

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

**Escuela Técnica Superior
de Ingenieros Industriales**

**Departamento de Química
Química Orgánica**



INDUSTRIA PETROLQUÍMICA

JOSÉ LUIS EIROA MARTÍNEZ

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria
Ejemplar impreso en el Servicio de Reprografía
y Encuadernación.

Depósito Legal: GC-939-1999

ISBN-84-699-0679-8

LA INDUSTRIA PETROLQUÍMICA.

1.- Introducción	1
2.- Petróleo	9
2.1.- Origen y composición	9
2.2.- Tipos de crudos y sus características	12
3.- Preparación de los productos petrolquímicos de base.	
Refinado del Petróleo	15
3.1.- Craqueo	29
3.2.- Reformado	35
3.3.- Alquilación	37
3.4.- Otros Procesos	39
4.- Gas natural	44
5.- Productos petrolquímicos de base. Principales aplicaciones	51
5.1.- Parafinas	51
5.2.- Olefinas	52
5.3.- Fracción C ₄	68
5.4.- Química del Acetileno	73
5.5.- Química de los compuestos aromáticos	82
6.- Industria Petrolquímica en Canarias	98
7.- Bibliografía	103

INTRODUCCIÓN.-

El desarrollo económico de un país está ligado al crecimiento del uso que hace de la energía. Durante la revolución industrial la principal fuente de energía fue el carbón, posteriormente, después de la segunda guerra mundial el petróleo sustituyó al carbono como fuente de energía. El incremento de la población que ha experimentado el planeta lleva consigo un aumento del consumo de energía en todas sus formas, de ahí que la riqueza de una sociedad y su calidad de vida estarán fuertemente ligadas al continuo acceso a fuentes de grandes cantidades de energía.

En Estados Unidos, cerca del 92 % de la energía que se consume está basada en combustibles químicos. Como consecuencia de la alarma social que ha producido el uso de la fisión nuclear como fuente de energía, se ha producido una mayor dependencia de las tecnologías químicas. Ahora bien, cualquier estimación acerca del uso futuro de la energía hace énfasis en la necesidad de conservar y desarrollar cualquier fuente de energía que esté a nuestro alcance. Esta necesidad es consecuencia de que, en primer lugar, el suministro de petróleo en el planeta es limitado y eventualmente se extinguirá y en segundo lugar el deseo cada vez más apremiante de la sociedad en proteger el medio ambiente llevará consigo la implantación de medidas rígidas en cuanto al desarrollo de nuevas tecnologías energéticas.

El uso del petróleo ha aumentado de forma extraordinaria en las últimas décadas, ahora bien, se requiere un proceso químico complejo para convertir el producto crudo natural en sustancias químicas que satisfagan las demandas de los diferentes campos de la industria. Los desafíos de investigación para los químicos y los ingenieros químicos, están en áreas clave como pueden ser la extracción (obtener el máximo de petróleo de los depósitos conocidos), el refinamiento (convertir el crudo en productos químicos útiles), y la combustión (obtener más energía del combustible refinado).

Se puede considerar la *Petroquímica* como aquella ciencia, técnica o industria que trata de los productos derivados del petróleo. La petrolquímica, pues, se encarga del estudio de todos los componentes elementales o complejos obtenidos, totalmente o en parte, de las materias primas que se obtienen a partir del petróleo o del gas natural, exceptuando su transformación mecánica en productos que serán posteriormente utilizados en las diferentes industrias (textiles, plásticos, etc.).

Actualmente, el petróleo proporciona, aproximadamente, un tercio en peso y dos tercios en valor de la producción química total, y estas proporciones crecen día a día. Así, los principales mercados que abastece la petrolquímica son la industria del caucho, cuya demanda va ligada a la de los automóviles; la del amoníaco, que ejerce gran influencia en el desarrollo de la agricultura, y la de los materiales plásticos, cuyo campo de aplicación comprende principalmente la fabricación de materiales de construcción, carrocerías de automóviles, útiles domésticos, etc.

La petrolquímica moderna comprende tres grandes clases de procedimientos según la naturaleza de la materia prima empleada :

- 1.- Procedimientos *alifáticos*, que emplean etano, etileno, acetileno, propano, propileno, butileno, butadieno, etc., productos que provienen generalmente del craqueo del gas natural o de fracciones del petróleo.
- 2.- Procedimientos *aromáticos*, con empleo de benceno, tolueno, los xilenos, naftaleno y otros hidrocarburos cíclicos no saturados, obtenidos fundamentalmente a partir del reformado catalítico de la nafta extraída de los pozos petrolíferos.
- 3.- Procedimientos *inorgánicos*, con empleo del amoníaco, el cianuro de hidrógeno, el negro de carbón y el azufre. La petrolquímica ha abordado este campo de forma más reciente, y ha llegado a eclipsar los procedimientos más antiguos. Así, por ejemplo, el azufre se hace derivar cada vez más de los gases naturales o de la refinerías a partir de los crudos que contienen suficiente ácido sulfhídrico y de los proceso de desulfuración. El negro de humo es proporcionado por el gas natural y se emplea en la fabricación de cauchos.

La enorme demanda de productos petrolquímicos producida durante la década de los 70, así como el precio barato del petróleo durante los años 80, determinó un aumento del sector petrolquímico, ya que se llevaron a cabo fuertes inversiones en este tipo de industria en todo el mundo. Pero en los últimos años se ha empezado a observar que la producción de productos petrolquímicos se ha acercado sustancialmente a la

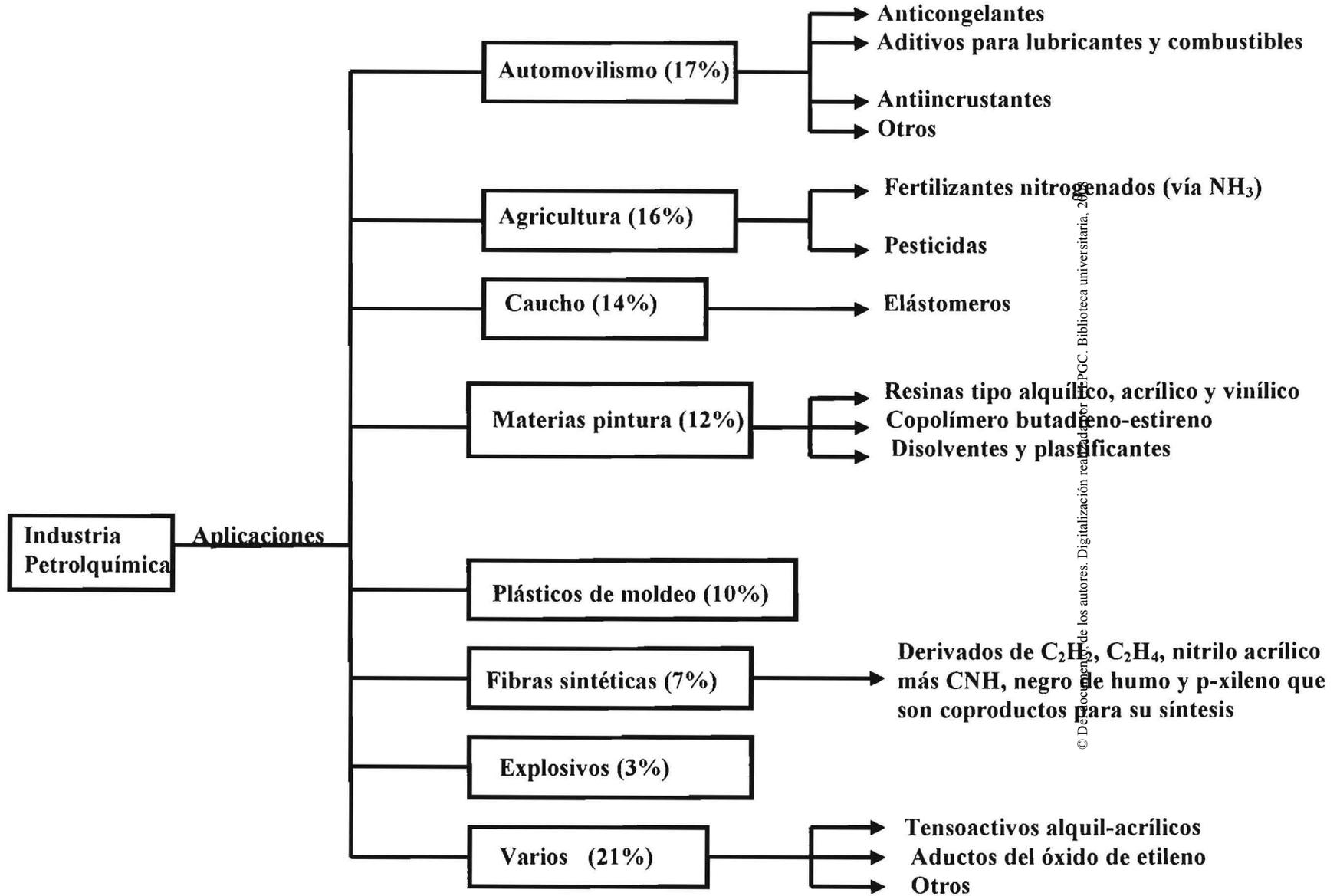
demanda. Este hecho, unido a otros condicionantes como son la desaceleración de la economía en todo el mundo y un ligero aumento en el precio del crudo a principios de los 90, ha determinado que los beneficios de este sector sean menores, lo cual ha provocado un sustancial descenso de la inversión en esta industria.

En España, durante 1991, la producción y consumo de la Industria Petrolquímica fueron de un 16 % y un 20 % respectivamente de la producción y consumo de toda la industria química. Además, supuso también, respecto a toda la industria química, un 35% de la exportación y un 37% de la importación. A pesar de la importancia que ha alcanzado la industria petrolquímica, resulta sin embargo, pequeña en tonelaje si la comparamos con la industria refinera, pues sólo alrededor de un 5% del petróleo y un 7% del gas natural se destina a la petrolquímica.

La Industria Petrolquímica se caracteriza por la enorme variedad de especies que produce, que hoy en día se calculan en más de 3000, y por la amplitud del campo de aplicaciones de esas especies. Así, por ejemplo, el NH_3 obtenido con H_2 electrolítico costaba en 1970 unas 7 ptas/kg, mientras que el H_2 obtenido de las instalaciones petrolquímicas sólo valía 1,30-2,50 ptas/kg, de ahí que en la actualidad sea el metano (obtenido fundamentalmente del gas natural) la materia prima para obtener con la máxima economía el H_2 y sus derivados, en la gran industria.

Esta variedad y extensión, junto con el carácter más barato e independencia de otras industrias, destaca el papel económico y social conquistado en poco tiempo por la petrolquímica. Debido a la creciente demanda aparecida en los últimos años, el presente y el futuro de la industria petrolquímica pasa por el aumento de la producción de los derivados de las olefinas denominadas básicas : *etileno* y *propileno*. Las inversiones previstas en todo el mundo para la década de los 90 están encaminadas a aumentar la producción de dichas olefinas y sus derivados (polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, cloruro de polivinilo, polímeros o copolímeros de estireno y propileno).

En el siguiente esquema se contemplan las principales aplicaciones así como la producción de las denominadas olefinas básicas desde 1977 a 1993 :



© Documento de los autores. Digitalización realizada por PCC. Biblioteca universitaria, 2008

PRODUCCIÓN DE DERIVADOS DEL ETILENO (1977-1993)
(DATOS U.S.A. Millones de libras)

Polímeros o derivados	Producción de 1977	Producción de 1993	Porcentaje anual de crecimiento
Etileno	24.650	41.250	3,3
Polietilenos	8.000	21.956	6,5
Dicloruro de etileno	10.480	17.950	3,4
Etilbenceno	7.300	11.760	3,0
Estireno	6.820	10.070	2,5
Cloruro de vinilo	5.810	13.750	5,5
Óxido de etileno	4.420	5.680	1,6
Etilenglicol	3.470	5.230	2,6
Acetato de vinilo	1.600	2.830	3,6
α -olefinas	820	2.700	7,7
Etanol	1.300	120	-14,0
Ácido acético	2.580	3.660	2,2
Anhídrido acético	1.500	1.670 (1987)	1,0
Acetaldehído	970	300	-7,0

PRODUCCIÓN DE DERIVADOS DEL PROPILENO (1977-1993)
(DATOS U.S.A. Millones de libras)

Polímeros o derivados	Producción de 1977	Producción de 1993	Porcentaje anual de crecimiento
Polipropileno	2.747	8.614	7,4
Cumeno	2.640	4.490	3,4
Fenol	2.380	3.720	2,8
Óxido de Propileno	1.900	3.300	3,5
Acrilonitrilo	1.640	2.510	2,7
Acetona	2.140	2.460	0,9
Ésteres de acrilato	--	1.322	--
n-Butanol	809	1.328	4,2
2-Etilhexanol	389(1991)	688	10,1
Bisfenol A	555	1.286	7,2
Isopropanol	1.870	1.236	-2,6
Ácido acrílico	--	1.199(1992)	--
Metacrilato de metilo	592(1981)	1.088	5,2
Propilenglicol	473	885	5,4

El total de las reservas de petróleo según el *Oil and Gas Journal* se estimaron al 1 de Enero de 1993 en 1002 billones de barriles. Tres cuartas partes de este total se encuentran en países miembros de la O.P.E.P. y más de la mitad se sitúan en cuatro de los países del Oriente Medio (Arabia Saudí, Irak, Kuwait e Irán). Las reservas de la antigua Unión Soviética y de la Europa Oriental se calculan en unos 59.000 millones de barriles (lo cual representa aproximadamente el 6% del total mundial). Los países de la O.C.D.E. poseen sólo un 5 % de las reservas probadas de la Tierra.

Desde los años 50 el petróleo, el carbón y el gas natural han sido los responsables de crecimiento económico mundial, aunque su empleo ha sido también el principal causante de la contaminación y degradación ambiental. Se consideró inicialmente que la energía nuclear iba a proporcionar gran parte de la electricidad para el año 2000. Sin embargo, los altos costes así como los problemas de seguridad y el no poder encontrar una solución económica y políticamente aceptable para la cuestión del almacenamiento de los residuos radiactivos de larga vida, han motivado que muchos países hayan disminuido e incluso desechado sus planes de construcción de nuevas centrales nucleares.

En cuanto a las perspectivas de futuro, en lo que respecta al petróleo crudo, los diferentes procesos de obtención los podemos clasificar de la siguiente forma :

Extracción primaria del petróleo : Es el resultado de los procesos de prospección y perforación. Por gravedad el líquido fluye hacia el fondo del pozo y se extrae por bombeo.

Extracción secundaria del petróleo : El crudo pesado, más espeso y de flujo más lento, no se extrae. Después de haber sacado el petróleo fluyente, puede inyectarse agua al pozo al objeto de empujar el crudo hacia la superficie.

En general las extracciones primarias y secundarias sólo llegan a sacar una tercera parte del petróleo de un pozo. Dicho en términos petroleros, por cada barril que se extrae en los procesos primario y secundario, se dejan dos barriles de aceite pesado en un pozo normal.

En función de la evolución del precio del crudo, puede llegar a ser económico extraer un 10% de aceite pesado mediante un proceso de **Extracción terciaria o intensificada**. Un método consiste en inyectar vapor al pozo para suavizar el crudo

pesado los suficiente para que pueda ser bombeado a la superficie. También se puede inyectar CO₂ gaseoso a un pozo para impulsar algo del aceite pesado que fluye con el fin de bombearlo a la superficie. El problema de este proceso terciario estriba en su coste. El rendimiento energético es bajo porque se requiere una cantidad de energía equivalente a un tercio de barril para reblandecer y bombear cada barril de aceite pesado a la superficie. Además, se requiere más energía para incrementar la rapidez de flujo y para eliminar las impurezas de azufre y nitrógeno, al objeto de poder bombear el crudo hasta la refinería.

Además de fuente de energía, el petróleo es fuente de una serie de compuestos y productos, que son la materia prima para la Industria Petrolquímica, a partir de los cuales se obtienen toda una amplia gama de reactivos industriales, fertilizantes, plaguicidas, plásticos, fibras sintéticas, pinturas, medicinas y otros productos.

Hay desacuerdo entre los expertos acerca de cuanto durarán los recursos mundiales de petróleo identificados y sin identificar. Las **reservas** se consideran depósitos identificados de un combustible fósil no renovable o de un recurso mineral a partir del cual se puede extraer de forma que sea económicamente rentable aquel recurso, a precios actuales y con tecnología actual.

Como resultado del mayor conocimiento de los recursos del petróleo del globo, de los adelantos técnicos y del mayor esfuerzo en la conservación de la energía durante los dos últimos decenios, las reservas probadas corresponden según los cálculos más pesimistas a 50 años de abastecimiento y según los más optimistas a 100 años, en los niveles actuales de producción y consumo. Con vistas al futuro, se plantea la necesidad de preservar una fuente tan rica en materias primas para la industria química, en vez de quemarlas. Para ello, se considera en primer lugar, su sustitución por energía nuclear de fisión y más adelante de fusión y el aprovechamiento generalizado de la biomasa.

Algunos técnicos consideran que los mayores precios del petróleo estimularán el descubrimiento y extracción de nuevos recursos de crudo. También creen que pueden extraerse y mejorarse los aceites pesados de esquistos petrolíferos y arenas de alquitrán y también mediante una mejor tecnología de extracción de los pozos actuales.

Los *esquistos petrolíferos* son rocas de grano fino que contienen cantidades variables de una mezcla sólida y ceras de hidrocarburos, llamada **querógeno** o **kerógeno**. Después de proceder a su extracción mediante minería superficial o

subsuperficial, el esquisto se disgrega y se calienta a temperatura elevada para vaporizar el querógeno. Este vapor se condensa formando un aceite pesado, viscoso, de color pardo o café oscuro llamado *petróleo* o *aceite de esquisto*. Antes de proceder a su envío a la refinería debe procesarse el petróleo de esquisto para disminuir su viscosidad y aumentar su poder calorífico, así como eliminar azufre, nitrógeno y demás impurezas. Así, se calcula que el aceite pesado recuperable a partir de los depósitos de esquisto en Estados Unidos podría abastecer las necesidades de petróleo de ese país durante 41 años si el consumo permanece en el nivel actual, y durante 22 años si el consumo subiera un 2 % por año.

Sin embargo, el aprovechamiento de esta posible fuente de petróleo tiene el inconveniente de que el rendimiento energético neto útil del petróleo de aceite de esquisto es mucho menor que el del petróleo convencional, como consecuencia de que se requiere la energía equivalente a casi medio barril de petróleo crudo común para extraer, procesar y mejorar un barril de petróleo de esquisto, además de presentar una serie de problemas medioambientales.

Las **arenas de alquitrán o asfálticas** están constituidas por depósitos de una mezcla de arcilla, arena, agua y cantidades variables de *bitumen*, *betún* o *alquitrán*, que consiste en un aceite espeso, de color negro, pesado, con un alto contenido en azufre. La arena se puede extraer mediante procesos de minería de superficie y posteriormente se calienta con vapor de alta presión para hacer que el betún se fluidice lo suficiente para flotar. A continuación se procede a extraer el betún, para purificarlo y mejorarlo químicamente, al objeto de obtener un crudo sintético que pueda refinarse. Aunque existen yacimientos más profundos de arenas asfálticas no ha sido posible por causas técnicas o económicas proceder a su extracción empleando técnicas de minería subterránea.

Actualmente existen en Canadá dos plantas que suministran casi un 12 % de las necesidades de petróleo de este país, las cuales lo obtienen a partir de la extracción y procesamiento de arenas de alquitrán.

Las dificultades que presenta esta fuente son similares a las planteadas para el material anterior, debido fundamentalmente a que el rendimiento energético útil neto es bajo, ya que se necesita el equivalente en energía de casi la mitad de un barril de crudo convencional para extraer y procesar un barril de betún y mejorarlos para formar crudo

sintético, antes de poder trasvasarlo a la refinería. Un problema adicional que presenta el tratamiento de esta materia es que se requieren grandes cantidades de agua para su procesamiento y además provoca la emisión de una serie de contaminantes tanto al agua como al aire ocasionando problemas medioambientales.

Finalmente hay opciones que piensan que la corteza terrestre puede contener 100 veces más petróleo de lo que se cree en general. Ese petróleo, si existe, queda a unos 10 km o más debajo de la superficie terrestre, que es aproximadamente el doble de la profundidad máxima de los pozos conocidos. Sin embargo, la mayoría de los geólogos no creen que ese petróleo exista.

En lo que respecta al gas natural, se estima que las fuentes convencionales de gas natural están mejor distribuidas y se cree que son mayores que las de petróleo crudo. A medida que aumenta el precio del gas natural procedentes de fuentes convencionales, llegará a ser económico obtenerlo de fuentes no convencionales. Esas fuentes son : *vetas de carbón, esquistos bituminosos, depósitos subterráneos profundos de arenas comprimidas y zonas profundas geopresionadas* que contienen gas natural disuelto en agua caliente. La nueva tecnología puede extraer gas de esas fuentes esta en un desarrollo cada vez más avanzado.

PETRÓLEO.-

Origen y composición.

El petróleo se puede definir como un líquido aceitoso, inflamable, con una densidad que puede variar de forma aproximada entre 0,82 y 095 g/cm³ y un fuerte olor característico, cuyo color varía de amarillo a castaño rojizo oscuro o negro, pero que normalmente exhibe una fluorescencia verdosa característica, siendo además insoluble en agua y en cuya composición interviene una mezcla compleja de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos de todos los tipos e isomerías.

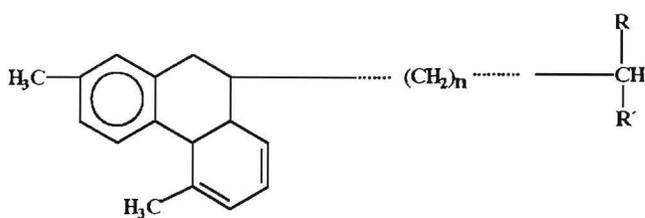
Podemos considerar el petróleo crudo constituido por hidrocarburos que van desde el metano (C₁ según la expresión petrolera) hasta especies complejas, tipo C₄₀ y aún más altas, que no pueden destilarse sin descomposición. Así, una composición media elemental para el petróleo crudo puede ser : 85 % de C, 12 % de H, 3 % de

(S+O+N) y varios elementos metálicos. A la parte hidrocarbonada le acompañan en ocasiones, cantidades importantes de otros gases (18 % de SH₂ en Lacq, Francia; 90 % de CO₂ en California y México; 80 % de N₂, en Kansas, Estados Unidos).

Otros yacimientos, generalmente menos profundos, sólo contienen hidrocarburos de gran número de átomos de carbono, ya que al aflorar el crudo de forma natural a la superficie se evaporan sus fracciones más ligeras. Es el caso del famoso lago asfáltico de la isla de Trinidad en las Antillas. A veces el yacimiento sólo contiene gas (gas natural) formado por hidrocarburos gaseoso (C₁-C₄) con pequeñas cantidades de otros hidrocarburos líquidos (C₅-C₈) vaporizados, como es el caso de los yacimientos de Groëningen y Delf en los Países Bajos.

La identificación de especies es posible en las fracciones ligeras. A partir del término 8-10 ya es más difícil por la presencia de muchos isómeros y estructuras complejas. Entre los componentes están representadas las siguientes series funcionales : parafínica lineal (parafinas), ramificada (isoparafinas), cicloalcanos (naftenos), aromática (benceno, naftaleno, etc.,) y mixta, en la que se incluyen especies complejas.

Salvo los primeros términos (de metano a hexano, ciclohexano, benceno) es difícil clasificar químicamente una fracción petrolífera, pues su composición responde principalmente a especies mixtas. Así por ejemplo, el *etil-tetrahidronaftaleno* tiene un 50% de carbonos aromáticos, un 33,3 % de nafténicos y un 16,7 % de parafínicas. A efectos meramente conceptuales se ha propuesto como estructura representativa de la molécula petrolífera media, al siguiente :



Los compuestos oxigenados del petróleo están representados principalmente por fenoles y ácidos alifáticos y, en particular, por funciones ácidas como los ácidos nafténicos (ácidos de cicloalquilparafinas) y que no suelen presentarse en proporciones superiores al 0,06 % del petróleo bruto. Los compuestos nitrogenados existen como mínimo en una

proporción del 0,5 % y se tratan generalmente de bases orgánicas como la piridina y sus análogos y derivados.

Los compuestos de azufre son de gran importancia, no sólo por su cantidad (del 0,5 al 5 %) sino por la corrosividad, olor y otras propiedades indeseables que comunica a las fracciones petrolíferas, que obligan a una depuración (refino). El azufre se suele presentar tanto en gases, en forma de H_2S , como en los líquidos en forma de tiofenos, mercaptanos, disulfuros y sulfuros orgánicos y hasta en las fracciones sólidas como los asfaltos y compuestos resinosos de alto peso molecular disueltos en aceite. Como ejemplo de la composición de un crudo petrolífero se expone la siguiente recogida en la única plataforma petrolífera de España en las costas de Tarragona.

CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO DEL YACIMIENTO MARINO DE AMPOSTA (TARRAGONA)

Densidad	0.9553 (15°C) = 16.6° API
Viscosidad	204 cS a (37.8°C)
Residuo de carbón	9,3 % en peso
Asfaltenos (n-pentano)	13,5 % en peso
Resinas	39,6 % en peso
Acidez	0,4 mgrs KOH/g
Parafina sólida	8,0 % en peso
Níquel	12 pmm
Vanadio	15 pmm
Composición elemental	Porcentaje en peso : C : 82,32 % H : 11,19 % S : 5,82 % N : 0,18 % O : 0,49 %

No se conoce con seguridad cómo se ha formado el petróleo, aunque es comúnmente aceptado que su origen es orgánico, a partir de los detritos de organismos acuáticos, vegetales y animales (como algas, plancton, moluscos y peces) que vivían en los mares, las lagunas o las desembocaduras de los ríos, en las cercanías del mar, los cuales quedarían enterrados por una acción biológica, como lo demuestra el hecho de

que el petróleo sólo se encuentra en los terrenos de origen sedimentario, donde la materia orgánica se deposita y se va cubriendo de sedimentos.

Al ir quedando a profundidades cada vez mayores, el depósito se encuentra sometido a presiones y temperaturas cada vez más elevadas, transformándose en hidrocarburos, procesos que son debidos a la degradación producida por bacterias aerobias primero y anaerobias posteriormente. Estas reacciones desprenden oxígeno, nitrógeno y azufre, que luego se encuentran formando parte de los compuestos volátiles de los hidrocarburos. A medida que los sedimentos se van haciendo compactos por efecto de la presión, se forma la llamada **roca madre**, para posteriormente, por fenómenos de migración, el petróleo pasa a impregnar arenas o rocas más porosas y permeables (areniscas, calizas fisuradas, dolomías) llamadas **rocas almacén**, en las cuales el petróleo se concentra y permanece en ella si encuentra algún obstáculo que no permita la migración hasta la superficie.

Como consecuencia de este proceso el petróleo se encuentra en el interior de la Tierra, formando *bolsas*, en estratos porosos donde se encuentra retenido por rocas impermeables a profundidades que oscilan entre los 10 y 5000 metros. Estas *bolsas* de petróleo contienen además del petróleo propiamente dicho, cantidades variables de agua salada en el fondo, y en la parte superior una serie de hidrocarburos gaseoso (metano, etano,.....) sometidos a grandes presiones.

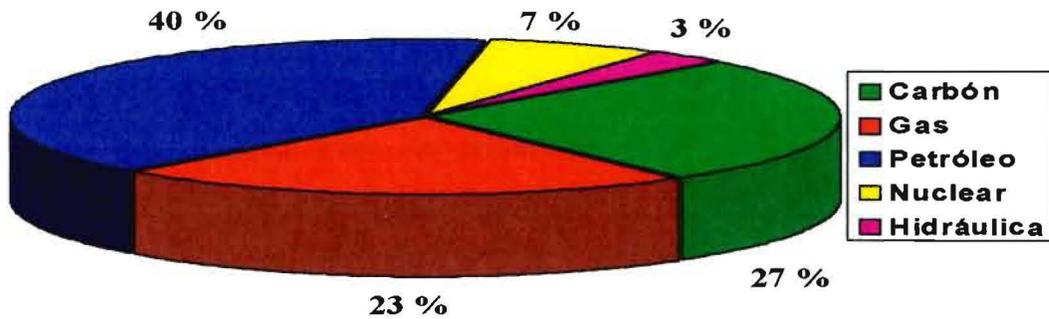
Cuando se ha detectado una zona petrolífera se procede a realizar una serie de perforaciones hasta alcanzar las bolsas. A veces el petróleo esta tan comprimido por los gases de la capa superior que sale a la superficie por su sólo; pero lo más frecuente es que se le extraiga mediante bombeo o por inyección de gas o agua hasta que mana o puede bombearse.

Tipos de Crudos y características.

Los crudos petrolíferos se clasificaron originalmente como :

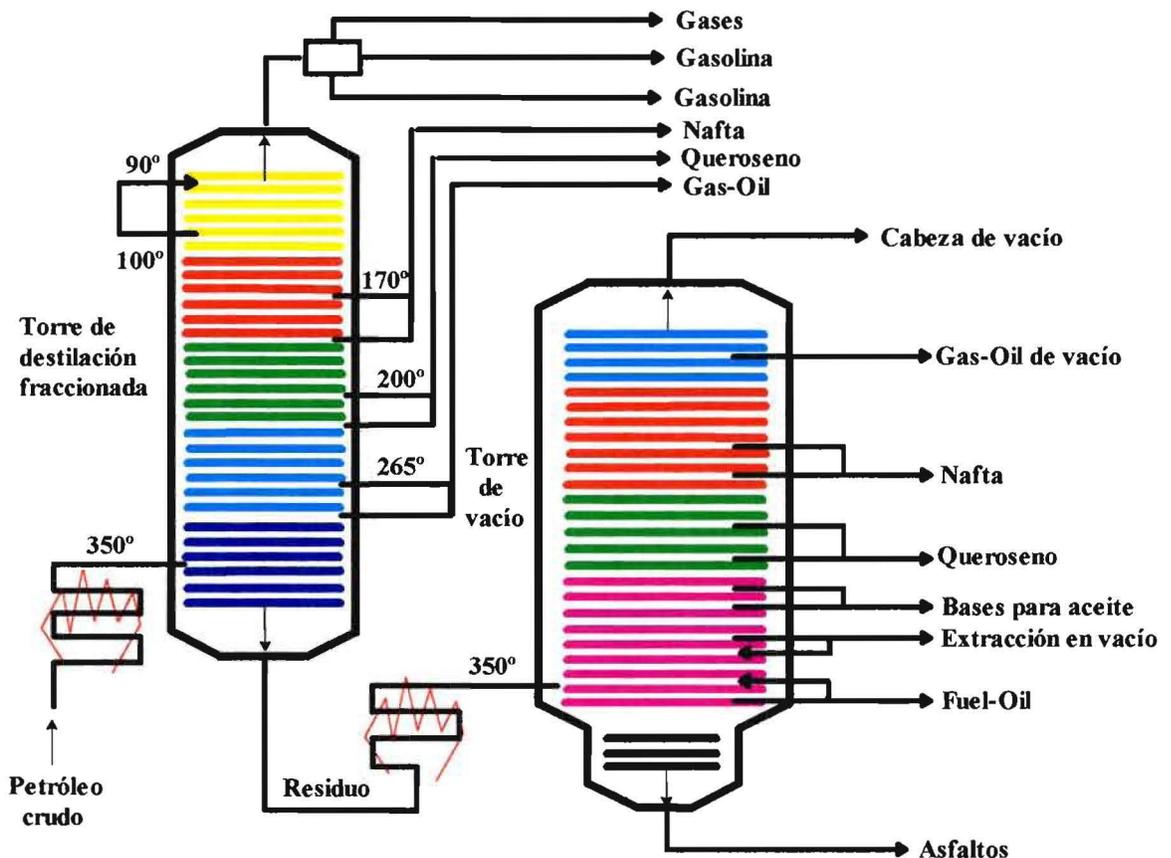
- **Parafínicos**.- Están formados principalmente por hidrocarburos de cadena abierta.
- **Nafténicos**.- Están formados principalmente por hidrocarburos cíclicos que son los constituyentes principales presentes en las fracciones más ligeras

Demanda mundial de energía primaria



1996

La operación fundamental que tiene lugar en una refinería es la destilación fraccionada del petróleo crudo al objeto de efectuar una separación primaria en fracciones formadas por una serie de productos que hierven en un intervalo amplio de temperatura. Este proceso tienen lugar en grandes calderas, con torres de rectificación muy eficaces.



