



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Zaragoza

Evolución del proceso de hidrodeshulfuración
por el manejo de tipo de crudo.

T E S I S

Que para obtener el título de
INGENIERO QUÍMICO
Presenta:

Benjamín Huitrón Quintero

Director de tesis
Ing. René de la Mora Medina



México D.F. Noviembre 2013.

A mi esposa, padres, hermano, familiares y amigos en general que siempre me ayudaron e impulsaron en mis estudios, en especial a mi hija Alondra por alegrar e iluminar mi vida.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y sus profesores, por todo el tiempo invertido en las aulas y laboratorios, a todos los jefes y compañeros de trabajo que directa o indirectamente colaboraron para que pudiera asistir a clases, al Ing. René de la Mora Medina por brindar su ayuda durante la carrera y en la realización del presente trabajo.

A los colegas del IMP por sus enseñanzas.

A todos ustedes, Gracias.

Índice de contenidos

Introducción	6
Objetivo	7
Capítulo 1 Generalidades.....	8
1.1 El petróleo.....	8
1.2 Composición del petróleo crudo.....	9
1.3 Principales características del petróleo crudo	9
1.3.1 Densidad	9
1.3.2 Contenido de azufre.....	10
1.3.3 Punto de derrame	11
1.3.4 Residuos de carbón	11
1.3.5 Contenido de sales.....	11
1.3.6 Factores de caracterización.....	11
1.3.7 Contenido de nitrógeno	12
1.3.8 Rango de destilación.....	12
1.3.9 Contenido de metales	12
1.3.10 Impurezas del petróleo	12
1.4 Tipos de petróleo crudo.....	13
1.5 Pretratamiento del petróleo crudo.....	14
1.6 Antecedentes de la refinación	16
1.7 Importancia de la hidrodesulfuración	19
1.8 Principales productos obtenidos del refinamiento.....	20
1.8.1 Combustibles.....	20
1.8.2 Cargas petroquímicas.....	22
1.8.3 Disolventes derivados del petróleo.....	22
1.8.4 Aceites de proceso.....	22
1.8.5 Lubricantes y grasas	23
1.8.6 Productos especiales.....	23
1.9 El petróleo Mexicano.....	25
1.9.1 Propiedades del petróleo crudo Maya.....	26

1.9.2	Historia petrolera de México	26
1.9.3	Evolución de las gasolinas en México.....	28
Capítulo 2	Refinación del petróleo.....	31
2.1	Procesos del refinamiento del petróleo.....	31
2.1.1	Proceso de separación	31
2.1.1.1	Destilación atmosférica.....	32
2.1.1.2	Destilación al vacío	33
2.1.1.3	Columnas de destilación	35
2.1.2	Procesos de conversión	36
2.1.2.1	Procesos de craqueo	36
2.1.2.1.1	Craqueo térmico	37
2.1.2.1.2	Craqueo catalítico.....	39
2.1.2.1.3	Hidrocraqueo	41
2.1.2.2	Procesos de combinación	42
2.1.2.2.1	Polimerización	43
2.1.2.2.2	Alquilación.....	43
2.1.2.3	Rectificación	44
2.1.2.3.1	Reforma catalítica.....	44
2.1.2.3.2	Isomerización	45
2.1.3	Tratamiento.....	47
2.1.4	Formulación y mezcla	47
2.1.5	Operaciones auxiliares	47
2.1.5.1	Producción de hidrógeno	48
2.1.5.2	Lavado con DEA.....	48
2.1.5.3	Agua amarga.....	49
2.1.6	Operaciones fuera de proceso	49
Capítulo 3	Hidrodesulfuración	50
3.1	Hidrodesulfuración catalítica.....	51
3.2	Hidrodesulfuración de naftas	52
3.3	Reacciones de hidrodesulfuración.....	53
3.3.1	Desmetalización.....	53

3.3.2	Saturación de Olefinas	54
3.3.3.	Remoción de azufre	54
3.3.4	Remoción de nitrógeno.....	55
3.3.5	Remoción de compuestos de oxígeno	55
3.4	Variables de procesos para hidrodesulfuración.....	56
3.4.1	Catalizador.....	56
3.4.1.1	Catalizadores sólidos	56
3.4.1.2	Tipo de catalizadores utilizados en hidrodesulfuración	57
3.4.1.3	Tipo de carga de los catalizadores	58
3.4.1.4	Activación del catalizador	58
3.4.1.5	Desactivación del catalizador	59
3.4.2	Velocidad espacial (LHSV)	59
3.4.3	Presión parcial de hidrógeno	60
3.4.4	Relación hidrógeno / hidrocarburo.....	60
3.4.5	Temperatura.....	60
Capítulo 4	Proceso de hidrodesulfuración de naftas	61
4.1	Evolución mundial de catalizadores de hidrotratamiento.....	61
4.2	Evolución tecnológica del proceso de reformación de naftas	62
4.3	Esquema actual de unidades hidrodesulfuradoras de naftas	64
4.3.1	Sección de reacción.....	65
4.3.2	Sección de fraccionamiento.....	66
4.4	Comparativa de la evolución en unidades hidrodesulfuradoras de naftas.....	66
4.5	Biodesulfuración	67
Conclusiones		69
Anexo A	Composición típica de la carga a hidrotratamiento.....	70
Anexo B	Esquemas del refino del petróleo	72
Anexo C	Propiedades del Petróleo Mexicano	75
Anexo D	Estándar de Pruebas al Petróleo Crudo.....	76
Glosario		77
Índice de tablas		84
Índice de figuras		85

Referencias bibliográficas	86
----------------------------------	----

Introducción

En los últimos años, se ha estudiado el impacto ambiental de los productos derivados del petróleo crudo. Los altos contenidos en contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en forma de compuestos orgánicos, unidos a la alta viscosidad de los petróleos pesados, hacen necesario su mejoramiento, motivo por el cual se dispone de procesos desarrollados para la reducción de contaminantes empleados para satisfacer las demandas ambientales cada vez más estrictas.

Las técnicas de desulfuración se pueden emplear antes o después de la combustión, en este aspecto es preferible prevenir en origen los problemas de corrosión que generan los compuestos azufrados antes de su empleo

Las diferentes tecnologías que se han ido proponiendo se pueden clasificar según estén basadas en la descomposición química de los compuestos azufrados (hidrodesulfuración HDS), en operaciones de separación y transformación de estos compuestos azufrados (como la alquilación), o bien, en el empleo de sistemas biológicos con capacidad desulfurante.

Uno de los procesos que ha venido cobrando mayor importancia dentro de los complejos industriales es el proceso de hidrodesulfuración, el cual consiste en reducir la cantidad de azufre (una impureza contaminante) que se encuentra en el petróleo desde su formación en el subsuelo. Este azufre se encuentra combinado con otros compuestos químicos, que si no se eliminan, al estar presentes en la combustión de los automóviles u artefactos que utilicen gasolina o diésel, causaría una corrosión en los motores o envenenamiento del mismo y al mismo tiempo contaminaría al ambiente.

Es importante destacar que a medida que el crudo es más pesado el contenido de contaminantes es mayor, por lo que se han generado diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales a base de Molibdeno en el proceso de HDS.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores; entre ellos la naturaleza del tipo de petróleo crudo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado, de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso.

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

Objetivo

Se han invertido muchos esfuerzos en los últimos años para desarrollar tecnologías para la eliminación de azufre, previamente a su empleo para producir energía, a raíz de la gran dependencia de los combustibles fósiles. Estos esfuerzos se ven obstaculizados por la variación en el tipo de carga que se alimenta a las refinerías

La hidrodesulfuración HDS es un proceso muy bien conocido e implantado en las refinerías desde hace tiempo. Como se ha comentado, consiste en la hidrogenación catalítica y selectiva del combustible a altas temperaturas y presiones de hidrógeno. Estas condiciones de operación deben ser severas para alcanzar altos niveles de desulfuración, lo que se traduce en elevadas inversiones económicas a la hora de eliminar compuestos organosulfurados de gran complejidad y aromaticidad. Los retos que ha presentado esta tecnología se centran en el desarrollo de mejores catalizadores, buscando mayor actividad, selectividad y resistencia tanto al envenenamiento, como a presiones y temperaturas de operación más drásticas.

El presente trabajo presenta la evolución del proceso de hidrodesulfuración por el manejo del tipo de crudo, tomando como caso particular el proceso de hidrodesulfuración de naftas para la obtención de gasolinas con ultra bajo contenido de azufre.

Capítulo 1 Generalidades

1.1 El petróleo

Desde tiempos muy remotos la humanidad conoce y de alguna manera usa el petróleo crudo, este es un líquido oleoso, más ligero que el agua, de color oscuro y olor fuerte que se encuentra nativo en el interior de la tierra y a veces forma grandes manantiales. Se trata de una mezcla compleja formada principalmente por hidrocarburos con contaminantes de distinta composición química (compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, trazas de metales y sales de sodio, calcio y magnesio) que le dan características especiales.

De acuerdo con la teoría de Teoría de Engler (1911) de origen orgánico, la materia prima la aportaron restos de organismos vegetales y animales, tanto marinos como terrestres. Algunos crudos de petróleo se formaron de estos materiales en el mismo lugar en que se encuentran hoy los yacimientos, otros han debido migrar del lugar de origen a alguna trampa.

Al inicio se le conoció con el nombre de aceite de piedra por sus manifestaciones superficiales como los betunes asfálticos, ha sido utilizado como fuente de luz y calor, tanto como para calafatear embarcaciones o momificar cadáveres. No obstante el uso intensivo es relativamente moderno, pudiendo establecerse con claridad distintas épocas, perfectamente características.

Hasta 1859 la utilización del petróleo crudo y de su gas, solo ocurrió como emprendimientos aislados, sobre aquellas manifestaciones superficiales de los mismos. En el año de 1859 se perfora en Pennsylvania el que se considera como el primer pozo de extracción de petróleo crudo, por E.L. Drake, comenzando así la era conocida como del queroseno, que se extiende hasta 1900. Durante este periodo el principal uso fue para la iluminación mediante lámparas.

A principios del siglo XX irrumpe en la vida del hombre el motor de combustión interna, dando comienzo a la era de la nafta, que si bien se puede considerar que perdura hasta nuestro tiempo, presenta una inflexión en el año de 1973, donde la crisis del petróleo crudo hizo reflexionar sobre la necesidad de una utilización más racional de este recurso. Desde entonces comenzó en los países desarrollados el estudio y aplicación de planes de ahorro de energía, con la mira puesta en la necesidad de incrementar la utilización del crudo de petróleo como materia prima petroquímica.

1.2 Composición del petróleo crudo

En la industria petrolera, la palabra "crudo" se refiere al petróleo en su forma natural no refinado, tal como sale de la tierra. Los crudos de petróleo tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento, se presentan generalmente bajo la forma de líquidos más o menos viscosos. Su color varía del verde (crudo de Australia) al negro (crudo de Arabia Saudita), desprenden un olor a sulfuro de hidrógeno o simplemente a hidrocarburo.

Están constituidos por mezclas de un número muy elevado de componentes puros, aumentando la dificultad de la descripción de las distintas fracciones al hacerlo el número de átomos de carbono.

Su composición química es muy compleja y depende esencialmente de su edad, es decir, de la etapa de evolución del Kerógeno, independientemente de su origen, normalmente está en los siguientes rangos.

Elemento	% peso
Carbono	83 – 87
Hidrógeno	10 – 14
Azufre	0 – 3
Nitrógeno	0 – 0.6

Tabla 1. Composición química de petróleo crudo.¹

1.3 Principales características del petróleo crudo

El conocimiento de las características fisicoquímicas globales de los diferentes tipos de petróleo crudo va a condicionar su tratamiento inicial, su transporte, almacenamiento y por supuesto su precio, a continuación se mencionan las más usadas en la industria petrolera.

1.3.1 Densidad

La densidad tiene un importante valor comercial ya que la cotización del petróleo crudo depende en parte de esta propiedad, se expresa frecuentemente en grados API (del inglés American Petroleum Institute).

¹ Speight James G. The Refinery of the Future.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{gravedad específica}} - 131.5$$

Tabla 2. Grados API.²

La clasificación más burda es la clasificación en petróleos crudos como “pesados y ligeros”. Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un petróleo crudo será tanto menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C.

1.3.2 Contenido de azufre

El petróleo crudo contiene hidrocarburos sulfurados, sulfuro de hidrógeno disuelto y a veces incluso azufre en suspensión. De una manera general, el contenido de azufre total de un crudo está comprendido entre 0.1 y 5% en peso, valores que están en línea con el contenido de azufre de los residuos orgánicos que componen el origen de petróleo.

Nombre del crudo	País de origen	% peso de azufre
BuAttifel	Libia	0.10
Arjuna	Indonesia	0.12
Bonny Light	Nigeria	0.13
Hassi Messaoud	Argelia	0.14
Ekofisk	Mar del norte (Noruega)	0.18
Olmecca	México	0.80
Istmo	México	1.30
Arabian Light	Arabia Saudita	1.80
Kirkuk	Irak	1.95
Kuwait	Kuwait	2.50
Maya	México	3.30
Cyrus	Irán	3.48
Boscan	Venezuela	5.40

Tabla 3. Contenido en azufre de algunos crudos.²

Los crudos con un contenido mayor a 0.5 % en azufre, generalmente requieren un tratamiento más extenso que aquellos con un menor contenido, haciendo el procesamiento más costoso.

² Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.

1.3.3 Punto de derrame

El punto de derrame del petróleo crudo, es un indicador aproximado relativo de la parafinidad y aromaticidad del petróleo crudo. Cuanto menor es el punto de derrame, menor es el contenido.

1.3.4 Residuos de carbón

El residuo de carbono está relacionado con el contenido de asfalto y la cantidad de aceite lubricante que se puede recuperar. En la mayoría de los casos cuanto menor sea el residuo de carbono, el petróleo crudo será más valioso.

1.3.5 Contenido de sales

La presencia de sales minerales plantea serios problemas durante el tratamiento del petróleo crudo, los cloruros (de sodio, magnesio y calcio) son casi siempre dominantes.

Las sales se depositan en las tuberías causando daños severos de corrosión, en los tubos de intercambiadores provocan una disminución en la transferencia de calor, en la tubería de los hornos crea puntos calientes lo que favorece la deposición de coque, además, el contenido de sales es una fuente de envenenamiento para los catalizadores.

1.3.6 Factores de caracterización

Existen varias correlaciones entre el rendimiento, la aromaticidad y parafinidad del petróleo crudo, pero las más utilizadas son la UOP o caracterización del factor Watson y el índice de correlación CI.

El índice de correlación es útil en la evaluación de las fracciones individuales de los crudos. La escala de CI se basa en cadena lineal parafinas que tienen un valor de CI de 0 y benceno que tiene un valor de CI de 100.

Los valores de CI no son cuantitativos, pero cuando menor es el valor de CI, mayor es la concentración de hidrocarburos de parafina en la fracción, y cuanto mayor sea el valor de CI, la mayor de las concentraciones de naftenos y aromáticos.

1.3.7 Contenido de nitrógeno

Los crudos de petróleo contienen hidrocarburos nitrogenados en forma básica, un alto contenido en nitrógeno no es deseable en los crudos porque los compuestos orgánicos de nitrógeno causan intoxicación grave de los catalizadores utilizados en el procesamiento y causan problemas de corrosión.

El petróleo crudo que contiene nitrógeno en cantidades superiores a 0.25% en peso requieren un procesamiento especial para eliminarlo.

1.3.8 Rango de destilación

El intervalo de ebullición del petróleo crudo, da una indicación de las cantidades de los diversos productos que se encuentran presentes. El tipo más útil de destilación que se conoce como un verdadero punto de ebullición (TBP por sus siglas en inglés) son las pruebas ASTM D-86.

1.3.9 Contenido de metales

El contenido de metales presente en los distintos tipos de petróleo crudo puede variar desde unas pocas partes por millón, hasta 1000 ppm. A pesar de sus bajas concentraciones, son de suma importancia ya que algunos de estos metales (níquel, vanadio, cobre) pueden afectar gravemente las actividades de los catalizadores, dando como resultado la obtención de un producto de baja menor valor. El contenido metálico puede ser reducido por extracción con disolvente.

1.3.10 Impurezas del petróleo

Como impurezas del petróleo se define todo aquel material contenido en el petróleo que no esté constituido solo por carbono e hidrógeno. En la actualidad se consideran dos clases de impurezas: oleofóbicas y oleofílicas.

Las impurezas oleofóbicas son insolubles en el cuerpo del petróleo constituido por hidrocarburos, forman una fase separada y deben ser llevadas a límites tolerables antes de proceder al procesamiento del petróleo, las principales impurezas oleofóbicas son:

IMPUERZAS OLEOFÓBICAS	RANGO DE CONTENIDO
Sales	10 - 2000 gr/m ³
Agua	0.1 - 5 % vol.
Sedimentos	1 - 1000 gr/m ³

Tabla 4. Impurezas oleofóbicas.³

La influencia de estas impurezas en el proceso tiene que ver con la corrosión de los equipos y el ensuciamiento de los mismos, no afectando mayormente la calidad de los productos obtenidos, salvo los no destilados.

En lo que respecta a las impurezas oleofílicas, estas están disueltas en los hidrocarburos y generalmente afectan a los procesos de elaboración, tantos como a los productos obtenidos, los constituyentes típicos de este grupo son:

IMPUERZAS OLEOFÍLICAS	RANGO DE CONTENIDO
Compuestos de azufre	0.1 - 5 % peso como S
Compuestos órgano-metálicos	5 - 400 ppm como el metal
Ácidos nafténicos	0.003 - 0.5 % en vol.
Compuestos de nitrógeno	0.05 - 1.5 % en vol.

Tabla 5. Impurezas oleofílicas.³

A diferencia de las oleofóbicas, que son tratadas antes del procesamiento, las impurezas oleofílicas deben tratarse durante el transcurso del mismo, constituyendo un problema tecnológico que puede resultar de alto costo.

1.4 Tipos de petróleo crudo.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo crudo, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo crudo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

³ Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Refinación del Petróleo Tomo I

Petróleo crudo	Densidad (g/ cm ³)	Densidad ° API
Extra pesado	>1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Super ligero	< 0.83	> 39

Tabla 6. Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad.⁴

Las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura de ebullición real) distinguen a los diferentes tipos de petróleo y definen los rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento directo de 26% volumétrico de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

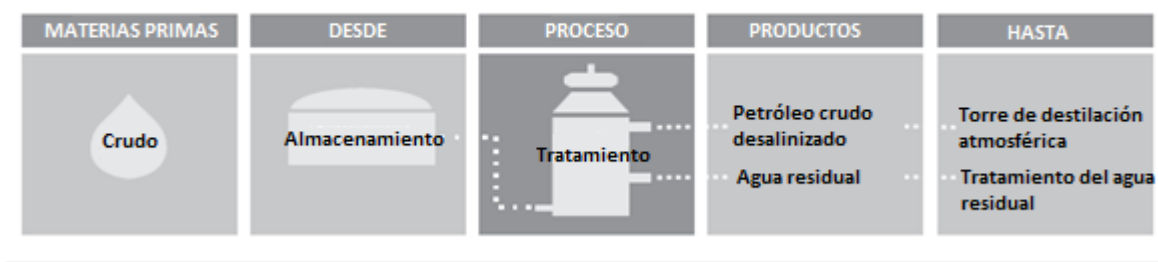
La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo a su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo), generalmente se clasifican los crudos de petróleo en función de la densidad en las siguientes categorías: súper ligero, ligero, mediano, pesado, extra pesado.

1.5 Pretratamiento del petróleo crudo

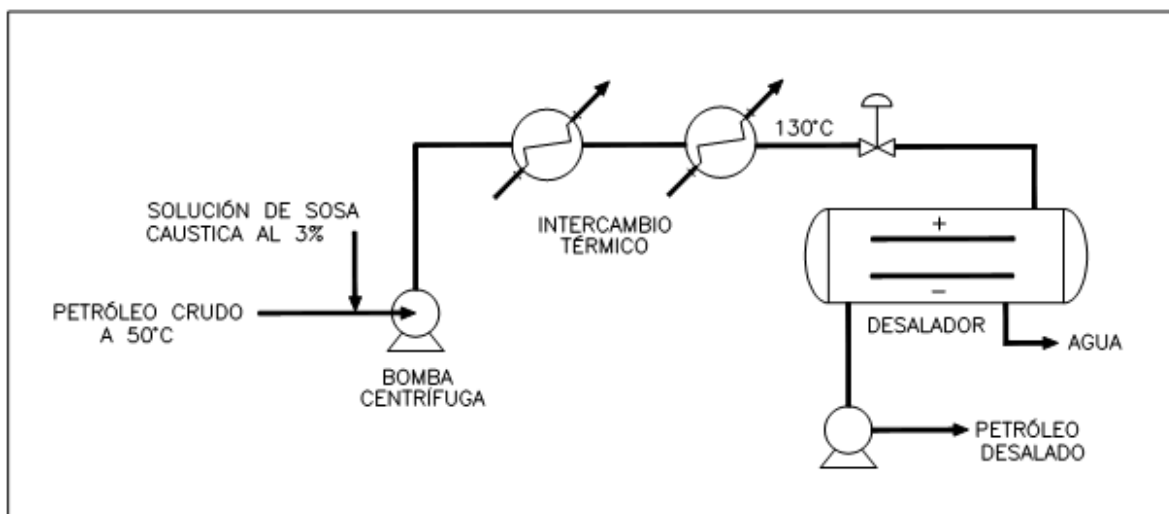
El tratamiento previo que recibe el petróleo crudo es para eliminar las impurezas oleofóbicas, ya que este suele contener agua, sales inorgánicas, sólidos en suspensión y trazas metálicas solubles en agua. El proceso consiste en eliminar estos contaminantes mediante desalinización (deshidratación), a fin de reducir la corrosión, el taponamiento y la formación de incrustaciones en el equipo, y evitar el envenenamiento de los catalizadores en las unidades de proceso corriente abajo. Tres métodos usuales de desalinización del petróleo crudo son la desalinización química, la separación electrostática y el filtrado.

