,23/0,7415)) = 0,6746$

Tabla 7.9. Crudo Arabia ligero, datos de NAFTAS

		NAFTA ligera	NAFTA pesada
Rendimiento s/crudo	% peso	4,83	11,23
Densidad	kg/l	0,6613	0,7415
Azufre	% peso	0,035	0,042

Cuando al sistema de conversión a FCC estudiando anteriormente, se le añade una unidad de coquización, se obtienen rendimientos como los indicados en la Tabla 7.76 para los crudos de referencia que se están considerando. En su elaboración se ha considerado la formulación de fueloil basada únicamente en el *decant oil* y gasoil pesado de coquer.

En un sistema de conversión profunda se consigue para todos los crudos y productos que cumplan especificaciones excepto, de nuevo, en el número de cetano del gasóleo procedente del crudo Forcados. En el caso del fueloil, como ya se ha indicado antes está compuesto únicamente por *decant oil*, con el consiguiente regalo de calidad, tanto en azufre, ya que el este producto viene de la unidad de FCC alimentada con residuo de *mild hydrocracking* de muy bajo azufre, como en viscosidad. Realmente este producto nunca podrá considerarse comercialmente como un fueloil, tanto por sus características como por la cantidad de finos de catalizador que arrastra. En la práctica hay que buscar una vía de eliminación del *Decant oil*, una opción es trabajar en FCC a reciclo total aún a costa de operar a menor carga de VGO y con menor conversión. Otra opción es no convertir todo el residuo de vacío para poder formular fueloil con el *decant oil*.

En la Tabla 7.76 se agrupan los rendimientos obtenidos con los crudos de referencia a conversión profunda y en la Tabla 7.77 se comparan los rendimientos obtenidos con todos los esquemas estudiados hasta ahora. Con respecto al esquema de conversión tipo FCC se observa una fuerte reducción en la producción de fueloil que llega hasta 50 puntos menos para el crudo Maya. La desaparición de las necesidades de fluidificación de los residuos da lugar tam-

Tabla 7.77. Rendimientos a conversión profunda (% /s CRUDO)

CRUDO	AMNA	ARABIA LT	BRENT	FORCADOS	MAYA
HIDRÓGENO	-0,5	-0,6	-0,5	-0,5	-0,6
PROPANO OLEFÍNICO	2,3	2,1	2,6	1,6	1,9
BUTANO OLEFÍNICO	3,8	3,4	4,1	2,2	2,7
NAFTA	8,7	8,7	9,2	5,0	8,5
GASOLINA	18,5	18,8	21,9	15,4	14,9
JET FUEL	6,1	11,4	10,3	10,6	1,9
GASÓLEO	47,4	41,5	41,7	52,6	46,7
FUELOIL 1%	0,3	1,5		4,8	
FUELOIL 3,5%					4,5
COQUE	6,9	6,6	4,1	2,6	12,5
AUTO CONSUMOS (*)	3,9	2,5	3,8	3,3	4,5
MERMAS	2,6	4,0	2,3	2,3	2,5

(*) Todos los consumos se han reducido a FOE.

Tabla 7.78. Comparación de rendimiento a *HYDROSKIMMING*, FCC y FCC+COQUER (% /s. crudo)