- **Asfálticos.**- Están formados principalmente por hidrocarburos de alto peso molecular, con bajo contenidos de hidrógeno y que constituyen los componentes principales de las fracciones más pesadas.

estando los naftenos presentes en cantidades variables. Esta es la clasificación modernamente aceptada para los crudos dependiendo de la naturaleza de los hidrocarburos predominantes. Atendiendo al tipo de hidrocarburo predominante, *Sachanen* distingue nueve tipos de crudos. De *base parafínica*, con un mínimo de 75 % de cadenas parafínicas; de *base nafténica*, con un mínimo de 75 % de naftenos; de *base aromática*, con un mínimo de 50 % de anillos aromáticos y cinco tipos distintos de *base mixta* (aromático-asfáltica, parafino-aromática, etc.).

Desde el punto de vista industrial, para clasificar el petróleo y sus fracciones también se emplean correlaciones como son las siguientes :

- **Factor de caracterización** (Watson y Nelson).
- **Índice de correlación** (Bureau of Mines).

De modo similar se suele emplear el término “*agrio*” para referirse a aquellos crudos que contienen azufre y presentan un desagradable y a veces nauseabundo olor a ajos o a huevos podridos. Este olor es debido al azufre, presente en forma de mercaptanos o sulfuro de hidrógeno. Los crudos “*dulces*” son aquellos que contienen muy poco azufre y tienen un olor comparativamente agradable.

Aunque por lo general existe en la mismas formaciones geológicas, a menudo en contacto directo con el petróleo crudo, el gas natural no se define formalmente como un componente del petróleo crudo.

Los crudos varían considerablemente en su composición de unos yacimientos a otros, aún en el caso de yacimientos estrechamente relacionados desde el punto de vista geográfico. Así, por ejemplo, en algunas regiones de los Estados Unidos, el petróleo cercano a la superficie suele tener una composición química muy diferente de la del petróleo localizado en estratos más profundos. Sin embargo, no solo la profundidad influye de forma significativa en la composición.

El análisis de la base constitutiva del petróleo es importante para el proceso de refinado, pues, el tratamiento que conviene aplicar a un petróleo crudo depende de su composición, en lo que respecta fundamentalmente a los tipos de operaciones de procesamiento que se deben emplear para convertir los distintos crudos en productos finales útiles.

A continuación se destacan algunas de las variables más importantes que permiten conocer las características del crudo.

Densidad API.- API son las iniciales de American Petroleum Institute. Se expresa en grados y se relaciona de forma casi matemática con la densidad relativa y normalmente se determina por medio de un densímetro. La densidad relativa del agua (definida de forma arbitraria como unidad) es 10,00 cuando se expresa en grados API. Por lo común (aunque no es un dato infalible) la densidad API indica el contenido en gasolina y queroseno del crudo.

Contenido en azufre.- La cantidad de azufre que contiene un crudo es importante para el manejo de este en el interior de la refinería y por los efectos indeseables que el azufre provoca en los productos que se obtienen. La corrosividad de los crudos con alto contenido de azufre hace necesario el empleo de materiales especiales en la construcción de equipos para refinería. La importancia de eliminar el azufre en las existencias de crudos agrios antes de utilizarlos en el sistema es debido no sólo a la corrosividad, sino además al efecto de sustitución de los compuestos de azufre sobre los catalizadores que se suelen emplear, cuyo coste es bastante elevado. Desde el punto de vista del usuario, una gasolina sulfurosa además de tener un olor muy desagradable, puede corroer el sistema de combustible y partes del motor de un automóvil, a lo que se suma el efecto de contaminación atmosférica después de ser quemada. Para ello se procede a “*endulzarla*” mediante un proceso de hidrodesulfuración de fracciones de petróleo crudo y productos del petróleo.

Otros factores indicativos de las características de un crudo son :

Intervalo de destilación.- Indica que fracciones están presentes y en que cantidad.

Punto de fluidez.- Se define como la temperatura mínima a la que el material fluye, y que viene determinada por la composición del petróleo en términos de contenido en ceras y betún.

Contenido de sedimentos y agua.- Son medidas del grado de suciedad y otras materias extrañas, así como de dicho líquido.

Contenido de sal.- Aunque normalmente se interpreta en términos de NaCl, no se limita a este único compuesto. La sal es un producto indeseable, debido a que tiende a obstruir los conductos de líquido y a acumularse, como un constituyente perjudicial de los aceites y asfaltos residuales, así como por las características de ciertos compuestos salinos de descomponerse cuando se les calienta y a corroer el equipo de refinación.

Contenido de metales.- Los metales pesados (los más frecuentes son : V, Ni y Fe) tienden a acumularse en los aceites más pesados (gasóleos) y fracciones residuales, donde suelen interferir en las operaciones de refinación, provocando el envenenamiento de los catalizadores. Los metales pesados también contribuyen a la formación de depósitos en superficies sometidas a calentamiento en hornos y fogones de calderas, lo cual puede llegar a provocar fallos permanentes en el equipo, alterar la eficiencia de la transmisión del calor e incrementar la necesidad de mantenimiento.

REFINADO DEL PETRÓLEO.

Para comprender como se obtienen los diferentes productos químicos a partir del petróleo, haremos algunas consideraciones sobre los procesos que tienen lugar en una refinería. Podemos decir que el trabajo que realiza una refinería de petróleo es transformar un producto de escasa utilidad directa (el petróleo crudo) en un amplia variedad de otros de uso corriente, sin los cuales no se podría comprender el funcionamiento de la sociedad tal como la concebimos hoy en día. Por esta razón, son los productos obtenidos a partir del crudo, los que le confieren al petróleo el primer lugar en los recursos energéticos, tal como se muestra en el siguiente gráfico donde se refleja la demanda de energía primaria correspondiente al año 1996.

El refinado del petróleo comporta una gran variedad de procesos industriales cuyas características se salen del ámbito de esta asignatura, de tal forma que las actividades fundamentales de una refinería las podemos resumir dentro de estos cuatro grandes grupos :

Separación de las distintas fracciones.

- Destilación a presión atmosférica del petróleo crudo, obteniendo GLP, nafta, queroseno, diesel, gas-oil y residuo atmosférico, que era la materia tradicional para preparar fuel-oil.
- Destilación bajo vacío atmosférico para construir bases lubricantes de distintas características, gasóleos de vacío y residuo, a partir del cual se formulan asfaltos y fuel-oil.

Mejorar las propiedades de los productos naturales.

- Aumentar el número de octanos de las gasolinas.
- Transformar las bases lubricantes en aceites.
- Reducir la viscosidad del fuel-oil.

Eliminar contaminantes indeseables.

- Reducir el contenido de azufre en gasolinas, diesel y gasóleos.

Transformar ciertas corrientes en otras más valiosas (Procesos de Conversión).

- Obtención de gasolinas a partir de gasóleos de vacío.
- Obtención de diesel a partir de asfaltos.

A lo largo del tiempo, la estructura de la refinería ha evolucionado hacia un mayor grado de complejidad. Si se compara una refinería de esquema clásico

(denominada *hidroskimming*) anterior a 1973, con un refinería moderna, encontramos una diferencia fundamental, que podríamos resumir de la siguiente manera :

A partir de la misma cantidad de petróleo crudo, la refinería moderna con elevada conversión obtiene mucha mayor cantidad de gasolinas, diesel y gasóleos, a cambio de reducir la producción de fuel-oil.

La transición desde la *refinería clásica* hacia la *refinería de conversión* se aceleró a partir de la crisis energética de 1973. Una de las consecuencias de la misma fue la adopción por la mayoría de los países de la OCDE de políticas de diversificación energética, al objeto de reducir la dependencia del petróleo. Estos procesos coincidieron con la acelerada motorización de la sociedad, lo cual supuso, que a pesar de las mejoras en el rendimiento de los vehículos se produjo un rápido incremento en la demanda de combustibles para automoción (como ejemplo comparativo tenemos que en 1960, en Europa un automóvil de gasolina con un motor de 1,5 litros desarrollaba 41 HP, la velocidad máxima era del orden de 140 km/h, emitía 25 g/km de gases contaminantes y consumía 10 l/km. En 1990, el automóvil de 1,5 litros ya no es típico de Europa, pero los que existen, además de ofrecer mayor seguridad, desarrollan 95 HP, alcanzan velocidades de 180 km/h y consumen 7 l/km, mientras que los gases contaminantes son del orden de 3 g/km).

Como alternativa al empleo de gasolinas y diesel se han tratado de buscar otros combustibles al objeto de lograr la reducción de las emisiones contaminantes, ahora bien, su posible desarrollo estará en función de la tecnología disponible para su utilización y de su rendimiento energético, sin olvidar las consideraciones económicas. Así, entre los posibles combustibles propuestos destacan :

- ***Gas licuado de petróleo : propano y butano.***

En la actualidad hay ya más de un millón de vehículos en el mundo que utilizan GLP. No obstante, y debido a su limitada disponibilidad de comercialización se concentran generalmente en mercados muy reducidos. Es un combustible, que con la tecnología adecuada puede llegar a tener ventajas respecto a las emisiones de CO, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno (NO_x) pero no tantas con respecto a CO₂.

- ***Gas natural comprimido.***

De todos los combustibles fósiles es el que menor cantidad de emisiones de CO₂ produce. Sus emisiones contaminantes de hidrocarburos y CO son bajas, pero las de NO_x resultan aún altas, lo cual obliga a utilizar catalizadores.

Otro inconveniente a considerar es la necesidad de comprimirlo a presiones muy elevadas (aproximadamente 200 bar) para poder licuarlo a la temperatura ambiental, lo cual obliga a cargar vehículos con depósitos grandes y pesados de acero, aunque recientemente se están desarrollando unos más ligeros de aluminio recubiertos de un polímero conocido como **Kevlar**.

- ***Matanol.***

Su disponibilidad es bastante amplia al obtenerse principalmente del gas natural y del carbón. Presenta una serie de ventajas como son la poca emisión de hidrocarburos, poseer una presión de vapor baja, lo cual reduce las pérdidas de hidrocarburos por evaporación, y tener un alto número de octanos, adecuándose por lo tanto a los motores de alta relación de compresión.

Por el contrario, es muy tóxico y disminuye la autonomía de los vehículos como consecuencia de su reducido poder calorífico. Su baja presión de vapor puede ocasionar problemas de arranque en frío. También es cuestionable la durabilidad de los motores con su utilización, asimismo se estima que su coste será superior al de la gasolina.

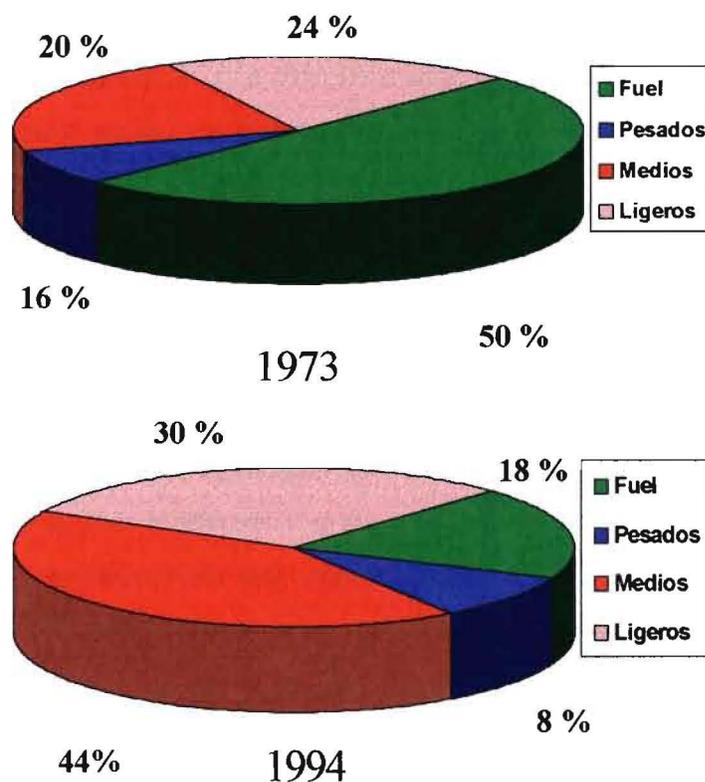
- ***Etanol.***

Es un combustible vegetal que proviene de cereales, caña de azúcar, etc. En Estados Unidos está muy extendida su utilización, en pequeñas proporciones, en la gasolina (una mezcla utilizada es 90 % de gasolina y 10 % de etanol). En Brasil se está desarrollando un programa con tres millones de vehículos propulsados por dicho carburante puro.

▪ **Biodiesel.**

Con este nombre se conocen los aceites vegetales transformados químicamente para aproximar sus propiedades a las del gasóleo y, así, no tener que realizar modificaciones en los motores diesel. Destacan dos : el éster metílico de colza y el de girasol. Son combustibles con un contenido bajísimo de azufre y bastante bajo de aromáticos, siendo miscibles en cualquier proporción con el gasóleo. El principal inconveniente que presenta es el elevado grado de pureza requerido y la carestía de producción, duplicando el precio del gasóleo en refinería.

Sin embargo, a pesar de todo no se vislumbra una alternativa viable para la gasolina y diesel a corto plazo, por lo cual la solución al dilema pasó por eliminar el uso del petróleo en aquellas actividades que técnica y económicamente lo permitieron, tales como : producción de energía eléctrica, fabricación de cemento, calefacción industrial y urbana, etc., y el combustible así liberado, básicamente fuel-oil, convertirlo en combustible de automoción. En la gráfica se puede observar como ha evolucionado en España la composición de la demanda de productos derivados del petróleo.



Veamos las características de las distintas fracciones que se obtienen :

Fracciones ligeras. -

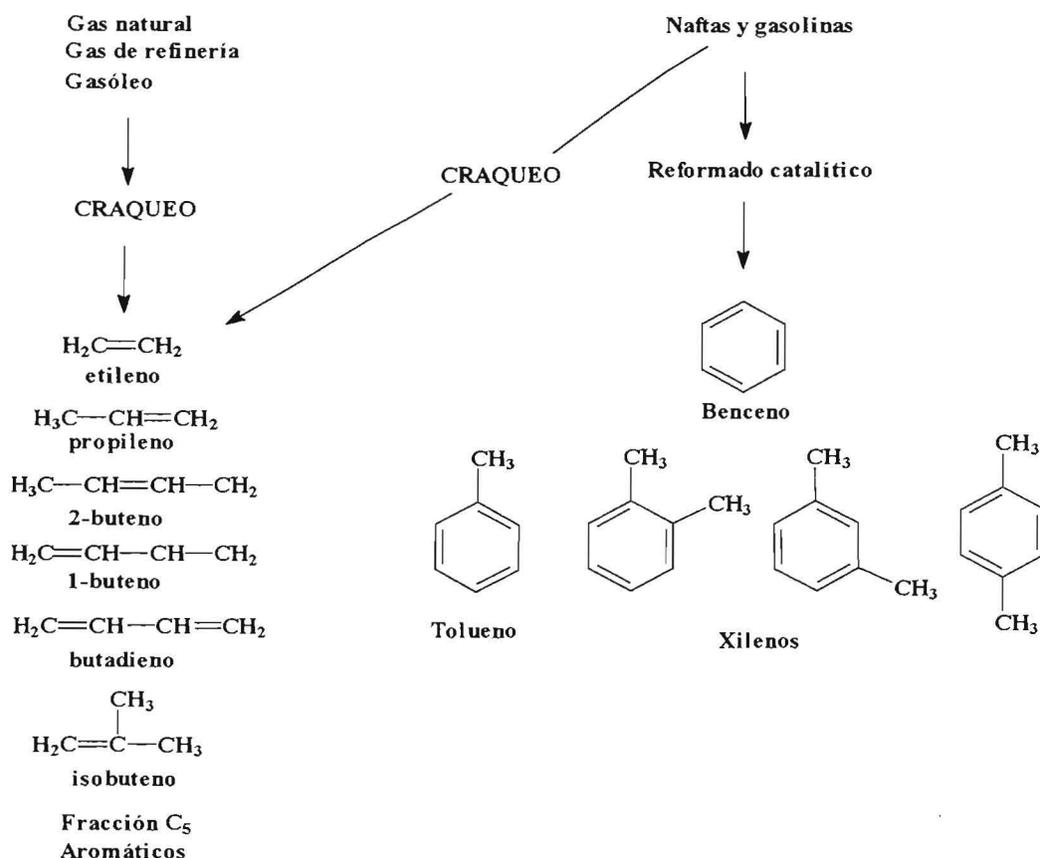
La primera fracción que se destila es la más volátil y esta formada por metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}) y se asemeja en su composición al gas natural. El metano y el etano son difíciles de licuar, y por ello se les manipula como gases comprimidos. Sin embargo, al enfriarse a temperaturas muy bajas (p. eb.: -162°C y -89°C respectivamente) se convierten en líquidos. El propano y el butano se licúan con facilidad a temperatura ambiente bajo una presión moderada (p. eb.: -42°C y $-0,5^\circ\text{C}$ respectivamente) y este proceso permite separarlos del metano y el etano. Estos gases se almacenan en cilindros a baja presión como *Gas Licuado del Petróleo (GLP)* y pueden emplearse como productos petrolquímicos de base o como combustibles, ya que arden con mucha limpieza, y en pocos casos es necesario contar con un equipo para el control de la contaminación. El propano se usa para calefacción industrial y el butano para cocinas y calefacción domésticas.

El propano y el butano han reemplazado también en gran parte a los freones como impulsores o propelentes en los botes de aerosol en forma de hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) e hidrofluorocarbonos (HFCs) por su menor efecto sobre la capa de ozono ya que provocan la disipación casi total del cloro en las capas más bajas de la atmósfera y al tener estructuras menos estables ven reducida en gran parte su vida en la atmósfera (de 2 a 25 años en comparación con los 100 años o más de los CFCs).

Muchas refinerías no separan el metano, etano y el propano, sino que los utilizan para el consumo de energía interna propia y el resto se quema al final de una tubería alta, debido fundamentalmente al elevado coste de la compresión o licuefacción. Sin embargo, las factorías más modernas y grandes separan estos cuatro componentes ya que constituyen una materia prima muy importante para la industria petrolquímica. Así, desde un punto de vista químico se debería evitar el uso de los hidrocarburos inferiores como combustible para dedicarlos mejor a la petrolquímica. No hay que olvidar que el petróleo y como veremos el gas natural son recursos no renovables, y se debe procurar consumirlos de un modo equilibrado.

Las siguientes fracciones que se separan reciben respectivamente el nombre de *nafta ligera* (gasolina ligera o ligroina) y *nafta pesada* (o gasolina). El término *nafta* no está bien definido y suelen llamarse naftas a todas las fracciones líquidas obtenidas en primera destilación cuyos puntos de ebullición oscilan entre los 40-180°C y contienen hidrocarburos entre C₅-C₁₂. Entre los distintos componentes de la nafta tenemos compuestos alifáticos y cicloalcanos como ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano, además de pequeñas cantidades de cicloalcanos polimetilados y compuestos polinucleares como metildecahidronaftaleno.

La nafta puede someterse a procesos de craqueo para obtener olefinas de bajo peso molecular, o bien mediante el proceso de reformado catalítico se produce su conversión a benceno, tolueno y xilenos (BTX).



La parte más volátil de esta fracción se puede recuperar por destilación (éter de petróleo) que después de purificada para eliminar los compuestos de azufre y los insaturados se utilizan como disolventes. El llamado *hexano comercial* se obtiene redistilando esta fracción entre 55-65°C. Se suele utilizar en las fábricas de aceite de soja, girasol, etc., como disolvente de extracción.

La gasolina de nafta ligera (ligroina) que destila entre los 50-90°C aproximadamente y contiene hidrocarburos entre C₆-C₇ tiene malas características de ignición y octanaje relativamente bajo, debido a lo elevado de la proporción de hidrocarburos lineales (n-alcanos), por ello se emplea poco en los modernos motores de alta compresión.

Las fracciones de nafta pesada (gasolina) son las que tienen mayor demanda por su empleo en los motores de explosión y esto se debe fundamentalmente a una conjugación de propiedades esenciales :

- Volatilidad.
- Rendimiento energético.
- Punto de inflamación.
- Tiempo de combustión de la mezcla en el aire.
- Abundancia de fuentes.

Esta fracción destila entre 150-200°C y esta formada por hidrocarburos de distinto tipo que tienen de 8 a 12 átomos de carbono.

Actualmente los motores de gasolina se construyen con elevados índices de compresión al objeto de conseguir mejores rendimientos y velocidades mayores, lo cual exige el uso de gasolinas de alto poder antidetonante que se mide por el llamado *índice de octano (IO)*. Para ello se toma como referencia el 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) que tiene un gran poder antidetonante, por lo que resiste compresiones elevadas sin detonar y en consecuencia se le asigna un IO de 100. Por el contrario, el n-hexano detona con bajas compresiones y se le asigna un IO de valor 0.

La medición de los IO realizada a muchos hidrocarburos, ha permitido establecer las características que se requieren para un mejor IO, y que son :

1.- El aumento del peso molecular disminuye el IO.

CH₄(IO=125) ; C₅H₁₂(IO=64) ; C₇H₁₆(IO=0) serie alifática

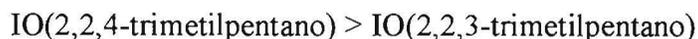
C₆H₆(IO=97) ; C₆H₅CH₃(IO=100) serie aromática

2.- La ramificación aumenta el IO.

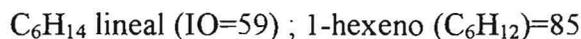
C₆H₁₄ lineal (IO=59) ; 2,3-dimetilbutano (IO=95)

C₈H₁₈ lineal (IO= -9) ; 2,2,4-trimetilpentano (IO=100)

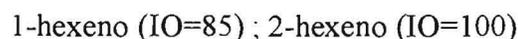
3.- A igualdad de peso molecular y grado de ramificación, el IO mejora cuanto más cerca este la ramificación del extremo.



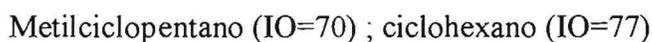
4.- La presencia de insaturaciones implica una elevación del IO.



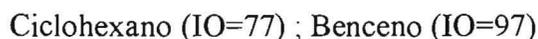
5.- Esta elevación del IO es mayor cuanto más centrada este la insaturación.



6.- Cuanto mayor sea el grado de ciclación mayor será el IO.



7.- Cuanto más insaturado este el ciclo, mayor será el IO.



En casi todas las gasolinas comerciales se aumenta el IO mediante aditivos, denominados *antidetona*tes. El primero que se utilizó fue el tetraetilplomo (TEP) que es un líquido de un fuerte olor a ajos y que además es muy tóxico. A la gasolina se le añade alrededor de un 0,15-0,5 % de una mezcla que contiene alrededor de 60 % de TEP con 1,2-dicloroetano y 1,2-dibromoetano. Con ello se pretende evitar que se deposite plomo u óxido de plomo en los cilindros, eliminándose en forma de PbCl_2 y PbBr_2 que son gaseosos a las altas temperaturas del cilindro y se expulsan con los gases de combustión.

Ahora bien, la adición de $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ presenta los siguientes inconvenientes :

- 1.- Los gases de escape contienen partículas de plomo finamente dividido que son altamente tóxicos para los seres vivos.
- 2.- El plomo desactiva los catalizadores que se emplean en los convertidores de humo de los tubos de escape de los automóviles actuales de gran cilindrada, los cuales están diseñados para disminuir la concentración de gases tóxicos (CO , NO_x , e hidrocarburos potencialmente cancerígenos, cuyas concentraciones máximas en los gases de escape están también limitadas por la legislación).

Como consecuencia, a mediados de los años 79 empezó a cuestionarse la utilización del TEP como aditivo en las gasolinas de los automóviles, limitándose su uso a 0,6 g/l en 1971. En la actualidad se entiende por *gasolina sin plomo* aquella cuyo grado de contaminación por los compuestos de plomo, expresada en plomo, no exceda

de 0,013 g/l. Así, a partir del año 2000 se prohibirá en la Unión Europea el uso del plomo como componente en los aditivos para aumentar el IO de las gasolinas.

Entre los nuevos aditivos propuestos están :

- **Metanol**, producido a partir del gas natural o carbón (máximo un 5 %).
- **Etanol**, producido por fermentación de la biomasa (máximo un 10 %).
- **Alcohol ter-butílico** (TBA), subproducto de la industria petrolquímica máximo un 7 %).
- **Terbutil metil éter** (MTBE=metil terbutil éter), producido por reacción de subproductos de la industria de refino o de petrolquímica con metanol (máximo un 15 %).

El MTBE es el que tiene mayores ventajas en la utilización como aditivo de gasolina, ya que no es tóxico, no afecta a la estabilidad química de la gasolina, disminuye un 20 % la emisión de CO e hidrocarburos polinucleares aromáticos (cancerígenos), no aumenta la formación de nieblas y es compatible con los aceites lubricantes que actualmente se utilizan.

Fraciones medias.

Estas fracciones están formadas fundamentalmente por el **Queroseno** que destila entre 175-275°C y esta constituido por hidrocarburos de **C₁₀-C₁₆** siendo el combustible más empleado para los motores de reacción y tractores, así como en calefacción doméstica e industrial. Para los reactores se utiliza mucho una fracción destilada más amplia, que incluye la parte menos volátil de la gasolina (100-275°C). El otro componente de la fracción es el **Gasóleo** (gas-oil) que destila entre 250-350°C y esta constituido por hidrocarburos de **C₁₅-C₂₅** y es el combustible para los motores Diesel y se utiliza también en calefacción.

Las propiedades y la composición del gasóleo Diesel son contrarias a las de la gasolina, es decir, los IO altos son perjudiciales. La inflamación sin retraso y sin humo es la principal virtud de un buen gasóleo, para lo cual van bien las n-parafinas y mal lo aromáticos. La cantidad de gasóleo Diesel se mide por el **Índice de cetano (IC)**. El cetano (n-hexadecano) se inflama muy bien en el motor Diesel y se le asigna un IC de 100. Por el contrario el α -metilnaftaleno necesita más presión, se inflama con retraso y

de forma incompleta, por lo cual se le asigna un IC de 0. El gasóleo carburante tiene cada día más importancia, compitiendo con la gasolina no sólo por su importancia en el transporte pesado, sino por su aplicación a motores ligeros muy revolucionados.

Los crudos parafínicos dan un gasóleo muy apreciado que se emplea como carburante. Por el contrario, los crudos asfálticos dan una fracción de gasóleo de mal rendimiento como carburante, por lo cual normalmente se destinan a craqueo para obtener gases olefínicos, gasolina de calidad y combustibles fuel-oil.

El queroseno y el gasóleo, como las gasolinas, necesitan una purificación para eliminar los componentes perjudiciales, sobre todo los compuestos de S y N, que pueden envenenar los catalizadores en los procesos de craqueo y que, en la combustión, dan óxidos de S y N que corroen los motores y contaminar gravemente el ambiente por los tubos de escape y las chimeneas de la calefacción.

Fraciones pesadas.-

El residuo que no destila a 350°C, es un líquido negro, viscoso, de olor a alquitrán que se utiliza como combustible barato para calefacción, barcos (combustible denominado *Bunker*), antiguas locomotoras y hornos industriales. Sin embargo, gran parte de esta fracción se volverá a fraccionar para obtener productos de mayor aplicabilidad. Así, mediante destilación a vacío o con vapor se obtiene una cabeza formada por hidrocarburos de la volatilidad del gasóleo, que se une a las fracciones anteriores de igual nombre (fuel-oil), y que son el fuel ligero (340-400°C), otra de aceite pesado (fuel pesado, 400-500°C, C₂₀-C₃₅) que es la materia prima para la fabricación de vaselinas, ceras de parafina, cremas y aceites esenciales y finalmente un residuo (lubricante y asfaltos, >500°C, C₃₀-.....). La principal aplicación de las dos últimas fracciones es la obtención de lubricantes. Cuando esto no es posible, sobre todo en la fracción de residuos, por su gran asfálticidad, entonces se destinan estos bien a craqueo o a la producción directa de asfaltos.

El fuel ligero se usa principalmente para calefacción. También se puede extraer un aceite viscoso, muy purificado llamado *aceite de huso* que en la industria textil se usa para suavizar las operaciones de hilado. Este mismo aceite libre de alquenos y aromáticos (que son defoliantes) se usa, en forma de emulsión como insecticida. La

fracción formada por vaselinas y ceras de parafina se purifica y se separan parafinas líquidas y vaselina, que tienen aplicabilidad en la industria Farmacéutica y cera o parafina sólida para la fabricación de velas y papel encerado.

El residuo se extrae con propano líquido. De la parte insoluble se obtienen asfaltos, que se usan en la construcción de carreteras y como impermeabilizantes en la construcción.

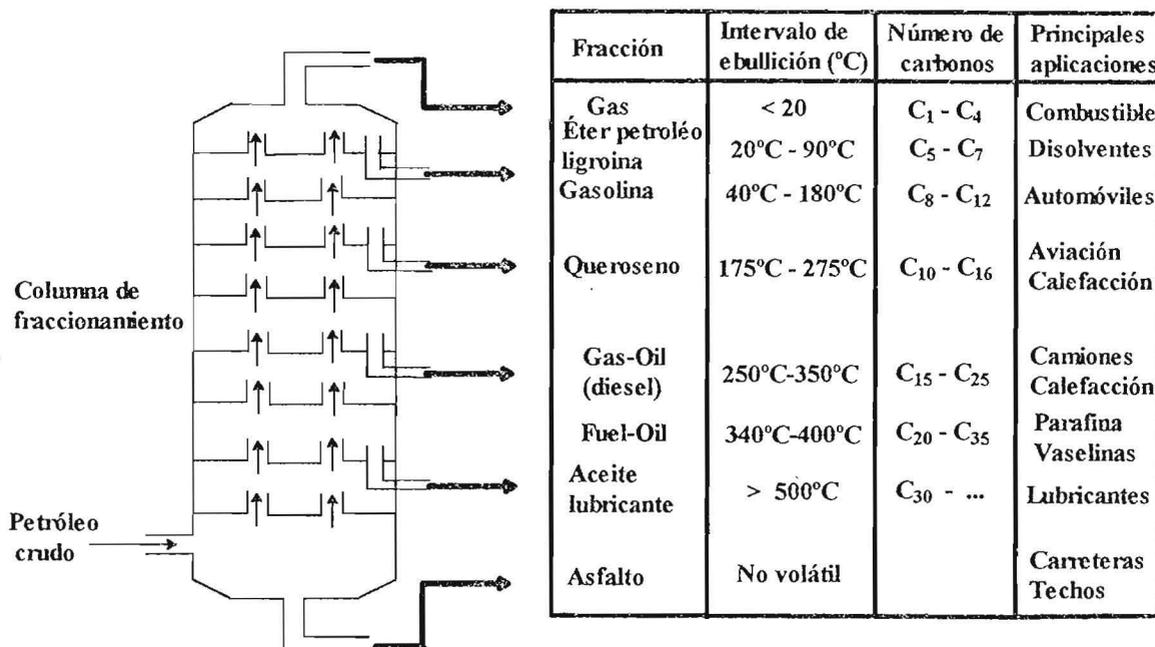
La parte soluble en propano líquido se purifica para preparar lubricantes. Esta fracción contiene hidrocarburos de aproximadamente C_{20} - C_{30} ; alrededor del 25 % son alcanos lineales y ramificados y el 75 % son alquilcicloalcanos y aromáticos con tres, cuatro o más anillos.

La fracción de vaselinas y ceras de parafina, junto con la fracción de residuo soluble en propano líquido, en algunas refinerías se somete a un proceso de extracción con una mezcla de tolueno + metilcetona y posterior enfriamiento a -5°C para dar lugar a lubricantes brutos y parafinas ceras. Estos lubricantes brutos se refinan eliminando los alquenos y aromáticos, que se extraen a contracorriente con furfural y se decoloran con tierras adsorbentes. Las características esenciales de un aceite lubricante son :

- Untuosidad.
- Viscosidad.
- Que la viscosidad varíe poco con la temperatura.
- Estabilidad.