En la desalinización química y electrostática, el crudo utilizado como carga se calienta a una temperatura entre 66 °C y 177 °C, para reducir la viscosidad y la tensión superficial con objeto de facilitar la mezcla y la separación del agua. La temperatura está limitada por la presión de vapor del crudo que sirve de materia prima.

⁴ Sitio internet Instituto Mexicano del Petróleo.

Figura 1. Proceso de desalinización (pretratamiento).⁵

Ambos métodos de desalinización son continuos. Puede añadirse un cáustico o un ácido para ajustar el pH del baño de agua, y amoníaco para reducir la corrosión. El agua residual, junto con los contaminantes, se descarga por el fondo del tanque de decantación a la instalación de tratamiento de agua residual. El petróleo crudo desalinizado se extrae continuamente de la parte superior de los tanques de decantación y se envía a una torre de destilación atmosférica (fraccionamiento) de crudo.

Figura 2. Diagrama de un equipo desalador electrostático.⁶

Un tercer proceso, menos común, consiste en filtrar el petróleo crudo calentado utilizando tierra de diatomeas como medio filtrante.

Una desalinización inadecuada origina incrustaciones en los tubos de los calentadores y de los intercambiadores de calor de todas las unidades de proceso de la refinería,

⁵ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

⁶ Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Refinación del Petróleo Tomo I

además de la corrosión, que se produce debido a la presencia de ácido sulfhídrico, cloruro de hidrógeno, ácidos nafténicos (orgánicos) y otros contaminantes del petróleo crudo.

1.6 Antecedentes de la refinación

Se entiende por refinación del petróleo a todos los procesos y operaciones que son necesarias para lograr, en forma económica y con una tecnología que permita una calidad aceptable, los productos para la vida moderna que de él se pueden obtener.

En los inicios de la edad moderna, los recursos tecnológicos eran limitados o mejor dicho escasos, las casas se alumbraban mediante lámparas que funcionaban a base de aceites combustibles como el de carbón o el de ballena.

Con el descubrimiento del “aceite de piedra” y su posterior aparición comercial del petróleo, se dio la transición para reemplazar a los tradicionales aceites combustibles para entrar a la era del queroseno como fuente de energía, siendo esta fuente más barata, limpia y fácil de usar.

Para el año de 1861 se inaugura la primera refinería Cleveland E.U. produciendo queroseno como producto principal mediante destilación atmosférica simple, entre los subproductos se encontraban alquitrán y nafta. Pronto se descubrió que podían producirse aceites lubricantes de alta calidad adicionando la destilación de petróleo al vacío, sin embargo durante los siguientes 30 años, el queroseno fue el producto de mayor demanda.

Una serie de acontecimientos tecnológicos provocaron el cambio en la utilidad de los subproductos, siendo dos de ellos los más significativos:

- La invención de la luz eléctrica, que redujo la demanda de queroseno.
- La invención del motor de combustión interna, al que siguió una demanda de gasóleo, diésel y gasolina (nafta).

Con la llegada de la producción a gran escala y la primera Guerra Mundial, el número de vehículos propulsados por gasolina aumentó de manera espectacular, como lo hizo la demanda de gasolina.

Los procesos de destilación atmosférica y al vacío sólo permitían obtener del petróleo crudo cierta cantidad de gasolina. El primer proceso de craqueo térmico se aplicó en 1913, este proceso sometía los combustibles pesados a presión y calor intenso, descomponiendo así físicamente sus grandes moléculas en otras más pequeñas, con lo que producía más gasolina y combustibles de destilación. A finales de 1930 se aplicó una

forma más elaborada de craqueo térmico, la ruptura de la viscosidad, que permitía obtener productos más valiosos y apreciables.

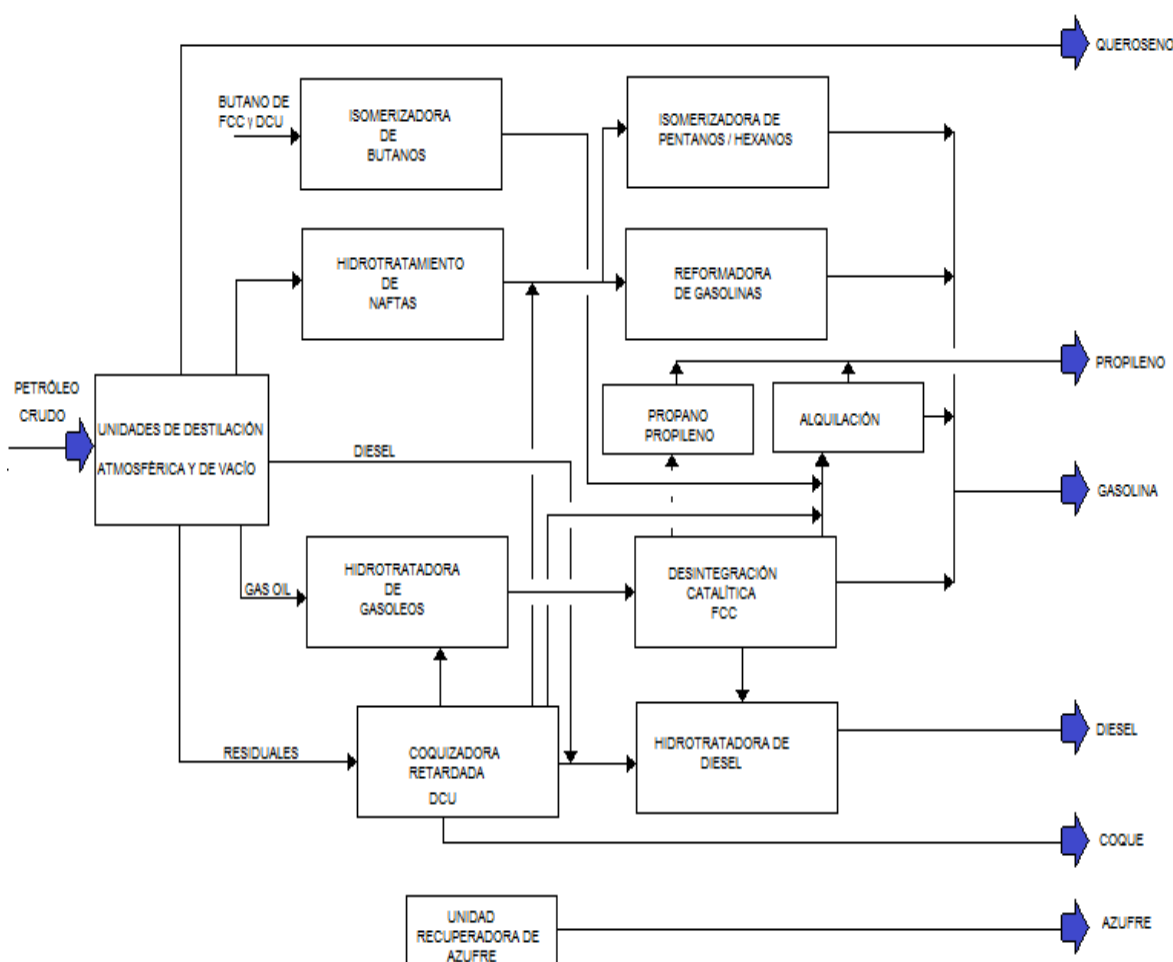
Año	Nombre del proceso	Finalidad del proceso	Subproductos del proceso
1862	Destilación atmosférica	Producir queroseno	Nafta, alquitrán, etc.
1870	Destilación al vacío	Lubricantes (originales)	Asfalto, residuo
		Cargas de craqueo (decenio 1930)	Cargas de coquificador
1913	Craqueo térmico	Aumentar gasolina	Residuo, combustible para barcos
1916	Desmercaptanización	Reducir azufre y olor	Azufre
1930	Reforma térmica	Mejorar índice de octano	Residuo
1932	Hidrogenación	Eliminar azufre	Azufre
1932	Coquización	Producir materiales base para gasolina	Coque
1933	Extracción de disolventes	Mejorar índice viscosidad del lubricante	Aromáticos
1935	Desparafinado de disolventes	Mejorar punto de goteo	Ceras
1935	Polimerización catalítica	Mejorar rendimiento gasolina e índice de octano	Cargas petroquímicas
1937	Craqueo catalítico	Gasolina de mayor octanaje	Cargas petroquímicas
1939	Ruptura de la viscosidad	Reducir la viscosidad	Más destilado, alquitrán
1940	Alquilación	Aumentar octanaje y rendimiento de la gasolina	Gasolina de aviación de alto octanaje
1940	Isomerización	Producir carga de alquilación	Nafta
1942	Craqueo catalítico de líquidos	Aumentar rendimiento y octanaje de la gasolina	Cargas petroquímicas
1950	Desasfaltado	Aumentar la carga de craqueo	Asfalto
1952	Reforma catalítica	Convertir nafta de baja calidad	Aromáticos
1954	Hidrodesulfuración	Eliminar azufre	Azufre
1956	Desmercaptanización con inhibidores	Eliminar mercaptano	Disulfuros
1957	Isomerización catalítica	Convertir en moléculas de alto índice de octano	Cargas de alquilación
1960	Hidrocraqueo	Mejorar la calidad y reducir azufre	Cargas de alquilación
1974	Desparafinado catalítico	Mejorar punto de goteo	Ceras
1975	Hidrocraqueo de residuos	Aumentar rendimiento en gasolina de los residuos	Residuos pesados

Tabla 7. Cronología resumida del proceso del refinamiento.⁷

Al elaborarse motores de gasolina de compresión más elevada, se produjo una demanda de gasolina de mayor octanaje, con mejores cualidades antidetonantes. La introducción del craqueo catalítico y de los procesos de polimerización en la segunda mitad de la década de 1930, satisfizo esta demanda al proporcionar gasolina de mayor rendimiento y octanajes más elevados.

Al comienzo de 1940 se desarrolló la alquilación, otro proceso catalítico para producir más gasolina destinada al campo de la aviación de alto octanaje y cargas petroquímicas para la fabricación de explosivos y caucho sintético. Le siguió la isomerización catalítica, cuyo objeto era convertir los hidrocarburos para producir mayores cantidades de materias primas para la alquilación.

⁷ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural.

Figura 3. Organograma del proceso de una refinería.⁸

Después de la segunda Guerra Mundial se introdujeron diversos procesos de reforma que mejoraron la calidad y el rendimiento de la gasolina, proporcionando productos de mayor calidad. Algunos de ellos requerían el empleo de catalizadores y/o de hidrógeno para cambiar las moléculas y eliminar el azufre.

Durante la década de 1960 se introdujeron mejoras en los catalizadores y se elaboraron métodos de proceso, como el hidro craqueo y la reforma, para aumentar los rendimientos de la gasolina y mejorar las cualidades antidetonantes. Tales procesos catalíticos produjeron también moléculas de doble enlace (alquenos), base de la moderna industria petroquímica.

El número y tipo de los diferentes procesos utilizados en las modernas refinerías dependen principalmente de la naturaleza de los crudos empleados como materia prima y de los requisitos de los productos finales. También influyen en los procesos factores

⁸ Instituto Mexicano del Petróleo.

económicos: costo del crudo, valores de los productos, disponibilidad de servicios básicos y transporte. La cronología de los avances en el proceso del refinamiento se observa en la tabla 7.

1.7 Importancia de la hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es uno de los procesos más importantes dentro de la industria de la refinación del petróleo, cuyo propósito es reducir contaminantes en las fracciones de destilados de petróleo crudo. Las regulaciones ambientales en muchos países exigen la producción de combustibles de transporte ambientalmente más amigables con contenidos de azufre más bajos, al mismo tiempo, en las dos décadas pasadas, la demanda de combustibles de transporte se ha incrementado en la mayoría de los países.

El contenido de azufre en los combustibles es una preocupación ambiental debido a que durante la combustión, éste se convierte en SO_x, el cual no solo contribuye a la lluvia ácida, sino también envenena el catalizador del convertidor catalítico utilizado en el tratamiento de las emisiones de los gases de escape de los automotores de reciente manufactura.

Por tal motivo, el proceso de la eliminación profunda del azufre se ha convertido en foco de interés en todo el mundo debido a que por especificación, el contenido de este contaminante en los productos va en disminución, mientras que la tendencia en las dos décadas pasadas muestra que las cargas de petróleo crudo son cada vez más pesadas, por lo tanto tienen un alto contenido de azufre en sus cortes.

En consecuencia, la producción de combustibles de transporte ultra limpios es un tópico de enorme interés en las industrias del petróleo y automotriz y de la comunidad científica en todo el mundo. Los retos en la producción de combustibles con contenidos ultra bajos de azufre en una manera económicamente factible son una de las principales razones de las refinerías para mejorar las tecnologías existentes y para desarrollar otras nuevas, incluyendo catalizadores, procesos y reactores.

En este escenario interviene la hidrodesulfuración como un actor principal, este es un proceso en base a un reactor catalítico de lecho fijo e hidrógeno, reduce en gran medida la cantidad de contaminantes presentes en las cargas de gasolinas, de tal manera que entren en límites permisibles por las normas ambientales y salir a la venta como producto final.

De aquí la gran importancia de la hidrodesulfuración, ya que al remover el azufre contenido en los hidrocarburos se evitan problemas de:

- Corrosión del equipo de proceso.
- Disminución de la calidad del producto terminado.
- Envenenamiento de los catalizadores del proceso de reforma catalítica.

- Contaminación atmosférica cuando se emplean como combustibles ya que puede ser el origen de lluvia ácida.

1.8 Principales productos obtenidos del refinamiento

El refino de petróleo ha evolucionado continuamente en respuesta a la demanda de productos mejores y diferentes por parte de los consumidores. El requisito original del proceso era producir queroseno como fuente de combustible para el alumbrado. La elaboración del motor de combustión interna condujo a la producción de gasolinas.

La evolución del aeroplano hizo necesarios la gasolina de aviación de alto octanaje y el combustible para aviones de reacción, que es una forma más elaborada del producto original de las refinerías, el queroseno.

Las refinerías actuales producen varios productos, muchos de los cuales se utilizan como materia prima para procesos de craqueo y fabricación de lubricantes, y para la industria petroquímica. Como se muestra en la tabla 8, se clasifican en términos generales como combustibles, cargas petroquímicas, disolventes, aceites de proceso, lubricantes y productos especiales, como cera, asfalto y coque. Siendo estos los productos más representativos:

1.8.1 Combustibles

Los principales productos combustibles son el gas de petróleo licuado, la gasolina, el queroseno, el combustible para motores de reacción, el gasóleo diésel, el gasóleo para calefacción y el combustible residual.

a) Gas de petróleo licuado (GPL): Está constituido por mezclas de hidrocarburos parafínicos y olefínicos, como el propano y el butano, se produce para utilizarlo como combustible, y se almacena y manipula en fase líquida a presión. El GPL tiene puntos de ebullición que van desde aproximadamente 74°C, es incoloro y sus vapores son más pesados que el aire y extremadamente inflamables. Algunas de las cualidades importantes del GPL son la presión de vapor y el control de los contaminantes.

b) Gasolina: El producto más importante de las refinerías es la gasolina para motores, una mezcla de fracciones de hidrocarburos con puntos de ebullición relativamente bajos, incluida la gasolina reformada, de aquilato, nafta alifática (nafta ligera de destilación directa), nafta aromática (nafta de craqueo térmico y catalítico) y aditivos. Las mezclas de gasolina tienen puntos de ebullición que van desde temperaturas ambiente hasta unos 204 °C, y un punto de inflamación

inferior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las cualidades críticas de la gasolina son el índice de octano (cualidad antidetonante), la volatilidad (arranque y tapón de vapor) y la presión de vapor (control ambiental). Los aditivos se utilizan para mejorar el rendimiento de la gasolina y proporcionar protección frente a la oxidación y la corrosión. La gasolina empleada en aviación es un producto de alto índice de octano, una mezcla especialmente estudiada para ofrecer buen rendimiento a grandes altitudes.

El plomo tetra etílico (PTE) y el plomo tetrametílico (PTM) son aditivos de la gasolina que mejoran los índices de octano y las cualidades antidetonantes. En un esfuerzo por reducir la presencia de plomo en las emisiones de escape de los automóviles, estos aditivos ya no se utilizan de modo habitual, excepto en la gasolina empleada en aviación. Para mejorar las cualidades antidetonantes de la gasolina sin plomo y reducir las emisiones de monóxido de carbono, en lugar de PTE y PTM se utilizan etilbutiléter terciario (EBET), metilbutiléter terciario (MBET), amilmetiléter terciario (AMET) y otros compuestos oxigenados.

- c) Combustible para motores de reacción y queroseno:** El queroseno es una mezcla de parafinas y naftenos, generalmente con menos de un 20 % de componentes aromáticos. Tiene un punto de inflamación superior a $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un intervalo de temperaturas de ebullición de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $288\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se utiliza para alumbrado, calefacción, disolventes y para mezclarlo con gasóleo diésel. El combustible para motores de reacción es un destilado intermedio de queroseno cuyas cualidades críticas son el punto de congelación, el punto de inflamación y el punto de humo. El combustible comercial para motores de reacción tiene un rango de ebullición de aproximadamente $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $274\text{ }^{\circ}\text{C}$, y el combustible para motores de reacción de uso militar, un rango de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $288\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- d) Combustibles de destilación:** Los gasóleos diésel y los de calefacción doméstica son mezclas de color claro de parafinas, naftenos y componentes aromáticos, que a veces contienen cantidades moderadas de olefinas. Los combustibles de destilación tienen puntos de inflamación superiores a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y rangos de ebullición de $163\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $371\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, y con frecuencia se someten a hidrodesulfuración para mejorar la estabilidad. Al ser combustibles, cuando se tratan emiten vapores que forman mezclas inflamables con el aire. Entre las cualidades idóneas de los combustibles de destilación están los puntos de inflamación y de goteo controlado, la combustión limpia, la ausencia de formación de depósitos en los tanques de almacenamiento y un índice de cetano de los gasóleos diésel adecuado para un buen arranque y una combustión satisfactoria.
- e) Combustibles residuales:** Muchos barcos e instalaciones comerciales e industriales utilizan combustibles residuales o combinaciones de combustibles residuales y de destilación, para generación de energía, calor y para procesado. Los combustibles residuales son mezclas líquidas de color oscuro y alta viscosidad de moléculas grandes de hidrocarburos, con puntos de inflamación superiores a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ y altos puntos de ebullición. Las especificaciones críticas de los

combustibles residuales son la viscosidad y el bajo contenido de azufre (para el control ambiental).

1.8.2 Cargas petroquímicas

Muchos productos derivados del refino de crudos de petróleo, como el etileno, propileno y butadieno, son hidrocarburos olefínicos derivados de procesos de craqueo de refinerías, y están destinados a su utilización en la industria petroquímica como materias primas para la producción de plásticos, amoníaco, caucho sintético, glicol, etc.

1.8.3 Disolventes derivados del petróleo

Varios compuestos puros, entre ellos el benceno, el tolueno, el xileno, el hexano y el heptano, cuyos puntos de ebullición y composición en cuanto a hidrocarburos están estrictamente controlados, se obtienen para utilizarlos como disolventes. Los disolventes se clasifican en aromáticos y no aromáticos, según su composición. Su empleo como diluyentes de pintura, líquidos de limpieza en seco, desengrasantes, disolventes industriales y de plaguicidas, etc., suele estar determinado por su punto de inflamación, que varía desde bastante menos de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta más de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los riesgos asociados con los disolventes son semejantes a los de los combustibles, ya que los disolventes con un punto de inflamación más bajo son inflamables, y sus vapores, cuando se mezclan con aire que está dentro del rango de inflamabilidad, pueden entrar en ignición. Por lo común, los disolventes aromáticos tienen mayor toxicidad que los no aromáticos.