	ARABIA LIGERO			BRENT			AMNA		
	HYSKM	FCC	FCC + COQ	HYSKM	FCC	FCC + COQ	HYSKM	FCC	FCC + COQ
HIDRÓGENO	-0,01	-0,3	-0,6	0,0	-0,1	-0,5	0,0	0,0	-0,5
PROPANO	0,65	1,8	2,1	1,2	2,5	2,6	0,7	2,1	2,3
BUTANO	1,17	2,8	3,4	1,8	3,7	4,1	1,0	3,3	3,8
NAFTA	4,13	6,0	8,7	5,1	6,5	9,2	3,8	4,6	8,7
GASOLINA	10,58	17,6	18,8	14,9	23,1	21,9	12,2	21,1	18,5
JET FUEL	14,70	11,4	11,4	10,3	10,3	10,3	6,5	6,5	6,1
GASÓLEO	20,12	27,0	41,5	26,1	31,9	41,7	25,0	28,6	47,4
FUELOIL 1%			1,5	37,2	16,9		47,7	28,6	0,3
FUELOIL 3,5%	45,91	28,9							
COQUE			6,6			4,1			6,9
CONSUMOS	0,25	1,9	2,5	0,3	2,0	3,8	0,3	2,1	3,9
MERMAS	2,51	3,1	4,0	3,0	3,3	2,3	2,7	3,2	2,6
	FORCADOS			MAYA					
	HYSKM	FCC	FCC + COQ	HYSKM	FCC	FCC + COQ			
HIDRÓGENO	-0,2	-0,5	-0,5	-0,08	-0,1	-0,6			
PROPANO	0,3	1,7	1,6	0,55	1,6	1,9			
BUTANO	0,0	2,5	2,2	0,75	2,3	2,7			
NAFTA	1,5	3,9	5,0	1,96	2,1	8,5			
GASOLINA	9,4	16,9	15,4	7,69	15,9	14,9			
JET FUEL	10,6	10,6	10,6			1,9			
GASÓLEO	37,7	51,1	52,6	3,67	3,5	46,7			
FUELOIL 1%	37,5	8,4	4,8						
FUELOIL 3,5%				83,26	69,9	4,5			
COQUE			2,6			12,5			
CONSUMOS	2,7	3,0	3,3	0,03	1,5	4,5			
MERMAS	0,5	2,3	2,3	1,99	3,1	2,5			

bién a un fuerte incremento en la producción de destilados medios: keroseno aviación y gasóleo hasta el punto que es a partir de este esquema donde el crudo Maya produce ya estos destilados.

La producción de naftas se incrementa ligeramente como consecuencia de la aportación de la nafta de coque hidrotratada. En el caso de las gasolinas su producción se incrementa de forma indirecta entre 1-2 puntos, ya que la carga a la Unidad de FCC se incrementa como consecuencia de la utilización para ello de gasoil pesado de coque, lo que conlleva a una mayor producción de nafta de FCC.

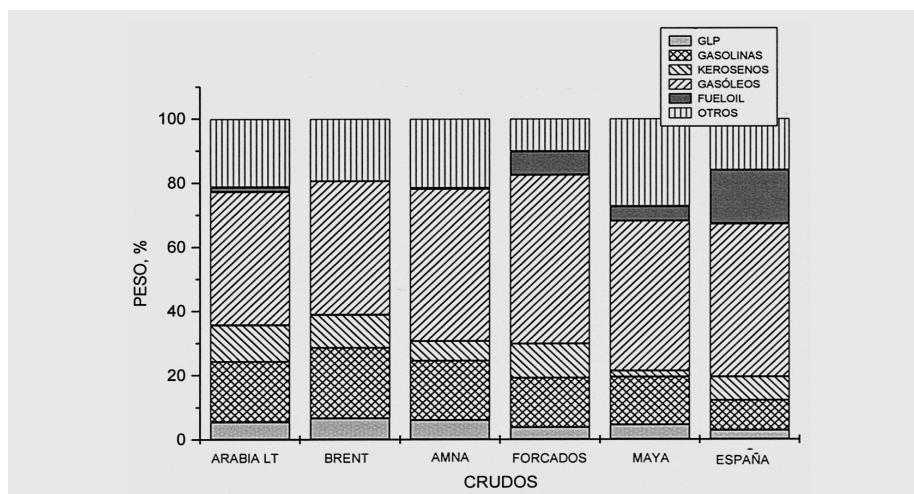


Figura 7.30. Comparación rendimiento a conversión (FCC y COQUER) con demanda.