La técnica de la lubricación consiste en procurar que en ningún momento falte una capa de fluido entre superficies que se deslizan, capa de fluido que tiende a ser desplazada por la carga de presión del contacto entre las superficies. Para adaptar las propiedades de los lubricantes a las condiciones más extremas de trabajo, según las necesidades de los modernos motores (transporte y de la industria) se emplean diferentes aditivos al objeto de mejorar algunas de las características antes señaladas (p.e. mejorar la resistencia a la congelación). Ello se consigue mediante tratamientos y mezclas adecuadas dependiendo de las características, así entre los aditivos más utilizados tenemos, ácidos grasos, parafinas cloradas, grafito, S_2Mo , SiO_2 coloidal, etc.

Para obtener las grasas semisólidas, se mezclan los aceites con sales metálicas (Na, Ca, Al, Be, Li, K, Pb, Zn, etc.) de ácidos de cadena larga (jabones grasos). Suelen ser lubricantes de naturaleza plástica que sustituyen a los lubricantes líquidos cuando la zona lubricada no puede sellarse.



PROCESO DE REFINADO DEL PETRÓLEO.-

Los productos con más valor añadido de las refinerías de petróleo son el etileno, el butadieno, el benceno y el p-xileno, y en un segundo plano, el propileno, los butenos y el tolueno. Para obtenerlos cada una de las fracciones se somete a proceso de refinación y a otros de transformación para mejorar sus propiedades o aumentar el rendimiento en los productos de mayor demanda.

Si la refinación del crudo petrolífero estuviese sencillamente limitada a la destilación u otros procesos físicos de separación, que en conjunto retuvieran la composición del crudo original, la producción de gasolina natural sería insuficiente para satisfacer la demanda mundial de gasolina, además de que el índice de octano no sería el adecuado. Siendo las gasolinas su producto de mayor demanda, se comprende que las refinerías traten de obtener la mayor proporción de estas fracciones a expensas de otras, menos valiosas, y también alcanzar una calidad mejor. Para ello, se emplean varios

procesos químicos cuyo objetivo es modificar la naturaleza de los constituyentes del crudo petrolífero. Los principales procesos que procedemos a analizar son :

- **CRAQUEO**
- **REFORMADO**
- **ALQUILACIÓN**
- **OTROS PROCESOS**

CRAQUEO.-

Este proceso consiste en someter el queroseno y el gasóleo a temperaturas elevadas (400-650°C) para que las moléculas largas se rompan y se reestructuren dando alcanos más cortos, alquenos, isómeros de cadenas ramificadas, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos e hidrógeno. La ruptura de la cadena se produce por escisión homolítica de un enlace. Los radicales libres así formados son muy reactivos y pueden reaccionar de manera diferente.

Si la temperatura es suficientemente alta, al craqueo de la molécula original le sigue el de los productos, hasta que en definitiva se obtendría carbono e hidrógeno, que son los productos finales del craqueo a fondo. Para poder prever el resultado del craqueo hay que considerar dos aspectos :

- Conocimiento de la dependencia entre la energía libre de formación de un hidrocarburo (que se identifica por el número de átomos de carbono) y la temperatura.

La energía libre de formación viene dada por la expresión :

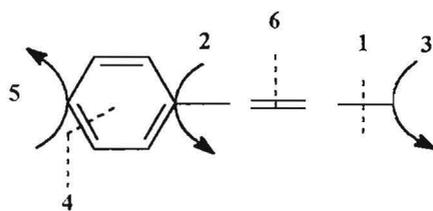
$$\Delta F = 18700 - 500 n - 26,9 T - 1,0 nT$$

donde : **n**.- número de átomos de carbono.

T.- temperatura absoluta.

Como se puede observar a mayor valor de **n** y **T** más negativo será ΔF .

- Sensibilidad de las distintas uniones atómicas que forman los hidrocarburos, juzgadas a través de las energías necesarias para la rotura de cada una de ellas.



Los números representan el orden de sensibilidad

En principio la ruptura de un hidrocarburo da lugar a una nueva parafina más corta y a una olefina :



El mecanismo radicalario a través del cual tiene lugar este proceso y cuyo fundamento ya hemos visto a lo largo del curso, lo podemos esquematizar de la siguiente manera :

Iniciación.-

Se produce la ruptura homolítica del enlace C – C más débil para formar dos radicales en una reacción mononuclear :



Propagación.-

Los radicales más pequeños formados en la etapa anterior vuelven a reaccionar con una molécula mayor para separar un átomo de hidrógeno y dar un radical mayor.



Estos radicales mayores que se forman son termodinámicamente inestables y suelen descomponerse por fisión en β del enlace C – C en relación a la posición del radical, formando una olefina y un nuevo radical



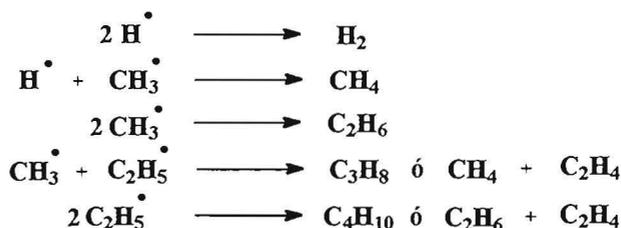
este proceso de fisión en β se repite hasta que se forma el último radical térmicamente más estable.



Este proceso origina un alto rendimiento en etileno y propileno. Hay que tener en cuenta que cuanto más pequeños sean los radicales más difícil será que sufran el craqueo.

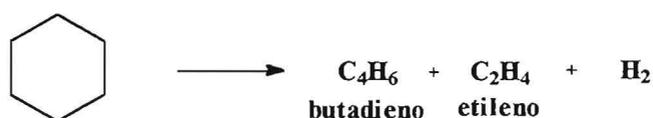
Terminación.-

La reacción en cadena se termina por eliminación de los radicales de propagación de la cadena mediante procesos de recombinación como pueden ser :



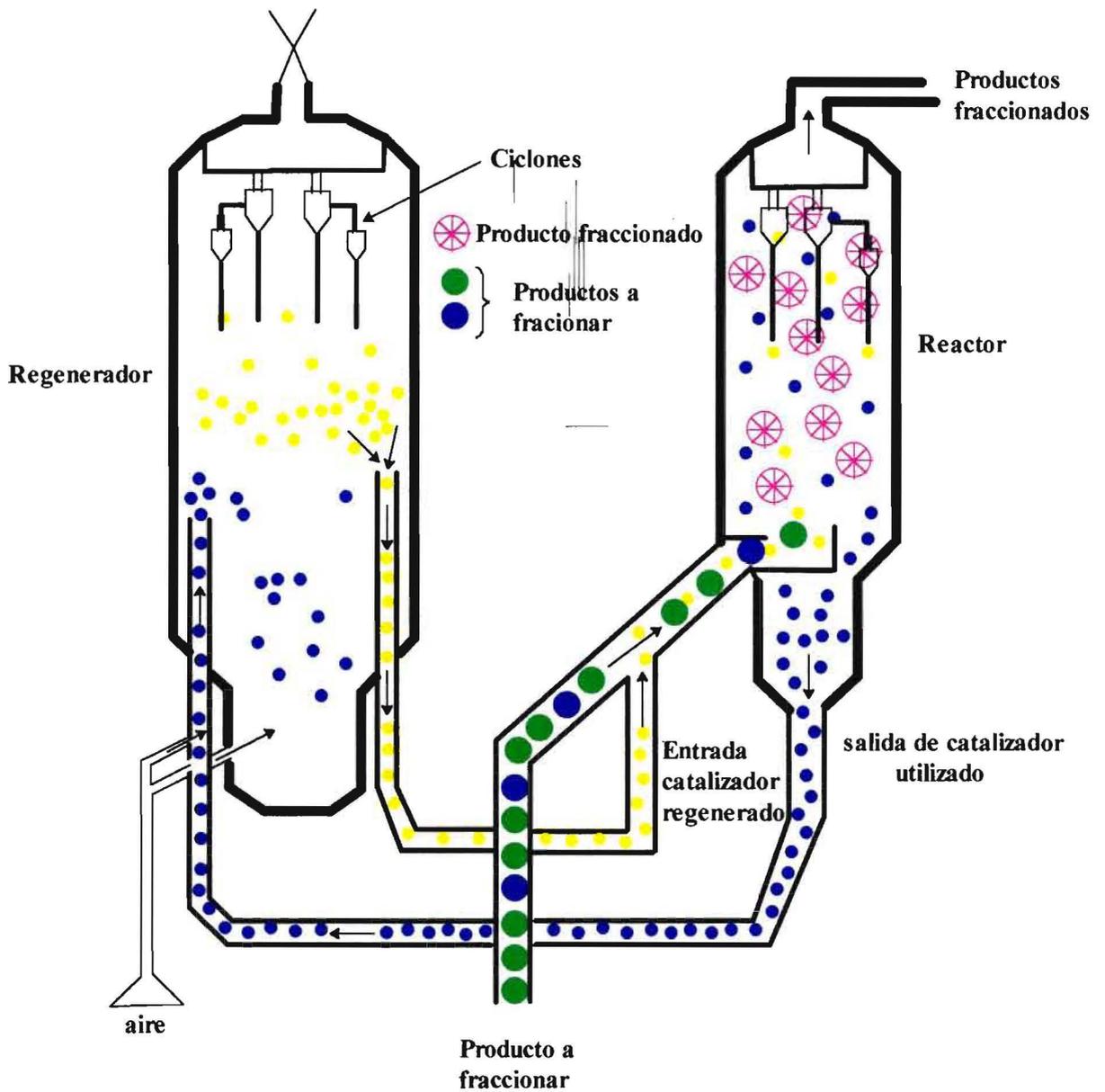
Los productos de reacción derivan casi por completo de las reacciones que ocurren en el proceso de propagación de la cadena, que a su vez dependerá de la naturaleza y número de radicales que pueden producirse en la reacción de iniciación de la cadena.

En lo que respecta al proceso de craqueo, los naftenos (cicloparafinas) son más estables que las correspondientes parafinas en las condiciones de craqueo. Los alquilnaftenos tienden a desalquilarse, e incluso pueden sufrir cierta deshidrogenación a aromáticos. Así, por ejemplo, los productos obtenidos a partir del ciclohexano son :



Los hidrocarburos aromáticos sin embargo son más estables y no resultan modificados en las condiciones del craqueo térmico.

Todo este proceso que hemos señalado corresponde al craqueo de hidrocarburos individuales a niveles de concentración relativamente baja. Cuando se procede al craqueo de una mezcla de hidrocarburos, los radicales que se generan por los componentes menos estables aceleran la descomposición de compuestos más estables. Además, hay que tener en cuenta las reacciones secundarias que provocan la aparición de productos no deseados.



En las refinerías modernas el craqueo térmico ha sido desplazado por el craqueo catalítico, aunque sigue utilizándose fundamentalmente para tres objetivos :

- Visbreaking : reducción de la viscosidad de los residuos pesados de la destilación atmosférica o al vacío.
- Producción térmica de gasóleo.
- Coquización, para aprovechar al máximo las partes volátiles.

El craqueo térmico de hidrocarburos es el procedimiento más empleado para la fabricación de olefinas. Casi el 97 % de la producción de etileno se obtiene por craqueo térmico. Los otros procedimientos están basados en la deshidratación del etanol, cuando hay abundancia de alcohol procedente de la fermentación de la biomasa o bien en las desproporción del propileno a etileno y buteno cuando se desea incrementar el rendimiento de etileno y buteno a expensas del propileno formado por craqueo. Normalmente estos procesos se emplean en condiciones muy excepcionales.

CRAQUEO CATALÍTICO.

Las operaciones de craqueo térmico se ha perfeccionado con el empleo de catalizadores que han permitido disminuir las temperaturas y las presiones consiguiendo una mejora en el rendimiento de gasolina, aumentando asimismo su calidad carburante al producir una mayor ramificación en las cadenas. Mediante este proceso se produce menos fracción gaseosa, más rendimiento en isoalcanos, en isoalquenos y como consecuencia un mayor IO.

Los catalizadores usados son silicatos de aluminio ácidos con una estructura cristalina bien definida, que actualmente se sintetizan (zeolitas sintéticas). Los materiales que se craquean por este procedimiento catalítico son principalmente el gasóleo y las fracciones “fuel” destiladas a vacío. Se opera a la presión ordinaria y a temperaturas entre 450-600°C. Este proceso da muy buen rendimiento en gasolina y también en propileno que se destina a la industria química y por el contrario muchos menos gases. Las fracciones más pesadas se reciclan. En este proceso se forman cantidades importantes de carbón que se depositan sobre el catalizador y que hay que eliminar periódicamente por combustión.

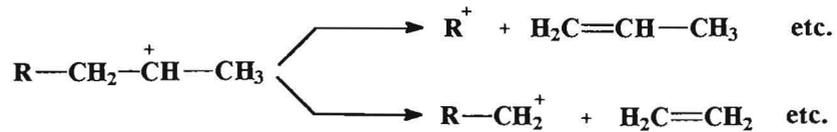
La diferencia fundamental entre las reacciones de craqueo térmico y catalítico, es que las primeras se producen a través de un mecanismo de radicales libres y los segundos mediante la producción de carbocationes por la adición de un catalizador. El mecanismo de este proceso lo podemos resumir de la siguiente forma :

1.- El catalizador ácido forma un ion carbonio :



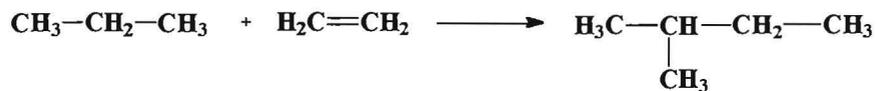
2.- Los carbocationes son iones inestables que evolucionan hacia formas más estables, según varias reacciones :

- **Ruptura en β de la cadena carbonada.**



Donde R^+ y $\text{R}-\text{CH}_2^+$ vuelven a iniciar el ciclo. Mediante este mecanismo se explica la escasa producción de etileno y la mayor producción de propileno.

- **Adición de un alqueno (Alcoholación).**



- **Desplazamiento de algún átomo de hidrógeno lo que produce el desplazamiento del doble enlace.**
- **Metil o alquil-desplazamiento.**

Al mismo tiempo se producen reacciones secundarias que dan lugar a isoalcanos, isoalquenos, cicloalcanos, cicloalquenos y aromáticos.

Si se aplica el craqueo catalítico a fracciones pesadas aparecen dos inconvenientes :

- Envenenamiento de la mayor parte de los catalizadores por el azufre contenido en la fracción y que es difícil desulfurar previamente.
- Rapidez con que se cubren de coque por la elevada proporción C/H de los aceites pesados, para lo cual hay que regenerarlos quemando la capa de coque.

HIDROCRAQUEO.

Este proceso ha adquirido gran importancia en los últimos años como alternativa al craqueo catalítico para la producción de parafinas de peso molecular más bajo a partir de fracciones pesadas de petróleo. En este proceso se suelen utilizar fracciones pesadas de petróleo (aceites fuel) mediante el tratamiento con hidrógeno a 75-125 atm y temperaturas de 340-400°C.

Consiste de hecho en un craqueo hidrogenante que produce menos reacciones secundarias y emplea un catalizador ácido de sílice-alúmina o una zeolita sintética que lleva dispersa **Pd** o **Pt** y que tiene una función dual : craqueo e hidrogenación.

Mediante las reacciones de craqueo se produce la ruptura de los hidrocarburos parafínicos. Como consecuencia de que los alquenos que se forman se hidrogenan inmediatamente y con ello se evitan reacciones secundarias que podrían dar lugar a la formación de aromáticos y coque, se pueden craquear fracciones más pesadas y el catalizador no se coquiza. El producto no tiene alquenos ni azufre y sólo muy pocos aromáticos. Su principal utilidad es la obtención de combustible para aviones tipo *jet*.

REFORMADO.

Los procesos de reformado son en muchos casos similares a los de craqueo catalítico, de los cuales se diferencian fundamentalmente por el objetivo para que se realizan :

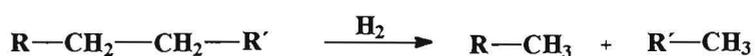
- El craqueo se utiliza para incrementar la cantidad de gasolina producida.
- El reformado se utiliza para aumentar la calidad carburante de la gasolina y elevar su poder antidetonante o índice de octano (IO), para lo cual hay que aumentar la concentración de parafinas ramificadas, aromáticas y olefinas.

Ello es consecuencia de que mientras los procesos de craqueo convierten las fracciones pesadas en ligeras produciendo la ruptura molecular, los procesos de reformado provocan el reordenamiento molecular.

El proceso consiste fundamentalmente en calentar las naftas con H_2 a 400-500°C y 25-50 atm, en un reactor con un catalizador de Pt-Rh-alúmina (cuando se emplea Pt se denomina Platforming). En estas condiciones se rompen pocos enlaces, la longitud de las cadenas varía poco y se producen pocos gases, pero se deshidrogenan e isomerizan alcanos y cicloalcanos dando unas gasolinas muy ricas en aromáticos (benceno, tolueno y xilenos). Se reforman, principalmente, las naftas pesadas y su IO aumenta desde 40-50 a más de 90. La necesidad del H_2 no tiene fácil explicación ya que muchas de las reacciones del proceso son deshidrogenaciones, pero esas son las mejores condiciones y con ellas no se produce coquinización sobre el catalizador.

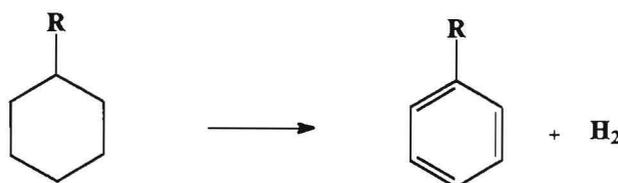
Algunas de las reacciones más importantes del reformado son :

1.- Hidrocraqueo de alcanos a alcanos inferiores.

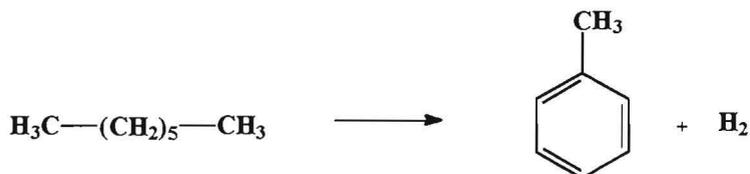


En las refinerías modernas se utiliza el hidrocraqueo para tratar materias petrolíferas pesadas de alto peso molecular.

2.- Deshidrogenación de cicloalcanos a aromáticos.



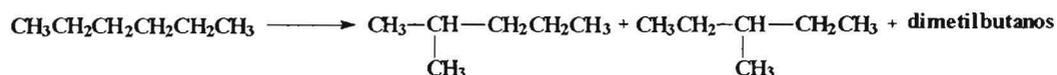
3.- Deshidrogenación de alcanos a aromáticos.



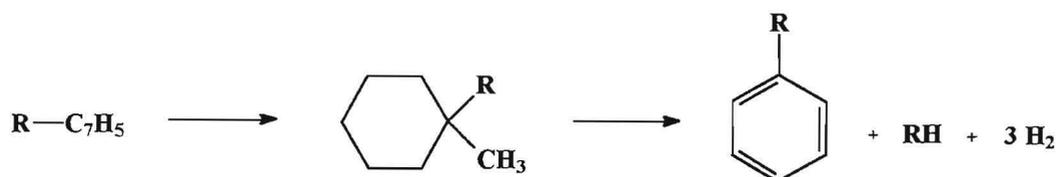
4.- Isomerización del alquilciclopentanos a ciclohexanos.



5.- Isomerización de n-parafinas a iso-parafinas.



6.- Desalquilación de gem-dialquilos formados por deshidrociclación.

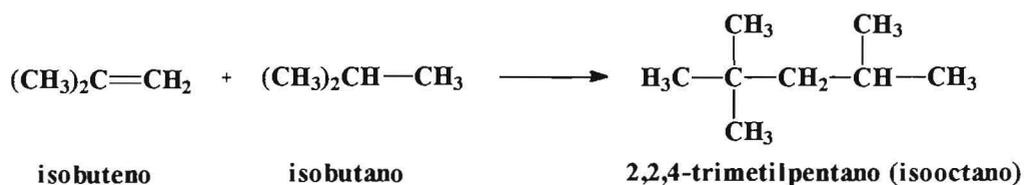


Como consecuencia de la acción del H_2 y del catalizador de Pt la gasolina reformada contiene muy pocos alquenos. La gasolina reformada se consume en grandes cantidades para mezclas de gasolinas de alto IO y para obtener benceno, tolueno y xilenos (BTX) para la industria química.

Otros procesos que tienen lugar en la Industria Petrolquímica son :

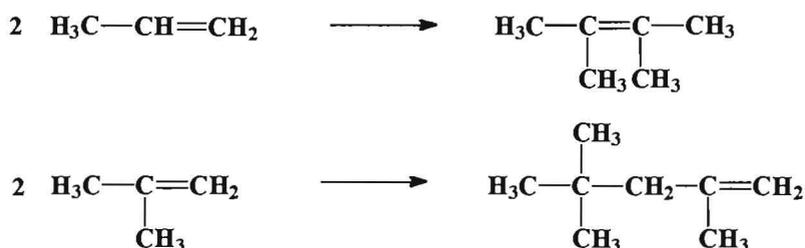
ALQUILACIÓN.

Otro camino para aumentar el rendimiento en gasolina es el proceso inverso, es decir, unir las cadenas de hidrocarburos de 2,3 y 4 átomos de carbono. Los procesos utilizados son fundamentalmente la **alquilación** y la **dimerización**. En la alquilación se hace reaccionar un alcano (p.ej. isobutano) con un alqueno (p.ej. etileno, isobuteno) produciendo cadenas superiores ramificadas con un alto índice de octanos.



Se suelen utilizar catalizadores ácidos como H_2SO_4 , HF , AlCl_3 en fase líquida a 15-20°C.

La dimerización es la unión controlada de alquenos para dar alquenos superiores útiles. Se utilizan como catalizadores H_3PO_4 a temperaturas de cerca de 200°C y presiones de 30-40 atm.

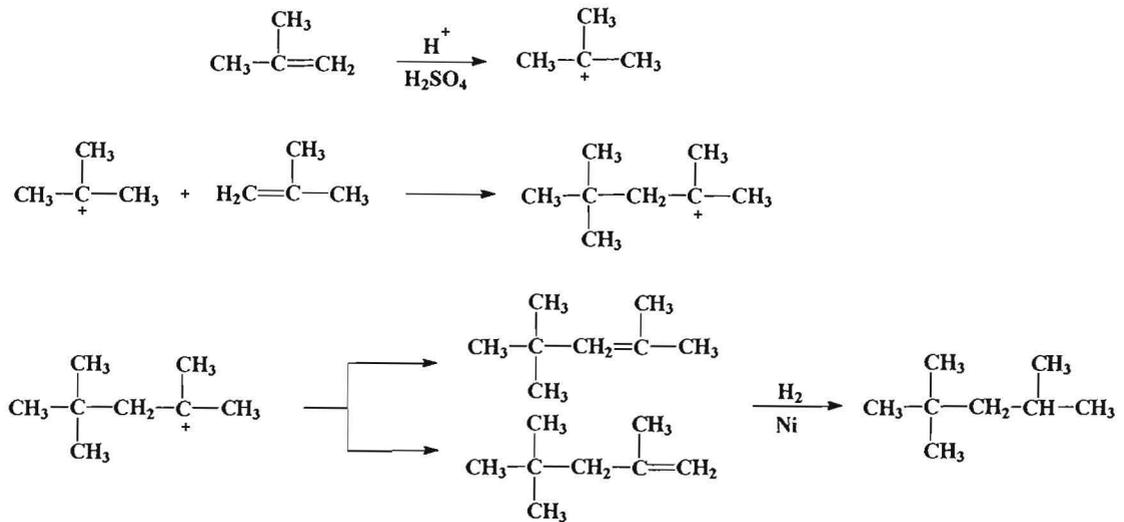


Los productos así obtenidos son muy ramificados y se tienen altos IO. Se suelen utilizar para mezclar con gasolinas y así aumentar su IO.

Los procesos de craqueo y reforma catalítica aumentan el rendimiento o la calidad de la gasolina, pero también producen gases (alcanos y alquenos de 1 a 4 átomos de carbono) que son compuestos primordiales para la industria petrolquímica. Según la demanda, estos procesos pueden orientarse para favorecer el rendimiento en gasolina o en gases.

Polimerización.- En la industria petrolífera, el término polimerización se refiere a la autorreacción catalítica de una olefina gaseosa para producir *oligomeros*, que son a su vez olefinas. El proceso de polimerización es en realidad una dimerización o trimerización y se inicia con H_2SO_4 o H_3PO_4 . La reacción de polimerización se aplica ampliamente al propileno y a mezclas de propileno-butileno con lo que el producto resultante alcanza la volatilidad de la gasolina. Más recientemente se ha empleado para

la producción del trímero y tetramero del propileno para su conversión en alquil-bencenos que a su vez se convierten en detergentes por sulfonación.



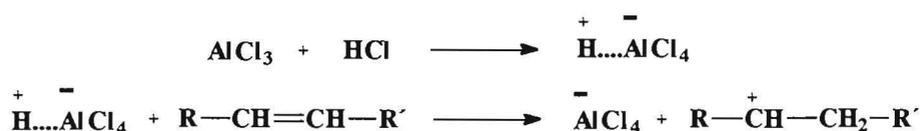
Este tipo de procesos se ha vuelto menos importante en los últimos años, porque los productos obtenidos son de carácter inferior a los obtenidos en los procesos alternativos; también se cree que un alto contenido de olefina en un combustible contribuye significativamente a la contaminación del aire.

ISOMERIZACIÓN.

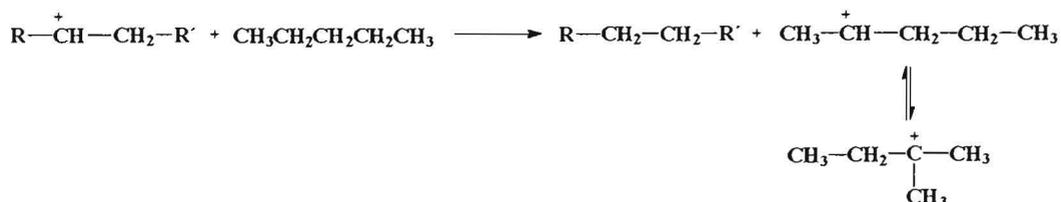
En la industria petrolífera el término isomerización se refiere al reordenamiento de n-parafinas para dar isómeros ramificados. La isomerización de parafinas de cadena lineal es un proceso de gran importancia industrial, puesto que el IO aumenta cada vez que se ramifica la cadena carbonada. Durante los procesos de craqueo y reformado se producen isomerizaciones.

En la actualidad, el proceso se emplea también para la conversión del n-pentano y el n-hexano en sus isómeros ramificados que son mucho más deseables. Como catalizadores se emplean Ni o Pt depositado sobre un soporte ácido de sílice y alúmina que se activa alrededor de 300°C. El AlCl₃ cataliza la isomerizaciones a temperatura alrededor de 100°C. El proceso lo podemos expresar de la siguiente forma :

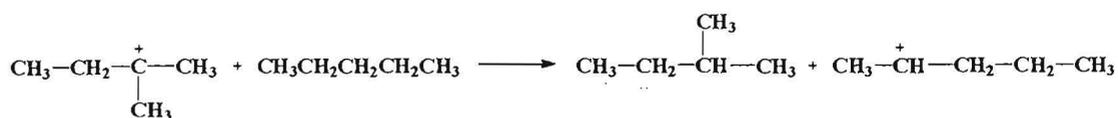
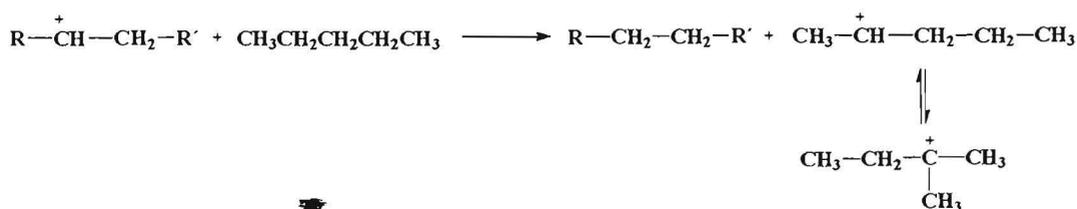
1.- El catalizador reacciona en presencia de pequeñas cantidades de un alqueno, al objeto de originar un carbocation :



2.- El carbocatión formado captura un ion hidruro del alcano de partida.



3.- El carbocatión terciario más estable originado como consecuencia de un proceso de transposición, puede iniciar un proceso en cadena.

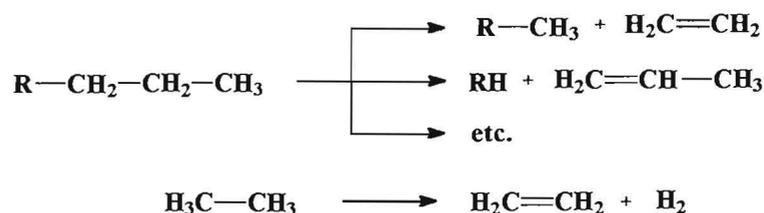


De esta forma se obtiene isopentano además de un nuevo carbocatión que vuelve a repetir el proceso.

CRAQUEO AL VAPOR.

Uno de los tipos de productos que más se emplean en la Industria Química son los alquenos (sobre todo etileno, propileno, butenos y butadienos) de los que se consumen grandes cantidades para fabricar plásticos, cauchos y otros productos orgánicos. Para suministrar estos materiales se ha desarrollado este método de craqueo que favorece la formación de gases y disminuye la de gasolina.

En general, se utilizan naftas, gasóleo y fracciones pesadas y, en el caso de los Estados Unidos, etano, propano y butano procedente de los gases del petróleo. Los procesos se pueden esquematizar mediante las siguientes reacciones :



Los vapores de nafta y otros se diluyen con vapor de agua y se hacen circular por tubos de 4 a 5 cm de diametro situados en un horno. De este modo se calientan entre 750 y 900°C sin catalizador, ni presión, durante un tiempo de 0,1 a 1 segundo, y a la salida del horno, se enfrían rápidamente.

El proceso tiene lugar mediante un mecanismo por radicales libres y la separación de los componentes a su vez en un proceso bastante complejo que se realiza mediante columnas de destilación muy eficaces.

La dilución con vapor de agua disminuye la presión parcial de los hidrocarburos y favorece la formación de productos gaseosos y disminuye la coquización.

Rendimiento de una nafta craqueada al vapor	
Tipo de compuesto	Porcentaje
Hidrógeno	1 %
Metano	15-20 %
Etano	4-5 %
Propano	26-32 %
Propileno	0,5-0,8 %
Fracción C ₄	15-16 %
Gasolina	15-20 %
Fuel	4 – 5 %

Otros procesos que tienen lugar son los llamados *Tratamiento de depuración* que constituyen el refinado en el más sentido estricto de la palabra. Estos tratamientos de depuración se llevan a cabo, bien en los productos intermedio para prepararlos para

ulteriores procesamientos, bien en los productos finales para aumentar su pureza. El objetivo principal de estos tratamientos es eliminar fundamentalmente los compuestos sulfurados así como otras impurezas. El más importante es el *hidrotratamiento*, que consiste en una hidrogenación catalítica a presión.

Los procesos que tienen lugar son fundamentalmente :

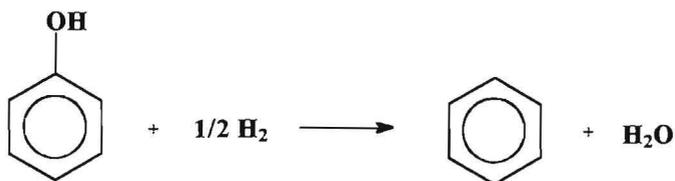
- 1.- Eliminación del azufre presente en forma de mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos o benzotiofenos (proceso de desulfuración).



- 2.- Eliminación de nitrógeno (piridina, quinolinas, pirrol e indol).



- 3.- Eliminación del oxígeno (fenoles, peróxidos, etc.).



Los catalizadores más empleados en este proceso suelen ser mezclas de MoO_3 y CoMoO_4 sobre óxido de aluminio. Cuando el hidrotratamiento tiene objetivo la eliminación del azufre se denomina *hidrodesulfuración*.

Otro procedimiento es el *Procesos Claus* cuyo objetivo es eliminar el H_2S que se produce en procesos de desulfuración, así como el producido durante el procesado del gas natural mediante su transformación en azufre elemental.

Este proceso tiene lugar en dos etapas. En una primera etapa se procede a quemar el SH_2 con una cantidad determinada de aire con la que se pretende que se produzca la combustión de un tercio del total.