1.8.4 Aceites de proceso

Los aceites de proceso comprenden el rango de alto punto de ebullición, los productos de destilación directa atmosférica o al vacío, y los que se obtienen por craqueo térmico o catalítico. Se trata de mezclas complejas que contienen grandes moléculas de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos con más de 15 átomos de carbono; se utilizan como cargas para craqueo o fabricación de lubricantes. Los aceites de proceso tienen viscosidades bastante altas, puntos de ebullición comprendidos entre $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $538\text{ }^{\circ}\text{C}$ y puntos de inflamación superiores a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.8.5 Lubricantes y grasas

Los aceites lubricantes básicos se obtienen mediante procesos de refino especiales de acuerdo con requisitos específicos de los clientes. Son mezclas de color claro a intermedio, baja volatilidad, y viscosidad entre intermedia y alta, de aceites parafinicos, nafténicos y aromáticos, con rangos de ebullición entre 371 °C y 538 °C. Con los aceites lubricantes base se mezclan aditivos (desemulsificantes, antioxidantes y elementos que mejoran de la viscosidad) a fin de proporcionarles las características exigidas a los aceites de motor, aceites hidráulicos y para turbinas, grasas industriales, lubricantes, aceites para engranajes y aceites de corte. La cualidad más crítica de un aceite lubricante base es un alto índice de viscosidad, lo que, a temperaturas variables, proporciona menores cambios en viscosidad. Tal característica la tiene el petróleo crudo utilizado como carga o se consigue por medio de aditivos que mejoren el índice de viscosidad. Se añaden detergentes para mantener en suspensión cualquier lodo formado durante el uso del aceite.

Las grasas son mezclas de aceites lubricantes y jabones metálicos, a los que se añaden materiales de función específica, como amianto, grafito, molibdeno, siliconas y talco para proporcionar aislamiento o lubricidad. Los aceites de corte y los aceites de transformación de metales son aceites lubricantes con aditivos especiales, como cloro, azufre y ácidos grasos, que reaccionan bajo la acción del calor, proporcionando así lubricación y protección a las herramientas de corte. A los aceites de corte solubles en agua se les añaden emulsificantes y agentes antibacterianos.

1.8.6 Productos especiales

La cera se utiliza para proteger productos alimenticios, en revestimientos, como ingrediente de otros productos (cosméticos y cremas limpiadoras de calzado) y para velas. El azufre se produce como resultado del refino del petróleo. Se almacena unas veces en fase líquida, calentado y fundido, en depósitos cerrados, y otras en fase sólida, en recipientes o a la intemperie.

El coque es carbono casi puro y tiene diversos usos, desde electrodos hasta pastillas combustibles para barbacoas, dependiendo de sus características físicas, que son resultado del proceso de coquización.

El asfalto, que se utiliza principalmente para pavimentar carreteras y fabricar materiales para cubiertas y tejados, debe ser inerte a la mayoría de las sustancias químicas y condiciones meteorológicas.

Hidrocarburos gaseosos	
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 Productos de goma Tinturas de imprenta Industria del caucho
Materia prima para la industria química	
Negro de humo	
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 y militares Combustible para aviones de reacción y queroseno Combustible para tractores
Gasóleo	Carga de craqueo Gasóleo de calefacción y gasóleo diésel Combustible metalúrgico Aceite absorbente, recuperación de benceno y gasolina
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 para turbinas Lubricantes para transmisiones Aceites para maquinaria y aislamiento de cables Lubricantes para ejes, engranes y máquinas de vapor Aceites de mecanizado, corte y rectificado de metales Aceites de temple e inhibidores de la corrosión Aceites de transferencia térmica Grasas y compuestos lubricantes
Cera de parafina	Aceites para tintas de imprenta Industria del caucho Productos farmacéuticos y cosméticos Industrias de alimentación y papelería Velas y cerillas
Residuos	
Petrolato	Vaselina Cosméticos Inhibidores de la corrosión y lubricantes Compuestos para revestimiento de cables
Fuel residual	Fuel de calderas y procesos.
Asfaltos	Asfalto para pavimentos Materiales para cubiertas y tejados Lubricantes asfálticos Aislantes y para protección de cimientos Productos para impermeabilización del papel
Subproductos de refinerías	
Coque	Electrodos y combustible
Sulfonatos	Emulsores
Ácido sulfúrico	Fertilizantes sintéticos
Azufre	Productos químicos
Hidrógeno	Reforma de hidrocarburos

Tabla 8. Principales productos del refinamiento del petróleo crudo.⁹⁹ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

1.9 El petróleo Mexicano

El petróleo mexicano es materia prima de calidad que se encuentra presente en toda la industria nacional e internacional como lo es en el sector transporte, alimentos, fármacos, fertilizantes, pinturas y textiles.

La producción y características del crudo producido en México ha venido cambiando a lo largo de los últimos 15 años; esto se debe a que algunos de los yacimientos productores han declinado su producción, teniéndose que localizar, desarrollar y explotar nuevas cuencas geológicas para la producción.

El petróleo crudo es la materia prima de la industria de refinación. De sus características fisicoquímicas se derivan necesidades de infraestructura de proceso requeridas en las refinerías para lograr la producción y calidad de los productos derivados del petróleo (gasolinas, diésel, gas licuado, etc.).

Tipo de petróleo crudo	Características principales
Olmeca	Petróleo crudo muy ligero, con densidad API de 39.3° y 0.8 % peso de azufre. Constituye el 20.4 % de la producción nacional, este tipo de crudo es el de mayor precio en el mercado internacional.
Istmo	Petróleo crudo ligero, con densidad API de 33.6° y 1.3 % de azufre en peso. Comprende el 33 % de la producción nacional y se ubica en un nivel de precio intermedio en el mercado internacional.
Maya	Petróleo crudo pesado, con densidad API de 22° y 3.3 % de azufre en peso. Representa el 46.6 % de la producción nacional y es el de menor precio en el mercado internacional.

Tabla 9. Tipos de petróleo crudo mexicano.¹⁰

¹⁰ Sitio Internet Instituto Mexicano del Petróleo

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo: olmeca, Istmo y maya.

En los años recientes la principal fuente de producción de petróleo crudo en México es la Sonda de Campeche, región que obtiene principalmente petróleo crudo del tipo pesado, volumen que representa aproximadamente 1.2 millones de barriles por día.

El petróleo crudo que se tiene en México es, en un 60 por ciento, “petróleo crudo pesado”, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos petroquímicos. Por ejemplo, debido a las altas concentraciones de asfaltenos que contiene el petróleo crudo Maya (14.5 por ciento del total del residuo), además de cenizas y residuos de carbón (17.2 por ciento), aproximadamente el 32 por ciento de sus residuos extraídos no es útil para los fines de refinación. Es por ello que diversos organismos nacionales y extranjeros han estudiado profundamente diversas vías para el tratamiento y separación de estas fracciones.

1.9.1 Propiedades del petróleo crudo Maya

El petróleo crudo mexicano “Maya” es el de mayor importancia a nivel nacional al ser el tipo de petróleo crudo que se encuentra en mayor cantidad dentro del territorio nacional, se caracteriza por su alta viscosidad, alto contenido de azufre, metales, asfaltenos y bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Los retos derivados de la refinación de mezclas de crudos de petróleo con alta proporción de “Maya” se hacen más complejos debido a la creciente demanda de combustibles ligeros (gasolina y diésel) con especificaciones cada vez más estrictas para proteger el ambiente.

A estos residuos pesados siempre se les ha utilizado para la preparación de asfalto e impermeabilizantes para inmuebles, pero existe la preocupación por encontrar un mayor número de usos.

1.9.2 Historia petrolera de México

La historia del petróleo mexicano se encuentra dividida básicamente en dos períodos consecutivos: el primero abarca su nacimiento y desarrollo bajo el dominio de las empresas privadas extranjeras a partir de 1900; el segundo corresponde a la época del control estatal luego de la expropiación cardenista de 1938. Sin duda alguna, este último acontecimiento y sus posteriores resultados constituyeron un cambio trascendental para la vida económica, política y social de nuestro país.

AÑO	EVENTO
1919	Producción de 19 millones de barriles
1921	Producción de 38 millones de barriles
1930-31	Las autoridades otorgan permisos para instalar el oleoducto de más de 500 km entre Palma Sola Veracruz y Azcapotzalco D.F.
1933	Se crea la compañía Petróleos de México, S. A. (PetroMex)
1939	Petróleos Mexicanos inicia la construcción de la planta productora de tetra etilo de plomo
1940	Entra en operación la refinería de Poza Rica con capacidad de 5,000 barriles diarios.
1945	Cierra la refinería de Bellavista, en Tampico Tamps.
1946	Se inaugura la refinería "Ing. Antonio M. Amor" en Salamanca, Gto. con capacidad de 30,000 barriles diarios.
1950	Entra en operación la refinería de Reynosa, Tamps. con capacidad para 4,000 barriles diarios.
1955	Se inauguran las plantas de lubricantes y parafinas en la refinería "Ing. Antonio M. Amor" en Salamanca, Gto. Con capacidad de 2,400 barriles y 100 toneladas al día respectivamente.
1955	Se inauguran 7 plantas de destilación en Azcapotzalco y se llega a una capacidad de 100,000 barriles diarios.
1956	Se inaugura la nueva refinería "Gral. Lázaro Cárdenas del Río" en Minatitlán, Ver. Con capacidad de 50,000 barriles diarios, es la primera planta de desintegración catalítica en México.
1958	Comienza a operar el conjunto de instalaciones de Cd. PEMEX en el estado de Tabasco.
1958	Se inaugura la planta catalítica de Azcapotzalco y se inicia la construcción del poliducto Madero-Monterrey.
1960	Inician operaciones con plantas nuevas en la refinería "Francisco I. Madero", en Tampico, Tamps., establecen su capacidad de proceso de crudo en 125,000 barriles diarios. Se concluye el poliducto Monterrey-Gomez Palacio de 345 km.
1962-1976	Se inauguran varias plantas como la de amoniaco en la refinería "Ing. Antonio M. Amor" en Salamanca, Gto., entra en operación la planta de tetrámero de Cd. Madero, la planta de absorción de Cd. PEMEX, Tabasco, con capacidad de procesamiento de 300 millones de pies cúbicos diarios de gas, la refinería "Miguel Hidalgo" construida en terrenos de los Municipios de Tula y Atitalaquia en el estado de Hidalgo, con capacidad para procesar 150,000 BD. Se amplían las Refinerías de Azcapotzalco, Madero, Minatitlán y Poza Rica a 105000, 185000, 270000 (incluye la fraccionadora de gasolina) y 38,000 BD respectivamente.
1983	Toda la infraestructura estaba conectada por una red de ductos de 42 mil 213 kilómetros, 52% gasoductos, 28% oleoductos, 13% poliductos y 6% ductos petroquímicos.
1979-1981	Se inauguran las plantas "Ing. Héctor R. Lara Sosa" en Cadereyta, Nuevo León con una capacidad de 100,000 BD, la Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" en Salina Cruz, Oaxaca con una capacidad de 165,000 BD, y el Complejo Petroquímico "La Cangrejera" con capacidad para procesar 113,000 BD de crudo y líquidos.
1989	Se amplía la Refinería "Ing. Antonio Dovalí Jaime" en Salina Cruz, Oaxaca al entrar en operación la Planta Primaria No. 2 con capacidad para procesar 165,000 BD se llega a la más alta capacidad de destilación atmosférica en el sistema nacional de refinación de 1, 679,000 BD y para 1991 quedan fuera de operación las refinerías de Azcapotzalco y Poza Rica; la capacidad de proceso se reduce a 1, 525,000 BD.

Tabla 10. Historia petrolera de México.¹¹

La Huasteca Petroleum Company, subsidiaria de la Mexican Petroleum Company, y la Compañía Mexicana de Petróleo "El Águila" fueron, sin lugar a dudas, las empresas privadas que dominaron el panorama de la producción petrolera en nuestro país a partir de 1910 y hasta 1938.

En los primeros dos años de operaciones como compañía integrada a la Royal Dutch-Shell, El Águila incrementó notablemente su producción, tan sólo durante los primeros seis meses de 1921 había producido 38 millones de barriles, más del doble alcanzado en 1919.

¹¹ Sitio Internet Industria Petrolera Mexicana



Figura 4. Carro tanque de la empresa Mexican Petroleum Company¹²

Definitivamente, entre 1946 y 1958 PEMEX se convirtió en una empresa consolidada y en proceso de expansión que contaba con toda la infraestructura necesaria para cumplir con uno de los principales objetivos para el cual fue creada, surtir las necesidades del mercado interno.

1.9.3 Evolución de las gasolinas en México

El número de octano (RON) de las gasolinas comerciales para motor en México ha tenido que evolucionar paralelamente con la industria automotriz. Desde los años 20's en que se inició la fabricación de vehículos automotores se han elaborado gasolinas orientadas a satisfacer las demandas técnicas de la época. Así, el 18 de marzo de 1938, al formarse Petróleos Mexicanos, el país consumía un solo grado de gasolina de 57 octanos que satisfacía los requerimientos de los motores en este periodo, y, en 1940, se introdujo la MEXOLINA de 70 octanos, ambas fórmulas con 3 ml TEP/gal.

En 1950, el requerimiento automotriz exigía gasolina de 80 octanos, lo cual se satisfizo con la SUPERMEXOLINA formulada con 4 ml de TEP/gal.

El aumento de la relación de compresión de los motores demandó gasolinas de más alto octano y, como consecuencia, en 1956 aparece el GASOLMEX 90, con 90 octanos y, en 1966, el PEMEX 100, con 100 octanos RON; ambas gasolinas se formulan con 4 ml de TEP/gal.

1973 fue el año en que se sustituyeron las gasolinas anteriores por dos nuevas: NOVA (con 81 octanos) y EXTRA (con 94 octanos), ambas con 3.5 ml TEP/gal. En 1974, la gasolina EXTRA se especificó con 92 octanos y se redujo significativamente el contenido

¹² Sitio Internet Industria Petrolera Mexicana

de plomo de 3.5 ml de TEP/gal a 0.1g pb/gal; en 1975, se disminuye el plomo en esta gasolina de 0.1 a 0.05 g /gal. En 1986 se da origen a gasolinas mejoradas como: NOVA PLUS con la reducción significativa de Tetraetilo de Plomo de 3.5 ml/gal a un rango de 0.5 -1.0 ml/gal; esta especificación se mantuvo hasta junio de 1991, en que se redujo nuevamente a un intervalo de 0.3 a 0.54 ml/gal.

En octubre de 1992, se vuelve a modificar la especificación de plomo en la NOVA PLUS a un rango de 0.2 a 0.3 ml TEP/gal, que permanece vigente. La NOVA PLUS que se comercializa en la Zona Metropolitana del Valle de México es de 0.1 ml TEP/gal.

Por otra parte, en 1989, se incorporó un compuesto oxigenado, Metil-Terbutil-Eter (MTBE) en las gasolinas NOVA PLUS Y EXTRA PLUS, únicamente para el consumo del área Metropolitana del Valle de México; este compuesto mejora la combustión de los automotores, principalmente en los de mayor altitud, donde el contenido de Oxígeno por m³ en la atmósfera es menor.

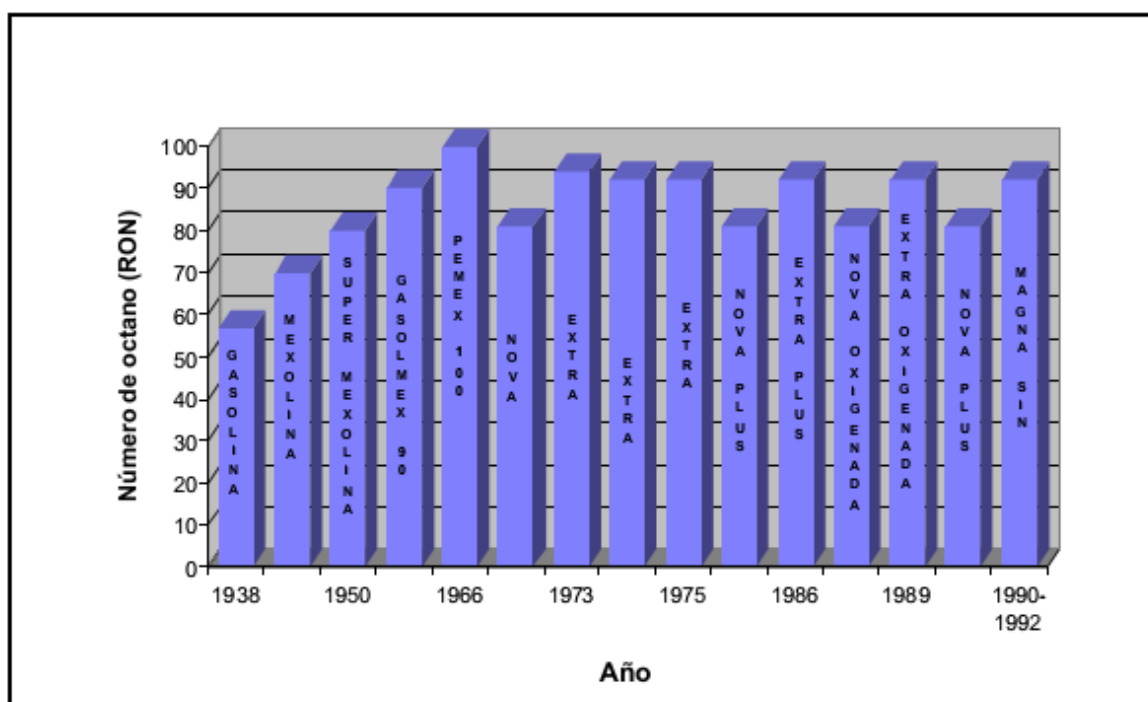


Tabla 11. Evolución de las gasolinas en México hasta la década de los 90.¹³

En septiembre de 1990, se sustituyó la gasolina EXTRA PLUS por MAGNA SIN; este nuevo producto sin plomo satisface los requerimientos de los vehículos con convertidor catalítico que salieron al mercado a partir de 1991. Su calidad es equiparable a la gasolina "Unleaded regular" de 87 índice de octano carretera que se expende en los Estados Unidos, en octubre de 1996, a solicitud de las autoridades ambientales, se establecen

¹³ Programa de conferencias Pemex Unam

límites máximos más restrictivos de los compuestos fotorreactivos y tóxicos presentes en la gasolina sin plomo Pemex Magna, así como una reducción significativa del contenido de azufre, por lo que en 1996 apareció en el mercado la gasolina Premium con 93 octanos.

Capítulo 2 Refinación del petróleo

El refinamiento de hidrocarburos consiste en el empleo de sustancias químicas, catalizadores, calor y presión para separar moléculas de hidrocarburos con diferentes intervalos de temperaturas de ebullición, denominadas fracciones y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo crudo, transformándolos en grupos de moléculas similares. Es decir: se reorganizan las estructuras y los modelos de enlaces de las moléculas básicas y se convierten en moléculas y compuestos de hidrocarburos con más valor.

El factor más significativo del proceso de refino no son los compuestos químicos que intervienen, sino el tipo de hidrocarburo (parafínico, nafténico o aromático).

2.1 Procesos del refinamiento del petróleo

Los procesos y operaciones de refinamiento de petróleo se clasifican básicamente en:

- Separación.
- Conversión.
- Tratamiento.
- Formulación y mezcla.
- Operaciones auxiliares.
- Operaciones fuera de proceso.

Estos procesos y operaciones básicas se comentan a continuación.

2.1.1 Proceso de separación

El primer paso es la separación o fraccionamiento del crudo en torres de destilación atmosférica y al vacío. El petróleo crudo calentado se separa físicamente en distintas fracciones de destilación directa, diferenciadas por puntos de ebullición específicos y clasificados por orden decreciente de volatilidad, en gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuo. El fraccionamiento funciona porque la gradación de temperatura desde el fondo al extremo superior de la torre de destilación hace que los componentes con punto de ebullición más alto se condensen primero, en tanto que las

fracciones con punto de ebullición más bajo alcanzan mayor altura en la torre antes de condensarse. En el interior de la torre, los vapores ascendentes y los líquidos descendentes (reflujo) se mezclan a niveles en los que sus composiciones respectivas están equilibradas entre sí. En dichos niveles (o fases) están dispuestos unos platos especiales que extraen una fracción del líquido que se condensa en cada nivel. En una unidad ordinaria de destilación de crudo en dos fases, la torre atmosférica, 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 posterior.

2.1.1.1 Destilación atmosférica

En las torres de destilación atmosférica o “Topping”, 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 posterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución.

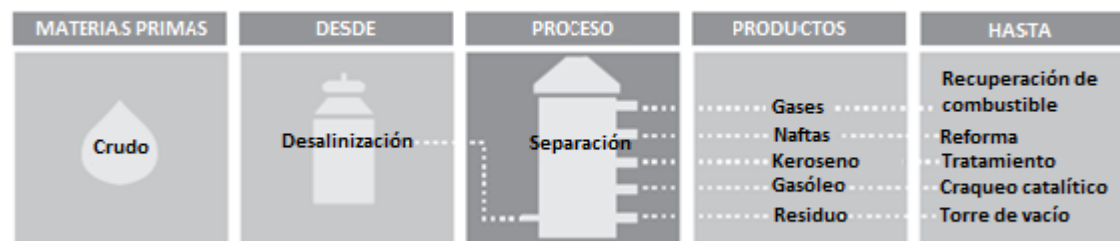


Figura 5. Proceso de destilación atmosférica.¹⁴

Las fracciones con los puntos de ebullición más bajos (el gas combustible y la nafta ligera) se extraen de la parte superior de la torre por una tubería en forma de vapores. La nafta, o gasolina de destilación directa, se toma de la sección superior de la torre como corriente

¹⁴ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

de productos de evaporación. Tales productos se utilizan como cargas petroquímicas y de reforma, material para mezclas de gasolina, disolventes y GPL.