Donde realmente se produce un incremento espectacular es en la producción de destilados medios y la disminución de fueloil. El incremento en destilados medios será mayor en aquellos crudos que tengan una mayor producción de residuo de vacío y por una doble vía, en primer lugar porque representa una mayor carga al coquizador y en segundo lugar por una menor necesidad de fluidificación. Así con el crudo Maya con un rendimiento en residuo de vacío del 43,5 % s/crudo, el incremento en destilados medios es de 41 puntos, mientras que en el caso del crudo Forcados con un rendimiento en residuo de vacío del 8,02% s/crudo, el incremento es escasamente 3 puntos.

Está claro que el coquizador obtendrá mejores rendimientos con crudos pesados frente a los crudos ligeros.

Como consecuencia de la mayor necesidad de hidrotratamientos y por la propia configuración del coquizador, las mermas aumentan así como los consumos.

Si se comparan los rendimientos obtenidos con este esquema con los correspondientes al perfil de demanda de productos petrolíferos, indicados en la Tabla 7.44, se puede observar, en la Fig. 7.30, que para los crudos de referencia se obtienen valores parecidos en destilados medios, mientras que se produce un exceso de gasolinas y un déficit en fueloil.

7.8. OTROS PROCESOS Y ESQUEMAS

La mayor exigencia en la calidad de los combustibles, tanto gasolinas como gasóleos, viene favoreciendo la incorporación en el refino de otros procesos de

conversión que dan lugar a productos de mayor calidad a costa de unos mayores costes de operación y una mayor inversión inicial. Estos procesos son siempre procesos de hidrogenación, normalmente severa y para producir productos más ligeros vía *cracking* o bien productos de mejor calidad, como pueden ser la hidrodesaromatización para obtener mejor nivel de cetano. La alimentación a estos procesos será siempre destilados de vacío o residuos de destilación tanto atmosférica como de vacío para los procesos de *hydrocracking* y normalmente destilados medios de conversión para los procesos de *hidrodesaromatización*.

Otros procesos de *cracking* térmico de presencia mucho más antigua en el campo del refino, como el *visbreaking* que permite la reducción de la viscosidad de los residuos atmosféricos y de vacío, todavía presenta una validez económica en determinados entornos de mercado o de aprovechamiento energético.

En el campo de los productos ligeros, la evolución de la calidad de las gasolinas, en primer lugar con la eliminación hace ya algunos años de los aditivos de plomo para la mejora del número de octano, y las sucesivas reducciones de su contenido en azufre y aromáticos, así como el establecimiento de un máximo contenido en olefinas, ha obligado a la incorporación de una serie de procesos que permiten cumplir con estas restricciones. Estos procesos son de dos tipos, uno en el que el tamaño de la molécula final es superior al de la inicial, son los procesos de obtención de éteres a partir de hidrocarburos olefínicos de cuatro o cinco átomos de carbono y un alcohol, metanol o etanol, para la obtención de MTBE (*Metil terc butil eter*) o ETBE (*Etil terc butil eter*) y el TAME (*Terc amil metil eter*) o bien procesos de síntesis a partir de dos hidrocarburos como la alquilación para obtener isooctano preferentemente. El otro tipo son los procesos de isomerización de hidrocarburos lineales de cinco y seis átomos de carbono para obtener sus correspondientes isómeros ramificados. Todos estos productos presentan un número octano medio-elevado en el rango desde 87 a 115 RON, no contienen azufre ni hidrocarburos olefínicos ni aromáticos. Alguno de ellos presenta una elevada volatilidad que limita su utilización en la formulación de gasolinas.

Por último, cabe indicar otros procesos importantes en la industria de refino, por un lado la obtención de bases lubricantes, bien por el sistema tradicional de refino para la obtención de bases del tipo II, o bien por procedimientos de hidrogenación para obtener bases del tipo III. La obtención de bases lubricantes da lugar además una serie de coproductos (*by products*) como extractos aromáticos y parafinas, algunos de ellos de alto valor añadido en el mercado.

Por el lado de los componentes ligeros, otro proceso que tiene importantes sinergias con el refino es la pirólisis con vapor de naftas (*steam cracking*) para la obtención de monómeros petroquímicos, como etileno, propileno, butadieno y benceno. Como coproducto se obtiene una fracción aromática de hidrocarburos en C₅ y C₇ átomos de carbono, que con limitaciones por su alto contenido en aromáticos, se puede utilizar en la formulación de gasolinas.