En una segunda etapa se procede hacer reaccionar los $\frac{2}{3}$ restantes con el SO_2 obtenido anteriormente, transformándose en azufre y agua



GAS NATURAL.

El término *Gas Natural* se aplica a todas las variedades de gas, obtenidos de estratos de la tierra, y en el que predominan los hidrocarburos parafínicos. Consiste en una mezcla de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, de 1 a 5 átomos de carbono, que en los yacimientos se encuentra encerrado a presión entre rocas impermeables; a veces sobre una capa de petróleo líquido, y en otros en grandes depósitos de gas sin petróleo líquido.

Cuando los yacimientos contienen solamente hidrocarburos gaseosos, está constituido fundamentalmente por metano (85-93 %) acompañado de etano, propano y butano. Cuando están presentes pequeñas cantidades de hidrocarburos, normalmente líquidos pentano, hexano y heptano, el gas se denomina *húmedo*. Las olefinas casi siempre están ausentes. Entre otros constituyente posibles se encuentran el N_2 , CO_2 y el H_2S ; en ciertos casos esta presente el **Helio** en concentraciones recuperables. En el gas natural que acompaña a los yacimientos de petróleo, la proporción de propano a butano es mayor. La fracción gaseosa que se obtiene en la refinerías es semejante al gas natural pero con un mayor contenido en hidrocarburos de 3 y 4 carbonos. De hecho, la composición del gas difiere ampliamente de un campo de gas a otro, e incluso la composición de un pozo particular puede cambiar durante su explotación.

Fue la Industria Química Americana la primera en utilizar el gas natural en los años 30 como fuente de obtención del etileno, el cual utilizaban fundamentalmente para obtener etilenglicol. Por el contrario en Europa como aún no se había encontrado ni petróleo ni gas natural, la principal fuente de productos petrolquímicos era la nafta que era barata y los productores de las refinería la cedían a bajo coste. Sin embargo, a partir de los 60 la posibilidad de obtener olefinas baratas aumento la demanda de esta fuente de productos petrolquímicos.

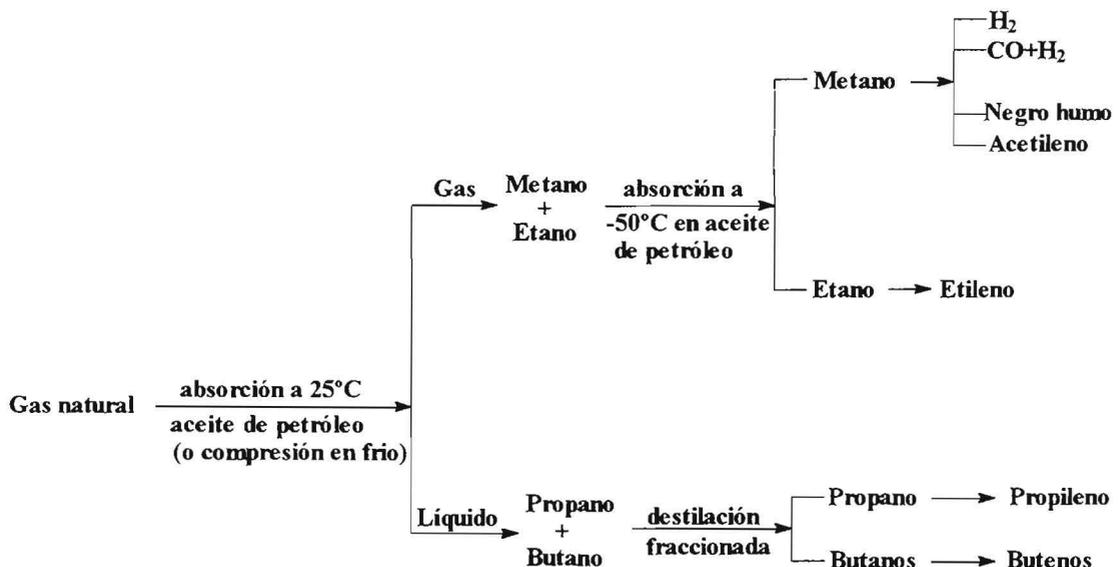
Variación en la composición de gas natural en la parte superior del pozo (% en volumen)						
Producto	Lacq (Francia)	Slochteren (Holanda)	HassiR'Mel (Argelia)	Sarmas (Rumania)	Los Angeles (U.S.A.)	Dachava
Metano	69,4	81,9	83,5	99,2	77,5	98,0
Etano	2,8	2,7	7,0	---		0,7
Propano	1,5	0,38	2,0	---		---
Butano	0,7	0,13	0,8	---	16,0	---
Pentano	0,3	0,05	0,3	---		---
Hexano y mayores	0,3	0,03	0,1	---		---
H ₂ S	15,2	---	---	---	---	---
CO ₂	9,5	0,8	0,2	---	6,5	0,1
N ₂	0,3	14,0	0,1	0,8	---	1,2

Las reservas mundiales de gas natural son algo menores que las de petróleo, así se dan como probables unos 350 billones de metros cúbicos. La producción mundial es del orden de un billón de metros cúbicos. Las mayores reservas están en la antiuga Unión Soviética y el Medio Oriente. En lo que a España respecta, la industria del gas natural se encuentra en periodo de desarrollo. El gas natural que se utiliza proviene en muy pequeña parte de yacimientos propios como los de *Serralbo* (Pirineo Aragonés), *Gaviota* (frente a la costa vizcaina de Bermeo) que se encuentra agotado y hay un proyecto para convertirlo en un almacén de gas y finalmente los de *Ayoluengo* y *Marismas* en Cadiz. Asimismo se han descubierto unos yacimientos frente a las costas de Cadiz, conocidos con el nombre de *Poseidon* que presentan una capacidad estimada en unos 1700 millones de metros cúbicos. El grueso del consumo se importa de Argelia y Libia y se esta comenzando a importar de Noruega. Se estima que las reservas hoy conocidas sólo podrán abastecer el consumo mundial durante unos 65 años aproximadamente.

El gas natural se utiliza, en su mayor parte, como combustible gaseoso para fabricas y ciudades, para lo cual se transporta por gaseoductos o bien en forma líquida en barcos metaneros. Son muchas las razones que explican la creciente utilización del gas natural, entre ellas tenemos :

- 1.- Alto poder calorífico.
- 2.- No es tóxico.
- 3.- Combustión limpia, sin residuos y con la mínima proporción de carburante.
- 4.- Puede reemplazar a todas las restantes energía primarias en casi todas sus utilizaciones, excepto como carburante para el transporte.
- 5.- Bajo coste.

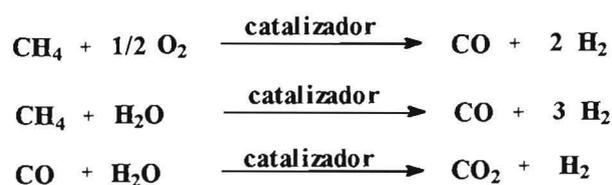
Otra parte del gas natural se emplea para la Industria Química y, para ello, se fracciona en sus componentes. Si el gas natural se pasa a contracorriente a través de un aceite de petróleo de alto punto de ebullición a temperatura ordinaria se fijan el propano y el butano que se separan posteriormente por destilación. A -50°C se fija el etano.



El metano se usa para obtener negro de humo por medio de un proceso de pirólisis que es un complejo producto industrial que presenta una estructura íntima muy próxima al grafito, aunque no es propiamente carbono. Sus principales aplicaciones son para la obtención de mezclas con el caucho de rodaje para reforzarlo y para su

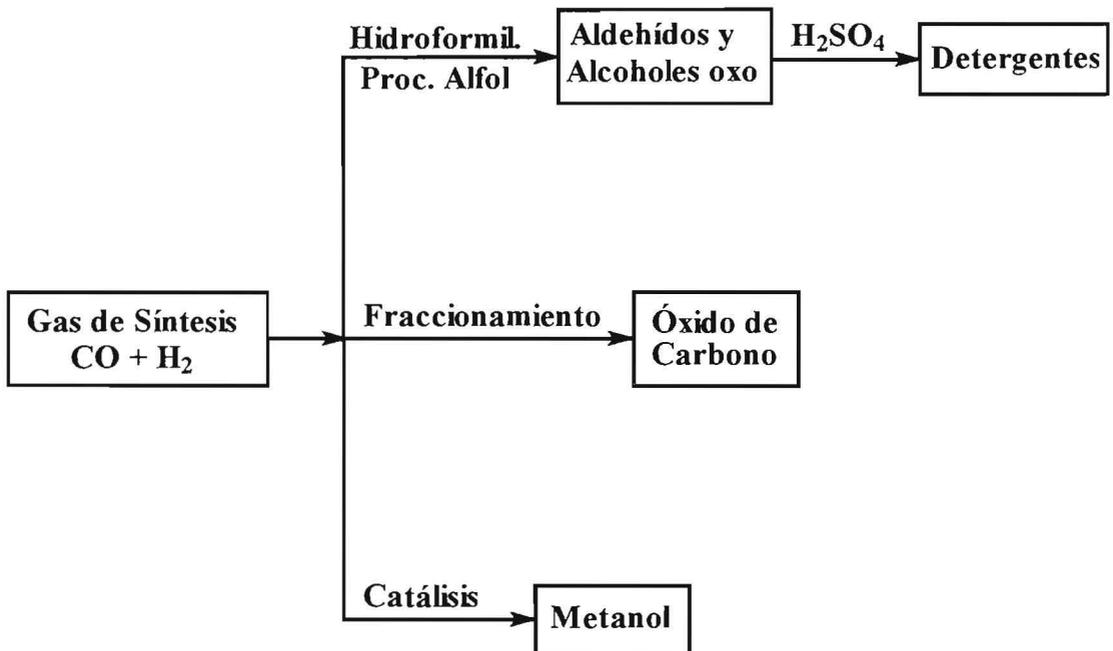
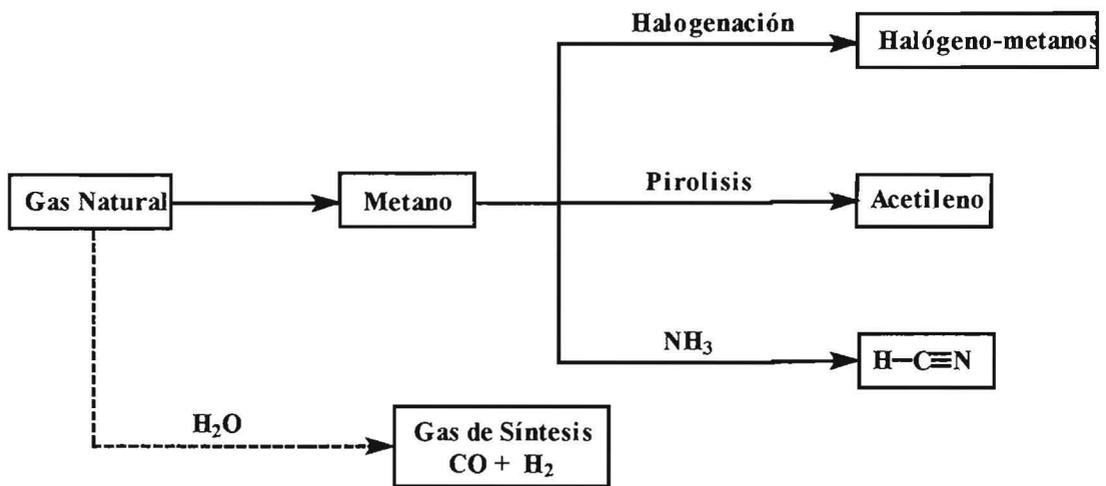
dispersión en vehículos líquidos apropiados para la fabricación de tintas topográficas y litográficas.

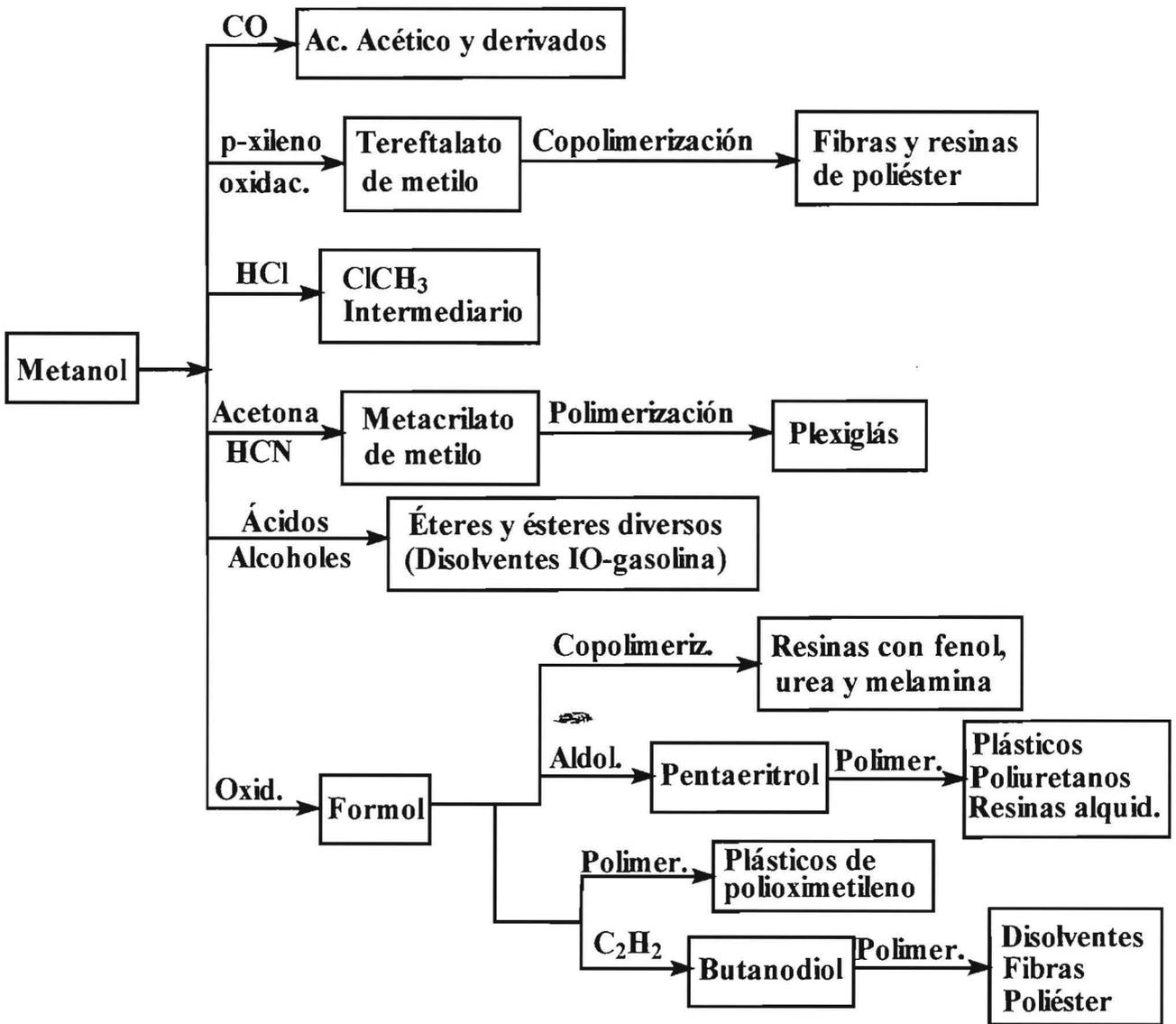
También se utiliza el metano como fuente de obtención de H₂, cuyas principales aplicaciones con las obtención de NH₃ necesario para la fabricación de abonos , así como para la fabricación del *gas de síntesis* (CO + H₂) mediante una oxidación controlada empleando O₂ y/o H₂O.

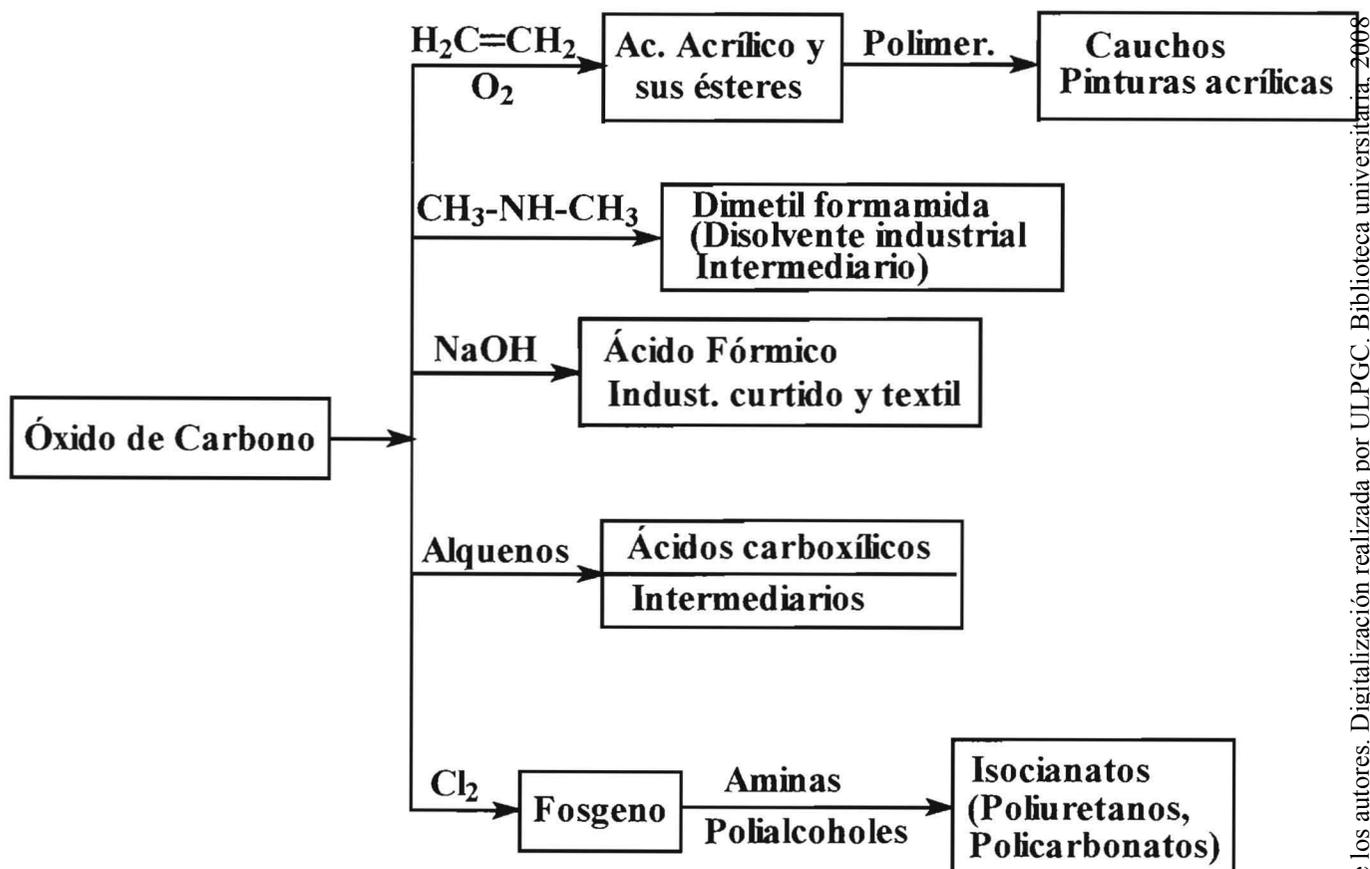


El gas de síntesis y el H₂ se pueden obtener también de las fracciones superiores del petróleo como pueden ser las naftas y el gasóleo. El CO₂ resultante se separa bien debido a que licúa con facilidad a presión. El etileno, propileno y los butenos son materias primas fundamentales en la Industria Petrolquímica. Cuando hay demanda de gasolina, las fracciones C₃ y C₄ sirven para obtenerla mediante las reacciones de alquilación y dimerización.

El término *Gas Natural Licuado* (GNL) se utiliza normalmente para describir el metano que se ha licuado para su transporte. Con el término *Gases Licuados del Petróleo* (GLP) se describen mezclas variables, en las que predominan el propano y el butano. Pueden originarse a partir del tratamiento del gas natural, del gas tratado en plantas petrolquímicas o de los gases procedentes de la refinería, estos últimos a veces se denominan *Gases Líquidos de Refinería* (GLR). Los GLP de fuentes petrolquímicas o los que provienen de refinerías, suelen contener generalmente cantidades valiosas de olefinas C₃ y C₄, contrariamente a los que provienen del gas natural.







PRODUCTOS PETROLQUÍMICOS DE BASE. PRINCIPALES APLICACIONES.

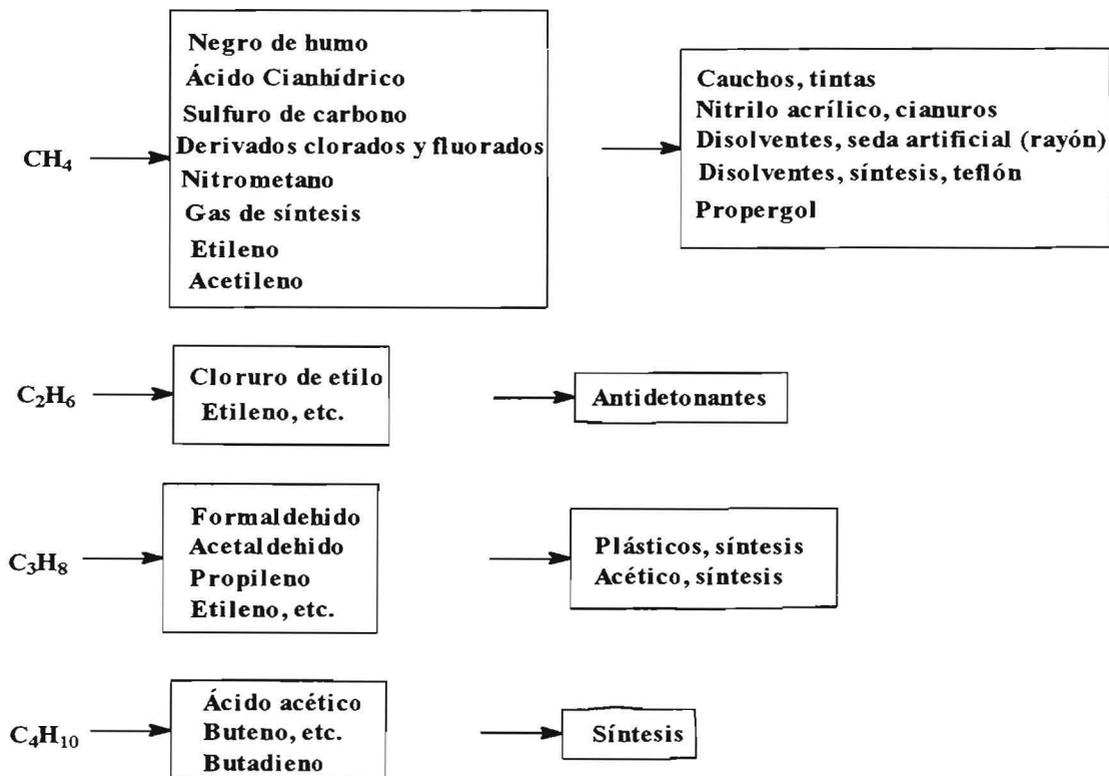
En este apartado pretendemos realizar un somero análisis de una materia harto extensa, la cual hemos agrupado en cuatro grupos fundamentales al objeto de conseguir una mejor comprensión de la misma. Estos grupos son :

- 1.- Principales aplicaciones de las parafinas gaseosas, líquidas y sólidas (ceras).
- 2.- Principales aplicaciones de las olefinas y diolefinas.
- 3.- Principales aplicaciones del Acetileno.
- 4.- Principales aplicaciones de los Compuestos Aromáticos.

Con el fin de no extendernos en la amplia gama de posibilidades para cada uno de estos grupos vamos a proceder de forma esquemática, destacando aquellas aplicaciones que se consideran más importantes.

Parafinas.

Las parafinas gaseosas una vez que han sido separadas dan lugar a los siguientes productos de interés industrial :



Las parafinas líquidas (naftas ligeras, medias y pesadas, gasóleos, etc.) se utilizan en petrolquímica para craqueo, para preparar gas de síntesis, para negro de humo y para obtener ácidos grasos por oxidación.

Dentro de las parafinas líquidas, la fracción del ciclohexano es importante por su facilidad de transformación a ciclohexanona y, finalmente a ácido adipico, como materia prima para obtener Nylón por varios caminos. Uno de ellos pasa por la caprolactama, de la que hoy también se intenta partir para sintetizar industrialmente *lisina*, aminoácido fundamental.

Las parafinas sólidas (ceras) se suelen utilizar para los siguientes procesos :

Para craqueo	<i>Olefinas de alto peso molecular.</i>
Síntesis de Friedel-Craft	<i>Detergentes, lubricantes.</i>
Cloración	<i>Síntesis de alcoholes.</i>
Oxidación	<i>Ácidos grasos.</i>

Olefinas.

Las olefinas constituyen la mayor producción petrolquímica mundial. Aunque no tienen una aplicación directa, son cabeza de línea en la fabricación de numerosos productos que se emplean en todos los sectores industriales.

Las olefinas son el producto básico por excelencia de la Industria Petrolquímica. Su transformación en productos intermedios y finales, plásticos, resinas, fibras, elastómeros, disolventes, detergentes, plastificantes, anticongelantes, así como el creciente interés de estos intermedios en la industria de la síntesis orgánica de alto valor añadido, actualmente denominada **Química Fina**, constituyen sus principales aplicaciones.

Veamos los procesos de reacción más utilizados :

1.- Polimerización.

El C_3H_6 presenta aspectos especiales en la polimerización, derivados del hecho de su asimetría molecular (cosa que no se da en el etileno). Si la polimerización del propileno (y de todas las olefinas asimétricas en general) se efectúa con catalizadores estereoespecíficos, como es el caso de los de Natta, la unidad monómera adopta la

configuración estérica impuesta por el complejo catalítico y por los efectos polarizantes inducidos por éste, y entonces el polímero se dice que es *isotáctico* porque todas sus unidades tienen igual configuración. Esta regularidad permite un acoplamiento de las cadenas poliméricas por lo que aparece la *crystalinidad*, en virtud de la cual las acciones mutuas intermoleculares se intensifican por efecto de la energía reticular.

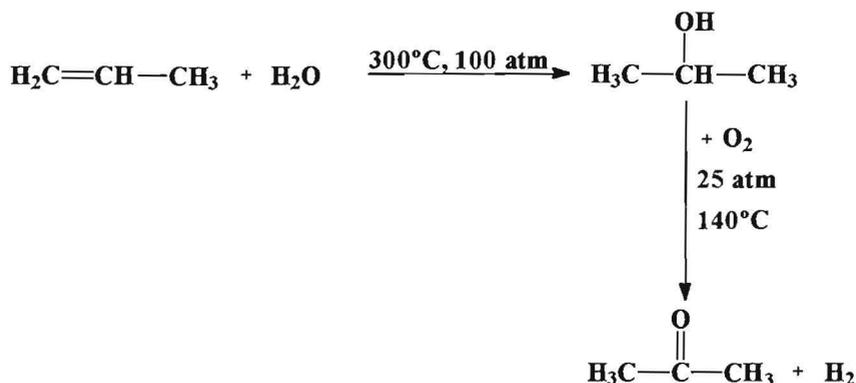
El resultado es una resistencia acentuada en el sentido del eje molecular que hace a estos polímeros aptos para la aplicación más noble que pueden tener, como es el caso de la *fibra textil*, y tanto más cuanto que en este caso la materia prima es de bajo coste y buena disponibilidad. Como además su densidad es de 0,90, resulta que con el mismo peso de producto se obtiene un 65 % más de tejido que con una fibra celulósica ($d = 1,5$).

Otra interesante aplicación del propileno es copolimerizarlo con etileno para obtener polímeros de buena calidad como *elastómeros*.

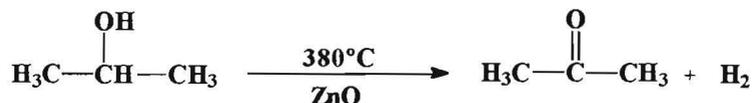
2.- hidratación.

En general se efectúa de dos maneras. Bien mediante un proceso no catalítico, a través de reacción con H_2SO_4 o bien por un proceso catalizado por óxidos metálicos, en fase vapor. De esa forma se obtienen los correspondientes alcoholes, etanol, propanol, isopropanol, isobutanol, etc. Son todos ellos productos de gran importancia como disolventes, esterificantes y agentes de síntesis.

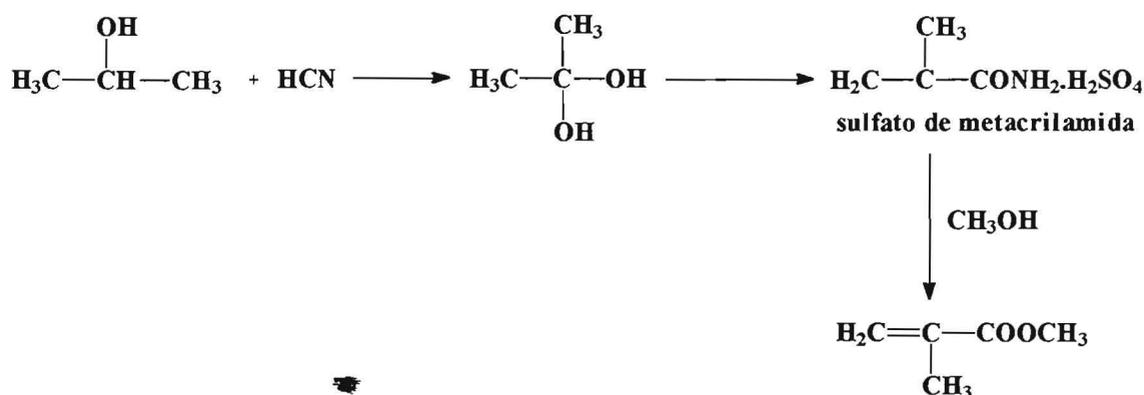
El etanol da por oxidación catalítica, etanal, del que se obtiene ácido o anhídrido acético por posterior oxidación. En el caso particular del propileno, su derivado más importante es el alcohol isopropílico que se emplea mucho como disolvente y esterificante y además presenta derivaciones de síntesis muy importantes como la que se señala :



La reacción de oxidación es tan exotérmica que obliga a la refrigeración del catalizador (Ag,Cu). También se llega a la acetona por deshidrogenación simple del isopropanol, mediante reacción endotérmica catalizada por ZnO a 380°C.

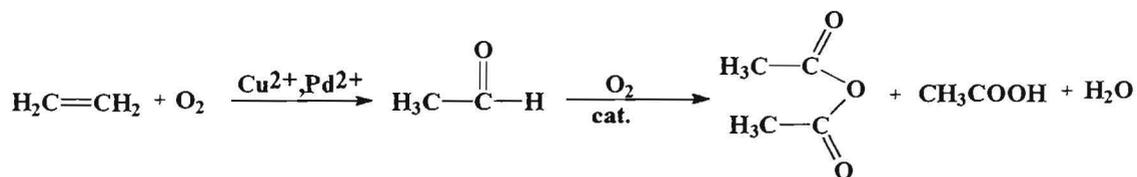


Entre otros derivados importantes de la cetona esta el metacrilato de metilo (via cianhidrina) y el bisfenol A.



3.- Oxidación.

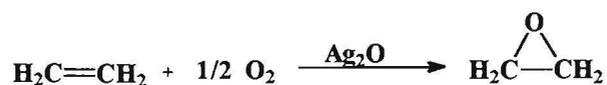
El etileno se puede oxidar en fase líquida (como catalizador se emplea una mezcla CuCl₂+PdCl₂ en disolución) a etanal, que tiene múltiples aplicaciones entre las que destaca la obtención del ácido acético por oxidación subsiguiente.



Proceso Wacker-Hoechst

La oxidación del C₂H₄ con óxido de plata (Ag₂O) como catalizador da óxido de etileno en una reacción muy exotérmica. Aunque el óxido de etileno se puede utilizar

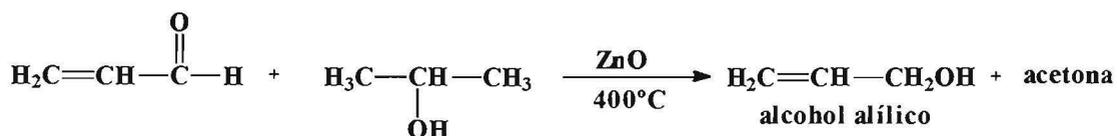
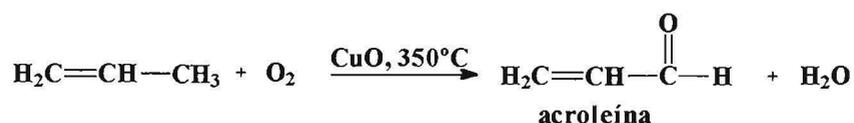
para fumigar graneros e invernaderos, con el inconveniente de ser tóxico y explosivo, su principal aplicación es como intermediario en muchos procesos de síntesis.