Las fracciones del rango 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 diésel, 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.

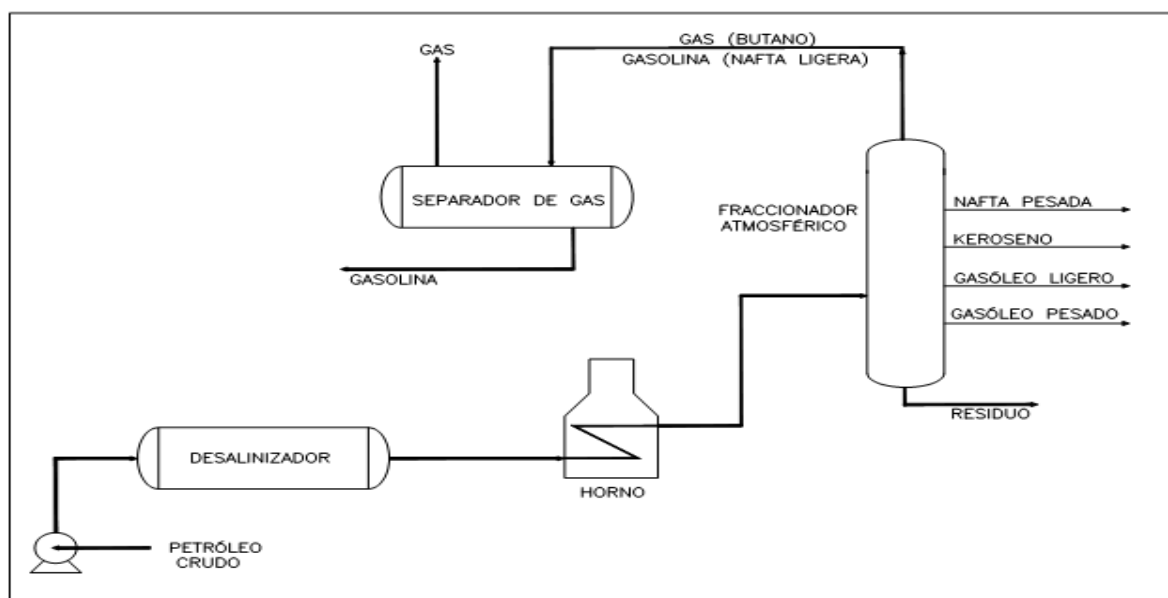


Figura 6. Esquema de la destilación atmosférica.

15

Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición (denominadas residuos o crudo reducido), que se condensan o permanecen en el fondo de la torre, se utilizan como combustible, 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.

2.1.1.2 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.

¹⁵ Gary, J.H. and Handwerk, G.E. Petroleum Refining

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.



Figura 7. Proceso de destilación al vacío.¹⁶

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 procesamiento de lubricantes, y el residuo sobrante de la primera torre de vacío no utilizado para la desasfaltación.

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 combustible bajo en azufre.

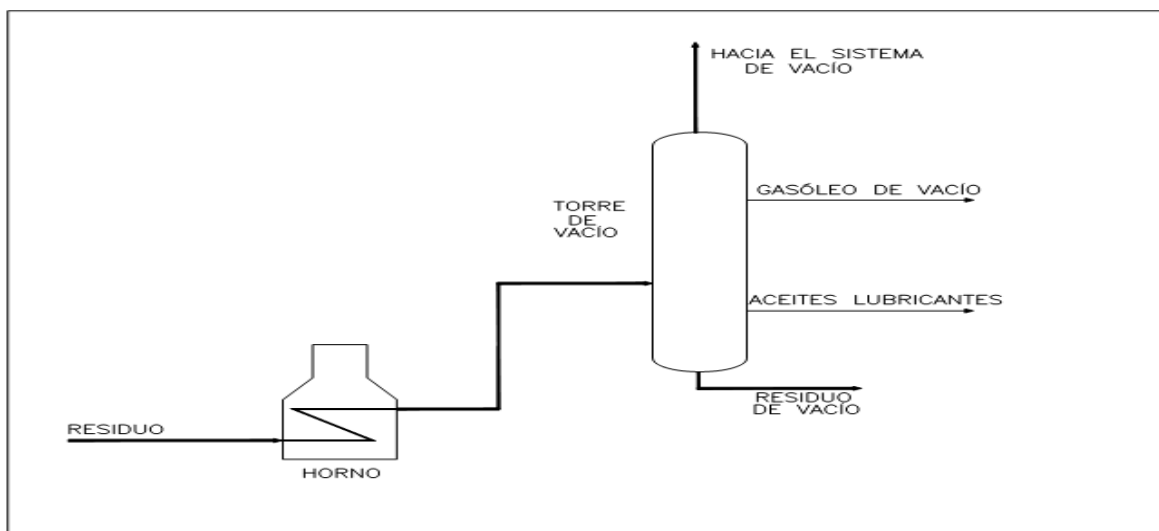


Figura 8. Esquema del proceso de destilación al vacío.¹⁷

¹⁶ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

¹⁷ Gary, J.H. and Handwerk, G.E. Petroleum Refining

2.1.1.3 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. Por ejemplo, un despropanizador es una columna pequeña diseñada para separar el propano del isobutano y otros componentes más pesados. Para separar el etilbenceno y el xileno se utiliza otra columna más grande. Unas torres pequeñas de “burbujeo”, llamadas torres rectificadoras, utilizan vapor para eliminar vestigios de productos ligeros (gasolina) de corrientes de productos más pesados.

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.

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 (H_2S), el agua, los compuestos de azufre y los ácidos orgánicos. Cuando se procesan crudos sulfurados 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 H_2S 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.

Se utilizan productos químicos para controlar la corrosión por ácido clorhídrico producida en las unidades de destilación. Puede inyectarse amoníaco en la corriente de la sección superior antes de la condensación inicial, y/o inyectarse con mucho cuidado una solución alcalina en la alimentación de petróleo crudo caliente. Si no se inyecta suficiente agua de lavado, se forman depósitos de cloruro de amonio y se produce una intensa corrosión.

2.1.2 Procesos de conversión

Los procesos de conversión, como el craqueo, la combinación y la rectificación, modifican el tamaño y la estructura de las moléculas de hidrocarburos para convertir las fracciones en productos de más valor.

Como resultado de la conversión se crean varias moléculas de hidrocarburos que no suelen encontrarse en el petróleo crudo, aunque son importantes para el proceso de refino. Las olefinas (alquenos, olefinas dicíclicas y alquinos) son moléculas de hidrocarburos de cadena o anillo insaturados con un enlace doble como mínimo. Por lo común, se forman por craqueo térmico y catalítico, y rara vez se encuentran de modo natural en el petróleo crudo sin procesar.

Los alquenos son moléculas de cadena recta y fórmula C_nH_n , que contienen al menos un enlace doble (insaturado) en la cadena. La molécula de alqueno más sencilla es el etileno de olefina monocíclica, con dos átomos de carbono unidos por un doble enlace, y cuatro átomos de hidrógeno. Las olefinas dicíclicas (que contienen dos dobles enlaces), como el 1,2-butadieno y el 1,3-butadieno, y los alquinos (con un triple enlace), como el acetileno, se encuentran en el C5 y las fracciones más ligeras procedentes del craqueo. Las olefinas son más reactivas que las parafinas o los naftenos, y se combinan fácilmente con otros elementos, como el hidrógeno, el cloro y el bromo.

2.1.2.1 Procesos de craqueo

Después de la destilación se utilizan otros procesos de refino para alterar las estructuras moleculares de las fracciones con el fin de crear más productos de valor. Uno de estos procesos, el conocido como craqueo, descompone (rompe) fracciones de petróleo pesadas, de alto punto de ebullición, y los convierte en productos más valiosos: hidrocarburos gaseosos, materiales para mezclas de gasolina, gasóleo y fuel. Durante el proceso, algunas de las moléculas se combinan (polimerizan) para formar moléculas mayores.

Los tipos básicos de craqueo son el craqueo térmico, el craqueo catalítico y el hidrocrqueo.

2.1.2.1.1 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.

- a) 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.

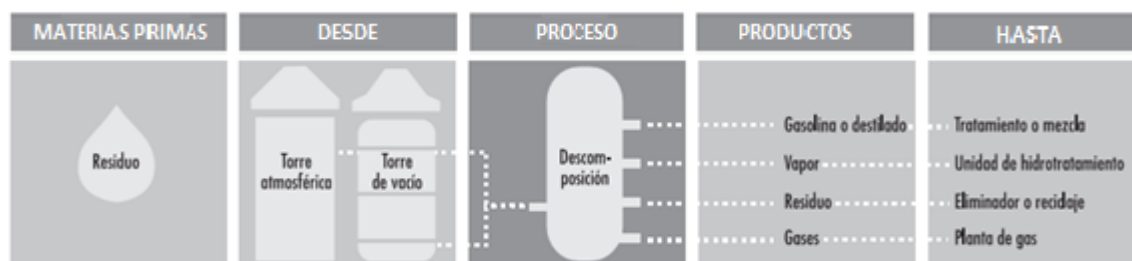


Figura 9. Proceso de la ruptura de la viscosidad.¹⁸

- b) 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.
- c) Coquización:** La coquización es una forma enérgica 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

¹⁸ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

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.

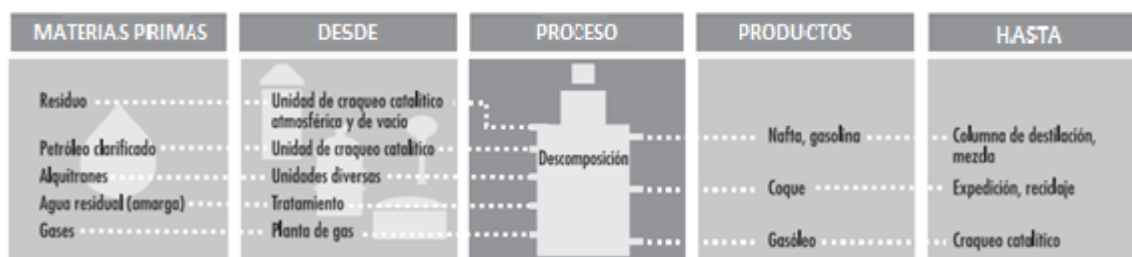


Figura 10. Proceso de coquización.¹⁹

- **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 permanece 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.
- **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

¹⁹ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

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.

2.1.2.1.2 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. 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.

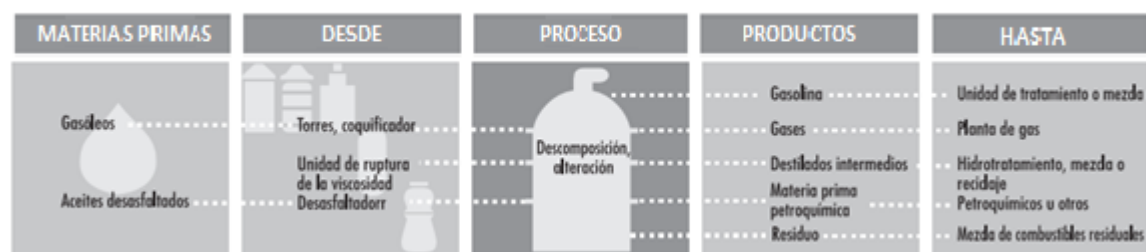


Figura 11. Proceso del craqueo catalítico.²⁰

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.

²⁰ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

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

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).
- Hidrocraqueo.

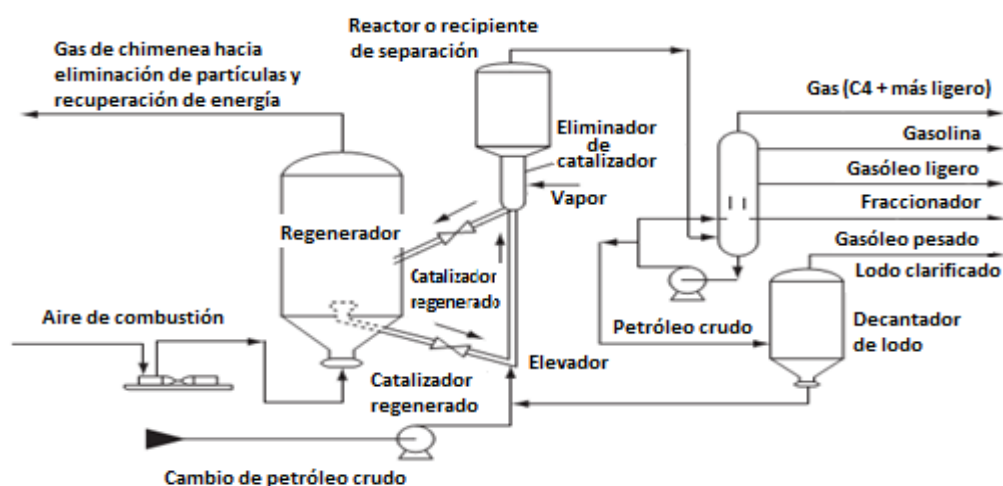


Figura12. Esquema del proceso de craqueo catalítico.²¹

a) 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.

²¹ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

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.

- b) 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.
- c) 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.

2.1.2.1.3 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.

Cuando la carga tiene un alto contenido parafínico, el hidrógeno impide la formación de hidrocarburos aromáticos poli cíclicos, 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. 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.

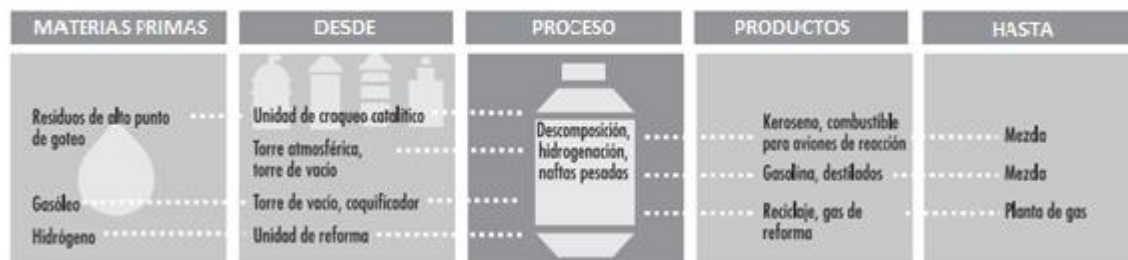


Figura 13. Proceso de hidrocrackeo.²²

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 hidrocrackeo se utilizan para mezclas de gasolina mientras que las naftas pesadas se reciclan o se envían a una unidad de reforma catalítica.

2.1.2.2 Procesos de combinación

Se utilizan dos procesos de combinación, **la polimerización y la alquilación**, para unir entre sí pequeñas moléculas deficitarias en hidrógeno, denominadas olefinas, recuperadas del craqueo térmico y catalítico, con el fin crear materiales de mezcla de gasolinas de más valor.

²² Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

2.1.2.2.1 Polimerización

La polimerización es el proceso que consiste en combinar dos o más moléculas orgánicas insaturadas (olefinas) para formar una sola, más pesada, con los mismos elementos y en la misma proporción que en la molécula original. Convierte las olefinas gaseosas, como el etileno, el propileno y el butileno convertidos por unidades de craqueo térmico y de líquidos, en moléculas más pesadas y complejas, de mayor índice de octano, como la nafta y las cargas petroquímicas. La carga de olefinas se trata previamente para eliminar los compuestos de azufre y otros constituyentes sin valor, y después se hace pasar sobre un catalizador fosforoso, generalmente un catalizador sólido o ácido fosfórico líquido, donde tiene lugar una reacción polimérica exotérmica.

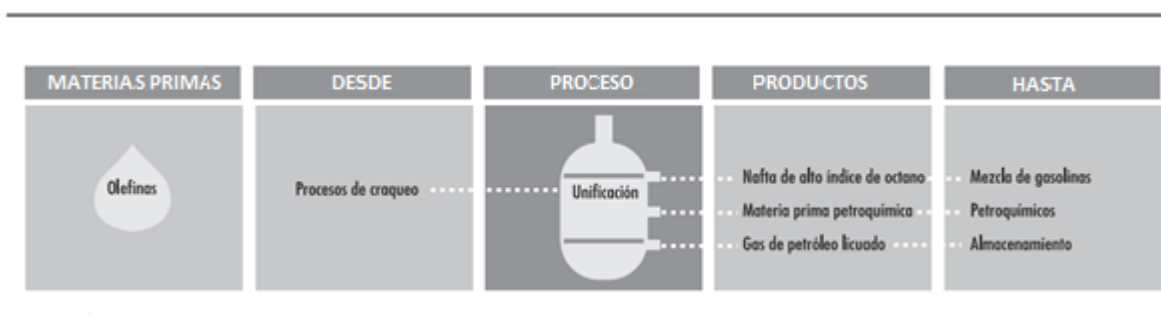


Figura 14. Proceso de polimerización.²³

2.1.2.2.2 Alquilación

La alquilación combina las moléculas de las olefinas producidas en el craqueo catalítico con las de isoparafinas para aumentar el volumen y octanaje de las mezclas de gasolina.

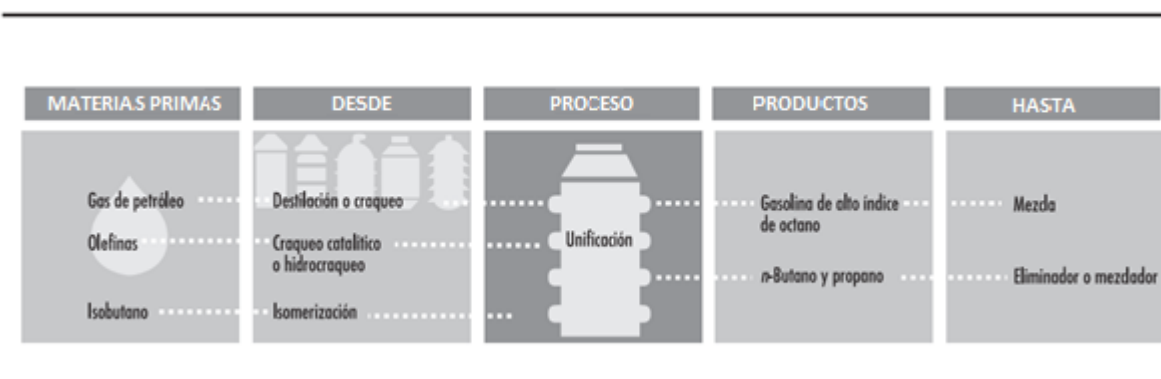


Figura 15. Proceso de alquilación.²³

²³ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

Las olefinas reaccionan con las isoparafinas en presencia de un catalizador muy activo, por lo general ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico (o cloruro de aluminio) para crear una molécula parafínica de cadena ramificada larga, denominada alquilato (isooctano), con excepcionales cualidades antidetonantes. A continuación, el alquilato se separa y se fracciona. Las temperaturas de reacción, relativamente bajas, de 10 °C a 16 °C para el ácido sulfúrico, 27 °C a 0 °C para el ácido fluorhídrico y 0°C para el cloruro de aluminio, se controlan y mantienen mediante refrigeración.

2.1.2.3 Rectificación

La reforma catalítica y la isomerización son procesos que reorganizan las moléculas de hidrocarburos para obtener productos con diferentes características. Después del craqueo algunas corrientes de gasolina, aunque tienen el tamaño molecular correcto, requieren un proceso posterior para mejorar su rendimiento, por ser deficitarias en algunas cualidades, como el índice de octano o el contenido de azufre. La reforma de hidrógeno (al vapor) produce hidrógeno adicional para utilizarlo en el proceso de hidrogenación.

2.1.2.3.1 Reforma catalítica

Los procesos de reforma catalítica convierten las naftas pesadas de bajo octanaje en hidrocarburos aromáticos para cargas petroquímicas y componentes de gasolina de alto índice de octano, que reciben el nombre de reformados, mediante reorganización molecular o deshidrogenación.

Dependiendo de la carga y de los catalizadores, se producen reformados con concentraciones muy altas de tolueno, benceno, xileno y otros aromáticos útiles para la mezcla de gasolinas y el procesado petroquímico. El hidrógeno, un subproducto importante, se separa del reformado para reciclarlo y utilizarlo en otros procesos. El producto resultante depende de la temperatura y presión del reactor, el catalizador utilizado y la velocidad de reciclaje del hidrógeno. Algunas unidades de reforma catalítica trabajan a baja presión y otras a alta presión.

Algunos sistemas de reforma catalítica regeneran continuamente el catalizador; algunas instalaciones regeneran todos los reactores durante las revisiones generales, y otras sacan los reactores de la corriente por turno, de uno en uno, para la regeneración del catalizador.

En la reforma catalítica, la carga de nafta se trata previamente con hidrógeno para eliminar contaminantes tales como los compuestos de cloro, azufre y nitrógeno, que podrían envenenar el catalizador. El producto se somete a vaporización instantánea y se fracciona en unas torres, donde se eliminan el resto de gases y contaminantes. La carga de nafta desulfurada se envía a la unidad de reforma catalítica, donde se calienta hasta la

evaporación y se hace pasar por un reactor con un lecho estacionario de catalizador bimetálico o metálico que contiene una pequeña cantidad de platino, molibdeno, renio u otros metales nobles. Las dos reacciones primarias que tienen lugar son la producción de aromáticos de alto índice de octano mediante extracción del hidrógeno de las moléculas de la carga de partida, y la conversión de las parafinas normales en parafinas de cadena ramificada o en isoparafinas.