7.8.1. Visbreaking

La destilación a vacío del residuo atmosférico provoca un empeoramiento en la calidad del residuo de vacío, incrementando su viscosidad y la concentración de azufre, metales etc., si bien la producción global de fueloil obtenido a partir del residuo de vacío es inferior a la cantidad producida vía residuo atmosférico las necesidades de fluidificante se incrementan, este hecho se refleja en la Tabla 7.79 para ambos tipos de residuos.

Con el proceso de coquización visto en el capítulo anterior se elimina el residuo de vacío, y por lo tanto la producción de fueloil. Existe una alternativa diferente a la coquización y la constituye el proceso de *Visbreaking*³¹ en el que se produce también un fenómeno de *cracking* térmico, pero en el que se evita que las reacciones de *cracking* progresen hasta la formación de coque.

Tabla 7.79. Formulación de FUELOIL de 380cSt @50°C

		AMNA	ARABIA LIGERO	BRENT	FORCADOS	MAYA
Residuo atmosférico 370°C+						
Rendimiento s/crudo	%	48,14	45,7	37,74	36,73	61,65
Viscosidad@50°C	cSt	244,2	411,7	189,2	150,1	90765
Azufre	%	0,29	3,41	0,83	0,34	4,46
Residuo vacío 565°C+						
Rendimiento s/crudo	%	22,88	22,12	13,58	8,69	41,5
Viscosidad@50°C	cSt	14179,0	36179,0	25232,0	32243,0	20000000
Azufre	%	0,4	4,2	1,3	0,6	5,2
FORMULACIÓN DE FUELOIL A 380°CSt PARA 100 t DE CRUDO						
Keroseno	t	0	0,3	0	0	18,7
Res. atmosférico	t	48,14	45,7	37,74	36,73	61,7
Total fueloil	t	48,14	46,0	37,74	36,73	80,4
Viscosidad@50°C	cSt	244,2	380,0	189,2	150,1	380,0
Azufre	%	0,29	3,39	0,83	0,34	3,56
FORMULACIÓN DE FUELOIL A 380°CSt PARA 100 t DE CRUDO						
Keroseno	t	5,0	5,8	3,2	2,4	20,1
Residuo de vacío	t	22,9	22,1	13,6	8,7	41,5
Total fueloil	t	27,9	27,9	16,8	11,1	61,6
Viscosidad@50°C	cSt	380	380	380	380	380
Azufre	%	0,34	3,36	0,81	0,47	3,70

³¹ *Visbreaking*: Viscoreductora o unidad reductora de viscosidad.

Como consecuencia se produce una ligera conversión (medida en términos de producto destilado hasta 350 °C) del orden del 20% y una disminución de la viscosidad para el residuo 350 °C+ de forma que la cantidad de fluidificante necesaria para llevar el residuo a especificación de fueloil es menor, con lo que disminuye el rendimiento global en fuel y se incrementa el de destilados medios: keroseno aviación y/o gasóleo.

La disminución de la cantidad de fluidificante depende del tipo y de la viscosidad de la alimentación, siendo porcentualmente mayor en residuos de viscosidades bajas o intermedias frente a los de muy alta viscosidad. Para obtener disminuciones sensibles es necesario trabajar con reducciones de viscosidad superiores al 80%. En el proceso se produce también una cantidad significativa de gasoil (corte 220-350 °C), que mezclado con el propio residuo de *visbreaking* permite reducciones de la viscosidad superiores al 90%.