Así algunas de las principales aplicaciones del óxido de etileno como intermediario tenemos :

- Por tratamiento con NH_3 : Etanolaminas ($\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$).
- Por tratamiento con H_2O : Etilenglicol ($\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$), y de este por policondensación, el poliglicol. Además es materia prima para la obtención de resinas y fibras de poliéster.
- Por tratamiento con ácidos : Ésteres glicólicos.
- Por tratamiento con HCN : Nitrilo acrílico (acronitrilo) ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$).

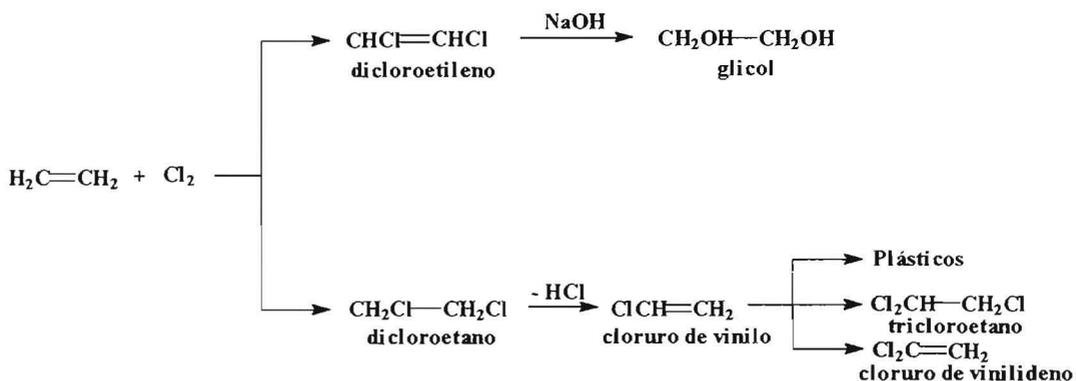
La oxidación del propileno (350°C , CuO) da propenal (acroleína), que mediante un proceso de hidrogenación puede dar alcohol alílico y acetona. A su vez, del alcohol alílico se puede obtener la glicerina.



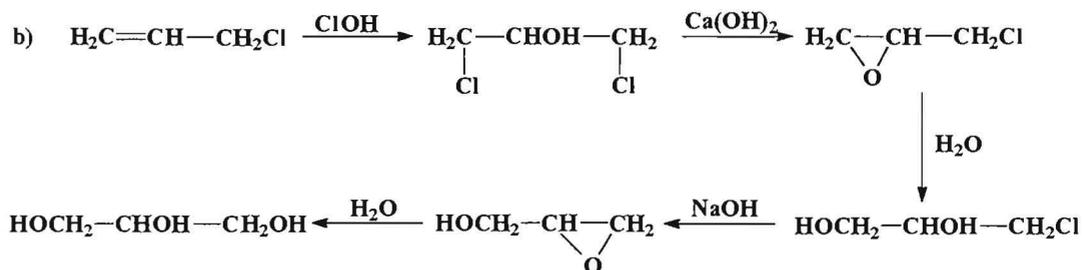
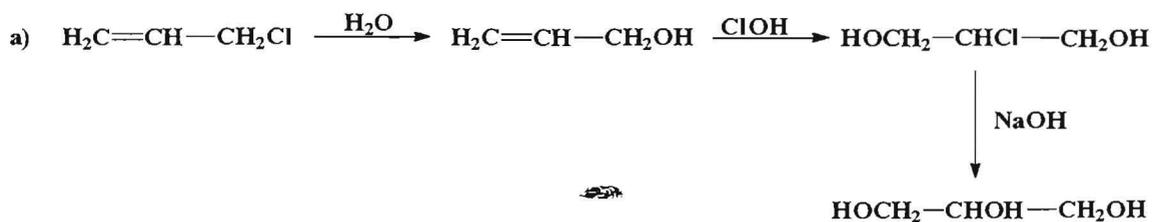
También de la acroleína, por amoniación, se obtienen directamente el acrilonitrilo (Nitrilo acrílico) que a su vez se emplea en la fabricación de fibras y cauchos.

4.- Cloración.

La cloración del etileno conduce a una serie de derivados que podemos resumir en el siguiente diagrama :



La cloración del propeno a temperatura elevada (400-500°C) da lugar al cloruro de alilo $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$ que es un producto intermedio en muchos procesos de síntesis orgánica, especialmente en la obtención de la glicerina, la cual se puede obtener por dos procesos de síntesis :



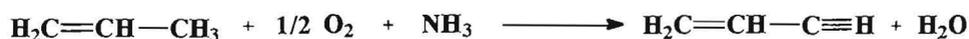
La glicerina constituye la materia prima para la fabricación de cosméticos, explosivos, aditivo de tabacos elaborados, ésteres. La producción derivada de las grasas y de fermentación es insuficiente y dependiente.

5.- Clorhidrinación.

Tanto el etileno como el propileno dan las correspondientes clorhidricas cuando se les trata con una disolución acuosa de cloro (ClOH). Por deshidrocloración con cal se obtiene, respectivamente los óxidos de etileno y propileno. Al óxido de etileno ya hemos visto como se le puede obtener. El óxido de propileno, que no se obtiene por oxidación debido al bajo rendimiento del proceso, se hidrata para dar glicol propilénico que, contrariamente al óxido de etileno, no es tóxico. El glicol propilénico se utiliza en resinas de poliéster y en las resinas epoxi. El óxido de propileno se emplea también para obtener ésteres y propanolaminas.

6.- Amoniación.

La amoniación del propileno, mediante reacción con $\text{NH}_3 + \text{O}_2$, a 5°C y empleando un catalizador (molibdato de bismuto con mezclas de diferentes óxidos metálicos) da directamente acrilonitrilo de gran aplicación en la producción de plásticos y elastómeros, así como en la obtención de fibras.



Proceso Sohio

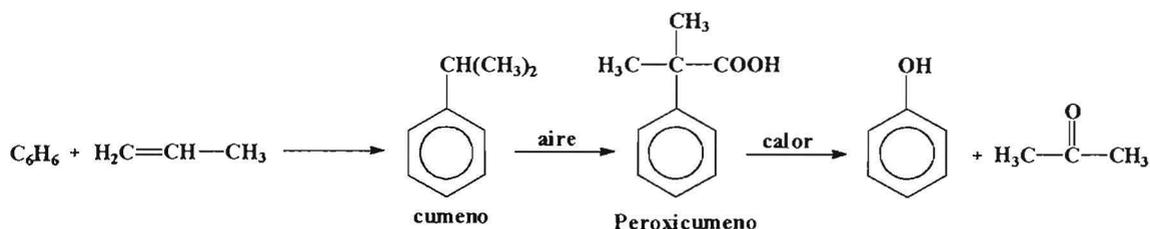
7.- Adición de ácidos.

Es importante la adición de HCl al etileno, que da de forma inmediata ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) con muy buen rendimiento. Este cloruro de etilo es utilizado como materia prima para la obtención de acetilcelulosas (emulgentes, espesantes), y plomotetraetilo (aditivo gasolinas) mediante el tratamiento con una aleación de Pb-Na.

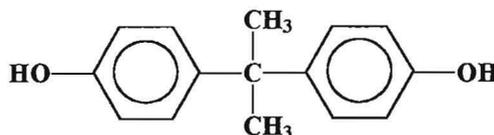
8.- Alquilación .

El etileno, en presencia de H_3PO_4 , se fina al benceno dando etilbenceno, al partir del cual se obtienen por deshidrogenación catalítica el estireno que se emplea en la

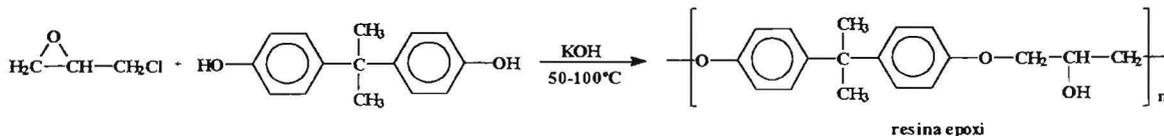
industria de los cauchos y copolímeros. En análogas condiciones el propileno da cumeno, a partir del cual se obtiene con buen rendimiento dos productos de gran interés industrial como son el fenol y la acetona.



Con dos moles de fenol y uno de acetona se obtiene el bisfenol A :



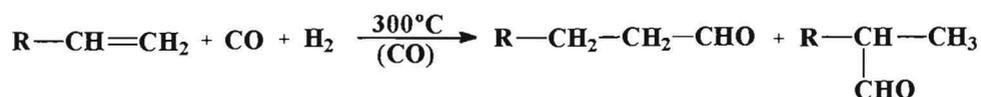
que se policondensa con epíclorhidrica y da las conocidas resinas *epoxi* de interés para la industria de los barnices.



Las resinas *policarbonato* pueden considerarse como poliésteres de H_2CO_3 y del bisfenos. Por su parte, el fenol es materia de partida para múltiples aplicaciones : medicamentos, explosivos (ácido pícrico), colorantes, perfumes, fibras tipo nylon (vía caprolactama, etc.

9.-Reacciones oxo (hidroformilación).

Consiste en la síntesis de aldehídos por reacción catalítica de una olefina con gas de síntesis :



El destino de los aldehídos producidos es la hidrogenación para dar alcoholes, y/o la oxidación para ácidos. Ambos productos se transforman en ésteres, útiles como disolventes y plastificantes.

Química del Etileno.

El etileno constituye la materia prima orgánica de mayor consumo en la Industria Química, de hecho, se puede decir que casi el 30% de la Industria Petrolquímica deriva del etileno. Su principal aplicación es en la producción de plásticos, bien sea de forma directa mediante procesos de polimerización como es el caso de los polietilenos o polienos, o bien como materia prima para la obtención de diferentes monómeros para la obtención de distintos tipos de polímeros (cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo, poliestireno, plexiglás, etc.). También se puede utilizar como copolímero en la industria de los cauchos.

En menor medida se utiliza para la obtención del óxido de etileno que es un intermediario en la preparación del etilenglicol (glicol), así como para poliésteres utilizados como disolventes y productos tensoactivos. A menor escala se utiliza también este importante alqueno, para la obtención de etanol y acetaldehído que son productos que se utilizan como intermediarios en importantes procesos de síntesis industrial, como es el caso de la obtención del ácido acético. A escala más reducida se puede utilizar al objeto de obtener alcoholes de 8 a 14 átomos de carbono para utilizarlos en la producción de detergentes y plastificantes, así como en la elaboración de derivados clorados diversos.

Entre las principales aplicaciones del etileno tenemos los procesos de polimerización para la obtención de una serie de productos industriales, así como su empleo como monómero en procesos de copolimerización.

Polímeros del etileno.

Uno de los productos de mayor interés derivados del etileno es el polietileno que constituye de hecho el polímero de mayor consumo industrial con un coste de producción bastante económico. Los tipos más característicos de polietileno que se presentan son : *Polietileno de alta densidad* (HDPE), *Polietileno de baja densidad* (LDPE) y *Polietileno lineal de baja densidad* (LLDPE).

El polietileno de baja densidad como ya hemos explicado en los procesos de polimerización, presenta una estructura ramificada, la cual va a determinar las propiedades de este material, concretamente en lo que se refiere a su *crystalinidad* que viene a ser un 55 % menor que en el polietileno de alta densidad. La mayor parte del polietileno de alta densidad que actualmente se produce es en realidad un copolímero que contiene alrededor de un 4 % de 1-buteno y con menor frecuencia 1-hexeno. Su producción requiere mucha menos energía que la necesaria para la obtención del polietileno de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad es el resultado exitoso del deseo de obtener polietileno de baja densidad en condiciones menos energéticas similares a las empleadas para el polietileno de alta densidad.

El polietileno de baja densidad tiene una ramificación irregular, donde se producen ramificaciones secundarias sobre las primarias. El polietileno lineal de baja densidad por el contrario presenta una ramificación regular debido a que los grupos C_2 colgantes son proporcionados por un comonomero, el 1-buteno. Esta uniformidad que presenta el LLDPE condiciona las propiedades de este material que presenta una mayor resistencia a la tensión que la que presenta el LDPE, permitiendo en consecuencia su utilización en forma de delgadas películas.

Como hemos señalado, el comonomero más empleado es el 1-buteno. Los procesos más recientes emplean otros como son el 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno como comonomeros en los procesos de producción de polietileno de baja densidad. El 1-buteno se puede obtener por dimerización u oligomerización del etileno, o bien obteniéndolo a partir de la fracción C_4 producida en los procesos de craqueo catalítico o térmico. El 1-hexeno y 1-octeno se obtienen únicamente por oligomerización del etileno y finalmente el 4-metil-1-penteno por dimerización del propileno.

densidad. El 1-buteno se puede obtener por dimerización u oligomerización del etileno, o bien obteniéndolo a partir de la fracción C₄ producida en los procesos de craqueo catalítico o térmico. El 1-hexeno y 1-octeno se obtienen únicamente por oligomerización del etileno y finalmente el 4-metil-1-penteno por dimerización del propileno.

Propiedades de los Polietilenos

	LDPE	HDPE	LLDPE
Iniciador o catalizador	O ₂ o peróxido orgánico	Catalizador de Ziegler o Phillips	Catalizador de Ziegler o Phillips
Temperatura reacción	200-300°C	Inferior a 60°C	Inferior a 60°C
Presión (bar)	1300-2600	1-300	1-300
Tipo de estructura	Ramificada	Lineal	Lineal con ramas cortas
Cristalinidad aprox.	55 %	85-95 %	55 %
Comonomero	Ninguno	Ninguno	1-buteno, 1-hexeno, ó 1-octeno
Resistencia a la tensión (psi)	1200-2000	3000-3900	2000-2500
Resistencia a la tensión (ton/m ²)	850-1400	2100-3900	1400-1800
Elongación máxima (%)	500	10-1000	500
Densidad (g/cm ³)	0,915-0,925	0,945-0,965	0,915-0,925

El polietileno de elevado peso molecular con una densidad de 0,941 gr/cm³ o mayor, no es muy utilizado debido a las dificultades que plantea su proceso de obtención. Normalmente se obtiene empleando las mismas condiciones que para el caso del polietileno de alta densidad pero sin comonomero y se utiliza fundamentalmente en la obtención de cuerdas. Una de las más recientes e interesantes aplicaciones, es su empleo en la preparación de fibras de polietileno de elevada

resistencia. Una de las ventajas que presentan las fibra de polietileno es su bajo punto de fusión.

Copolímeros del etileno.

- Polietileno clorosulfonado.

Uno de los más recientes copolímeros es el polietileno de baja densidad clorosulfonado, “*Hypalon*”, que es un elástomero formado por clorosulfonación del polietileno de baja densidad con dióxido de azufre y cloro, produciéndose la inserción de los grupos SO_2 y Cl_2 en la cadena . Este grupo SO_2Cl destruye la cristalinidad del polímero convirtiéndolo en un caucho. Se utilizan óxidos inorgánicos como el óxido de plomo o bien di o poliamidas. Entre sus principales aplicaciones tenemos la fabricación de juntas, alambres, cable de instalaciones, impermeabilizar tejados, así como en la elaboración de tejidos impermeables y neumáticos.

- Acetato etileno-vinílico (EVA).

El acetato etileno-vinílico se puede considerar el copolímero más importante después de los polímeros de alta densidad y lineal de baja densidad del etileno, y es un copolímero obtenido al azar. Dependiendo de la proporción del acetato de vinilo, puede adoptar una forma rígida o bien elástica. La forma rígida requiere el empleo de menos de un 50 % de acetato de vinilo. Sus principales aplicaciones son en la obtención de adhesivos. También se utiliza como protector, normalmente combinado con ceras, poliolefinas, y elástomeros. Una interesante aplicación médica formando como una película semipermeable que se suele utilizar para administrar un medicamento en forma de dosis prolongadas.

Si contiene más de un 50 % de acetato de vinilo, se obtiene un polímero de naturaleza elástica, el cual en forma de látex se utiliza para fabricar pinturas de agua con otros homo o copolímeros de acetato de vinilo, acrilato y metacrilato.

Otros copolímeros de naturaleza similar son : acrilato de etileno-etilo, metacrilato de etileno-metilo y acrilato de etileno-butilo, cada unos de los cuales tienen unas características específicas. Así, el acrilato de etileno-butilo se emplea en el

empaquetado de alimentos congelados. El alcohol etileno-vinílico es un copolímero obtenido por la conversión de los grupos ésteres del EVA en grupos alcohol por intercambio de éster con etanol y da unos materiales resistentes a los aceites y las grasas.

Ionomeros.

El ácido etileno-acrílico y el ácido etileno-metacrílico son ejemplos de copolímeros al azar. Se utilizan como tales y también en la preparación de *ionomeros*. Estos constituyen una clase de copolímeros, siendo el “*surlyn*” un ejemplo típico. Un ionomero se caracteriza por contener grupos iónicos como son grupos carboxílicos en posición lateral (colgantes). Estos son capaces de reaccionar con iones metálicos monovalentes y divalentes tales como Zn^{2+} y Na^+ para formar enlaces cruzados con la cadena del polímero mediante la formación de carboxilatos. Diferentes variedades rígidas y resistentes de ionomeros han sido preparadas para su utilización como paneles y en la reparación de abolladuras de automóviles.

Otros Polímeros.

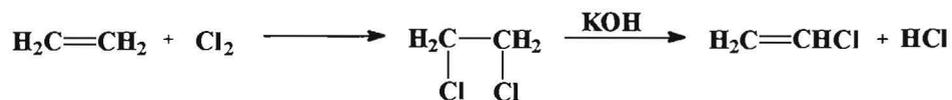
Polímeros polares como el nylon son incompatibles con polímeros no polares tales como polietileno, por la misma razón que un líquido polar y otro apolar son inmiscibles. Sin embargo, es posible combinar ambos tipos de polímero mediante el empleo de un tercer polímero. Este es el caso del polímero conocido como “*Selar*” que es una mezcla de nylon y un copolímero formado por etileno y ácido fumarico. Esta mezcla es combinada con HDPE que actúa como enlace para lograr mantener los incompatibles polietileno y nylon juntos. Se usa fundamentalmente en la construcción de tanques de combustible.

- *Cloruro de vinilo.*

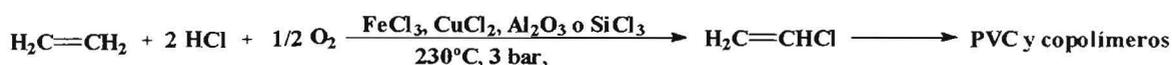
Como ya hemos indicado es el monómero del *Policloruro de vinilo* (PVC). Inicialmente se obtuvo a partir del acetileno :



Cuando se partía del etileno se obtenía por cloración :



El problema que presenta este proceso es que se obtiene un producto secundario HCl, que es corrosivo y difícil de transportar. Para subsanarlo el proceso que se utiliza se basa en una oxiclорación :

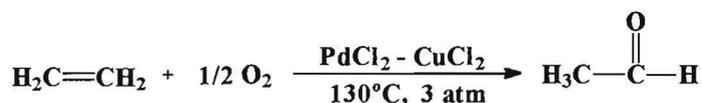


La principal aplicación de este producto es la manufactura de polímeros o copolímeros, así pues, es materia prima en la obtención del cloruro de vinilideno, tricloroetileno y tetracloroetileno. De ellos, el cloruro de vinilideno se utiliza en la elaboración del “*Saran*” que es un copolímero formado por un 85 % de cloruro de vinilideno con un 15% de cloruro de vinilo, el cual se utiliza como película protectora de alimento. Otro derivado es el policloruro de vinilideno, el cual se utiliza como protector impermeabilizante. .

El cloruro de vinilo es tóxico, causando angiosarcoma, un tipo raro de cáncer de hígado. El tricloroetileno se utiliza como disolvente. El tetracloroetileno (percloroetileno) se usa para extraer grasas y aceites. Estos dos disolventes son muy tóxicos y presentan problemas medio ambientales.

- *Acetaldehído.*

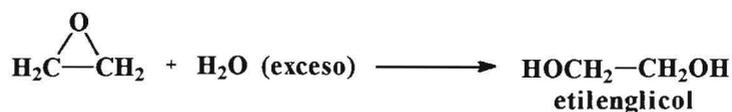
Se obtiene a partir del etileno por un proceso de oxidación catalítica :



Proceso Wacker

- Óxido de etileno.

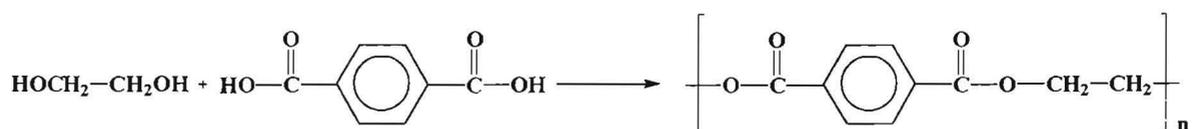
El más importante derivado del etileno que no se utiliza como precursores de polímeros es el óxido de etileno. Entre las principales aplicaciones tenemos :



Se pueden producir reacciones secundarias que dan lugar a la formación de oligómeros :



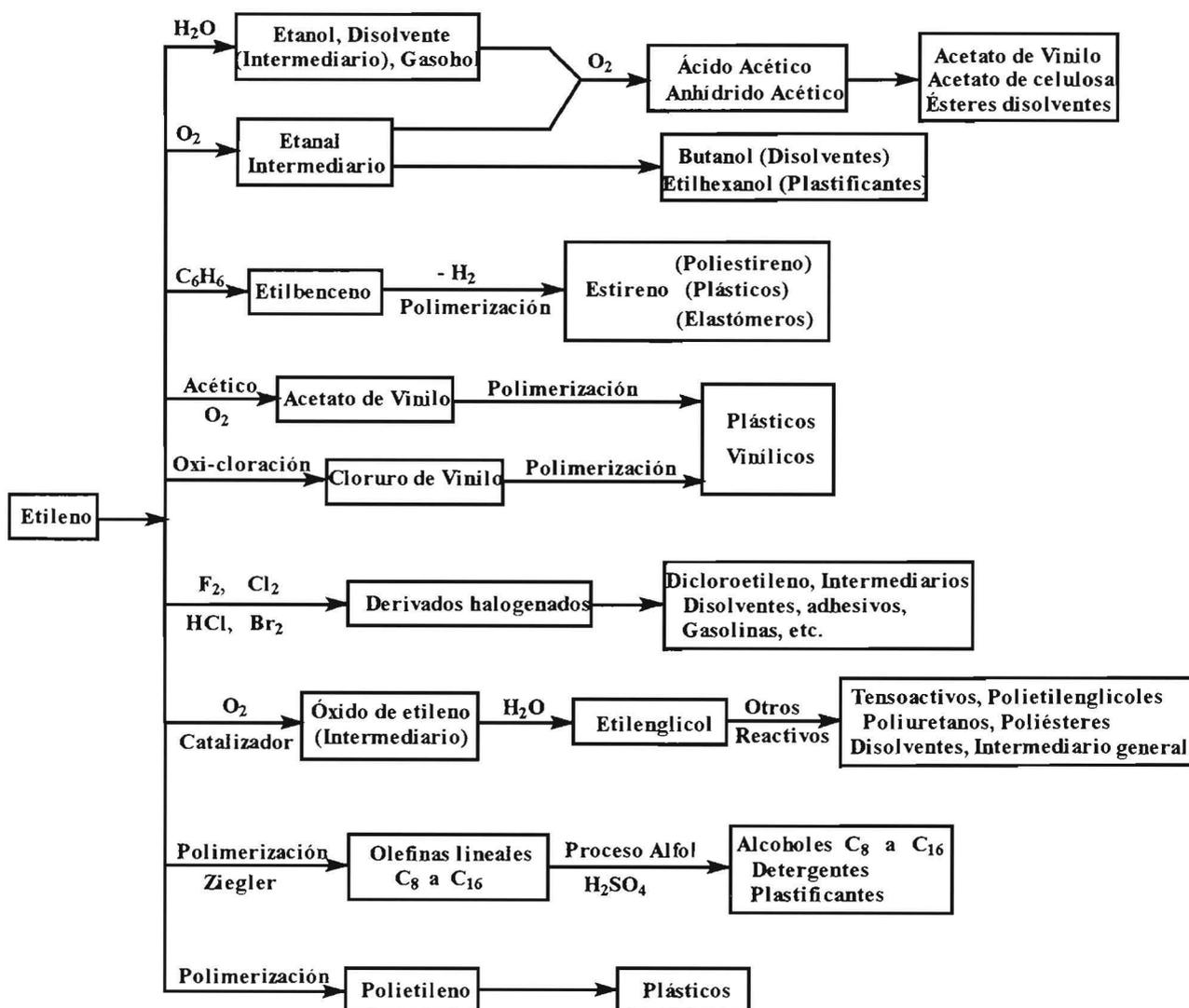
Una de las principales aplicaciones del etilenglicol es la obtención de resinas de poliéster, para lo cual se requiere que el producto este perfectamente puro. Las fibras de poliéster junto con las fibras acrílicas y las de polamida son las de mayor demanda industrial, la más empleada es el politereftalato de etilenglicol.

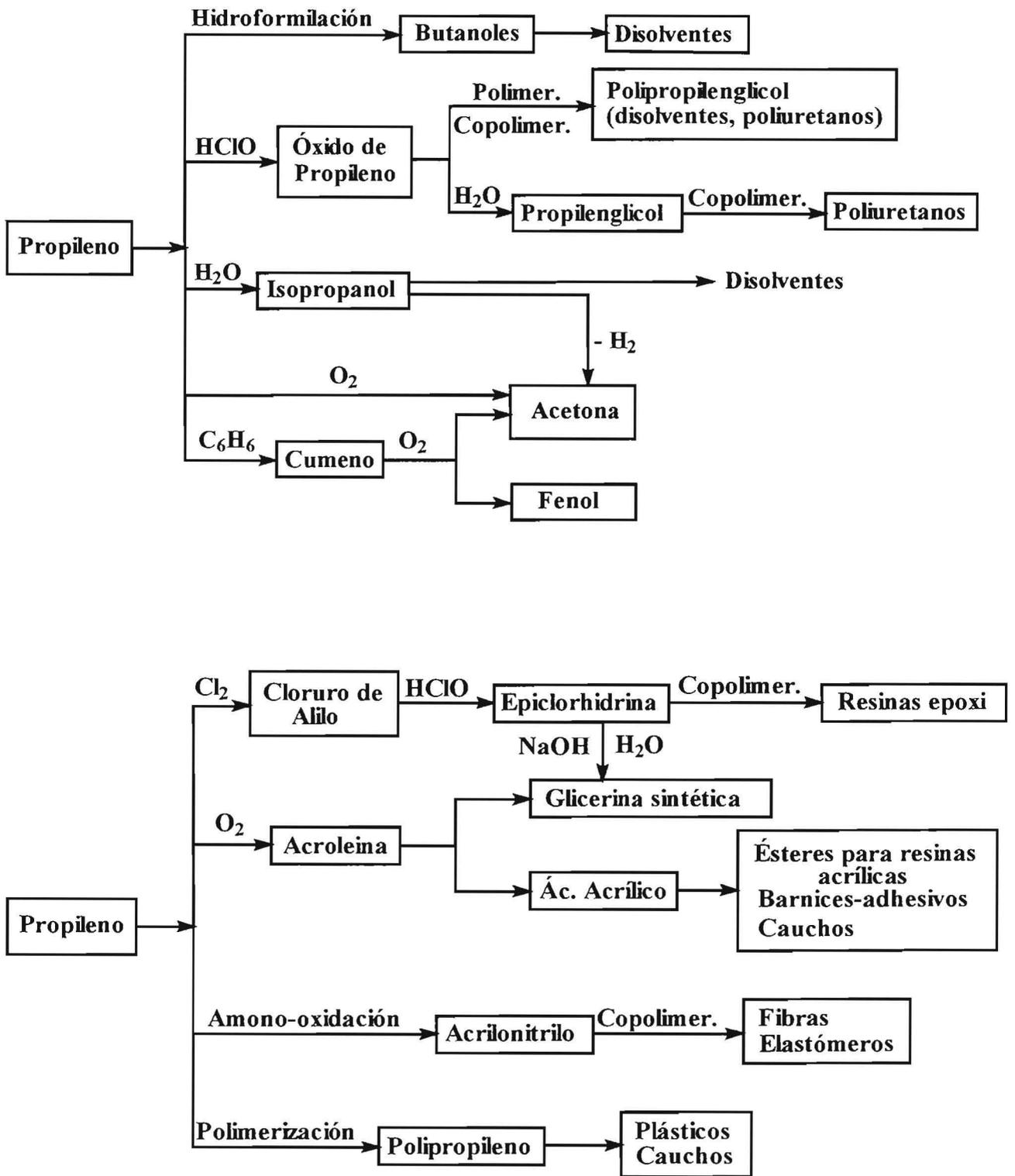


Las fibras de poliéster se utilizan combinadas con algodón en la industria textil, para la elaboración de tejidos de punto, y sin algodón, entre otros para la elaboración de trajes,

alfombras, cortinas, así como cordajes para reforzar neumáticos. Mediante procedimientos de laminación se producen películas muy resistentes que se utilizan en la elaboración de cintas magnéticas de audio y vídeo, etc.

A continuación se señalan de forma esquemática los principales campos industriales de aplicación del etileno y propileno :



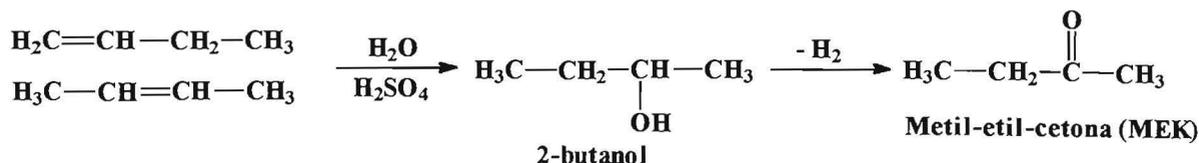


Por lo que se refiere a la fracción C₄, la industria petrolquímica parte de las obtenidas conjuntamente con las C₂ y C₃ en los procesos de craqueo de refinería o especial. La fracción C₄ contiene fundamentalmente butano e isobutano acompañados de olefinas C₄ en cantidades y tipos variables según la técnica de craqueo que se haya utilizado : **buteno**, **2-butenos**, **isobuteno** y **butadieno**. Así, el proceso de craqueo térmico favorece la presencia de 2-butenos (un 38 % del total) en la fracción C₄, de la cual otro 50 % son hidrocarburos saturados, mientras que el mediante el proceso al vapor y baja presión permite llegar a un 35 % de butadieno y otro tanto de isobuteno, que son los dos C₄ más interesantes, con no más de un 2% de C₄ saturados.

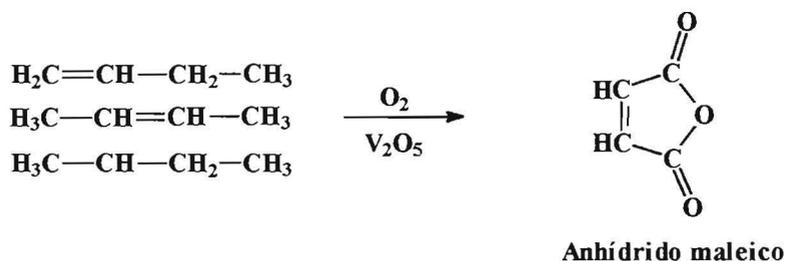
Componente	Porcentaje
C ₃	0,5
n-butano	3
Isobutano	1
Isobuteno	23
1-buteno	14
2-buteno	11
Butadieno	47
C ₅ , otros	0,5

Separada la parte saturada de la no saturada, la saturada se consume en grandes cantidades como componente de mezcla de las gasolinas, para regular su volatilidad, y como combustible doméstico (GLP). También se le somete a procesos de isomerización al objeto de transformar el butano en isobutano (más antidetonante, pero más volátil) o bien se deshidrogena a butenos o butadieno. El n-butano se oxida en fase líquida para dar ácido acético; oxidado en fase vapor da metanol, metanal y etanal. El isobutano, por su parte, también se deshidrogena a isobuteno o se alcoholiza con olefinas ligeras para obtener gasolinas de calidad.