El vapor rico en hidrógeno se recicla para inhibir reacciones que podrían envenenar el catalizador. El producto de salida del reactor se separa en reformado líquido, que se envía a una torre rectificadora, y gas, que se comprime y recicla.

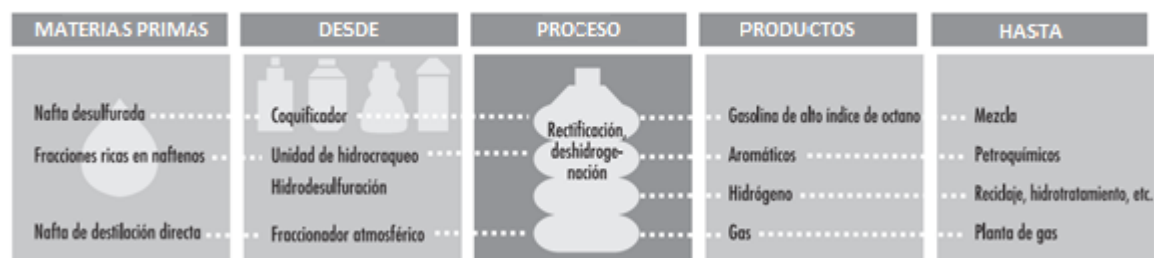


Figura 16. Proceso de reforma catalítica.²⁴

2.1.2.3.2 Isomerización

La isomerización convierte n-butano, n-pentano y n-hexano en sus respectivas isoparafinas. Algunos de los componentes parafínicos normales de cadena recta de la nafta ligera de destilación directa tienen un bajo índice de octano. Tales componentes se convierten en isómeros de cadena ramificada y alto octanaje reorganizando los enlaces entre átomos, sin cambiar el número o la clase de átomos. La isomerización se asemeja a la reforma catalítica en que reorganiza las moléculas de hidrocarburo, pero sólo convierte parafinas normales en isoparafinas. La isomerización utiliza un catalizador distinto al de la reforma catalítica. Los dos procesos de isomerización claramente diferenciados son el de butano (C4) y el de pentano/hexano. (C5/C6).

La isomerización de butano (C4) produce materia prima para la alquilación. Un proceso de baja temperatura utiliza un catalizador muy activo de cloruro de aluminio o cloruro de hidrógeno sin calentadores caldeados para isomerizar n-butano. La carga tratada y

²⁴ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

precalentada se añade a la corriente de reciclaje, se mezcla con HCl y se hace pasar por el reactor.

La isomerización de pentano/hexano (C5/C6).se utiliza para elevar el índice de octano convirtiendo n-pentano y n-hexano. En un proceso normal de isomerización de pentano/hexano, la carga desecada y desulfurada se mezcla con una pequeña cantidad de cloruro orgánico e hidrógeno reciclado, y se calienta a la temperatura del reactor. A continuación se hace pasar sobre un catalizador metálico soportado (de contacto) en el primer reactor, donde se hidrogenan el benceno y las olefinas.

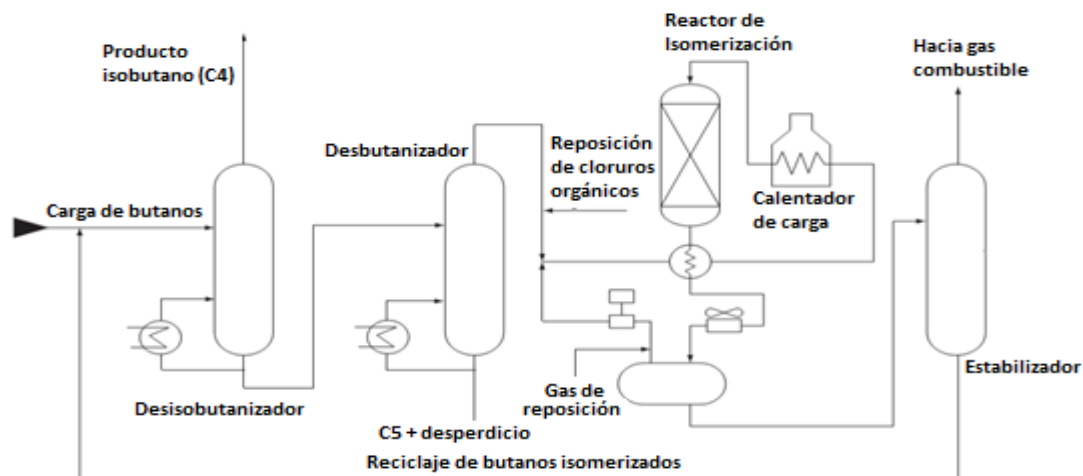


Figura 17. Isomerización de C4.²⁵

Enseguida, el material pasa al reactor de isomerización, donde las parafinas se isomerizan catalíticamente en isoparafinas, se enfrían y pasan a un separador. El gas y el hidrógeno del separador, con hidrógeno de reposición, se reciclan. El líquido se neutraliza con materiales alcalinos y se envía a una columna rectificadora, donde el cloruro de hidrógeno se recupera y recicla.

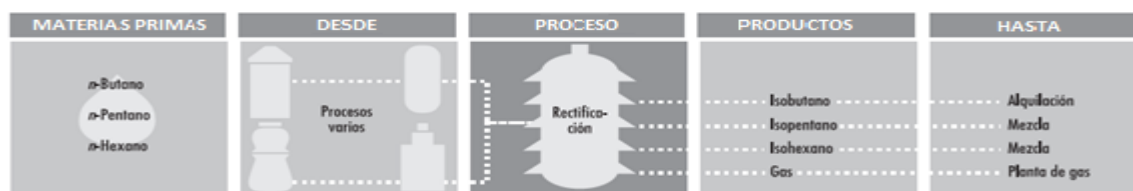


Figura 18. Proceso de Isomerización.²⁶

²⁵ Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Refinación del Petróleo Tomo I

²⁶ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

2.1.3 Tratamiento

Desde los comienzos del refino se han utilizado diversos métodos de tratamiento para eliminar compuestos no hidrocarburos, impurezas y otros constituyentes que afectan negativamente a las propiedades de rendimiento de los productos acabados o reducen la eficacia de los procesos de conversión.

El tratamiento implica reacciones químicas y separación física, como disolución, absorción o precipitación, mediante varios procesos y combinaciones de procesos. Entre los métodos de tratamiento se cuentan la eliminación o separación de componentes aromáticos y naftenos, y la eliminación de impurezas y contaminantes indeseables. Se utilizan compuestos desmercaptanizantes y ácidos para desulfurar el petróleo crudo antes del procesado, y para tratar los productos durante y después de éste.

Otros métodos de tratamiento son la desalinización del crudo, la extracción química de mercaptanos, el tratamiento con ácidos, el contacto con arcilla, la hidrodeshulfuración, el refino de disolventes, el lavado cáustico, el hidrotratamiento, el secado, la extracción y el desparafinado de disolventes.

2.1.4 Formulación y mezcla

En las Refinerías, los crudos de petróleo se transforman en una amplia gama de productos, tanto combustibles como bases para la industria petroquímica. La refinación incluye tratamientos físicos de separación de los componentes del crudo, procesos químicos de conversión, así como de tratamiento y acabado final, incluyendo las mezclas, en donde se combinan fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes para obtener productos acabados con unas propiedades específicas de rendimiento idóneo para producir los productos destilados que demanda el mercado.

2.1.5 Operaciones auxiliares

Otras operaciones de las refinerías necesarias para dar soporte al procesado de los hidrocarburos son la recuperación de residuos ligeros; la eliminación del agua amarga; el tratamiento y refrigeración de residuos sólidos, aguas residuales y agua de proceso; la producción de hidrógeno; la recuperación de azufre, y el tratamiento de gases ácidos y gas residual. Otras funciones del proceso son la provisión de catalizadores, reactivos, vapor, aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno y gases combustibles.

Entre las más importantes para el hidrotratamiento se encuentran:

- La producción de hidrógeno
- Lavado con DEA
- Agua amarga

2.1.5.1 Producción de hidrógeno

Para los procesos de hidrodesulfuración, hidrogenación e hidrocrackeo, y para los procesos petroquímicos, se necesita hidrógeno de alta pureza (95 a 99 %). Si no se produce suficiente hidrógeno como subproducto de los procesos de la refinería para satisfacer totalmente la demanda de ésta, será necesario fabricar hidrógeno adicional.

En la reforma de hidrógeno al vapor, los gases desulfurados se mezclan con vapor sobrecalentado y se reforman en tubos que contienen un catalizador de base níquel. El gas reformado, compuesto de vapor, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, se enfría y se hace pasar por convertidores en los que el monóxido de carbono reacciona con el vapor y forma hidrógeno y dióxido de carbono. El dióxido de carbono se lava con disoluciones de aminas y se ventila a la atmósfera cuando las soluciones se reactivan mediante calentamiento. Cualquier resto de monóxido de carbono que quede en la corriente de producto se convierte en metano.



Figura 19. Proceso de reforma de vapor.²⁷

2.1.5.2 Lavado con DEA

El gas amargo proveniente del reactor de hidrodesulfuración es rico en ácido sulfhídrico, el cual se envía a una torre de lavadora para su tratamiento. El gas entra por la parte inferior de la torre y se pone en contacto a contracorriente con una solución de dietanolamina (DEA) pobre, la cual se alimenta por la parte superior de la misma, la amina

²⁷ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

pobre absorbe el ácido sulfhídrico del gas amargo y se obtiene un gas dulce además de una amina rica, los cuales salen de la torre por el domo y por el fondo, respectivamente.

La amina rica se envía a Regeneración de Amina, para su posterior tratamiento, mientras que el gas dulce, que es básicamente hidrógeno se puede reutilizar en el proceso.

2.1.5.3 Agua amarga

El agua amarga es agua de proceso que contiene ácido sulfhídrico, amoníaco, fenoles, hidrocarburos y compuestos de azufre de bajo peso molecular. Se produce al absorber el vapor fracciones de hidrocarburos durante la destilación, en la regeneración de catalizador o al absorber el vapor ácido sulfhídrico durante el hidrotratamiento y el hidroacabado. También se genera por la adición de agua a procesos para absorber ácido sulfhídrico y amoníaco.

2.1.6 Operaciones fuera de proceso

Todas las refinerías tienen multitud de instalaciones, funciones, equipos y sistemas que dan soporte a las operaciones de procesado de los hidrocarburos. Las operaciones de soporte habituales son la generación de calor y energía; el movimiento de productos; el almacenamiento en depósitos; las llamas y sistemas de descarga de presión; los hornos y calentadores; las alarmas y sensores, el muestreo, la verificación y la inspección. Entre las instalaciones y sistemas que no forman parte del proceso están los sistemas de lucha contra incendios, de abastecimiento de agua y de protección, controles de ruido y contaminación, laboratorios, salas de control, almacenes, e instalaciones de mantenimiento y administrativas.

Capítulo 3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración o hidrotratamiento como también se le conoce, es un proceso mediante el cual se eliminan alrededor del 90 % de los elementos indeseables en las fracciones de petróleo líquidas (nitrógeno, azufre, metales e hidrocarburos insaturados “olefinas”), además de estabilización, mejorando sus características al hacerlos reaccionar con hidrógeno y un catalizador, a elevadas presiones y temperaturas. En la estabilización, por lo general implica la conversión de hidrocarburos insaturados tales como olefinas y diolefinas que son formadores de goma, en donde es necesario hidrogenar sus anillos aromáticos para convertirlos en parafinas. Cuando su propósito es eliminar elementos indeseables, se encarga de retirar el azufre, nitrógeno, oxígeno, trazas de metales, etc., que se encuentran presentes en la carga.

Normalmente, el hidrotratamiento se realiza antes que otros procesos (como la reforma catalítica), para que el catalizador no se contamine con la carga de material no tratado, se utiliza también antes del craqueo catalítico para reducir el azufre y mejorar el rendimiento de producción, así como para mejorar las fracciones intermedias de petróleo destilado convirtiéndolas en queroseno, gasóleo diésel y gasóleos de calefacción.

La hidroformación es un proceso de deshidrogenación que se utiliza para recuperar el exceso de hidrógeno y producir gasolina de alto índice de octano. Los productos hidrotratados se mezclan o se utilizan como material de carga para la reforma catalítica.

Desde la década de 1970 se ha empleado el proceso de hidrodesulfuración, o HDS para remover el azufre presente en la carga, el cual es de gran utilidad en la industria petrolera para producir gasolinas limpias que cumplan con las especificaciones ambientales.

Con el paso del tiempo, este proceso ha evolucionado, principalmente en las condiciones de operación, siendo estas más estrictas al requerir mayor eliminación de contaminantes.

En la actualidad existen diversos procesos de hidrotratamiento disponibles con licencias que se comercializan de acuerdo cada firma de ingeniería (UOP, Haldor-Topsoe, IMP, etc), pero todos ellos comparten el mismo flujo de proceso para una aplicación dada.

El principal subproducto generado por este proceso es el H_2S , el cual se recupera para su tratamiento de lavado con aminas y posteriormente se envía a la planta de azufre.

El consumo de hidrógeno siempre estará en función de la calidad requerida del producto, por lo que es vital asegurar el abastecimiento de H_2 de pureza elevada.

3.1 Hidrodesulfuración catalítica

En este proceso la carga se desairea, se mezcla con hidrógeno, se precalienta y se hace pasar a alta presión por un reactor catalítico de lecho fijo. El hidrógeno se separa y recicla y el producto se estabiliza en una columna de destilación primaria donde se eliminan los residuos ligeros.



Figura 20. Proceso de hidrodesulfuración.²⁸

Durante este proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en la carga se convierten en ácido sulfhídrico (H₂S) y amoníaco (NH₃). El ácido sulfhídrico y el amoníaco residuales se eliminan por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental.

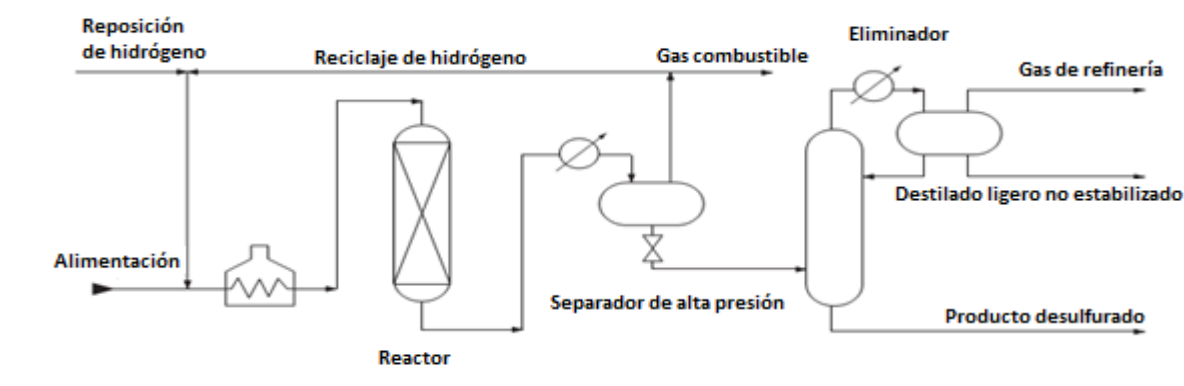


Figura 21. Esquema del proceso de hidrodesulfuración.²⁹

²⁸ Richard S. Kraus, Petróleo y Gas Natural

²⁹ Gary, J.H. and Handwerk, G.E. Petroleum Refining

3.2 Hidrodesulfuración de naftas

El objetivo principal de la hidrodesulfuración de naftas es acondicionar la carga a las unidades de Reforming, Catalítico e Isomerización. La remoción de metales, junto con la eliminación de azufre, oxígeno y nitrógeno es necesaria debido a que estos son venenos para los catalizadores. Es un proceso donde se hace reaccionar hidrógeno con hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos) transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos). Además el hidrógeno reacciona con compuestos de azufre, nitrógeno y oxigenados transformándolos en ácido sulfhídrico (SH_2), amoníaco (NH_3) y agua (H_2O).

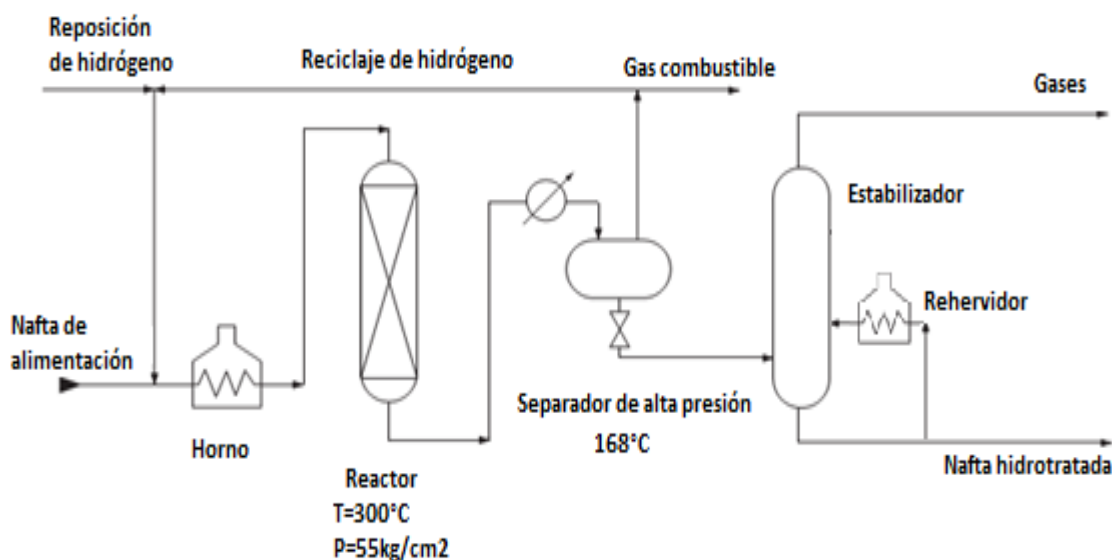


Figura 22. Esquema del hidrotratamiento de naftas.³⁰

La carga está constituida por naftas pesadas de destilación primaria (Topping) y naftas pesadas de las Unidades de Coque. Luego de ser calentada, la carga pasa por un sistema de reacción donde el hidrocarburo toma contacto con el hidrógeno en presencia de un catalizador. La corriente de salida del sistema de reacción pasa por un separador de alta presión donde se separa el hidrógeno que no reaccionó junto con parte del sulfhídrico y amoníaco formado, luego la corriente pasa a una torre estabilizadora donde se elimina una pequeña cantidad de gases por la parte superior. Por el fondo sale nafta hidrotratada.

³⁰ Gary, J.H. and Handwerk, G.E. Petroleum Refining

3.3 Reacciones de hidrodesulfuración

Las principales reacciones que se llevan a cabo en las unidades de hidrodesulfuración a través del catalizador son:

- Desmetalización (Remoción de Metales de la Carga)
- Saturación de Olefinas
- Remoción de azufre
- Remoción de nitrógeno
- Remoción de compuestos de oxígeno

3.3.1 Desmetalización

Los metales contenidos en la alimentación de nafta son el arsénico, el plomo, cobre y en menor grado níquel, estos dañando a los catalizadores corriente abajo. Durante el proceso de hidrodesulfuración, los compuestos que contienen estos metales son destruidos y los metales quedan depositados en el catalizador.

La siguiente tabla muestra el origen de los metales que se encuentran comúnmente presentes en la carga a en el hidrodesulfuración.

Metal contaminante	Fuente
Nickel-Vanadio	Cargas con alto punto final
Siliconas-Sílice	Aditivos del crudo
Sodio	OHNa proveniente de tratamientos
Hierro	Producto de la corrosión
Arsénico-Calcio	En algunos crudos
Plomo	Reproceso de gasolina
Fósforo	Inhibidores de corrosión

Tabla 12. Metales contaminantes en cargas de hidrodesulfuración y su fuente.³¹

Es importante tener pleno conocimiento de los metales presentes en la carga a tratar ya que ejercen un efecto directo sobre el catalizador, causando envenenamiento (disminución de la actividad) al depositarse sobre la superficie del catalizador.

³¹ Instituto Mexicano del Petróleo.

3.3.2 Saturación de Olefinas

Los hidrocarburos olefínicos a alta temperatura pueden causar la formación de depósitos de coque sobre el catalizador o en los hornos. Estos hidrocarburos se pueden transformar fácilmente en hidrocarburos parafínicos estables con ayuda de un catalizador.

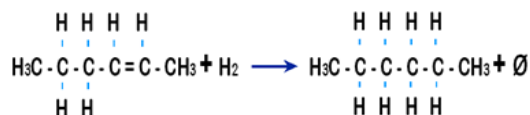


Figura 23. Reacción de saturación de olefinas.³²

Las reacciones en la saturación de olefinas son altamente exotérmicas por lo que es necesario incluir una corriente de enfriamiento rápido de líquido dentro del reactor para controlar la temperatura de salida.