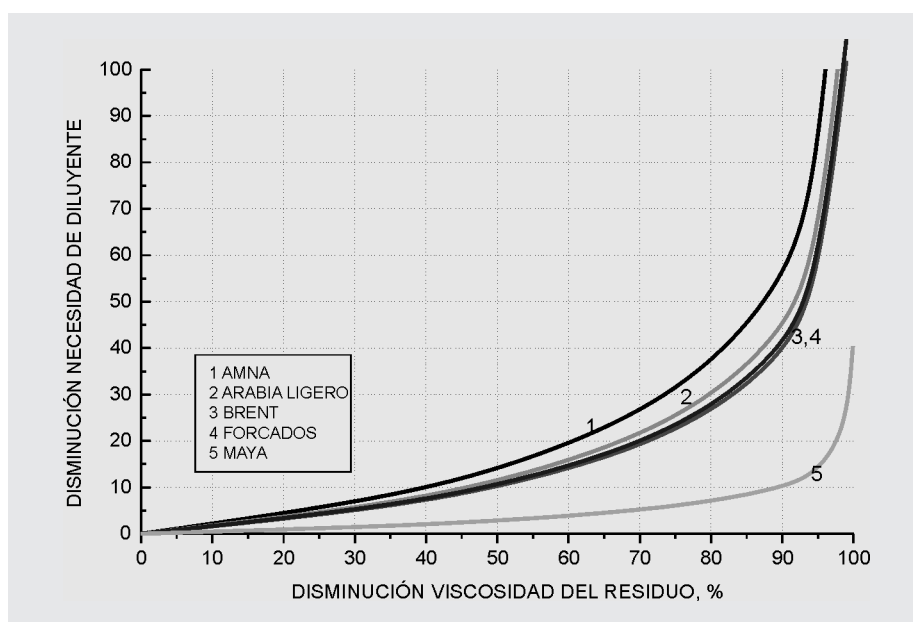


Figura 7.31. Necesidad de fluidificante para producir un fuel con 380 cSt a medida que disminuye la viscosidad del residuo de vacío.

En la Figura 7.31 se representa la variación relativa de la necesidad de fluidificante en función del grado de reducción de viscosidad para los residuos de vacío de los cinco crudos de referencia.

Cuando se calcula la disminución de fluidificante en términos absolutos, la reducción es obviamente mayor para los residuos de mayor viscosidad. En la Figura 7.32 se recogen las necesidades de fluidificante (utilizando como tal 1.^a

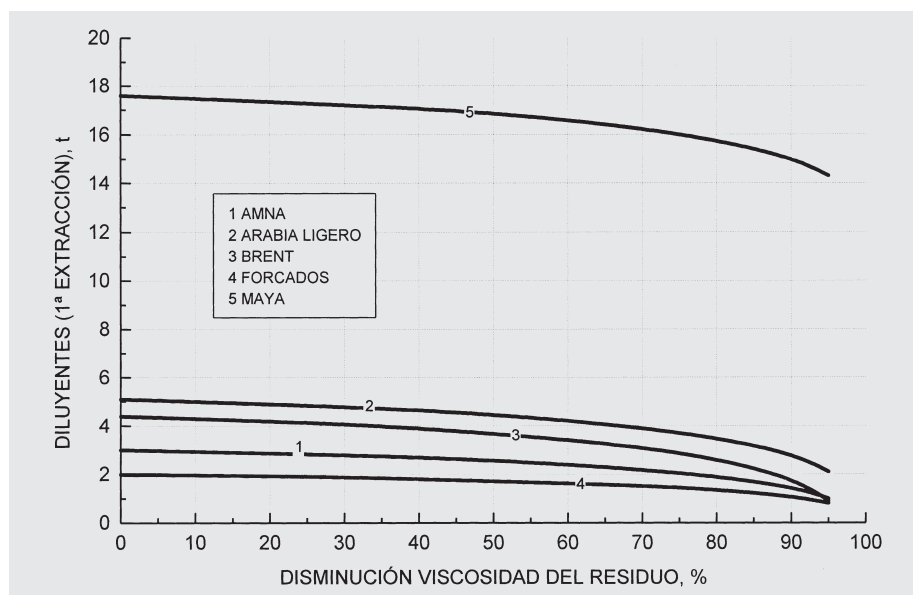


Figura 7.32. Necesidad de fluidificante (en t de 1.^a extracción para producir un fuel 380 cSt a partir de residuo de *visbreaking* con diferente grado de reducción de viscosidad.