De los 2-butenos y 1-butenos se obtienen alcoholes disolventes, por hidratación. La deshidrogenación del 2-butanol produce etilmetilcetona (MEK) que tiene una gran aplicación como disolvente. Especial interés tienen los ésteres acéticos de estos alcoholes

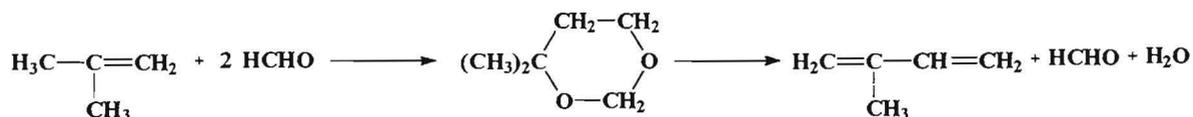


Con catalizador de Ziegler, el buteno da octeno, que por isomerización ciclante y deshidrogenación produce orto y para xileno. Este último es la materia prima para la preparación del ácido tereftálico que es la base de las fibras terilénicas (terileno, dracón, trevira, etc.). Por oxidación de los butenos se obtiene el anhídrido maleico, aunque más frecuentemente se emplea el butano.



El Isobuteno, por polimerización o alcoholación, da fracciones octílicas para gasolinas de calidad. Alcoholando el fenol y el cresol con estos productos se obtienen octilfenoles y octilcresoles que condensados con óxido de etileno dan detergentes no iónicos, tipo *Lissapol*. Son importantes también los poliisobutilenos del alto peso molecular, empleados para cauchos y para barnices y plásticos, en mezcla de cera-parafina o poietileno. También se usan como aditivos para mejorar el índice de viscosidad de los lubricantes.

Se ha propuesto una vía de síntesis del isopreno partiendo del isobuteno y condensándolo con dos moles de formaldehído :

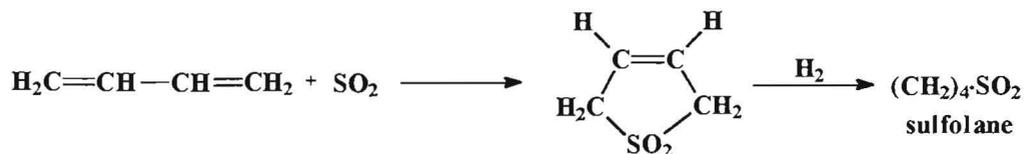


El *butadieno* es el componente más importante de la fracción C₄, pudiéndose obtener directamente mediante el proceso de destilación extractiva (extracción con

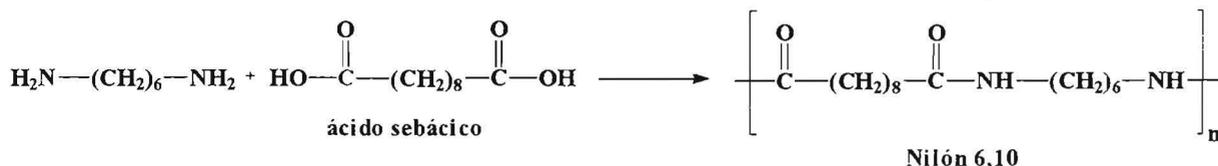
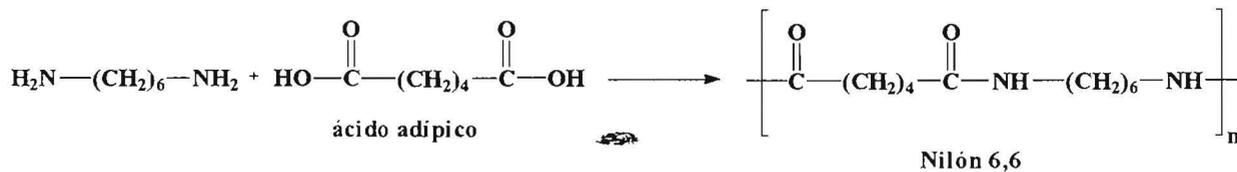
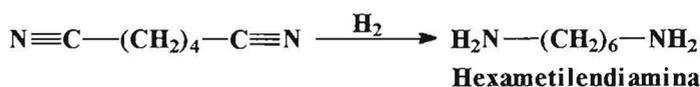
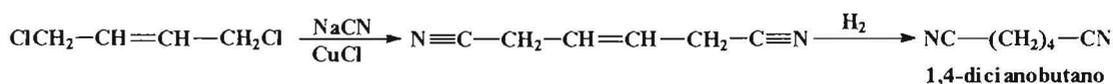
acetonitrilo y destilación) o bien por deshidrogenación de los n-butenos y butano. Destaca su importancia por su empleo en la industria de los elástomeros, ya que mediante la copolimerización con estireno o con acrílo nitrilo constituye la base de los cauchos artificiales más utilizados.

Otras aplicaciones de interés del butadieno son :

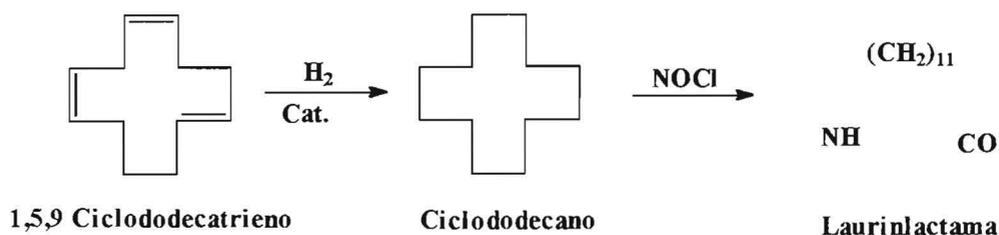
- Su reacción con SO₂ y posterior hidrogenación para dar el disolvente conocido como *sulfolane* :

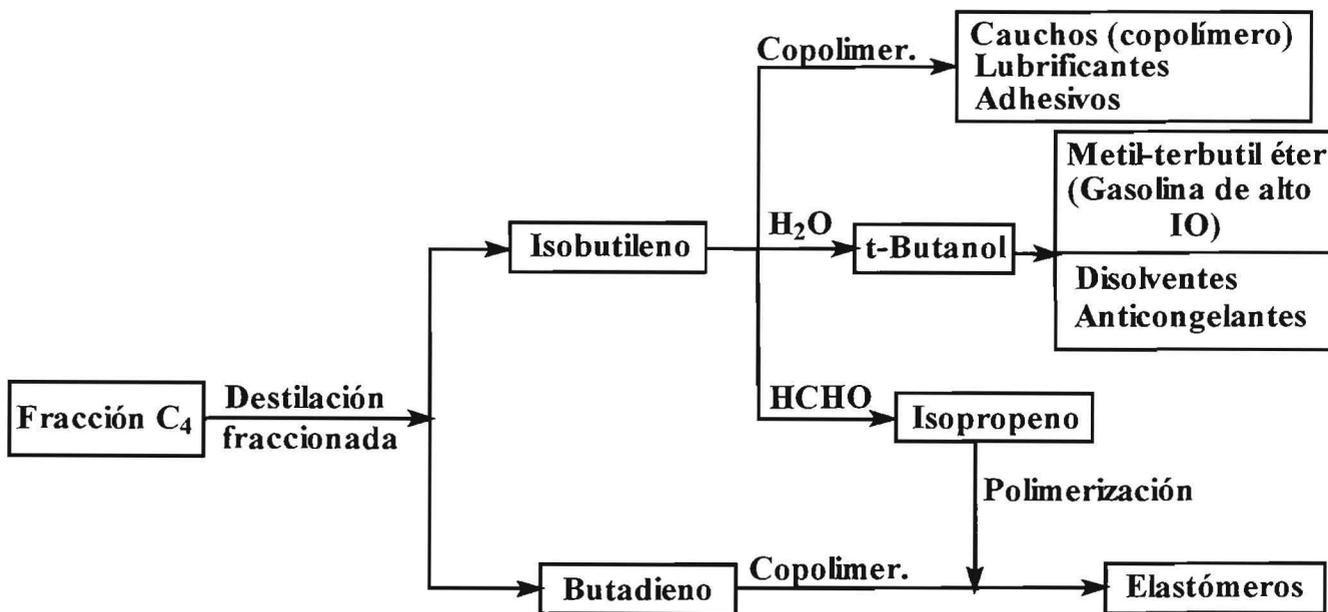
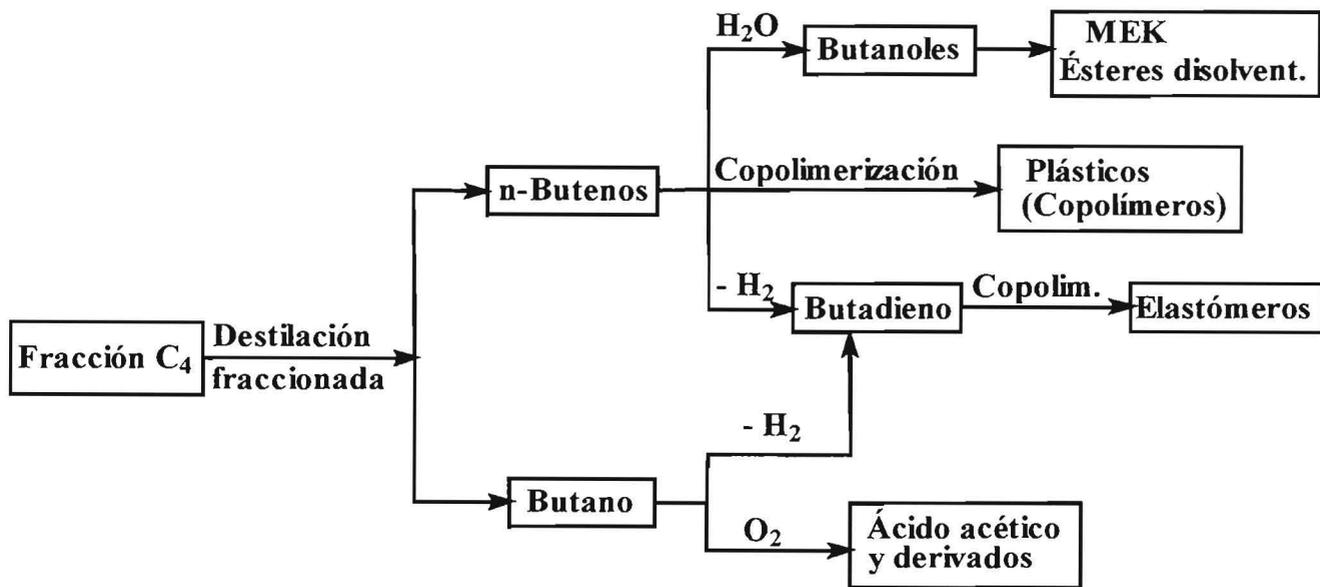


- La obtención de hexametildiamina, que constituye la materia prima para la elaboración de las poliamidas textiles como nilón 6,6 y nilón 6,10.



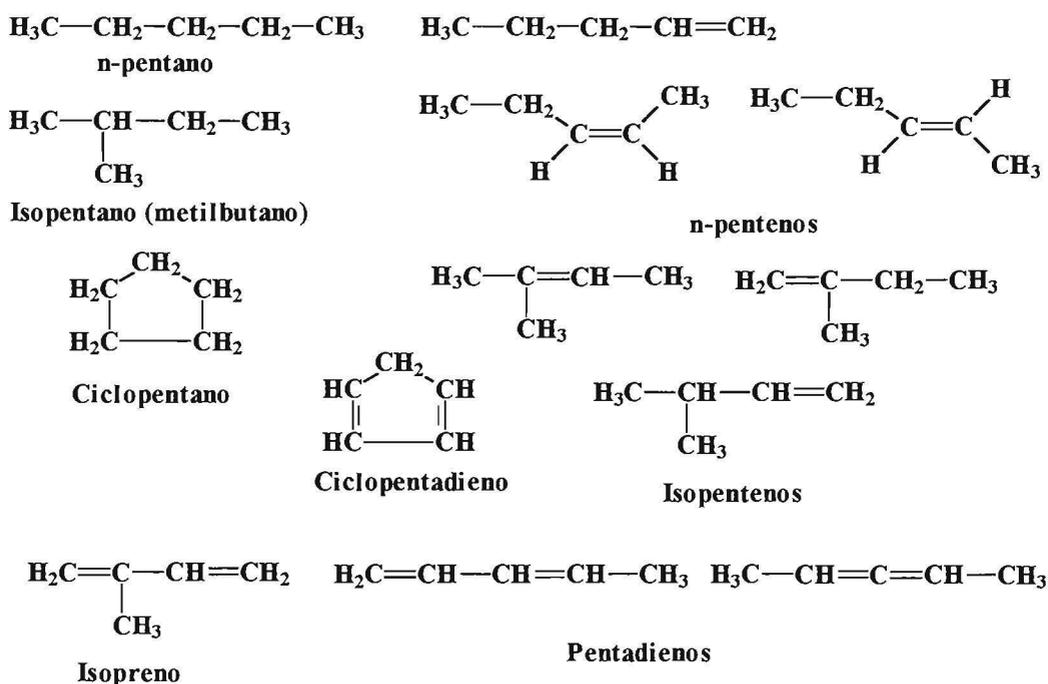
- La trimerización trans-trans-cis para dar ciclododecatrieno, empleando catalizadores tipo Ziegler, a partir del cual se obtiene la *Laurinlactama* que se polimeriza para dar la poliamida-12 (Nilón 12)





En lo que respecta a la fracción C₅ existe en menor proporción, aunque se espera un aumento de su consumo como consecuencia de la necesidad del 3-metil-1-buteno (terc-amileno) para su conversión en terc-amil metil éter (TAME) aditivo para el aumento del octanaje de las gasolinas. De esta fracción, podemos considerar como producto más interesante el *isopreno*, el cual se utiliza como homopolímero o copolímero en la obtención de cauchos, pero está presente en muy pequeña proporción.

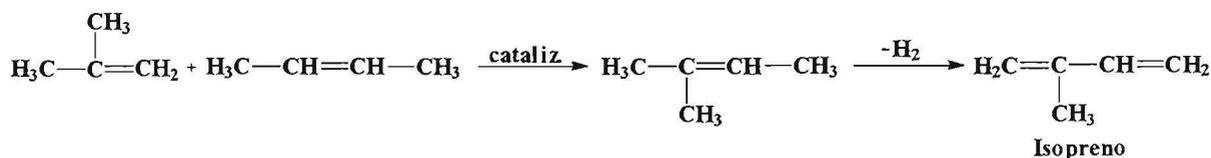
Los componentes de la fracción C₅ en cantidades apreciables son los que se señalan a continuación :



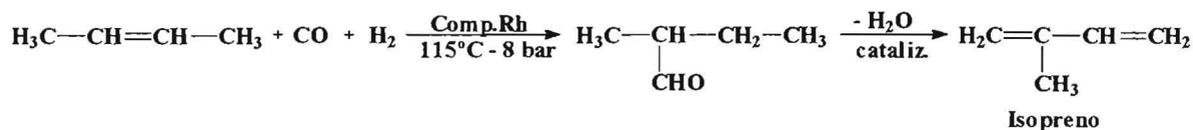
Entre los principales métodos para la obtención del isopreno tenemos los siguientes :

- A partir del craqueo de la fracción C₅.
- Por deshidrogenación de los isopentenos.
- Por deshidrogenación del isopentano.

Entre las síntesis más recientes propuestas para obtener dicho producto tenemos :

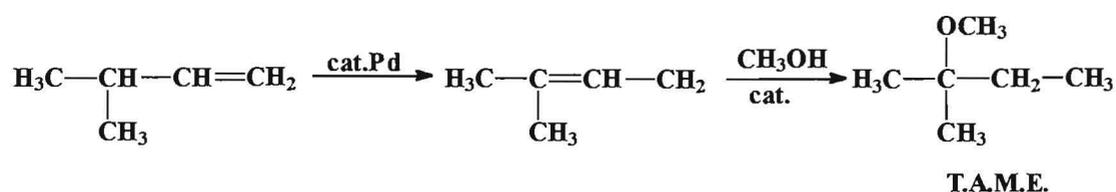


y otra sería :



La deshidrogenación catalítica de otros componentes de esta fracción, como son el isopentano y los isoamilenos, 2-metilbuteno y 2-metil-2-buteno permiten llegar también al isopreno.

Como hemos señalado otro ejemplo de aplicación de los productos de la fracción C₅ es la obtención del terc-amil metil éter, una de cuyos procesos de síntesis sería :



La principal aplicación del isopreno es su polimerización estereoespecífica con un catalizador de Ziegler-Natta para dar el *cis-1,4-poliisopreno* que es un polímero muy similar al caucho natural. Otra aplicación importante del isopreno es para formar el copolímero estireno-isopreno-estireno, similar al copolímero estireno-butadieno-estireno.

Química del Acetileno.

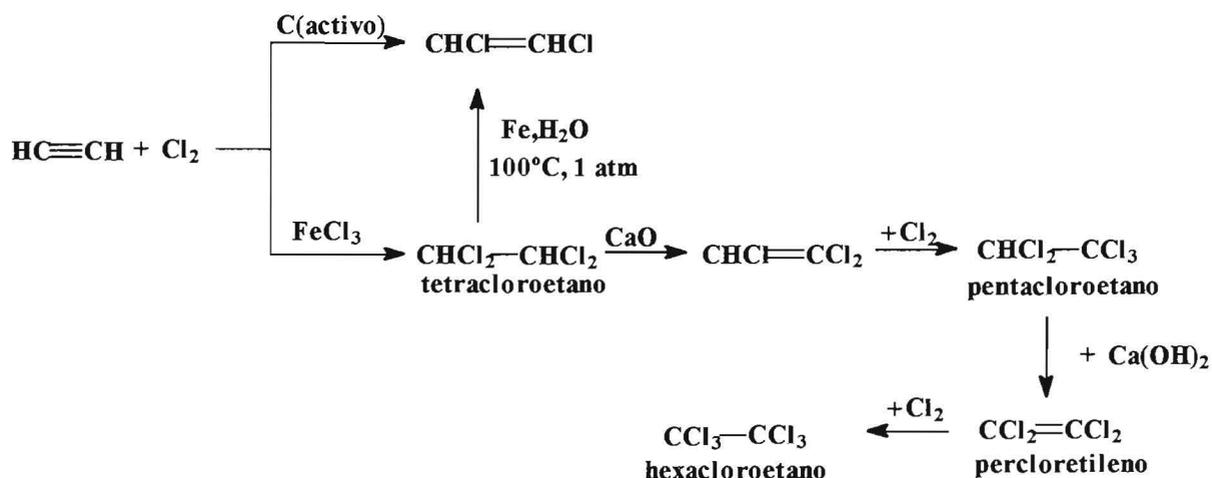
Por su insaturación y la movilidad de sus H, el acetileno es un compuesto muy reactivo. Hoy en día el acetileno ha sido reemplazado en muchos de su proceso por las olefinas y más concretamente por el etileno, que ha provocado que muchos de los procesos basados en el acetileno hayan quedado obsoletos. Solamente aquellos países en los que se dispone de gran cantidad de fuentes de energía (como Noruega, Arabia Saudí, etc.), mantienen aún plantas de procesos basados en el acetileno. A pesar de ello el acetileno sigue teniendo un importante papel en la Industria Petrolquímica.

La principal área en la que todavía se utiliza el acetileno es la química de Reppe, que trata de las interacciones del acetileno con aldehidos, cetonas, alcoholes y CO₂. Así

los procesos para la obtención de los derivados acrílicos y el 1,4-butanodiol son ejemplos de reacciones de Reppe.

Las principales vías de síntesis del acetileno son :

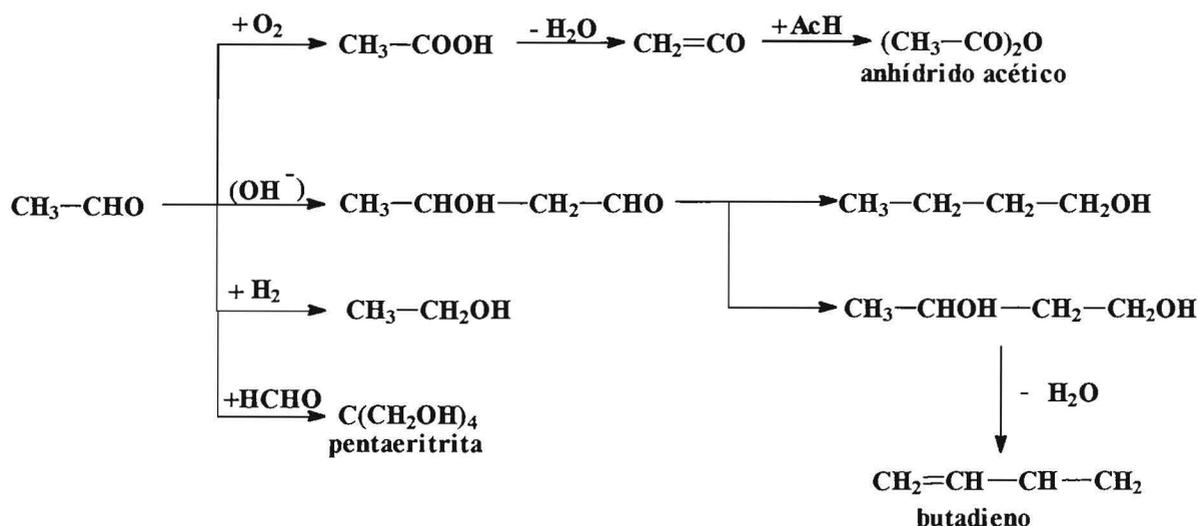
1.- Cloración.



Estos productos tienen una importante utilidad como disolventes y como agentes de síntesis.

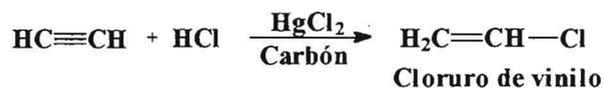
2.- Hidratación.

Este proceso se realiza haciendo burbujear el gas acetileno a través de una disolución ácida de sulfato de mercurio. Industrialmente se proceder por adición de un mol agua para obtener acetaldehído, compuesto a partir del cual se obtienen una serie de productos de interés industrial, algunos de los cuales representamos de forma esquemática en el siguiente gráfico :

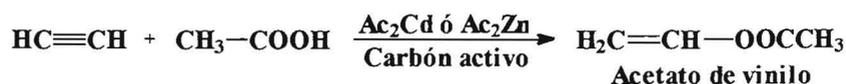


3.- Adición.

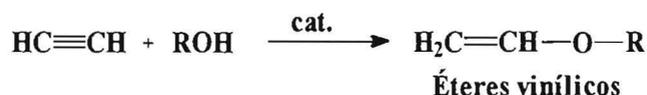
Entre los productos de adición de mayor interés industrial tenemos los que resultan de adicionar HCl, HCN, AcH y ROH, y esta basada en los grupos vinílicos que resultan que los hacen interesantes para los procesos de polimerización (fibras, plásticos, elastómeros, etc.).



El procedimiento de obtención del acrilonitrilo a partir del acetileno, ha sido prácticamente abandonado a favor de los procesos de síntesis basados en el propileno.



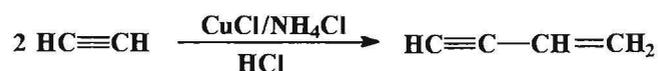
Con diferentes ácidos se obtienen los ésteres vinílicos que se emplean para lubricantes y pinturas plásticas.



Los grupos vinílicos son susceptibles de polimerización de ahí el interés del proceso de vinilación en el campo de la Química Industrial de los altos polímeros así como su utilidad en intermedios de gran variedad de síntesis.

4.- Dimerización.

Este proceso de dimerización da como producto inmediato el vinilacetileno :

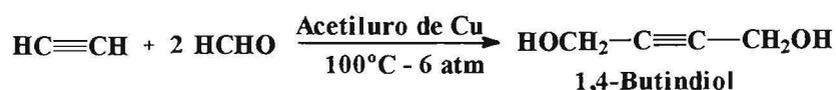


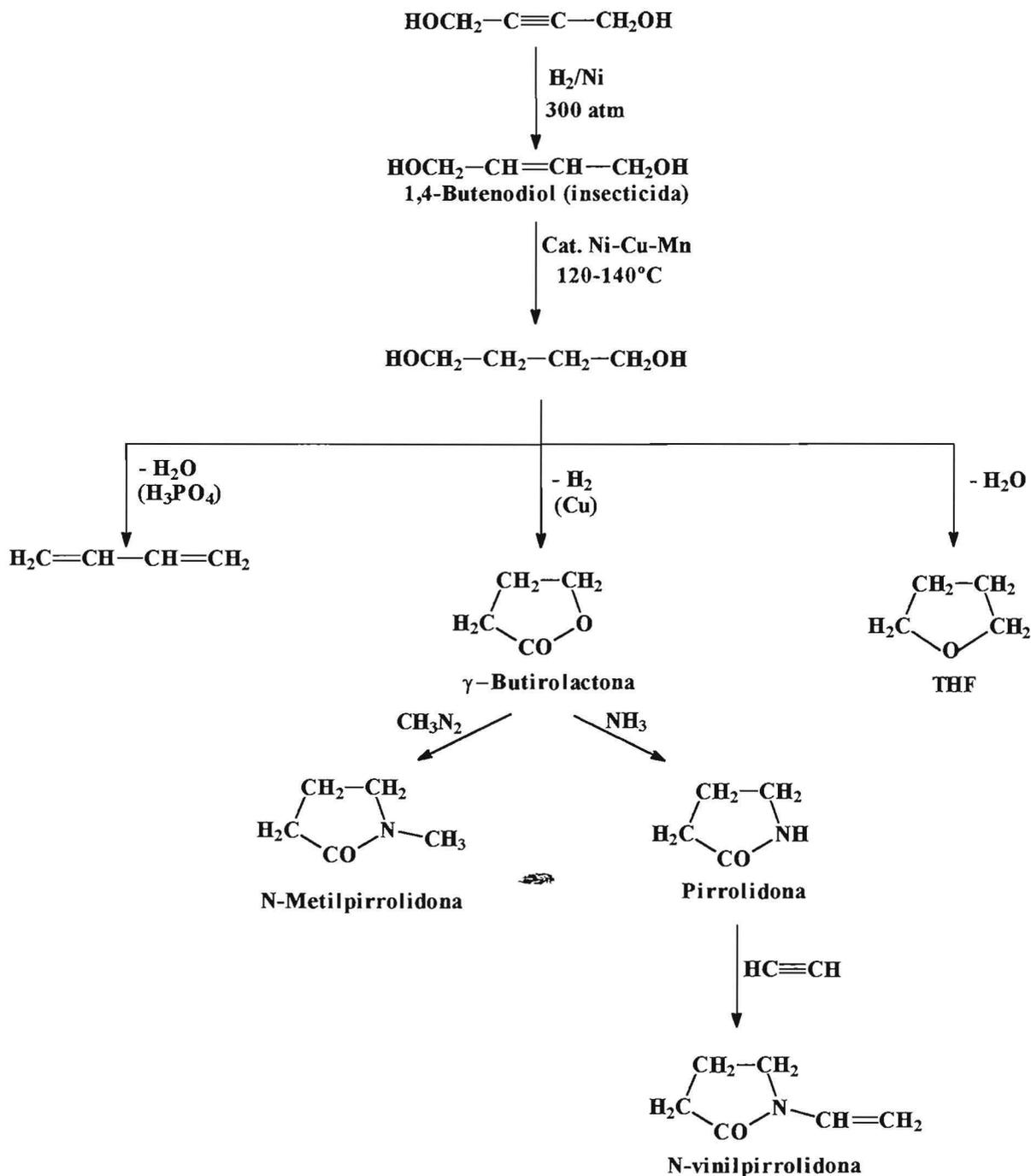
este producto se puede trabajar de dos formas :

- a) Por hidrogenación para dar butadieno (industria de los cauchos).
- b) Por adición de HCl se obtiene el cloropreno, que es el monómero de un elástomero llamado *neopreno*.

5.- Etilación.

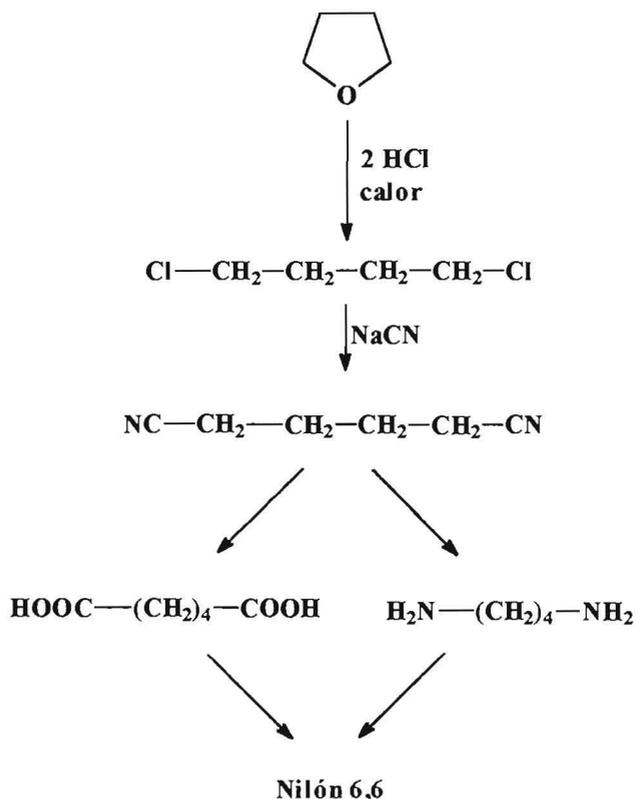
En este proceso se mantiene el triple enlace y la reactividad corre a cargo de la movilidad de los H metínicos. Un ejemplo importante es la síntesis del butindiol, producto de importantes aplicaciones, a partir del acetileno :



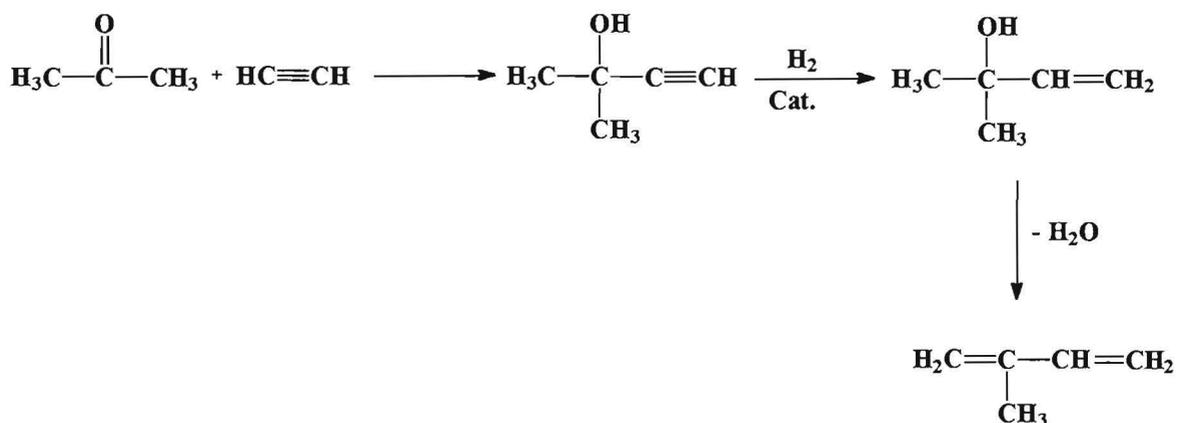


De todos estos productos, el 1,4-Butanodiol se emplea en la composición de poliuretanos especiales y también en la obtención del Poli butileno-tereftalato. La butirolactona y la pirrolidona son disolventes apróticos. El principal uso de la pirrolidona es su transformación en N-vinilpirrolidona que puede ser polimerizada a Poli N-vinilpirrolidona o bien copolimerizarse con acetato de vinilo, obteniéndose unos

polímeros que se emplean en los sprays para el cabello. También la N-vinilpirrolidona puede formar un polímero cuyas dispersiones acuosas se utilizan en sustitución del plasma sanguíneo, bajo el nombre de *periston*. El tetrahidrofurano (THF) es un buen disolvente y se utiliza como materia prima para la obtención de ácido adípico (vía reacción oxo) y de la hexametildiamina, como se puede ver en el siguiente esquema :

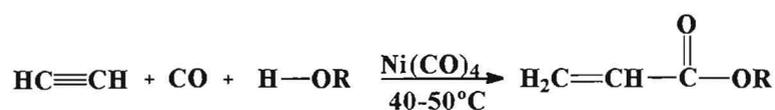


Otro ejemplo de etinilación es la síntesis del isopreno a partir de la acetona :



7.- Carbonilación.