3.3.3. Remoción de azufre

La reacción de se da en los compuestos que contienen azufre, principalmente mercaptanos, sulfuros, disulfuros, polisulfuros, y tiofenos. Siendo tiofenos son más difíciles de eliminar que la mayoría de los otros tipos de azufre.

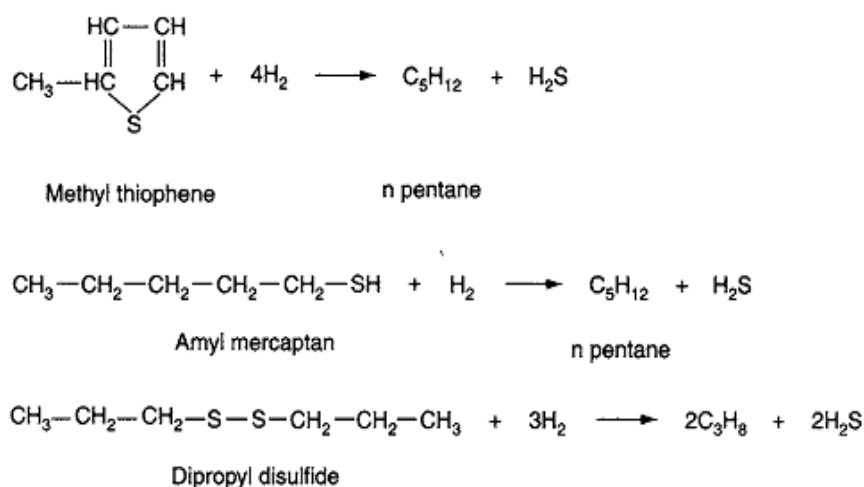


Figura 24. Reacción de desulfurización.³³

³² Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Refinación del Petróleo Tomo I

³³ Parkash Surinder, Refining Process Handbook.

3.3.4 Remoción de nitrógeno

Los compuestos de nitrógeno inhiben la función ácida del catalizador considerablemente. Estos se transforman en amoníaco por reacción con hidrógeno. La remoción de nitrógeno o desnitrificación como también se le conoce, es una reacción lenta y levemente exotérmica.

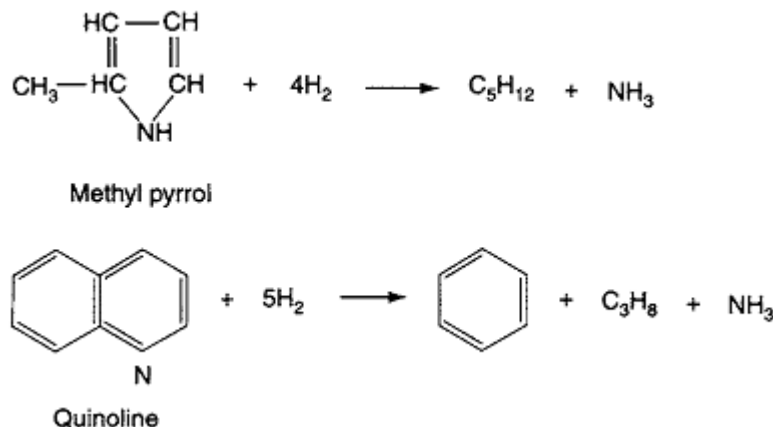


Figura 25. Reacción de desnitrificación.³⁴

3.3.5 Remoción de compuestos de oxígeno

La remoción de oxígeno es una reacción rápida y es completa a la temperatura normal de reacción, el oxígeno disuelto o presente en la forma de compuestos tales como fenoles o de los peróxidos se eliminan en forma de agua después de reaccionar con hidrógeno.

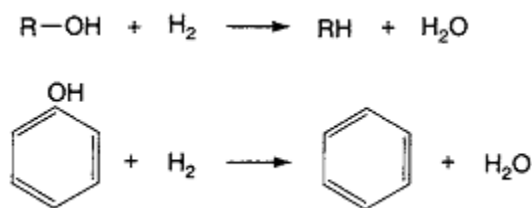


Figura 26. Remoción de compuestos de oxígeno.³⁴

³⁴ Parkash Surinder, Refining Process Handbook.

3.4 Variables de procesos para hidrodesulfuración

Las principales variables de proceso son:

- Catalizador
- Velocidad espacial
- Presión parcial de hidrógeno
- Relación hidrógeno/ hidrocarburo
- Presión
- Temperatura

3.4.1 Catalizador

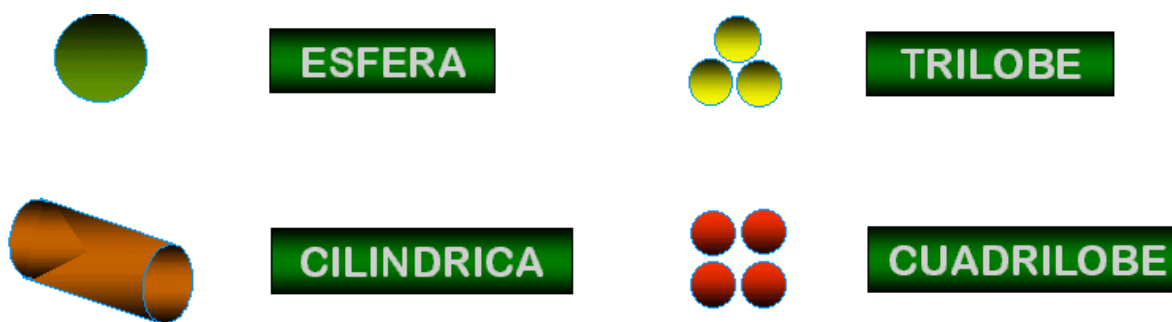
Hay sustancias que alteran la velocidad de reacción como son los inhibidores que retardan la ocurrencia de las reacciones y los catalizadores que aceleran la reacción.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin sufrir cambios en su estructura. El resultado del uso de catalizador es acortar la duración de la reacción para una conversión dada.

El catalizador lo constituyen sustancias que permiten acelerar de forma selectiva tipos deseados de reacciones químicas determinadas por encima de otras que ocurren en idénticas condiciones de operación.

3.4.1.1 Catalizadores sólidos

En los procesos de refino se utilizan varios catalizadores sólidos diferentes, de numerosas formas distintas, desde pastillas hasta cuentas granulares o polvos, constituidos por diversos materiales y con diversas composiciones. En unidades de lecho móvil y fijo se emplean catalizadores de pastillas extruidas, mientras que en procesos de lecho fluido se usan catalizadores de partículas esféricas finas. Los catalizadores utilizados en procesos que eliminan el azufre están impregnados de cobalto, níquel o molibdeno. En las unidades de craqueo se emplean catalizadores de función ácida: arcilla natural, alúmina-sílice y zeolitas. En la isomerización y la reforma se emplean catalizadores de función ácida impregnados de platino u otros metales nobles. Los catalizadores agotados requieren medidas especiales de manipulación y protección frente a las exposiciones, dado que a veces contienen metales, aceites aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos cancerígenos u otros materiales peligrosos, y también pueden ser pirofóricos.

Figura 27. Formas de los catalizadores.³⁵

3.4.1.2 Tipo de catalizadores utilizados en hidrodesulfuración

Los catalizadores desarrollados para la hidrodesulfuración básicamente son óxidos de cobalto y molibdeno sobre bases de alúmina, óxido de níquel, níquel-tiomolibdeno, tungsteno-sulfuros de níquel y óxido de vanadio, en ellos, recae la responsabilidad de limpiar las cargas en base a reacciones químicas cuando entran en contacto directo.

Los óxidos de Cobalto-Molibdeno sobre base de alúmina actualmente están en uso más general, ya que han demostrado ser altamente selectiva, fáciles de regenerar, y resistente a los venenos. Deben ser activados mediante la conversión los metales de hidrogenación del óxido a la forma de sulfuro.

Los catalizadores más comunes utilizados en hidroprocesos son Cobalto–Molibdeno, Níquel-Molibdeno y Níquel–Wolframio, los cuales tienen las siguientes características:

- **Cobalto Molibdeno:**
Para los procesos en que la reducción de azufre es el objetivo principal se utilizará un catalizador de cobalto-molibdeno, en donde se tiene una pobre remoción de nitrógeno pero se favorece la remoción del azufre en condiciones de funcionamiento menos severas y con un consumo de hidrógeno más bajo en comparación con un catalizador Ni-Mo.
- **Níquel Molibdeno:**
Los catalizadores de níquel-molibdeno tienen una actividad de hidrogenación mayor que el cobalto-molibdeno, dando como resultado, una mayor saturación de

³⁵ Imagen de internet

los anillos aromáticos, permitiendo una mayor eficiencia en la remoción de nitrógeno, su remoción de azufre es pobre.

- **Níquel-Wolframio:**

Buena remoción de azufre, nitrógeno y favorecen el hidrocracking.

3.4.1.3 Tipo de carga de los catalizadores

Carga Tradicional con Bolsa

- Permite la carga de una cantidad limitada de catalizador
- Es necesario un estricto control de la caída del catalizador para evitar su rotura.

Dense Loading

- Permite una mayor cantidad de catalizador por unidad de volumen.
- Se logra una carga más uniforme que permite una mejor distribución del flujo durante la operación.
- Reduce la formación de puntos calientes en el catalizador.

3.4.1.4 Activación del catalizador

Sulfurización

- Catalizador es manufacturado y trasladado en el estado de óxido de metales. (más seguro para manipular).
- Los metales deben ser convertidos a sulfuros de metales para obtener una mayor actividad en el catalizador.
- La sulfurización del catalizador se realiza después de su carga.
- Se inyectan agentes con alto contenido de azufre y rápida descomposición.
- Es necesario un cuidadoso control de la sulfurización ya que es altamente exotérmica.
- Normalmente se agregan entre un 6 a 10% Wt. de Azufre sobre el peso total del catalizador.

3.4.1.5 Desactivación del catalizador

Los catalizadores son sensibles a un número determinado de impurezas que usualmente actúan como inhibidores de la actividad del catalizador, otras como venenos temporales y la peor de todas como venenos.

- a) **Inhibidores:** Son compuestos fuertemente adsorbidos sobre la superficie activa del catalizador los cuales compiten con los reactantes. Este efecto es reversible y desaparecen lentamente cuando en la alimentación disminuyen. Este es el caso del CO (monóxido de carbono).
- b) **Venenos temporales:** Estos venenos son fuertemente adsorbidos por la superficie del catalizador y acumulativamente lo imposibilitan. En estos casos tratamientos específicos son requeridos para remover estos venenos (reactivación con Hidrógeno, regeneración con vapor y aire etc.).
- c) **Venenos permanentes:** En este caso al catalizador no es factible encontrarle solución en la unidad y hay que sustituirlo por catalizador fresco.

3.4.2 Velocidad espacial (LHSV)

El propósito del reactor químico es que ocurran las reacciones químicas deseadas y dichas reacciones tienen cada una velocidades de reacción que depende del tiempo. El Liquid Hourly Space Velocity (LHSV) es la medida de la cantidad de carga que se procesa por volumen de catalizador en un periodo de tiempo determinado. A mayor velocidad espacial, menor calidad de producto. Para igualar la calidad de producto con mayor velocidad espacial, debemos compensar con mayor temperatura.

$$\frac{\text{Caudal de Proceso}}{\text{Vol. de Catalizador}} \left(\frac{m^3}{h * m^3} \right) \left(\frac{1}{h} \right)$$

Tabla 13 LHSV³⁶

Como el volumen de catalizador es fijo, el parámetro que puede variarse para alcanzar el tiempo de residencia necesario es el flujo de alimentación.

³⁶ Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.

3.4.3 Presión parcial de hidrógeno

Se define como la presión parcial de hidrógeno sobre los reactantes. A menor presión, se requiere mayor temperatura para lograr la misma calidad de productos.

El aumento de la presión parcial de hidrógeno incrementa la tasa de hidrodesulfuración y disminuye los depósitos de coque sobre el catalizador, reduciendo de ese modo la tasa de ensuciamiento del catalizador y el aumento de la vida del catalizador.

La presión parcial de hidrógeno se obtiene de la presión del sistema multiplicado por la pureza de H_2 del reciclo.

3.4.4 Relación hidrógeno / hidrocarburo

La relación hidrógeno / hidrocarburo es la que mantiene el contacto físico entre el hidrógeno catalizador e hidrocarburos. De esta manera el hidrógeno estará disponible en todo momento en los sitios donde las reacciones químicas tienen lugar.

Para el hidrotratamiento de Naftas la relación hidrógeno / hidrocarburo debe ser superior a $130 \text{ Nm}^3 H_2 / \text{m}^3 \text{ carga}$ ($\text{Nm}^3 H_2 = \text{Normales m}^3 \text{ de } H_2$).

En el caso de Hidrocracking, la relación hidrógeno / hidrocarburo debe ser superior a $1,350 \text{ Nm}^3 H_2 / \text{m}^3 \text{ carga}$.

3.4.5 Temperatura

Las reacciones HDS son favorecidos por un aumento de la temperatura, pero al mismo tiempo, alta temperatura provoca reacciones de coquización, lo que disminuye la actividad del catalizador. Las reacciones de desulfuración son exotérmicas. La temperatura de operación es de aproximadamente 625 a 698 °F, según la naturaleza de la carga. Con el paso del tiempo la temperatura de operación se eleva gradualmente para compensar la caída de la actividad debido a los depósitos de coque hasta llegar a un punto en que el catalizador debe ser regenerado o desechado.

Capítulo 4 Proceso de hidrodesulfuración de naftas

Actualmente la industria química en general juega un papel importante en la transformación de materias primas a productos de interés comercial.

Para separar el petróleo crudo a partir de alimentación de estándares variables y convertirlo en productos útiles de acuerdo a las necesidades actuales, es necesario recurrir a procesos catalíticos de refinación para cumplir con requerimientos técnicos y ambientales de los productos derivados de la refinación del petróleo. Aproximadamente el 90% de los productos obtenidos en una refinería se deben a procesos catalíticos.

4.1 Evolución mundial de catalizadores de hidrotratamiento

Al hablar de la evolución del proceso de hidrodesulfuración es preciso conocer el avance en materia de catalizadores. El proceso de hidrotratamiento surgió antes de la segunda guerra mundial. Las primeras investigaciones de desulfurización se realizaron sobre un catalizador de óxido de cobre en 1885.

En la década de 1940 se emplearon catalizadores de óxidos de fierro y vanadio, posteriormente en 1945 surgieron las aplicaciones de catalizadores de molibdeno soportados en alúmina activada. A finales de la década de 1960 y principios de 1970 se desarrollaron catalizadores para cada "corte" de hidrocarburos provenientes de la destilación primaria.

En la década de 1980 el proceso de hidrotratamiento cobró gran importancia, pues gracias a la reformación catalítica se obtenía hidrógeno barato necesario para el proceso de hidrotratamiento.

A partir de esta década, de acuerdo con la influencia de las regulaciones ambientales, los procesos de hidrotratamiento adquirieron gran importancia, ya que sin ellos es imposible obtener combustibles dentro de las especificaciones del contenido de azufre. Aunque con los catalizadores de níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno es posible alcanzar los estándares de azufre, es imposible alcanzar los estándares del contenido de aromáticos, por lo que se inició el estudio y desarrollo de nuevos catalizadores que permitan alcanzar los niveles de aromáticos permitidos.

En 1990 se desarrollaron catalizadores de molibdeno-níquel y molibdeno-cobalto para el hidrotratamiento profundo de fracciones pesadas. La aparición de los catalizadores de molibdeno-níquel permitieron la incorporación a la mezcla de diesel, el obtenido a partir del aceite cíclico ligero.

Actualmente se están desarrollando investigaciones donde el platino actúa como material hidrogenante y es altamente resistente al envenenamiento, otra opción altamente viable se encuentra en reactores biológicos aunque su impacto en el apartado de área necesaria es un inconveniente.

4.2 Evolución tecnológica del proceso de reformación de naftas

El desarrollo tecnológico del proceso de reformación de naftas obedece a factores tecnológicos, económicos y más recientemente a factores de regulación ambiental. Las innovaciones tecnológicas de este proceso se han dado en tres ciclos.

El primer ciclo de innovaciones (1939) obedece a los procesos de lecho fijo regenerativo con catalizadores de óxidos de molibdeno en soportes de alúmina activada.

El segundo ciclo (1953) obedece a procesos de lecho móvil regenerativo, en un principio estos procesos utilizaban catalizadores de óxidos metálicos con soporte de alúmina y posteriormente los catalizadores eran del tipo bimetálico.

El tercer ciclo (1949) de innovaciones está constituido por catalizadores de platino.

La primera reacción de reformación catalítica fue realizada en 1911, donde se demostró que con un catalizador de platino y paladio era posible deshidrogenar cicloalcanos hexagonales a aromáticos. El primer proceso en la historia de reformación se desarrolló de 1943-1949 por la Estándar Oil de Indiana y la Estándar Oil Development, fue nombrado "Hydroforming". Fue posible obtener reacciones de ciclización de parafinas y deshidrogenación de cicloalcanos para formar aromáticos en presencia de hidrógeno con un catalizador de óxido de molibdeno soportado en alúmina.

Los aromáticos provenientes de la reformación eran usados para producir gasolina de alto octano. Después del catalizador de molibdeno soportado en alúmina se emplearon los catalizadores de platino soportado en alúmina activada a partir de 1949. En 1949 se usaron a escala industrial catalizadores de platino, los cuales permiten que la unidad funcione sin que el catalizador sea regenerado por un lapso de hasta diez meses, los reactores para este proceso eran llamados "Platforming" y contaban con un equipo para

regenerar el catalizador y un reactor de lecho fijo, este proceso desarrollado por la UOP fue el primero en usar catalizador de platino a escala industria.

Posteriormente se desarrollaron los procesos de regeneración continua donde se usa un número mayor de reactores (de 4 a 6) con catalizador en lecho fijo y uno de los reactores es de reserva. Este proceso era llamado "Ultraforming" y fue patentado en 1953 por la Estándar Oil Co. Indiana. La primera unidad entró en operación en 1954 usando un catalizador de platino soportado en alúmina.

Evolución tecnológica del proceso de reformación de naftas									
	Hydroforming	D.H.D.	Hydroforming	Termoform	Hydroforming	Platforming	Ultraforming	Rheniforming	Platforming
Ciclo	Primero		Segundo			Tercero			
Catalizador	Óxido de Mo/ gel de Al_2O_3 activada	Óxido de Mo/ gel de Al_2O_3 activada	Óxido de Mo/ Al_2O_3	Óxido de cromo/ alúmina	Co-Mo/ alumosilicatos	Pt/ Al_2O_3 (1)	Pt/ Al_2O_3	Pt-Re/ Al_2O_3	Pt-Sn/ Al_2O_3
Carga	Gasolina primaria	Gasolina pesada	Gasolina primaria	Gasolina primaria	Gasolina primaria	Gasolina primaria	Gasolina primaria	Gasolina primaria	Gasolina primaria
Tecnología	EU	Alemania				UOP	Estándar Oil Indiana	Chevron Research	UOP
Proceso	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo no regenerativo	Lecho fijo regenerativo	Lecho fijo semiregenerativo	Lecho móvil regeneración continua
Temperatura (°K)	728-811	773-813	753-778	783-813	703-753				
Presión (atm)	10-21	52-60	14-18	7-14	28	34-38	14-22	7-14	3.5
Índice de cetano	80-82	82	93	89	83	85	90	98	100
Rendimiento del reformado (%vol)	85	82	79	84	92	80	79.5	74-79	81.7

1. En los catalizadores de reformación se emplean haluros, logrando un catalizador bifuncional, en el cual el platino promueve las reacciones de hidrogenación y el haluro promueve un efecto ácido.

Tabla 14 Evolución tecnológica del proceso de reformación de Naftas³⁷

Después se desarrollaron los procesos de "Termoform" e "Hyperforming" que entraron en operación en 1955. Para el "Termoform" se usaba un catalizador de óxido de cromo soportado en alúmina y para el "Hyperforming" uno de molibdeno sobre aluminio-silicatos. En estos procesos el catalizador circulaba de arriba hacia abajo por la acción de su peso.

³⁷ Rodríguez L. Viveros, El desarrollo Tecnológico de la Reformación Catalítica.

Al final, el catalizador gastado se llevaba a un sistema especial donde era regenerado. En 1953 se puso en operación la primera unidad de reformación catalítica en lecho fluidizado llamada "Hydroforming", donde se usaba un catalizador de óxido de molibdeno soportado en alúmina, el cual permitía obtener rendimientos superiores a los anteriores. En 1967 se introdujo un catalizador bimetalico de platino-renio (Pt/Re), esta innovación permitió que el renio actuara como agente dispersante e inhibiera la coquización, además se logró disminuir la presión de operación, mejorando la calidad del reformado, pues con los anteriores catalizadores se obtenía un producto con número de octano de 80 y se incrementó a valores de 90-95 octanos, se incrementó además la selectividad a gasolina. Para estos catalizadores la Chevron Research desarrolló el proceso "Rheniforming". El proceso apareció a principios de la década de 1970.