Extracción) y suponiendo un rendimiento en residuo de *visbreaking* del 80% en peso sobre el residuo de vacío correspondiente a la destilación de 100 t de cada uno de los crudos de referencia.

Químicamente el proceso de *visbreaking* corresponde a una primera fase de las reacciones de *cracking* térmico, en la que se limita la conversión para prevenir la formación de coque.

Dentro de la gran variedad de especies químicas que componen un residuo de vacío, se encuentra un grupo constituido por sustancias polares poliaromáticas, que a su vez se pueden clasificar en resinas y asfaltenos. Los asfaltenos tienen una estructura compuesta por un agregado de anillos aromáticos condensados y sustituidos por grupos alifáticos y nafténicos. Dentro de esta estructura se encuentran heteroátomos como N, S y O, y también metales como Ni, V y Fe. Las resinas poseen estructuras parecidas a las de los asfaltenos, pero tienen un tamaño menor y una proporción mayor de cadenas alquil aromáticas y de menor polaridad que los asfaltenos. Las resinas cubren la superficie de los asfaltenos formando una partícula coloidal denominada micela. Debido a la polaridad intermedia de la resina, estos compuestos hacen de interfase entre los asfaltenos, de alta polaridad y el resto de componentes del residuo de tipo parafínico y aromático, y por tanto de baja polaridad, dando estabilidad al conjunto.

Cuando este equilibrio de concentración entre asfaltenos, resinas y material no polar se rompe, bien sea por dealquilación, vía *cracking*, de las cadenas sustituidas de los aromáticos condensados de las estructuras asfálticas o resínicas, produciendo un incremento de la proporción de compuestos de tipo asfáltico o bien mediante un incremento de la proporción de componentes no polares vía dilución por mezcla con otro tipo de fracción de petróleo, se produce la precipitación de asfaltenos.

Por estas razones la conversión, y por lo tanto la reducción de viscosidad que esto conlleva, dependerá además de las variables de operación, de la composición química inicial de la alimentación, para evitar en todo momento la precipitación de asfaltenos.

El proceso es bastante simple y tiene dos versiones según que la reacción se produzca en un horno o bien que se inicie en un horno y se termine en una cámara denominada *soaker*.

En el sistema sin *soaker*, el residuo de vacío se alimenta al horno a una temperatura del orden de los 450 °C, y durante un corto tiempo de residencia, del orden de un minuto, tiempo suficiente para que se completen las reacciones de