Consiste en la reacción del acetileno con CO por un lado y seguidamente H₂O, alcoholes, aminas, mercaptanos, etc. Actualmente estas reacciones han perdido interés desde el punto de vista industrial como ya hemos comentado como consecuencia del alto coste del acetileno debido a la competencia del etileno. Mediante este proceso se puede obtener entre otros productos el ácido propenoico (acrílico) así como los ésteres acrílicos.



Si **R = H** tenemos el ácido acrílico

R = alquilo tenemos los ésteres del ac. acrílico

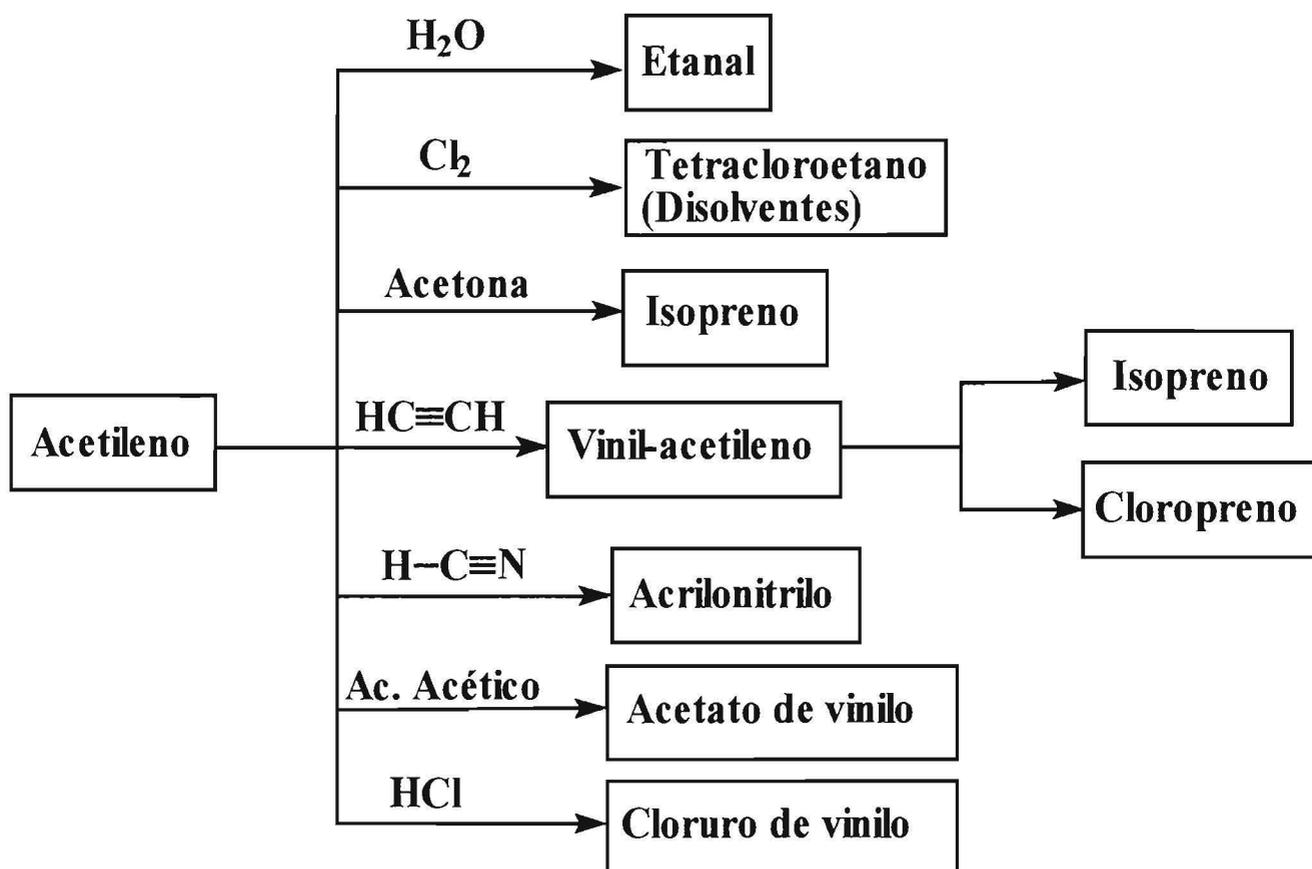
8.- Ciclopimerización.

Mediante el empleo como catalizadores de compuestos salinos de Ni se han logrado obtener ciclopolefinas, principalmente de ocho eslabones, que tienen la desventaja que desde el punto de vista industrial su interés es aún escaso.

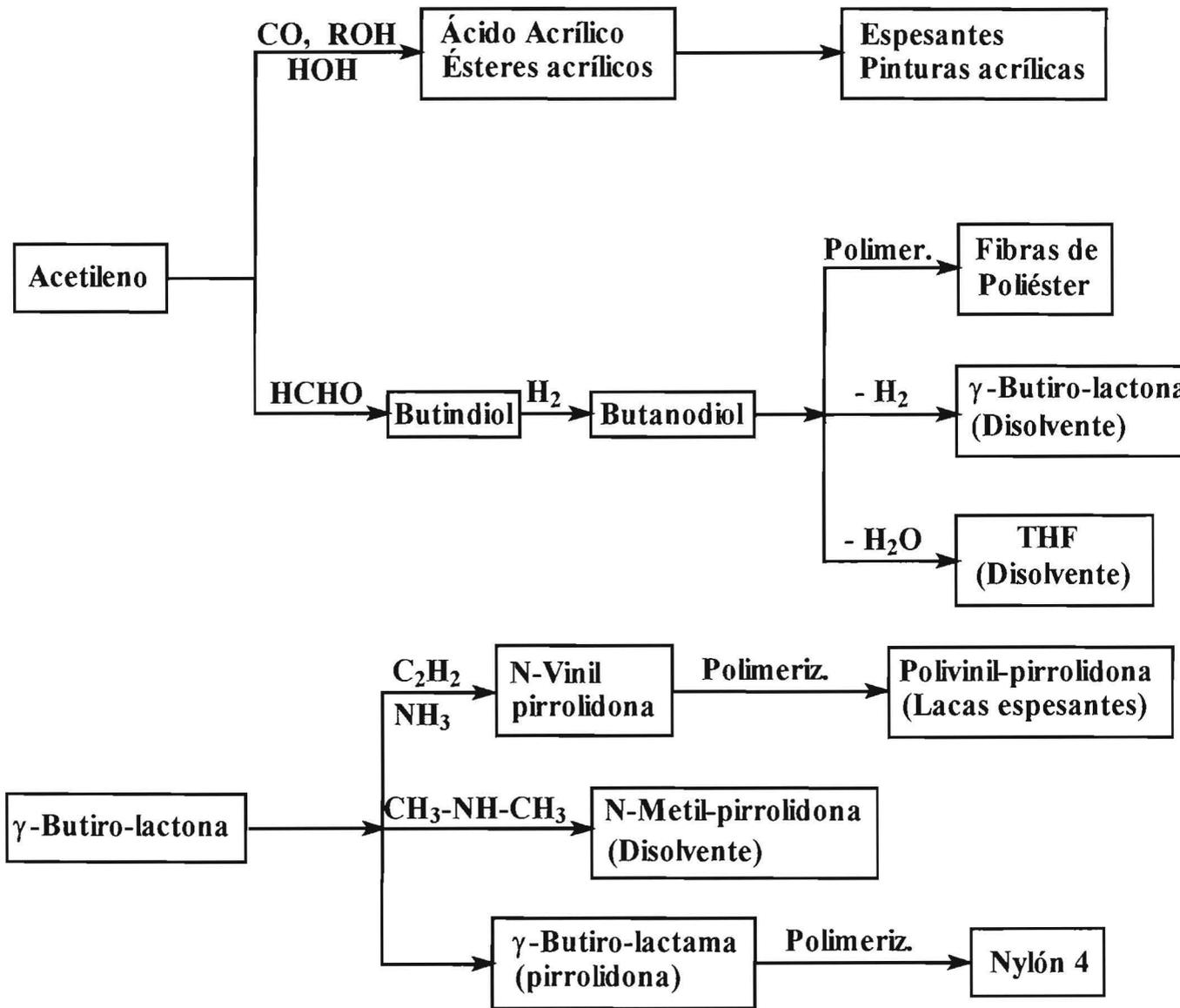


Veamos a continuación de forma esquemática las principales líneas de aplicación del acetileno, distinguiendo entre los procesos que han quedado obsoletos, aunque en algunos países se puedan seguir desarrollando y los procesos más modernos que implican al acetileno.

Métodos obsoletos.



Procesos Modernos.



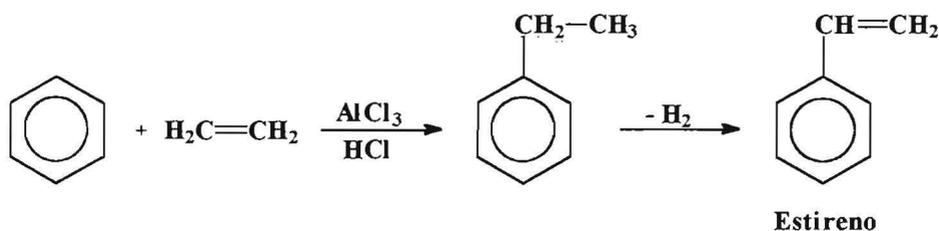
Química de los Compuestos Aromáticos.

La fracción de hidrocarburos conocida como **BTX** (Benceno-Tolueno-Xileno) tiene su principal aplicación en la producción de disolventes, en cuyo empleo se consumen grandes cantidades.

De estos componentes el de mayor interés desde el punto de vista industrial es el benceno. En Europa la principal fuente de obtención de benceno junto con el tolueno es la pirólisis de la gasolina, mientras que en Estados Unidos su principal fuentes es el reformado catalítico de la nafta.

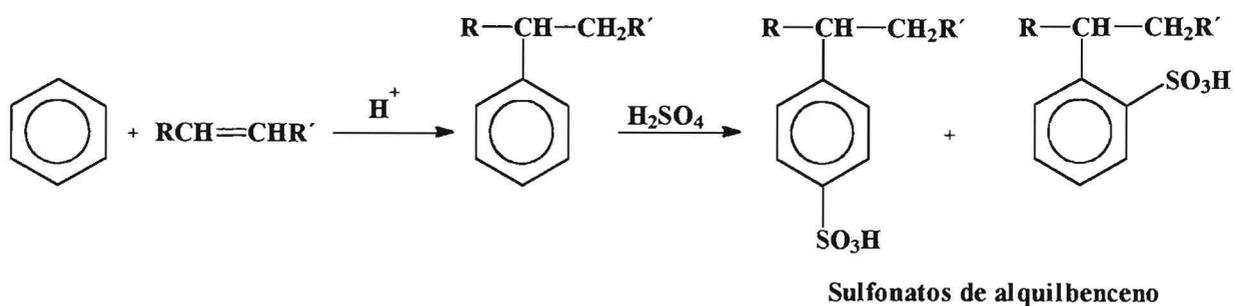
Del benceno, las reacciones más notables desde el punto de vista industrial son :

- La alcoholación con etileno para dar etilbenceno, que por deshidrogenación da lugar a la obtención del estireno (Vinilbenceno) que es un copolímero del butadieno empleándose para la obtención de cauchos sintéticos, entre otras aplicaciones, debidas a su capacidad de polimerización.

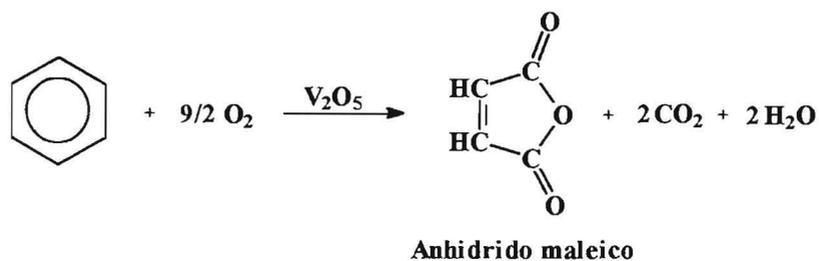


Otra aplicación, la cual ya hemos indicado, es la alcoholación con propileno para dar cumeno.

- La alcoholación con olefinas largas (con cadenas de $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$, como es el caso del tetrámero del propileno) al objeto de obtener productos que constituyen la materia prima para la producción de detergentes.

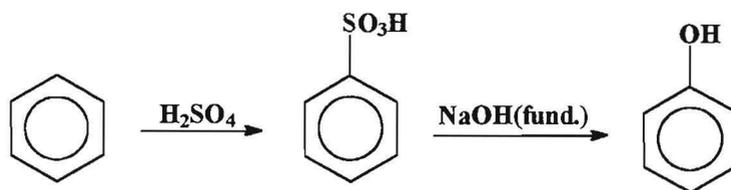


- Por oxidación catalítica se obtiene anhídrido maleico.

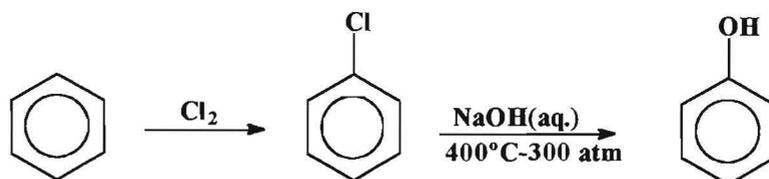


- La introducción del grupo OH en el benceno, para obtener fenol, se lleva a cabo por diferentes procedimientos :

- Sulfonación-fusión alcalina :

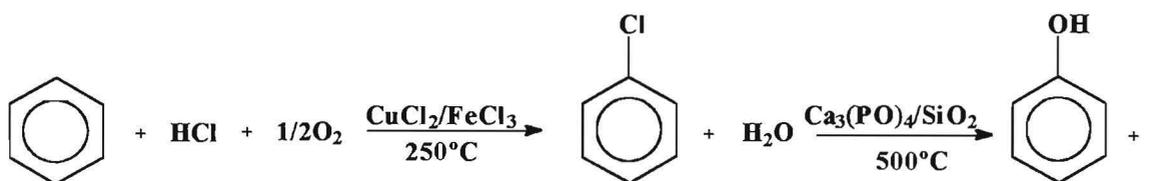


- Por cloración a clorobenceno y posterior descloración con NaOH.



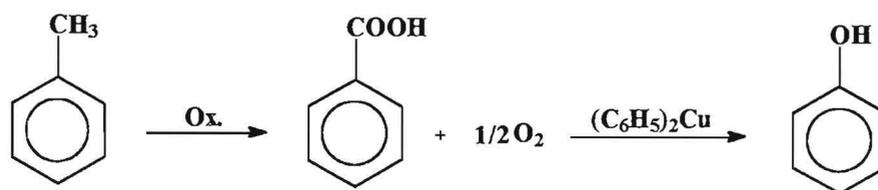
Este proceso tiene el inconveniente de que el cloro y la sosa son caros y debe ser realizado en gran escala para poder ser económicamente rentable.

- Proceso Raschig-Hooker.

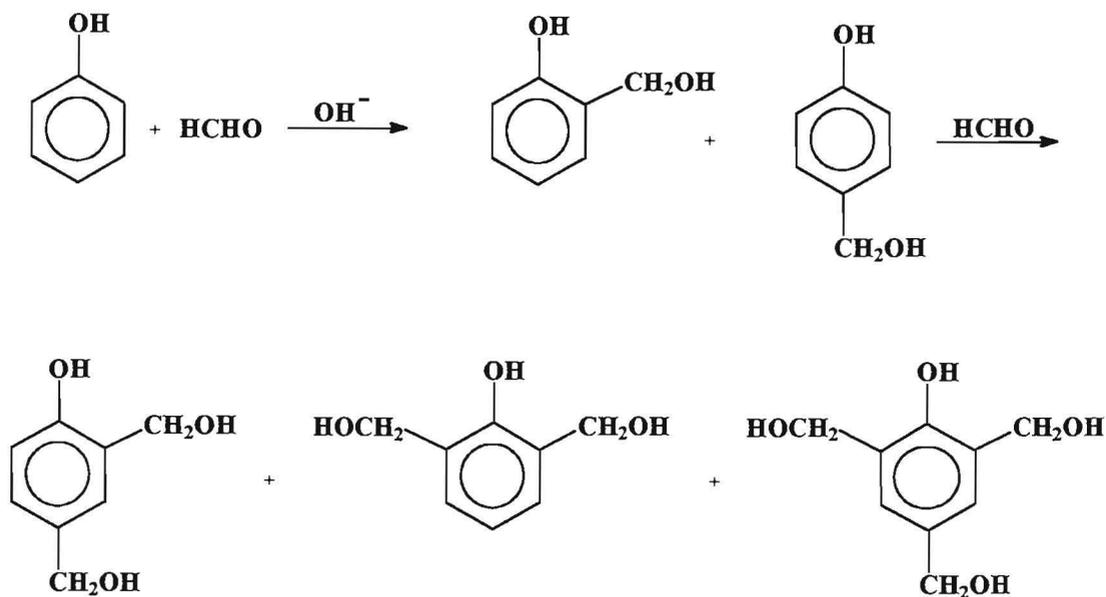


Este proceso tiene el inconveniente del HCl que se produce y que requiere el empleo de equipos resistentes a la corrosión.

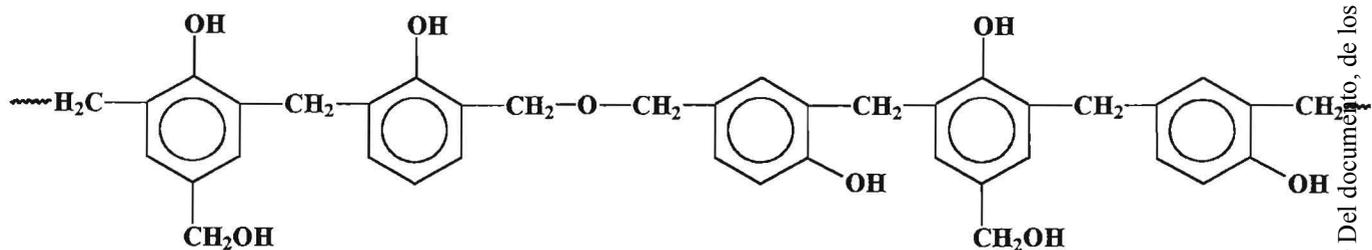
- Vía cumeno, proceso que ya hemos expuesto al tratar el propileno.
- Por oxidación del tolueno.



- Resinas tipo Resol.- En este tipo de productos se emplea un exceso de formaldehído y un catalizador alcalino (básico). El proceso tiene lugar según las siguientes etapas :



Estos productos obtenidos en una primera fase se polimerizan para dar un polímero lineal, soluble y fusible con puentes metileno y puentes oxígeno.



Estructura tipo Resol

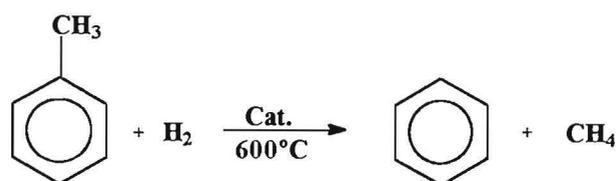
Otro ejemplo de la aplicación de las resinas fenólicas es la obtención de chapas o Paneles de revestimiento como es el caso de la *Formica*.

La industria química requiere mayores cantidades de benceno que de tolueno, pero el tolueno tiene mayores ventajas para la gasolina sin plomo a causa de su baja toxicidad y mayor índice de octano. En los Estados Unidos la principal fuente de tolueno es el reformado catalítico, mientras que en Europa la principal fuente es la pirólisis de la gasolina.

Las mezclas BTX más el etilbenceno presentan bastantes problemas en los procesos de separación por los métodos generales de destilación fraccionada, y en consecuencia para poder proceder a su separación con la pureza adecuada hay que recurrir a unos procesos en los cuales se combinan distintas técnicas de separación como son : destilación, extracción líquido-líquido y cristalización.

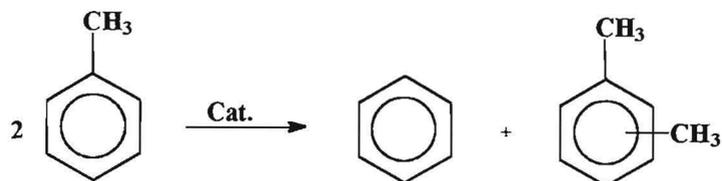
Otro hecho que hay que tener en cuenta, es que la proporción de benceno, tolueno y xileno en las fracciones aromáticas no guarda relación con las necesidades de la industria, resultando un exceso de producción de tolueno y m-xileno en comparación con la cantidad de benceno y p-xileno que se requiere. Esto ha llevado consigo el desarrollo de procesos que permitan aumentar la producción del benceno a costa del tolueno y del p-xileno a partir del o-xileno mediante el empleo de reacciones de hidrodesalquilación, desproporción e isomerización catalítica.

- Hidrodesalquilación.



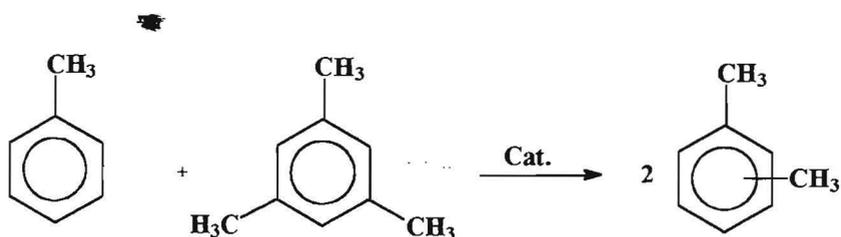
Como catalizadores se emplean mezclas de óxidos de Cr, Pt, Mo o Co sobre alúmina. El metano que se obtiene como subproducto en este proceso se puede utilizar para convertirlo en gas de síntesis del que se puede aprovechar el hidrógeno para el proceso de hidrodesalquilación.

- Una variación de la hidrodesalquilación es la desproporción donde dos moléculas de tolueno reaccionan para dar una de benceno y una mezcla de xilenos.

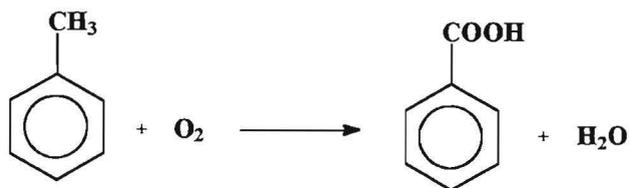


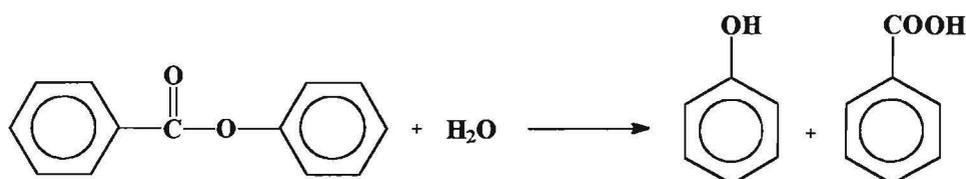
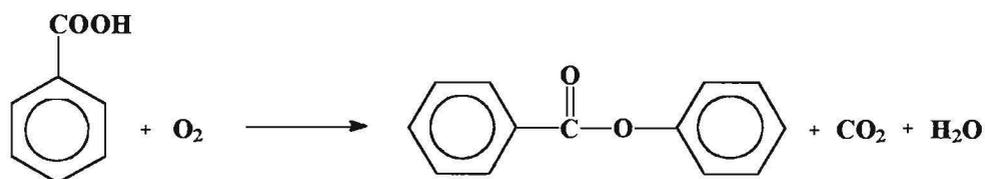
La ventaja que presenta este proceso es que no se presenta el etilbenceno con lo que la separación de la mezcla de xilenos es más fácil. En lo que se refiere a los catalizadores empleados la Mobil ha desarrollado uno que consiste en una zeolita contaminada con Sb (ZSM-5).

- Otro proceso de desproporción denominado transalquilación, implica la reacción del tolueno con trimetilbenceno :



El tolueno tiene como principales aplicaciones : mezcla para gasolinas, disolventes y explosivos (T.N.T.) Modernamente parece haberse resuelto su conversión a fenol a través de una serie de procesos catalíticos desarrollados por Dow-California Research Corp.



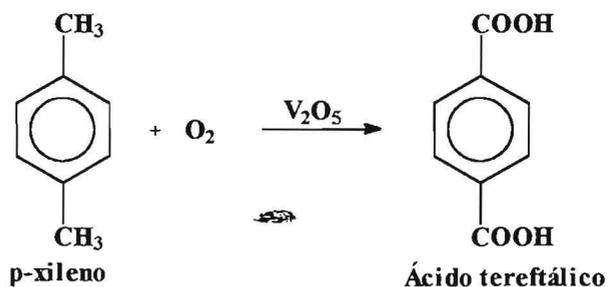
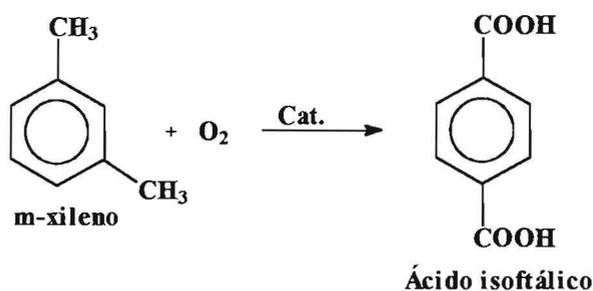
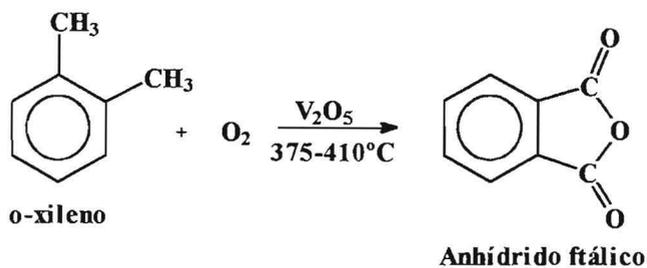


El ácido benzóico que se obtiene puede volver al ciclo, pero otra alternativa es someterlo a un proceso de hidrogenación para obtener el ácido hexahidrobenzoico, el cual pierde CO_2 por la acción del ácido nitrosilsulfúrico (nitrosa) y de esta manera se llega a la caprolactama, que constituye una de las materias prima para la fabricación del nilón 6. Este método se considera más barato que el clásico para obtener la caprolactama (SNIA-Viscosa).

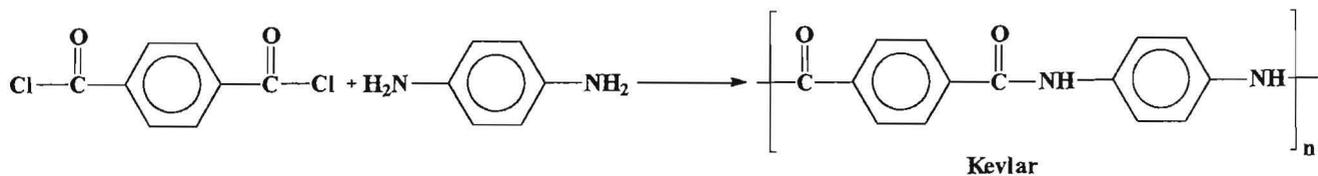
Una segunda aplicación importante para el tolueno es su utilización como disolvente para baños de protección, desplazando al benceno debido a que es cancerígeno.

En lo que se refiere a los xilenos, sus principales aplicaciones son como disolventes fundamentalmente en la industria de las pinturas y al igual que el tolueno como componente de la gasolina por su alto índice de octanaje. También se utilizan de forma amplia en la producción de ácidos dibásicos, por oxidación catalítica de sus grupos metilo. De esa forma se obtienen el anhídrido ftálico (orto), y los ácidos isoftálico (meta y tereftálico (para). De estos tres se obtienen ésteres valiosos.

Estas son las principales aplicaciones químicas de los tres xilenos, mediante procesos de oxidación :

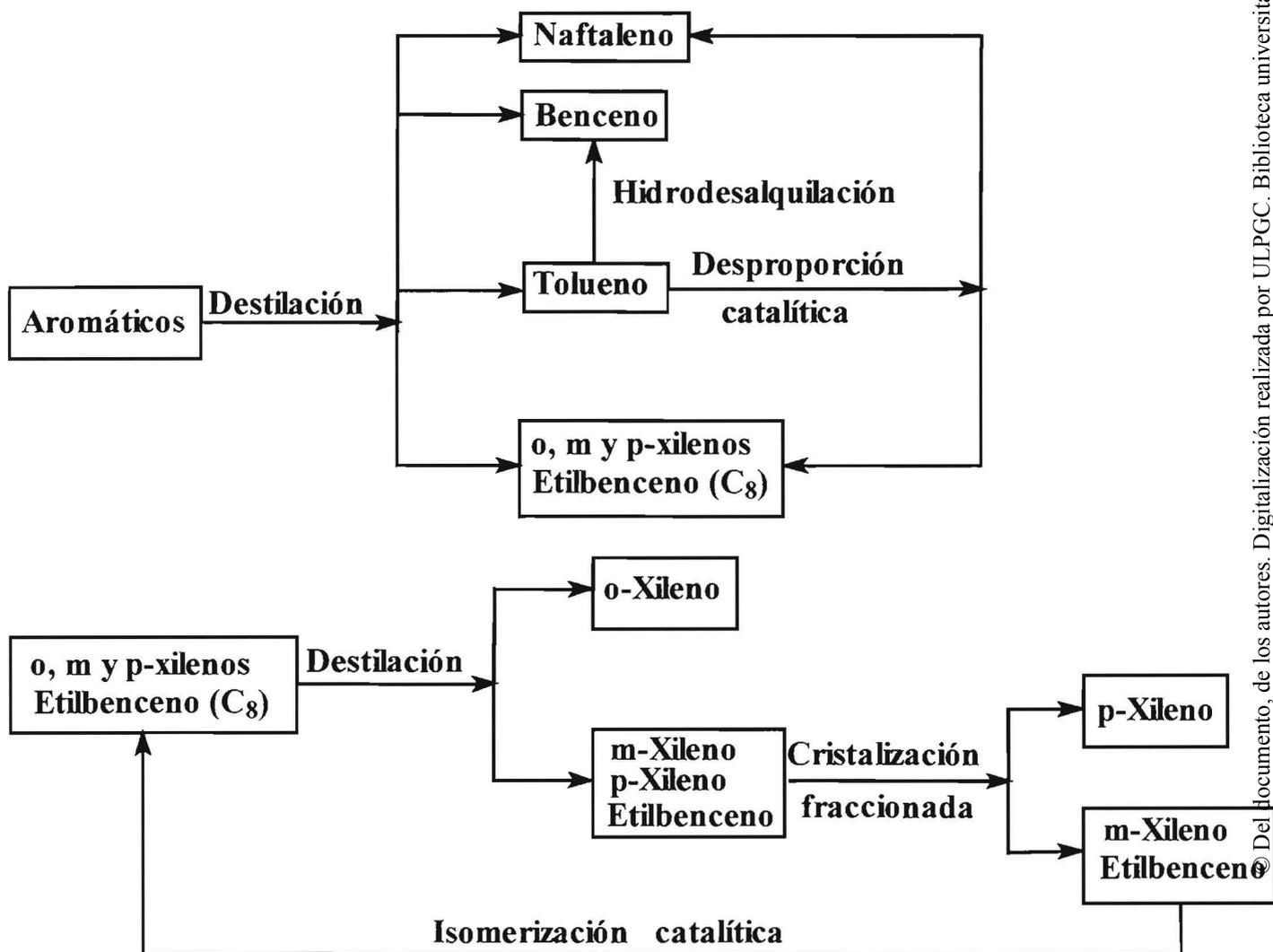


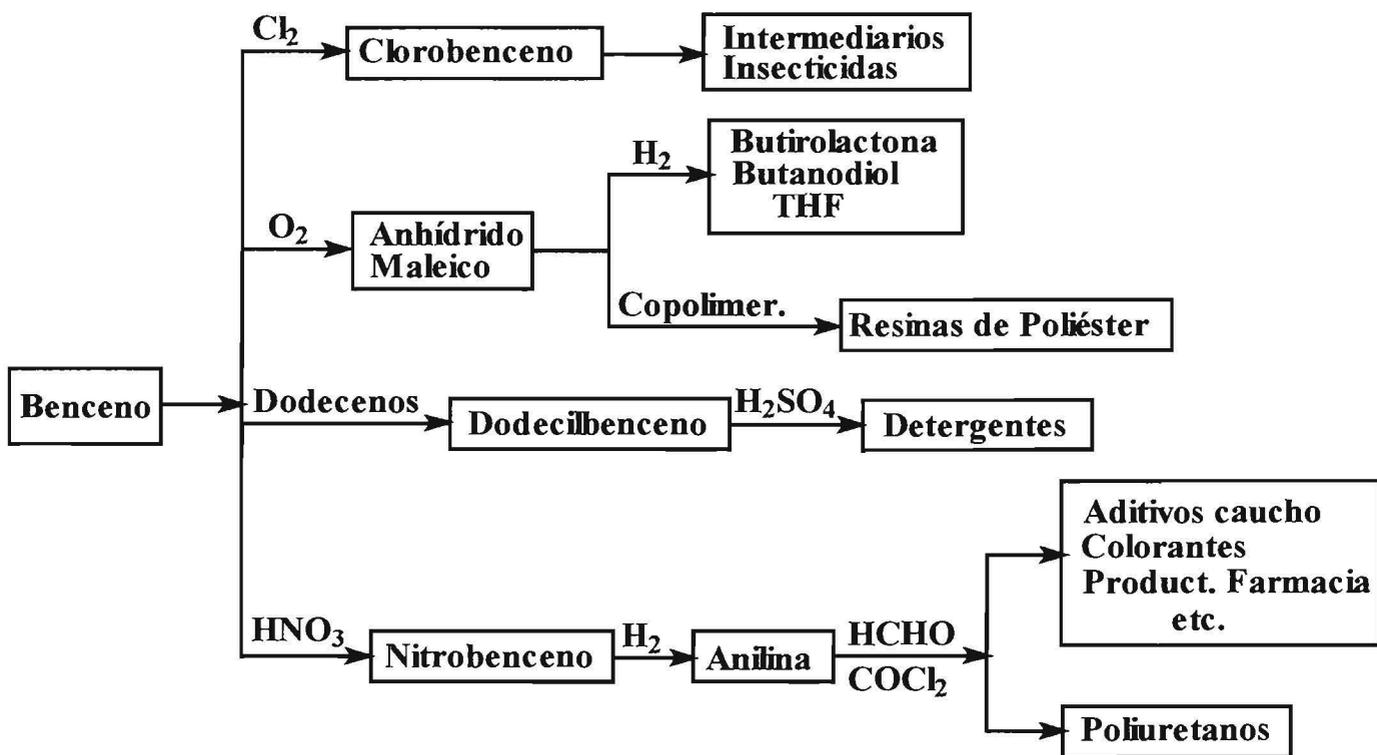
El ácido tereftálico se polimeriza por condensación con glicol para dar polímeros terilénicos que se utilizan en la industria textil. Un derivado del ácido tereftálico, el cloruro de teraftoilo se condensa con p-diamino benceno en la obtención de un polímero conocido como *Kevlar*.