En 1971 se introdujo el proceso de reformación con regeneración continua del catalizador, esta innovación permitió disminuir la presión del proceso. En este proceso el catalizador circula permanentemente por un reactor de lecho móvil, donde se quema el coque producido y el catalizador es regenerado. Existen dos procesos de este tipo: "Platforming" desarrollado por la UOP, el cual permite obtener una mayor cantidad de aromáticos y gasolinas con mayor número de octano. Para este nuevo proceso de regeneración continua fue necesario desarrollar un nuevo catalizador de forma esférica, ya que el usado anteriormente no cumplía con las características necesarias de resistencia mecánica y estabilidad. Para estos procesos se usan catalizadores bimetalicos de platino-estaño, soportados en alúmina.

El desarrollo de un nuevo catalizador para el proceso de reformación de naftas con regeneración continua llevó muchos años de investigación.

4.3 Esquema actual de unidades hidrodesulfuradoras de naftas

Las unidades tratadoras de naftas se utilizan para producir naftas ligeras como cargas a otras unidades, su finalidad es eliminar olefinas, diolefinas, azufre, nitrógeno y remoción de sílice, mediante el proceso de hidroconversión catalítica.

Típicamente las unidades están constituidas por dos secciones; la sección de reacción y sección de fraccionamiento.

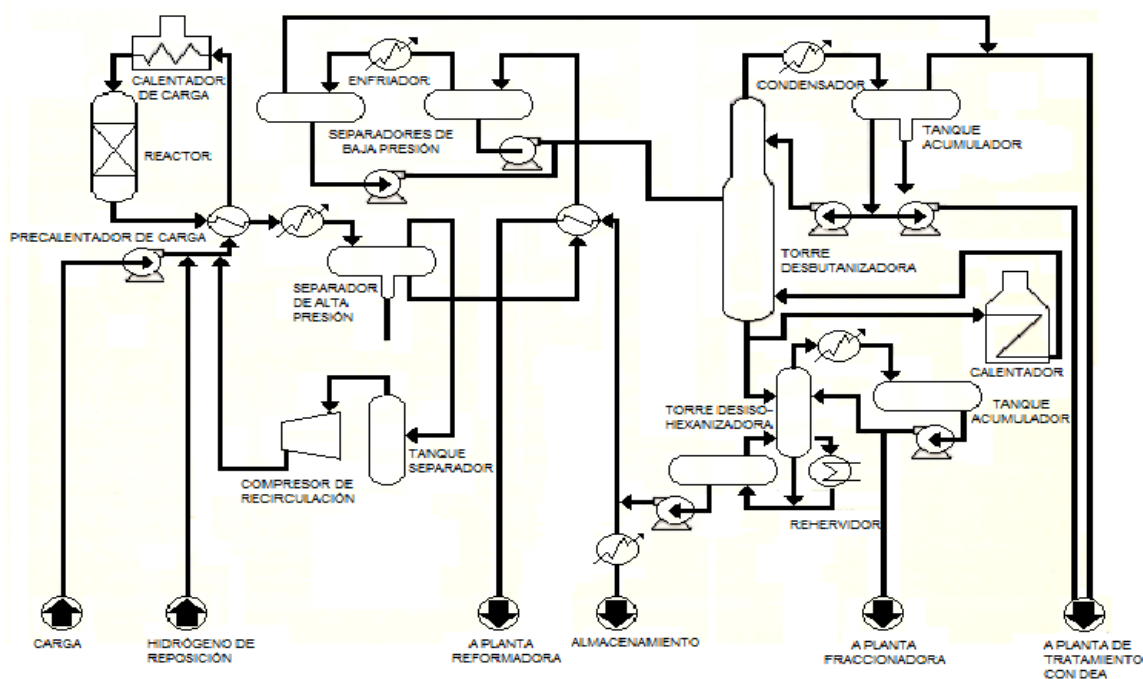


Figura 28. Esquema típico de hidrodesulfuración de naftas primarias³⁸

4.3.1 Sección de reacción

La función principal de esta sección es realizar las reacciones de hidroconversión catalítica de los compuestos de diolefinas, olefinas, azufre y nitrógeno, así como la retención de sílice, presentes en la carga a la unidad, es importante señalar que el H_2S producido en esta parte del proceso debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de hidrodesulfuración y envenena el catalizador.

La carga de alimentación a los reactores de Hidrodesulfuración se mezcla previamente con hidrógeno de alta pureza e ingresa a una temperatura del orden de 280 a 290°C y una presión del orden de 50 kg/cm² g. El sistema de reacción consta usualmente de reactores de tres fases, son llamados así porque se encuentran presentes la fase líquida (nafta), la fase gas (H_2 y H_2S) y la fase sólida (catalizador), empacados con catalizador Co-Mo. La fase líquida y gas fluyen en la misma dirección y la masa de catalizador se mantiene fija. La principal función del reactor de hidrodesulfuración es la desulfuración de la carga. Una vez detenida la reacción, los metales permanecen en la superficie del catalizador mientras que el resto de productos son extraídos del reactor. Las reacciones de hidrodesulfuración son altamente exotérmicas por lo que se considera un incremento global de temperatura a la salida del reactor del orden de los 18°C.

³⁸ Speight James G. The Refinery of the Future.

Este efluente es enfriado antes de llegar a un separador, donde se separa la nafta tratada del gas rico en hidrógeno. En una columna de rectificación se agota la nafta de cualquier sulfuro de hidrógeno remanente y de las colas ligeras, el gas rico en hidrógeno y H_2S se trata mediante un proceso externo en donde se le elimina el ácido sulfhídrico presente en el gas por medio de un proceso de absorción con una solución de dietanolamina (DEA), obteniéndose así una corriente de H_2 que se puede reutilizar dentro del proceso.

Finalmente, de la sección de reacción se envía la nafta hidrotratada a la sección de fraccionamiento para su separación.

4.3.2 Sección de fraccionamiento

La función principal de esta sección es separar los hidrocarburos ligeros y pesados disueltos en la mezcla de naftas producto para producir nafta ligera como carga a la Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos.

4.4 Comparativa de la evolución en unidades hidrodesulfuradoras de naftas

Las prácticas actuales en el proceso de hidrodesulfuración en contraste con sus inicios han sufrido cambios en respuesta a factores externos, si bien en su inicio los catalizadores eran en base a óxidos de hierro y vanadio, estos obedecían a ciertos parámetros de contaminantes en las cargas y a especificaciones para productos terminados casi nulas, hoy en día tenemos catalizadores en base a óxidos de molibdeno-cobalto los cuales cumplen cabalmente con los requerimientos ambientales actuales reduciendo el contenido de azufre hasta en 5ppm, estos cambios están orientados hacia la selectividad de remoción de contaminantes y al grado de limpieza que se pretende llegar, puede considerarse que técnicamente se ha incrementado la severidad del proceso para hacer reaccionar la mayor parte de los compuestos insaturados con H_2 , esto ha ocasionado que los equipos involucrados en estos procesos sean cada vez más robustos al requerir mayor superficie de contacto en el binomio carga/catalizador, además de que requieren de un mayor consumo de servicios auxiliares para tal propósito, adicionalmente, el proceso de hidrodesulfuración está siendo más específico para cada tipo de corte, atendiendo de forma particular las condiciones de carga para cada proceso, tal es el caso de HDS para naftas primarias, HDS para cargas de unidades de coquizadora, HDS para unidades de destilados intermedios, etc., de esta forma se busca hacer más eficiente el proceso.

4.5 Biodesulfuración

Los catalizadores de HDS con excelente eficiencia de desulfuración se han desarrollado por combinando nuevos tipos de especies catalíticamente activas, como los metales nobles y nuevos materiales de, sin embargo, el uso de metales nobles en el procesamiento de HDS es limitada debido a su susceptibilidad a envenenamiento por azufre, la biodesulfuración es un proceso que remueve compuestos orgánicos de azufre de combustibles fósiles utilizando reacciones de encimas-catalizadas, para producir gasolinas con bajo contenido de azufre.

Este proceso se lleva a cabo gracias al microbio biocatalítico (*Rhodococcus erythropolis* H₂, *Arthrobacter* sp, etc.) quienes ha sido identificados como biotransformadores de compuestos de azufre.

PROCESO	BIOCATALIZADOR	MICROORGANISMO
Desulfurización	Bacteria Aeróbica	<i>Rhodococcus erythropolis</i> H2
		<i>Arthrobacter</i> sp
		<i>Corynebacterium</i> sp SY1
		<i>Nocardia</i> sp.
		<i>Agrobacterium</i> sp. MC501
		<i>Mycobacterium</i> sp. G3
		<i>Gordona</i> sp. CYKS1
		<i>Klebsiella</i> sp.
		<i>Paenibacillus</i> sp.
		<i>Pseudomonas alcaligenes</i> .
		<i>Xanthomonas</i> sp
	Bacteria Anaerobia	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> M6

Tabla 15. Microorganismos con actividades potenciales de desulfuración.³⁹

La biodesulfurización opera bajo condiciones de temperatura y presión ambiente, se espera que sea un complemento y una alternativa prometedora a HDS convencionales. Sin embargo, biodesulfurización de combustibles todavía no es una tecnología comercial debido a algunos problemas tienen que ser resueltos. La estabilidad y la duración de biocatalizadores, el diseño del reactor, el producto o la recuperación de subproductos, lograr un crecimiento continuo y la regeneración del biocatalizador en el mismo sistema

³⁹ Jonathan D. Van Hamme, Recent Advances in Petroleum Microbiology

en lugar de en un reactor separado son factores cruciales que se han convertido en el foco de la investigación biodesulfurización.

El grado de biodesulfurización varía con la naturaleza de la materia prima, que van desde alrededor de 20 a 60 %. Las cepas Aeróbicamente cultivadas eliminan el azufre de los dibenzotiofenos sin degradar la estructura del anillo de carbono.

La corriente tratada mediante el proceso de hidrosulfuración se mezcla con un medio acuoso que contiene la bacteria, sosa cáustica y nutrientes para la bacteria para así llegar al reactor biológico y dar paso a la remoción de azufre aún presente en la corriente, posteriormente a ello se realiza una separación de la gasolina para su disposición final.

Conclusiones

Si bien el proceso de hidrodeshulfuración ya tiene bastante tiempo en el proceso para la obtención de gasolinas a partir del petróleo, este proceso no ha sufrido muchos cambios en la esencia del mismo. No obstante a las limitantes técnicas para el desarrollo de este trabajo, podemos concluir que el desarrollo del mismo se pudo desarrollar de una manera satisfactoria evidenciando de forma general cual ha sido la evolución del proceso y cuáles serían las posibles líneas de investigación para nuevos desarrollos.

La evolución en el proceso de hidrodeshulfuración nos habla principalmente de los avances en materia de catalizadores, su evolución desde los primeros intentos con catalizadores a base de óxidos de cobre, hierro y vanadio, hasta los primeros catalizadores comerciales a base de Molibdeno, elemento que permanece hasta nuestros días en desarrollos catalíticos en presencia de Níquel, estos desarrollos se han derivado por la necesidad de eliminar la mayor cantidad de contaminantes presentes en las cargas petroquímicas, para así reducir las consecuencias ambientales y los problemas en la salud que estos originan al ser transformados en energía.

En la actualidad podemos decir que la base para el proceso de hidrodeshulfuración está radicada en la facilidad económica con que se dispone hidrógeno de alta pureza, el avance en materia de catálisis sustentado en el gran desempeño encontrado en los catalizadores con base $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, no obstante, estos avances pueden ser complementados con un proceso de desulfuración de tipo biológico BDS, para lograr conjuntamente disminuir en primer orden, los contaminantes en las corrientes, y en segundo reducir el costo del proceso de hidrodeshulfurado al someter las cargas a condiciones menos severas de operación, esto refleja en un menor consumo de servicios auxiliares, menor costo en la construcción de los equipos de proceso, haciendo el proceso más rentable, este complemento biológico se justifica con el hecho de que los compuestos que son estables y más resistentes a la hidrodeshulfuración, son fácilmente tratables mediante procesos biológicos.

Sin embargo, el hecho de tener reactores biológicos con los beneficios antes mencionados, implicaría implementar un proceso adicional en las refinerías, lo que se traduce en cambiar la configuración de las mismas a fin de proporcionar el espacio requerido para ello, lo cual representa un gran reto, por lo que ante todos los pros y contras de esta alternativa se estudia muy detenidamente el considerarla viable para el desulfurado de cargas petroquímicas.

Anexo A Composición típica de la carga a hidrotreatmento

Carga			
d_{15}^{14}	0,935	Ni (ppm)	< 1
Azufre (% peso)	2,80	V (ppm)	< 1
Nitrógeno (ppm)	1000	TBP °C 5% vol.	375
Carbón Conradson (% peso)	1,2	TBP °C 50% vol	472
Viscosidad a 100 °C (mm ² /s)	9	TBP °C 95% vol	550
Insolubles en C ₇ (% peso)	< 0,02		

Rendimientos % peso a Medio-Ciclo			
	1 Etapa sin reciclo	1 Etapa con reciclo	2 Etapas
H ₂ S	2,97	2,97	2,97
NH ₃	0,12	0,12	0,12
C ₁	0,15	0,17	0,15
C ₂	0,20	0,25	0,23
C ₃	0,60	0,90	0,75
<i>i</i> C ₄	1,25	1,60	0,95
<i>n</i> C ₄	1,15	1,30	0,80
C ₅ -85 °C	7,90	6,20	6,25
85-150 °C	18,50	22,70	17,80
150-260 °C	31,60	36,00	34,80
260-380 °C	25,55	27,69	37,93
380 °C +	12,86	3,00	—
Total	102,85	102,90	102,75
o 85-132 °C	13,50	14,10	11,5
132-260 °C	36,60	44,60	41,10
260-380 °C	25,55	27,69	37,93
Consumo químico de H ₂ % peso referido a carga	2,85	2,90	2,75

Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.

Características de los productos de una unidad de hidrocrackeo

Características de los productos	1ª Etapa sin reciclo	1ª Etapa con reciclo	2 Etapas
Gasolina ligera			
Corte TBP °C	C ₅ -85	C ₅ -85	C ₅ -85
d ₄ ¹⁵	0,667	0,665	0,668
Azufre (ppm)	< 1	< 1	< 1
Nitrógeno (ppm)	< 1	< 1	< 1
RON	80	80	80
MON	78	78	78
P/N/A (% vol.)	78/21/1	79/20/1	77/21/2

Características de los productos	1 Etapa sin reciclo	1 Etapa con reciclo	2 Etapas
Gasolina pesada			
Corte TBP °C	85-132 85-150	85-132 85-150	85-132 85-150
d ₄ ¹⁵	0,742 0,751	0,740 0,749	0,744 0,755
Azufre (ppm)	< 1	< 1	< 1
Nitrógeno (ppm)	< 1	< 1	< 1
P/N/A (% vol.)	45/50/5 40/55/5	46/48/6 42/52/6	44/50/6 39/55/6
Queroseno			
Corte TBP °C	132-260 150-260	132-260 150-260	132-260 150-260
d ₄ ¹⁵	0,798 0,803	0,795 0,801	0,800 0,807
Azufre (ppm)	< 20	< 20	< 20
Punto de humo (mm)	30 29	31 30	29 27
Punto de congelación °C	< -60	< -60	< -60
Punto de inflamabilidad °C	≥ 40 > 55	≥ 40 > 55	≥ 40 > 55
Aromáticos (% peso)	10 11	6 7	12 13
Gasóleo			
Corte TBP °C	260-380	260-380	260-380
d ₄ ¹⁵	0,820	0,820	0,825
Azufre (ppm)	< 20	< 20	< 20
Nitrógeno (ppm)	< 2	< 2	< 2
Punto de niebla °C	-6	-3	-6
Punto de congelación °C	-12	-9	-12
Índice cetano	65	65	62

Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.

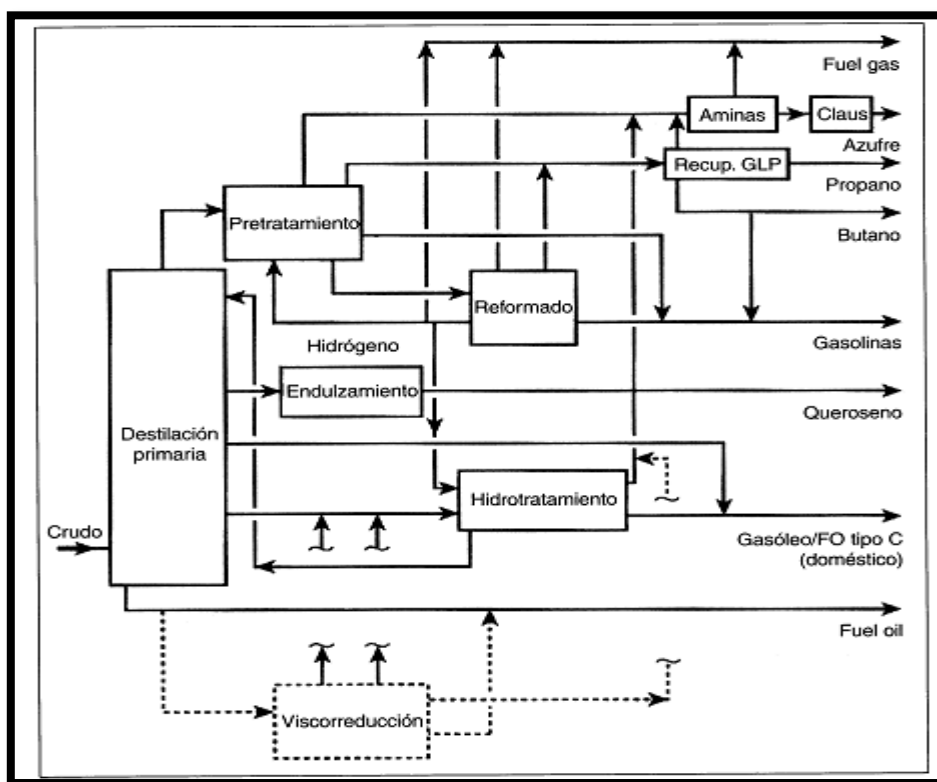
Anexo B Esquemas del refino del petróleo

De 1950 a 1970

El esquema de refino de los años 1950-1970 estaba esencialmente orientado hacia la producción de gasolinas, gasóleos y fuel oil industrial. Aparte de la nafta pesada, el resto de los productos destilados no son objeto de profundas transformaciones.

Los elementos principales de este esquema son:

- Destilación primaria
- Reformado catalítico acompañado de un pretratamiento
- Hidrodesulfuración parcial de gasóleo
- Endulzamiento del GLP y el queroseno



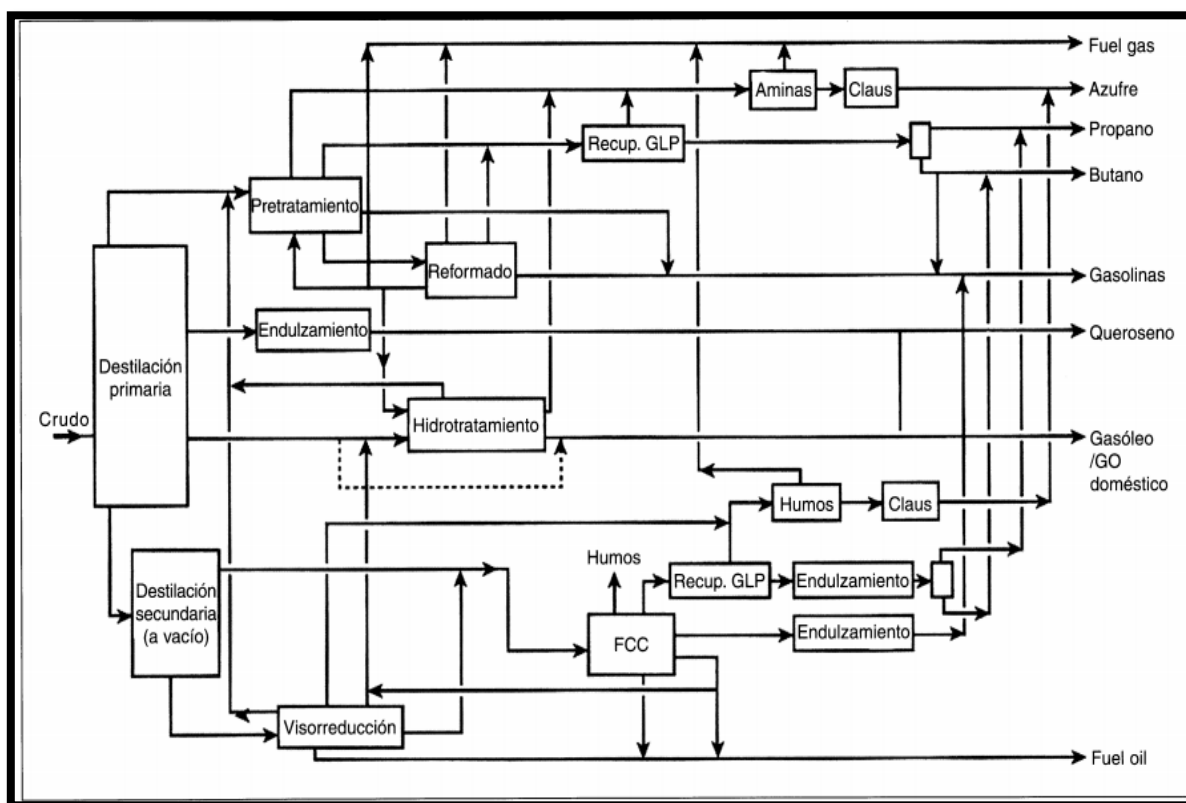
Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.
Esquema del refino de los años 50-70

Hace su aparición la depuración del gas de refinería por eliminación del H_2S así como las unidades Claus de producción de azufre.