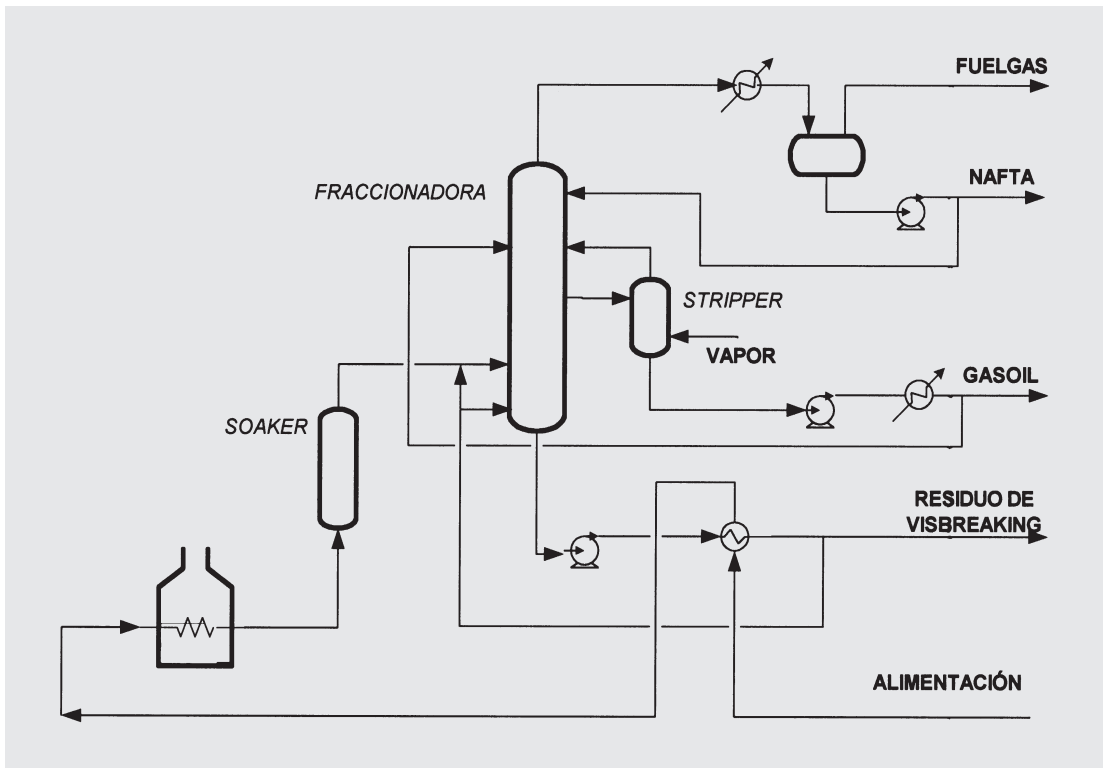


Figura 7.33. Unidad de *visbreaking*.

cracking. Cuando se utiliza *soaker*, la temperatura en el horno es entre 30 y 40 °C más baja y las reacciones se completan en el *soaker*, donde el tiempo de residencia suele ser del orden de 10 a 20 minutos.

A la salida del horno/*soaker* (según los casos) el efluente debe enfriarse para «congelar» la reacción, lo que se consigue por mezcla con un reciclo frío del fondo de la torre de fraccionamiento. La mezcla pasa a la zona de fraccionamiento, en la que, aparte del gas, se obtiene un corte de nafta, muy olefínica y de baja calidad, que es necesario hidrotratar inmediatamente. Se obtiene también un gasoil, que dependiendo de los esquemas de fraccionamiento que se utilicen, puede ir al *pool* de destilados para su hidrotratamiento o utilizarse como fluidificante para el propio residuo de *visbreaking*. Otra opción es una destilación a vacío del residuo para obtener un gasoil de vacío que pueda utilizarse como alimentación a una unidad de FCC. En este caso el residuo de esta destilación a vacío necesitará un mayor grado de fluidificación.

Rendimientos típicos, para una carga de Arabia Medio con y sin *soaker*, para una reducción de viscosidad del 95%, se indican en la siguiente tabla:

Tabla 7.80. Rendimientos, % peso en *visbreaking*

	Sin Soaker	Con Soaker
Sulfhídrico	0,2	0,2
Fuel Gas	0,3	1,0
LPG	0,7	0,8
Nafta	1,8	2,6
Gas oil	7,6	11,0
Residuo de <i>visbreaking</i>	89,4	84,3

En cuanto a calidad de producto, la distribución de azufre es directamente proporcional al rendimiento y azufre de la carga dada la poca cantidad de sulfhídrico que se produce. Con respecto a la viscosidad del residuo, su reducción es función de la severidad de la operación.

El proceso de *visbreaking* es de los más antiguos de la industria de refino y no pierde actualidad, aunque en estos momentos la tendencia es utilizarlo como productor de carga a grandes unidades de ciclo combinado vía oxidación parcial más que como combustible y obtención de la máxima cantidad posible de gasoil de vacío para conversión. En estas condiciones la calidad del residuo no es determinante.

Existe una variante del proceso, desarrollado por Shell, denominado de *conversión térmica profunda* (*deep thermal conversion*), en el que la conversión es superior al 50% en productos ligeros, y el residuo está tan carbonizado que en realidad se trata de un coque líquido (*liquid coke*). Este residuo no tiene aplica-