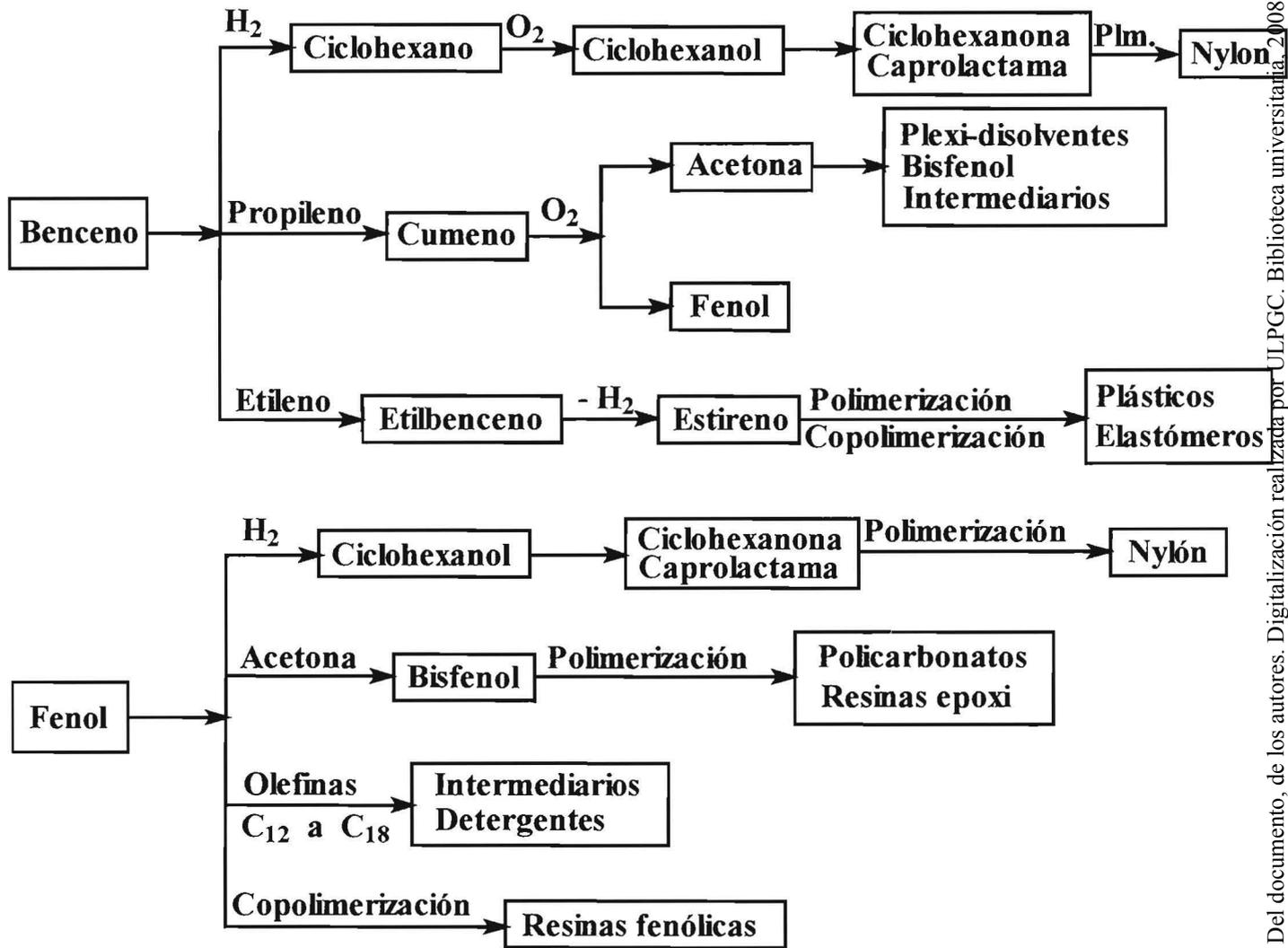


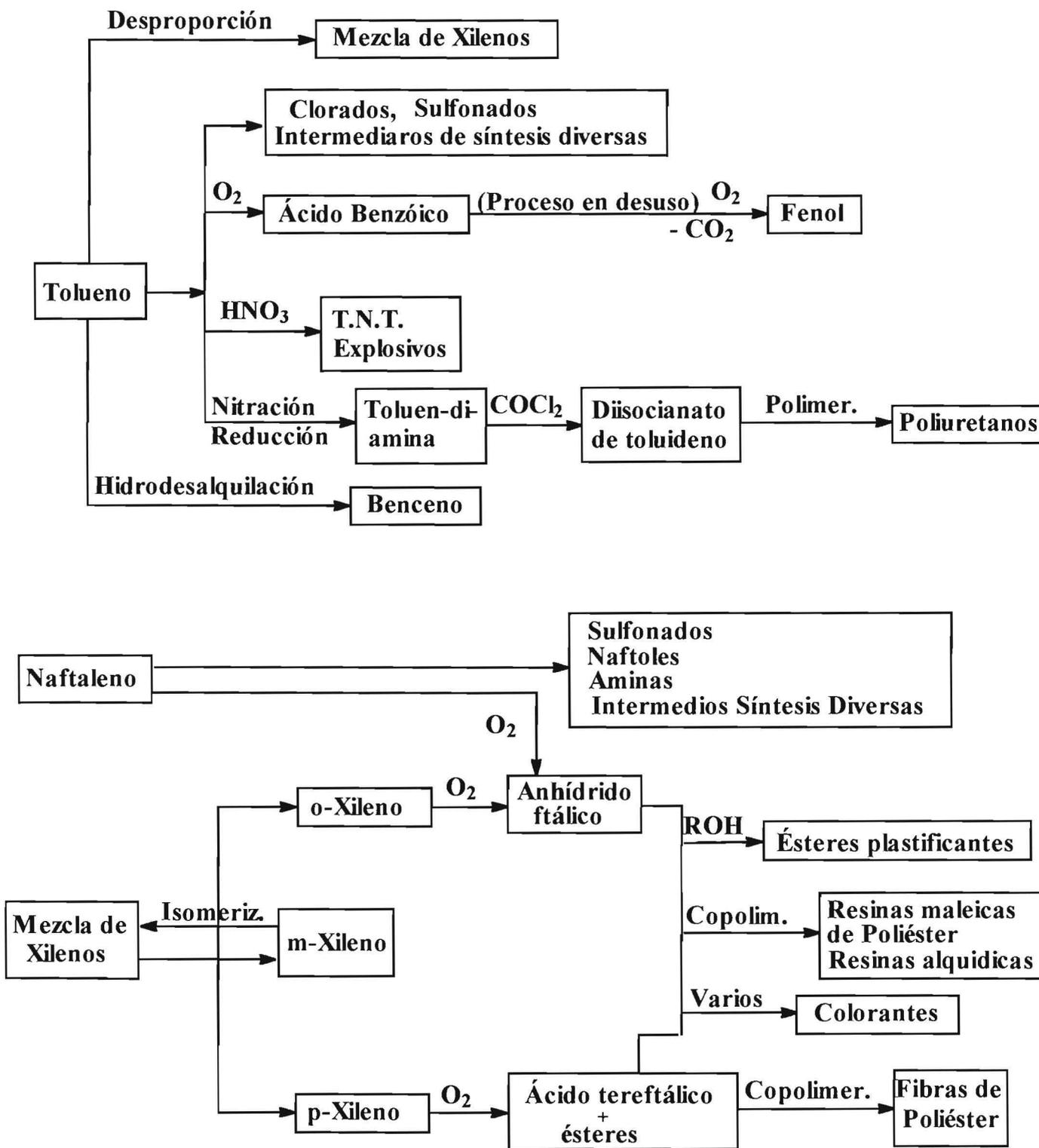
En ocasiones los xilenos al igual que el tolueno se pueden someter a procesos de desmetilación catalítica, en presencia de hidrógeno, como el fin de obtener benceno, que es el producto aromático de mayor demanda.

Veamos de forma esquemática las principales aplicaciones industriales de los aromáticos :

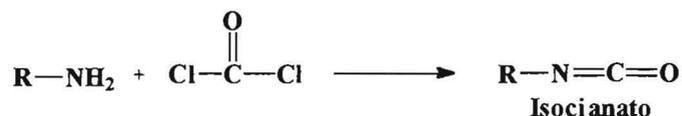






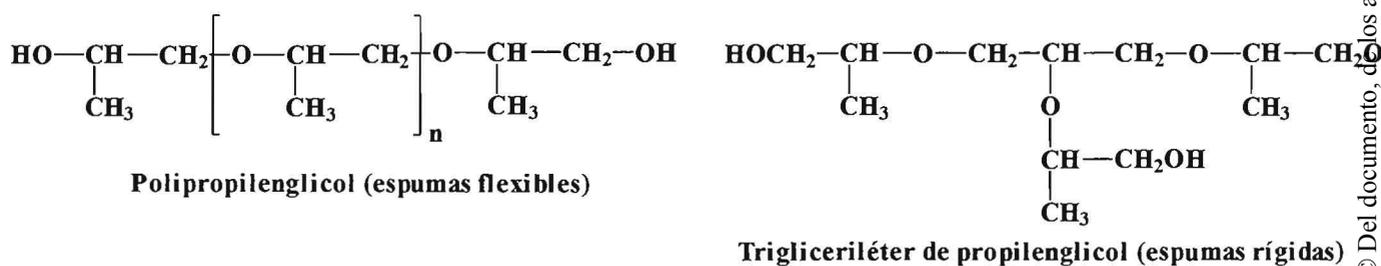


Como se puede observar en estos esquemas, unas de las principales aplicaciones del benceno y del tolueno es la producción de una serie de polímeros que reciben el nombre de **Poliuretanos**. Estos poliuretanos se obtienen mediante la reacción de compuestos diisocianatos con polialcoholes. Estos isocianatos se obtienen por reacción de las aminas con el fosgeno :



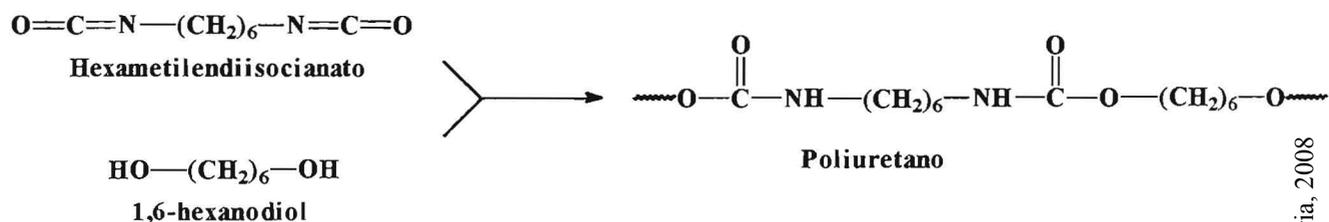
Los diisocianatos se obtienen normalmente por reacción de compuestos con dos grupos amina con el fosgeno.

En cuanto a los polialcoholes ó polioles los podemos definir como aquellos compuestos carbonados que tienen dos o más grupos alcoholes y que están formados con óxido de etileno u óxido de propileno a partir de un alcohol que actúa como iniciador y una de cuyas principales aplicaciones es la producción de espumas de poliuretano flexibles, rígidas o semirígidas, las cuales se utilizan fundamentalmente en la industria del automóvil, así como en los sistemas de aislamiento térmico (espuma rígida) de casas, frigoríficos y congeladores domésticos e industriales (espuma rígida), en la fabricación de productos destinados al hogar como materiales para tapicería, colchones, moquetas (espuma flexible), revestimiento de muchos tipos de calzados (espuma semirígida), etc.

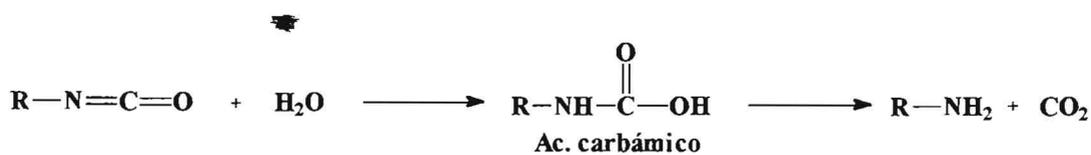


Los diferentes tipos de poliuretanos se obtienen dependiendo del isocianato y polialcohol que se utilice, y se aplican en una amplia variedad de productos, como adhesivos, pinturas, fibras elásticas, recubrimientos de cables eléctrico y como espuma de poliuretano.

Estos poliuretanos se caracterizan por tener un grupo juntos un grupo amida y un grupo éster : R-NH-CO-O-R'. Un ejemplo de poliuretano sería :

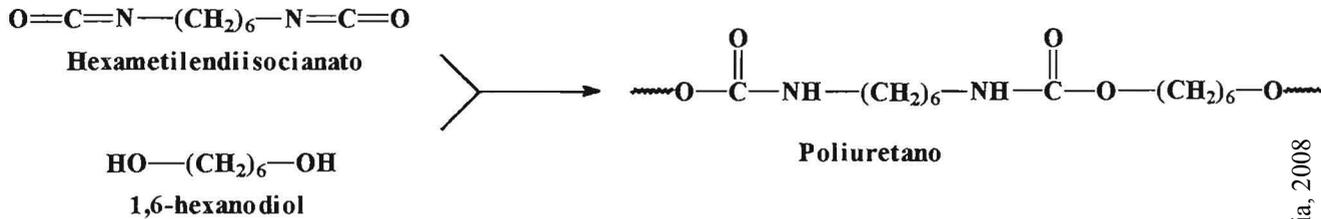


El proceso para obtener las espumas de poliuretano consiste en realizar la polimerización en presencia de una pequeña cantidad de agua que reacciona con los grupo isocianato durante el proceso de formación del polímero produciendo un *ácido carbámico* el cual pierde CO₂ de forma espontánea, dando lugar a la formación de burbujas a medida que se forma el polímero. La densidad de la espuma viene determinada por la cantidad de CO₂ que a su vez depende de la cantidad de agua que se añade.

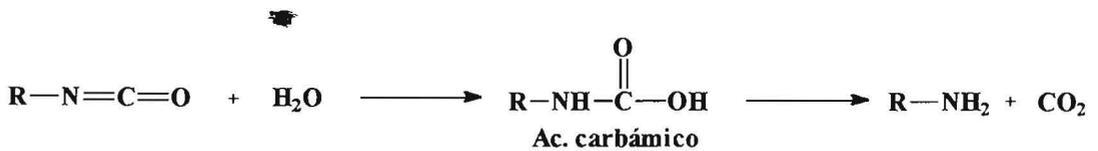


El componente principal del corazón artificial conocido como Jarvik-7 es un poliuretano.

Estos poliuretanos se caracterizan por tener un grupo juntos un grupo amida y un grupo éster : R-NH-CO-O-R'. Un ejemplo de poliuretano sería :



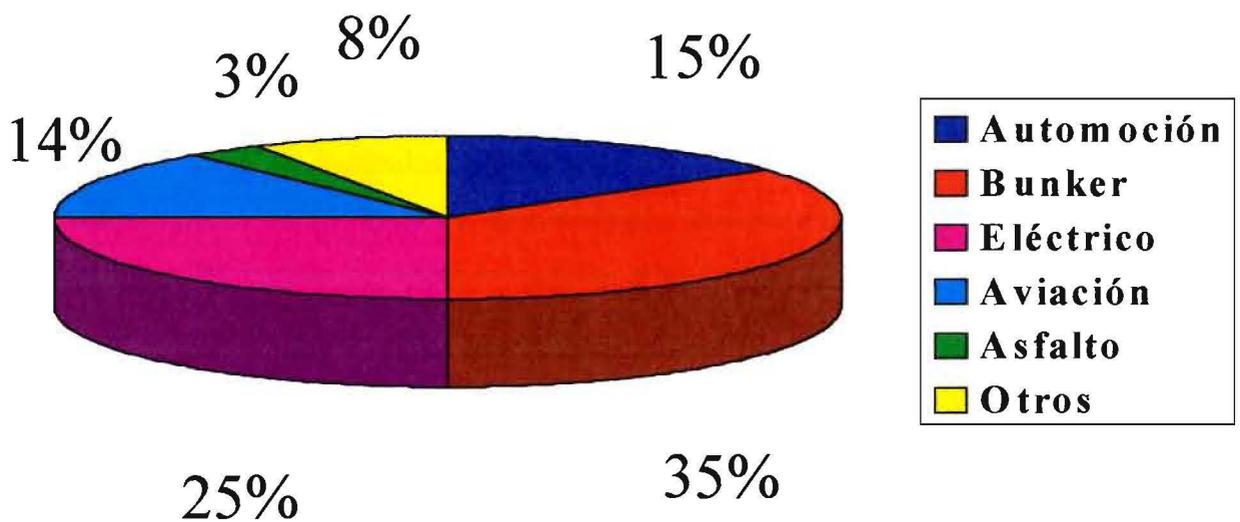
El proceso para obtener las espumas de poliuretano consiste en realizar la polimerización en presencia de una pequeña cantidad de agua que reacciona con los grupo isocianato durante el proceso de formación del polímero produciendo un *ácido carbámico* el cual pierde CO₂ de forma espontánea, dando lugar a la formación de burbujas a medida que se forma el polímero. La densidad de la espuma viene determinada por la cantidad de CO₂ que a su vez depende de la cantidad de agua que se añade.



El componente principal del corazón artificial conocido como Jarvik-7 es un poliuretano.

INDUSTRIA PETROLQUÍMICA EN CANARIAS.

En lo que respecta a nuestra comunicad la actividad petrolquímica esta centrada fundamentalmente en la refinería de la empresa C.E.P.S.A. en Santa Cruz de Tenerife. De hecho la actividad de dicha refinería se centra en el campo energético abasteciendo de combustible a las principales actividades del archipiélago. Así una gráfica de los principales tipos de productos que se obtienen en la refinería los podemos expresar en el siguiente gráfico :



En lo que respecta a los diferentes tipos de combustibles que se obtienen tenemos :

Automoción	Eléctrico	Bunker	Aviación	Asfaltos	Otros
Gasolina 97	Fuel Bia	IFO 380	JET A-1	Asf. 60/70	Diesel
Gasolina sin Plomo	Fuel 3.600	IFO 180	JP - 8	Asf. 150/200	industrial
Gasóleo A	Gasoil	MGO		Asf. 180/200	Fuel N 1
	Diesel	MDO			Fuel N 2
	Gas	LCO			GLP
					Fuel potabilizadoras
					JP - 5
					Azufre

Asimismo a partir de 1997 CEPSA ha comenzado a comercializar la gasolina sin plomo *Súper Star 98* para vehículos de altas prestaciones con catalizador y que necesitan un octanaje mínimo de 95. Unas de las principales características de este carburante es que cumple con las normas europeas en material medio ambiental, que deberán cumplir todas las gasolinas en el año 2000, ya que entonces se prohibirá el uso del plomo en la Unión Europea.

Entre las unidades de que dispone esta refinería tenemos la CADU donde se procede a la primera fase del refino del crudo mediante el proceso de separación por destilación fraccionada, separándose de esa manera las distintas fracciones : Gases, gases licuados (G.L.P.), naftas (ligera y pesada), queroseno, gasóleos (ligero, medio y pesado) y finalmente el residuo.

Otra es la Unidad de Reformado Catalítico, que juega un papel muy importante en la producción de gasolinas y también constituye la fuente de otro producto, el hidrógeno, que juega un papel muy importante en el funcionamiento de otras unidades de la refinería. La fracción que se trata en esta unidad es la nafta pesada que esta constituida por

hidrocarburos con un punto de fusión entre 80-170°C y que se caracteriza por tener un bajo número de octanos y cuyo objetivo es aumentar el número de octanos de la materia prima.

En esta unidad tienen lugar los siguientes procesos :

- 1.- **Calentamiento.**- Tiene por objetivo mantener la temperatura (485-525°C) que requiere el proceso.
- 2.- **Reacción.**- Se produce el reformado de la nafta, de forma que las moléculas reaccionan y cambian su estructura pasando de un bajo a un alto índice de octanos. Se lleva a cabo en tres reactores y como catalizador se emplea alúmina con Pt-Rh. Además se produce hidrógeno y una cierta cantidad de hidrocarburos ligeros. Como el catalizador empleado se envenena con azufre, la fracción de nafta a reformar debe ser sometida previamente a un proceso de desulfuración.
- 3.- **Separación.**- Consiste en la separación de las dos fases que se forman, una líquida formada por la nafta reformada a la que acompañan hidrocarburos ligeros y otra gaseosa constituida fundamentalmente por hidrógeno.
- 4.- **Compresión.**- Mediante este paso parte del hidrógeno producido se recicla volviendo a inyectarlo a la Unidad con el fin de evitar la deposición de carbón sobre el catalizador (coquización) y el resto del hidrógeno se envía a la Unidad de Hidrodesulfuración.
- 5.- **Desbutanización.**- Mediante una columna de fraccionamiento se separan los hidrocarburos ligeros (propano y butano que forman el G.L.P.) de la nafta reformada, la cual se destina para la elaboración de los distintos tipos de gasolina.

Otra de las unidades de las que dispone la refinería de Santa Cruz es la de Visbreaker cuyo fin principal finalidad es la elaboración de las distintas gamas de fuel que demanda el mercado y que se producen a partir del residuo atmosférico obtenido en la unidad CADU y que constituye lo que se denomina *fuel-oil base* y al que se le añade un diluyente al objeto de lograr que la viscosidad del productos resultante sea más baja que la del material de partida (alta viscosidad), de ahí su nombre de *Vis* (viscosidad) y *breaker* (ruptura).

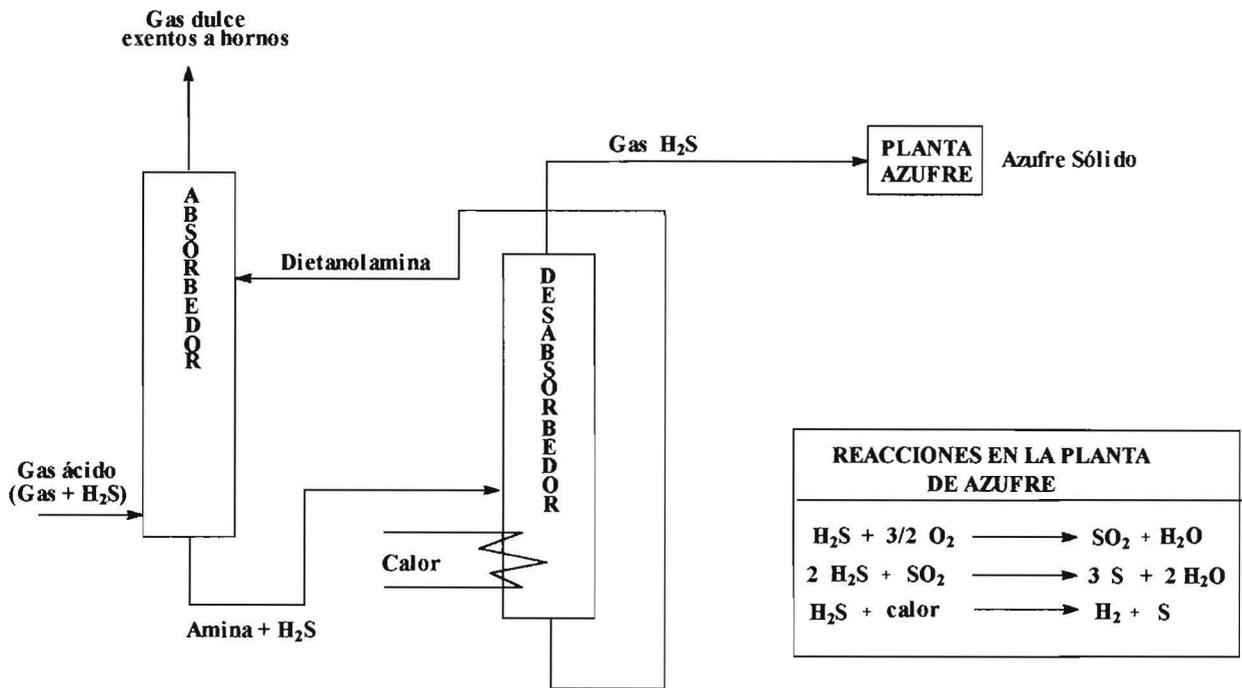
Ello se consigue mediante temperaturas elevadas (420-440°C) y presiones del orden de 11 kg/cm², mediante las cuales se produce la ruptura de las largas cadenas de los hidrocarburos. En el caso de Tenerife se producen por este procedimiento : Gas, nafta, queroseno y gasoil. Todos los gases producidos en este proceso son comprimidos y enviados hacia la Planta de Amina y Planta Claus para su tratamiento medioambiental.

El crudo que se trata en la refinería proviene fundamentalmente de Africa Occidental (Angola, Camerún, Nigeria y Congo). En menor medida se trata crudo procedente del golfo de México (denominado Maya). Este hecho es consecuencia de la necesidad de operar con crudo cada vez más dulce (menor contenido en azufre) debido a que el mercado eléctrico requiere la producción de fuel-oil cada vez más ecológico.

ORIGEN DE LOS CRUDOS DESTILADO (1997)

Origen	Porcentaje
Africa Occidental	60,2
Golfo de México	29,2
Golfo Pérsico	2,3
Mediterráneo	8,3

Además desde el punto de vista de control de contaminación del medio ambiente la refinería de Santa Cruz dispone de una Planta de Amina y Azufre donde se trata el gas combustible con amina. El gas procedente de las unidades de destilación y de las plantas de hidrodesulfuración es tratado para producir por un lado azufre sólido y por otro un gas exento del mismo (endulzado) que es reciclado para su utilización como combustible.



De esta manera se produce una media de 25 toneladas de azufre sólido que, en otro caso irían a la atmósfera en forma de SO_2 que tiene un alto poder contaminador. Este azufre es exportado y tratado en la Península donde se emplea fundamentalmente en la producción de ácido sulfúrico, que a su vez se emplea en la obtención de fertilizantes, pigmentos y pinturas, detergentes y jabones, fibras y celulosas, etc.



Desde el punto de vista de control medioambiental la Refinería cuenta con una serie de unidades como son :

1.- Una moderna Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, en la cual los afluentes están constituidos fundamentalmente por aguas de procesos, aguas de deslastres (agua que procede de las sentinas de los buques), aguas ácidas y básicas. Esta planta donde se somete a las aguas a un proceso de depuración consta de un tratamiento primario físico-químico y otro secundario biológico-aerobio.

Esta estación de tratamiento total de aguas residuales que proceden no sólo del Puerto de Santa Cruz de Tenerife, sino también, después de un tratamiento primario de los Puertos de La Luz y de Las Palmas y de otros puertos del archipiélago, recibe en nombre de Estación MARPOL.

2.- Una Planta de Tratamiento de Residuos, donde se almacenan los residuos tóxicos y peligrosos que se generan en la Refinería, los cuales son enviados para ser sometidos a un proceso de inertización.

3.- La Refinería dispone de una red de control de variables ambientales del subsuelo, al objeto de una mejor protección ambiental y control de la seguridad de la instalación.

Asimismo dispone de sistemas que controlan periódicamente valores de temperatura, nivel del agua y fluidos y posible contenidos en gases (O_2 , CO_2 , CO , SO_2 o hidrocarburos). Para el control de la calidad del aire, la Refinería dispone de una red de sensores que controlan tanto la emisión como la inmisión, situadas en distintos puntos de la ciudad y cuyos datos se envían en tiempo real y vía satélite al Centro de Control de Emisiones Industriales de la Consejería de Industria y Comercio del Gobierno de Canarias.

BIBLIOGRAFÍA.-

- Areal Guerra, Rogelio. “ **Química Orgánica Aplicada I** ”. Edicions UPC. Universitat Politècnica de Catalunya (1995).
- Considine, Douglas. “**Enciclopedia de la energía. Petróleo**”. Editorial Marcombo
- Primo Yúfera, Eduardo. “ **Química Orgánica Aplicada. De la molécula a la Industria** “. Universitat Politècnica de Valencia. Editorial Reverté S.A. Tomo I (1994) y Tomo II (1995).
- Tedder, J.M., Nechvatal, A., Jubb, A.H. “ **Química Orgánica. Parte 5. Los Productos Industriales** “. Editorial Urmo (1979).
- Vian Ortuño, Angel. “ **Introducción a la Química Orgánica Industrial** “. Editorial Reverté S.A. (1994).
- Wittcoff, H.A. y Reuben, B.G. “ **Productos Químicos Orgánicos Industriales. Materias Primas y fabricación** “. Editorial Limusa/Noriega Editores (1994).
- Wittcoff, H.A. y Reuben, B.G. “**Industrial Organic Chemicals** “. Editorial John Wiley & Sons Inc. (1996).
- **Revista Repsol**. Nº 24 (1996) ; Nº 25 y 26 (1997).
- **CEPSA en las Islas**. Nº O (1996); Nº 1 y 2 (1997).

- *Chemical Engineering*. Diciembre 1995, Vol. 102, nº 12, pp. 55-58.
- *Chemical Engineering*. Septiembre 1996, Vol. 103, nº 9, pp. 91-96.
- *Chemical Engineering*. Noviembre 1996. Vol. 103. nº 11, pp. 133-136.
- *Candell, A., Satoca, J., Soler, J.B. y Tent, J.J.* Física y Química. Ed. Anaya (1987).