Se ponen en marcha igualmente el tratamiento de los efluentes acuosos. El residuo atmosférico representa de un 40 a 50 % del crudo.

Esquema del refino de los años 80

Durante la crisis de energía de los años 70, la introducción del craqueo catalítico y la viscorreducción permitieron asegurar la creciente demanda de gasolinas y destilados, minimizando la importación de crudo y reduciendo la producción de fuel oil industrial, de demanda decreciente al ser sustituida por otras energías.



Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.

Esquema del refino de los años 80

Esquema de refino de los años 90

En una primera etapa, el esquema de tratamiento de las fracciones petrolíferas se completa con la adición de unidades complementarias que permiten la obtención de gasolinas sin plomo, tales como:

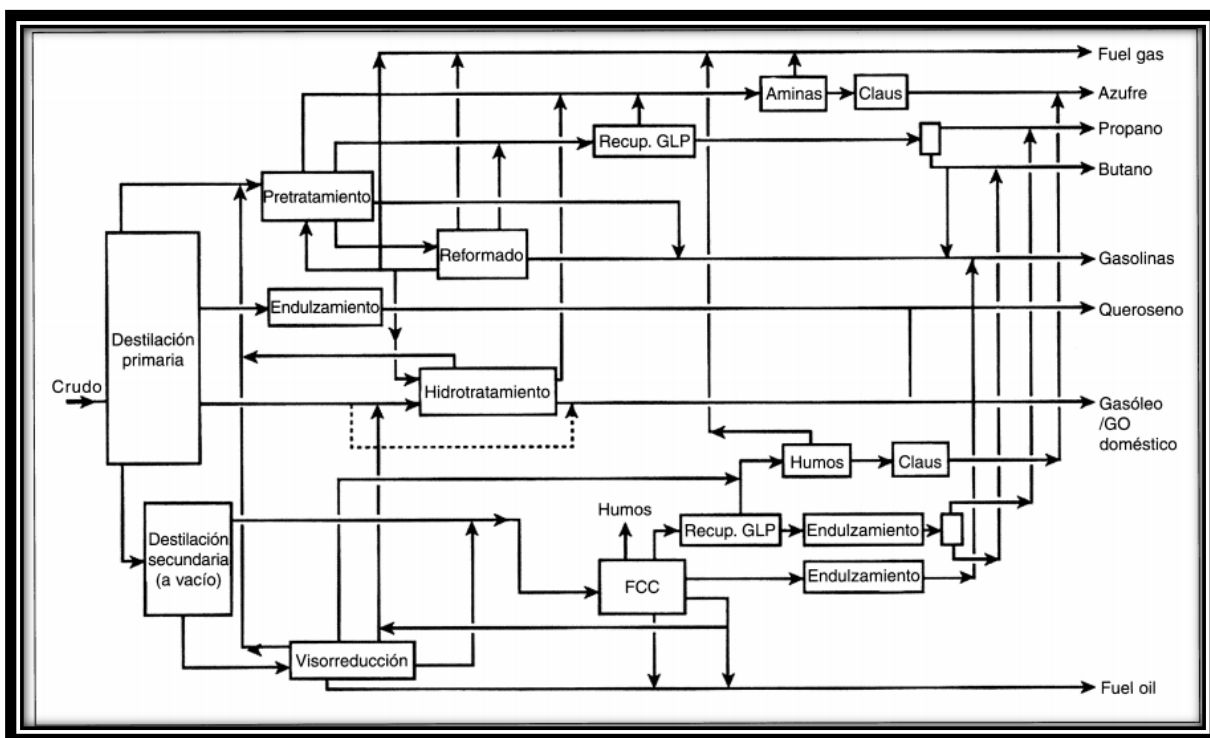
- Isomerización
- Eterificación (MTBE, ETBE, TAME...)
- Alquilación

Además son necesarios hidrotratamientos más severos para reducir las emisiones de SOx y mejorar la calidad de los productos:

- Hidrodesulfuración de la carga a FCC
- Hidrodesulfuración de los gasóleos y del GO doméstico.

El aumento de la demanda de productos blancos de buena calidad y disminución del consumo de fuel oil, unido a las limitaciones medioambientales, van a ser factores importantes en los procesos de conversión de residuos y crudos pesados en los siguientes años.

Son prioritarios la adición de hidrogeno y la disminución del carbono lo que hace que la demanda de hidrogeno sea un factor determinante.



Wauquier J.P. El Refino del Petróleo.
Esquema del refino de los años 90

Anexo C Propiedades del Petróleo Mexicano

Propiedades	Olmecca	Istmo	Maya
Peso específico a 20/4 °C	0.8261	0.8535	0.9199
Grado API	39.16	33.74	21.85
Viscosidad SSU			
15.6 °C	43.3	65.6	2156.0
21.1 °C	40.3	57.8	1054.0
25 °C	39.0	54.5	696.0
Factor de caracterización K	12.00	11.85	11.63
Azufre total, % peso	0.81	1.45	3.70
Carbón Ramsbottom, % peso	1.62	3.92	10.57
Cenizas, % peso	0.006	0.007	0.074
Insolubles en nC5, % peso	/1.0	3.0	15.3
Insolubles en nC7, % peso	/1.0	2.09	11.2
Aceites, % peso	89.2	89.2	72.0
Parafinas, % peso	13.4	8.1	3.6
Aceite desparafinado, % peso	75.8	81.1	68.4
Resinas, % peso	10.8	7.8	12.7

Comparación de propiedades entre petróleos mexicanos (Olmecca, Istmo y Maya).

Anexo D Estándar de Pruebas al Petróleo Crudo

PRUEBA	UNIDADES	MÉTODOS
DENSIDAD	°API	ASTM D- 287
DENSIDAD RELATIVA 20° /4 °C	Adimensional	ASTM D-1298
AGUA Y SEDIMENTOS	% en volumen	ASTM D-4007
AGUA POR DESTILACIÓN	% en volumen	ASTM D-4006
SEDIMENTOS POR EXTRACCIÓN	% en volumen	ASTM D-473
SALINIDAD	lb/ M bl	ASTM D-3230
VISCOSIDAD A 37.8 °C	SSU	ASTM D-88
	cst	ASTM D -445 o ASTM D -2161
AZUFRE POR RAYOS X	% en peso	ASTM D-4294 o ASTM D -2622
PRESIÓN DE VAPOR REID	lb/pulg ²	ASTM D-323
METALES (Ni, V)	ppm	ASTM D- 5863 o UOP-391/91
ACIDEZ	mgKOH/gr muestra	ASTM D- 974

Pruebas realizadas al petróleo crudo para su venta.

Glosario

Absorción

Un proceso para separar mezclas en sus constituyentes, aprovechando la ventaja de que algunos componentes son más fácilmente absorbidos que otros.

Aceites amargos

Aceites que contienen altos niveles de ácido sulfhídrico o mercaptanos. Se conoce como endulzamiento el tratamiento de dichos aceites para convertirlos en productos comerciales.

Aceite crudo

El aceite que proviene de un yacimiento, después de separarle cualquier gas asociado y procesado en una refinería; a menudo se le conoce como crudo.

Aditivo

Una sustancia química agregada a un producto para mejorar sus propiedades.

Adsorción

Un proceso de separación para remover impurezas basado en el hecho de que ciertos materiales altamente porosos fijan ciertos tipos de moléculas en su superficie.

Amoniaco

Elaborado por la combinación directa de hidrógeno y nitrógeno bajo presión sobre un catalizador. El amoniaco anhidro se usa principalmente para la manufactura de fertilizantes nitrogenados.

Aromáticos

Hidrocarburos con una estructura de anillo, generalmente con un olor aromático distintivo y buenas propiedades solventes.

Asfalto

La mezcla de bitumen y agregado que se utiliza para la pavimentación de caminos.

Barril

Una medida estándar para el aceite y para los productos del aceite. Un barril = 35 galones imperiales, 42 galones US, ó 159 litros.

Benceno

El compuesto aromático más simple con un anillo de átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno; una de las materias primas más importantes para la industria química.

Bitumen

Producto semi-sólido extremadamente pesado de la refinación del petróleo, compuesto de hidrocarburos pesados utilizado para construcción de caminos y para impermeabilización de techos.

Butano

Un hidrocarburo que consiste de cuatro átomos de carbono y diez átomos de hidrógeno. Normalmente se encuentra en estado gaseoso; se utiliza en gasolinas, y también para cocinar y para calentar

Carbono

Un elemento sólido que existe de muchas formas incluyendo diamantes, grafito, coque y carbón vegetal. Las combinaciones de carbono con hidrógeno son conocidas como hidrocarburos.

Carga de Alimentación

Materia prima para una unidad de proceso.

Catalizador

Una sustancia que retarda o promueve una reacción química sin formar parte del producto final.

CO

Monóxido de carbono.

CO₂

Bióxido de carbono.

Combustible diésel

Un término general que cubre aceite combustible ligero proveniente del gasóleo, utilizado en motores diésel.

Combustóleos

Aceites pesados provenientes del proceso de refinación; utilizados como combustibles en plantas de generación de energía, en la industria, en barcos, etc.

Compuesto

Término químico que se refiere a una sustancia de dos o más elementos químicos unidos en proporciones fijas, por peso.

Condensado

Cualquier mezcla de hidrocarburos relativamente ligeros que permanecen líquidos a temperatura y presión normales.

Coquización

Un proceso de desintegración térmica para romper las moléculas grandes en otras más pequeñas con la generación de coque de petróleo.

Crudo ligero

Aceite crudo con proporciones relativamente altas de fracciones ligeras, y baja gravedad específica.

Desintegración

El proceso de rompimiento de moléculas grandes de aceite en otras más pequeñas.

Destilación

Proceso basado en la diferencia de puntos de ebullición de los líquidos en la mezcla de la que van a separarse.

Diolefina

Doble enlace de olefina

Ducto

Tubería para el transporte de crudo o gas natural entre dos puntos, ya sea tierra adentro o tierra afuera.

Elemento

Término químico referente a una sustancia que no puede ser subdividida químicamente en una forma más simple.

Etano

Un hidrocarburo que consiste de dos átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno. Normalmente este gas está presente en la mayor parte de los casos referentes al gas natural.

Etanol

Un compuesto químico formado por fermentación o síntesis; utilizado como una materia prima en un amplio rango de procesos industriales y químicos.

Etileno

Una olefina consistente de dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno; es un químico básico muy importante en las industrias química y de plásticos.

Fraccionamiento

Nombre genérico del proceso de separación de una mezcla en sus componentes o fracciones.

Fracciones ligeras

Fracciones de bajo peso molecular y bajo punto de ebullición que emergen de la parte superior de la columna de fraccionamiento durante la refinación del aceite.

Fracciones pesadas

Conocidas como productos pesados, estos son los aceites formados de moléculas grandes que emergen del fondo de una columna fraccionadora.

Gas amargo

Gas natural que contiene cantidades significativas de ácido sulfhídrico.

Gas dulce

Gas natural que contiene cantidades muy pequeñas de ácido sulfhídrico y bióxido de carbono.

Gas licuado de petróleo

El LPG está compuesto de propano, butano, o una mezcla de los dos, la cual puede ser total o parcialmente licuada bajo, puede utilizarse para cocinar, para calefacción o como combustible automotriz.

Gasóleo

El aceite intermedio procedente del proceso de refinación; utilizado como combustible en motores diésel, quemado en sistemas de calefacción central y como carga de alimentación para la industria química.

Gasolina

El combustible usado en automóviles y motocicletas, etc.

Gravedad API

La escala utilizada por el Instituto Americano del Petróleo para expresar la gravedad específica de los aceites.

Gravedad específica

La relación de la densidad de una sustancia a determinada temperatura con la densidad de agua a 4°C.

Hidrocarburo

Cualquier compuesto o mezcla de compuestos, sólido, líquido o gas que contiene carbono e hidrógeno.

Hidrodesulfuración (HDS)

Proceso para remover azufre de las moléculas, utilizando hidrógeno bajo presión y un catalizador.

Hidrógeno

El más ligero de todos los gases, presente principalmente, combinado con oxígeno, en el agua.

Hidrotratamiento

Usualmente se refiere al proceso de hidrodesulfuración, también puede aplicarse a otros procesos de tratamiento que utilizan hidrógeno.

Kerógeno

Un material bituminoso presente en ciertos esquistos que producen un tipo de aceite cuando son calentados.

Kerosina

Un aceite medio ligero procedente de la refinación del petróleo, intermedio entre el gasóleo y la gasolina; utilizado para alumbrado y calefacción y también como combustible para motores de algunos aviones.

Lavado

Proceso de purificación de un gas o un líquido por medio de un lavado dentro de un recipiente de contacto.

Lluvia ácida

Se produce cuando los óxidos de azufre (SO_x) y los óxidos de nitrógeno (NO_x), son liberados en la combustión de combustibles fósiles (particularmente carbón), y se combinan con la humedad de la atmósfera para formar ácidos sulfuroso, sulfúrico, nitroso y nítrico. Los SO_x y los NO_x son gases que dan lugar a la formación de lluvia ácida.

Mercaptanos

Compuestos fuertemente olorosos de carbono, hidrógeno y azufre que se encuentran en el gas y en el aceite. Algunas veces se agregan al gas natural por razones de seguridad.

Metano

La más pequeña de las moléculas de los hidrocarburos, con un átomo de carbono y cuatro átomos de hidrógeno. Es el componente principal del gas natural, es un gas ligero, sin color, sin olor y flamable bajo condiciones normales. El metano es el primer miembro en la serie de alcanos (parafinas).

Metanol

Un alcohol utilizado como materia prima en un amplio rango de procesos industriales y químicos.

Molécula

La partícula más pequeña a la que un compuesto puede ser reducido sin perder su identidad química.

Monómero

Una molécula sencilla que puede ser químicamente unida para formar cadenas largas conocidas como polímeros.

Nafta

Un rango de destilados más ligeros que la querosina utilizada como carga para la producción de gasolina para motores y para la industria química.

Número de octano

Una medida de la resistencia a la pre-ignición (que conduce al golpeteo) de una gasolina.

Olefinas

Grupo de hidrocarburos, incluyendo etileno y propileno, de especial importancia como insumo a la industria química.

Parafina

Hidrocarburos saturados con enlaces simples carbono-carbono, de material sólido o semi sólido derivado de destilados o residuos; se emplea para distintos propósitos incluyendo velas y encerados.

Petróleo

Nombre genérico para hidrocarburos, incluyendo petróleo crudo, gas natural y líquidos del gas natural. El nombre se deriva del latín, oleum, presente en forma natural en rocas.

Petroquímico

Producto químico derivado del petróleo o gas natural.

Platforming

Proceso de reformación catalítica que emplea catalizador de platino.

Polietileno

Polímero formado por la unión de moléculas de etileno; uno de los plásticos más importantes.

Polímero

Compuesto complejo en el cual moléculas individuales (monómeros), se unen químicamente en cadenas largas.

Polipropileno

Polímero formado uniendo moléculas de propileno.

Pozo

Agujero perforado en la roca desde la superficie de un yacimiento a efecto de explorar o para extraer aceite o gas.

Presión

El esfuerzo ejercido por un cuerpo sobre otro cuerpo, ya sea por peso (gravedad) o mediante el uso de fuerza. Se le mide como fuerza entre área.

Presión absoluta

Esta es la presión manométrica más la presión atmosférica.

Presión manométrica

La presión que registra un dispositivo de medición normal. Dicho dispositivo mide la presión en exceso de la atmosférica.

Producto de destilación

Descripción aplicada a un producto obtenido del petróleo crudo mediante destilación y sin conversión química.

Propano

Hidrocarburo que se encuentra en pequeñas cantidades en el gas natural, consistente de tres átomos de carbono y ocho de hidrógeno; gaseoso en condiciones normales. Se le emplea como combustible automotriz, para cocinar y para calefacción.

Propileno

Olefina consistente de una cadena corta de tres átomos de carbono y seis de hidrógeno; producto químico básico muy importante para las industrias químicas y de plásticos.

Refinería

Complejo de instalaciones en el que el petróleo crudo se separa en fracciones ligeras y pesadas, las cuales se convierten en productos aprovechables o insumos.

Reformación

Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de gasolina modificando su estructura molecular.

Residuo

Los componentes pesados, no volátiles, del crudo que fluyen del fondo de la columna de fraccionamiento durante la destilación fraccionada.

Resina

Mezcla sólida o semi-sólida de sustancias complejas que no tienen punto de fusión definido.

Volátil

Término que describe sustancias de bajo peso molecular que se evaporan a temperaturas y presiones atmosféricas normales.

Yacimiento

Acumulación de aceite y/o gas en roca porosa tal como arenisca. Un yacimiento petrolero normalmente contiene tres fluidos (aceite, gas y agua) que se separan en secciones distintas debido a sus gravedades variantes.

Índice de tablas

ÍNDICE DE TABLAS		
Tabla	Nombre	Página
1	Composición química de petróleo crudo	9
2	Grados API	10
3	Contenido en azufre de algunos crudos	10
4	Impurezas oleofóbicas	13
5	Impurezas oleofilicas.	13
6	Tipos de petróleo de acuerdo a su densidad.	14
7	Cronología resumida del proceso del refinamiento	17
8	Principales productos del refinamiento del petróleo crudo.	24
9	Tipos de petróleo crudo mexicano.	25
10	Historia petrolera de México.	27
11	Evolución de las gasolinas en México hasta la década de los 90.	29
12	Metales contaminantes en cargas de hidrosulfuración y su fuente.	53
13	LHSV	59
14	Evolución tecnológica del proceso de reformación de nafta	63
15	Microorganismos con actividades potenciales de desulfuración.	67

Índice de figuras

ÍNDICE DE FIGURAS		
Figura	Nombre	Página
1	Proceso de desalinización (pretratamiento).	15
2	Diagrama de un equipo desalador electrostático.	15
3	Organigrama del proceso de una refinería.	18
4	Carro tanque de la empresa Mexican Petroleum Company	28
5	Proceso de destilación atmosférica.	32
6	Esquema de la destilación atmosférica.	33
7	Proceso de destilación al vacío.	34
8	Esquema del proceso de destilación al vacío.	34
9	Proceso de la ruptura de la viscosidad.	37
10	Proceso de coquización.	38
11	Proceso del craqueo catalítico.	39
12	Esquema del proceso de craqueo catalítico.	40
13	Proceso de hidrocrqueo.	42
14	Proceso de polimerización.	43
15	Proceso de alquilación.	43
16	Proceso de reforma catalítica.	45
17	Isomerización de C4.	46
18	Proceso de Isomerización.	46
19	Proceso de reforma de vapor.	48
20	Proceso de hidrodeshulfuración.	51
21	Esquema del proceso de hidrodeshulfuración.	51
22	Esquema del hidrotratamiento de naftas.	52
23	Reacción de saturación de olefinas.	54
24	Reacción de desulfurización.	54
25	Reacción de desnitrificación.	55
26	Remoción de compuestos de oxígeno	55
27	Formas de los catalizadores.	57
28	Esquema de hidrodeshulfuración de naftas primarias	65

Referencias bibliográficas

F Schüth, J Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis"
Vol. 1, Wiley-VCH, 1997.

J.P. Wauquier, "El refinado del petróleo",
Díaz de Santos, Madrid España, 2004.

James H. Gary, Glenn E. Handwerk, "Petroleum Refining",
Marcel Dekker, Inc, New York, 2001.

Toshiaki Kabe, WeihuaQian, Atsushi Ishihara, "Hydrosulfurization and
Hydrodenitrogenation", Wiley-VCH, 1999.

James G. Speight, "The refinery of the future",
Elsevier, Inc, 2011

Kraus, Richard S. Petróleo y Gas Natural.
Ed; Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Barcelona, España, Chantal
Dufresne, 1998.

Rebecca L. Busby, Hydrogen and Fuel Cells.
A Comprehensive Guide, PenWell Corporation, 2005.

Faculty of Chemical Engineering and Technology "Alternative Processes for Removing
Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions"
M. Muzic, K. Sertic-Bionda, Zagreb, Croatia, 2011.

Alberto Cerutti, Refinación del Petróleo Tomo I.
Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, 2002.

Parkash Surinder, Refining Process Handbook,
Elsevier, 2002.

Rodríguez L. y Viveros T, El Desarrollo Tecnológico de la Reformación Catalítica,
Revista del IMIQ vol. 3-4, 1997

Jonathan D. Van Hamme, Ajay Singh, Recent Advances in Petroleum Microbiology
Reviews, 2003

SITIO WEB

PEMEX, [Web en línea]. <>. <http://www.ref.pemex.com>. [Consulta: 05-01-2013]

IMP, [Web en línea]. <> <http://www.imp.mx/> [Consulta: 05-01-2013]