

Valor 2030: Superació de les barreres a la utilització de matèries primeres secundàries als principals sectors industrials



SECTOR: QUÍMICA DE BASE

JUNY 2023

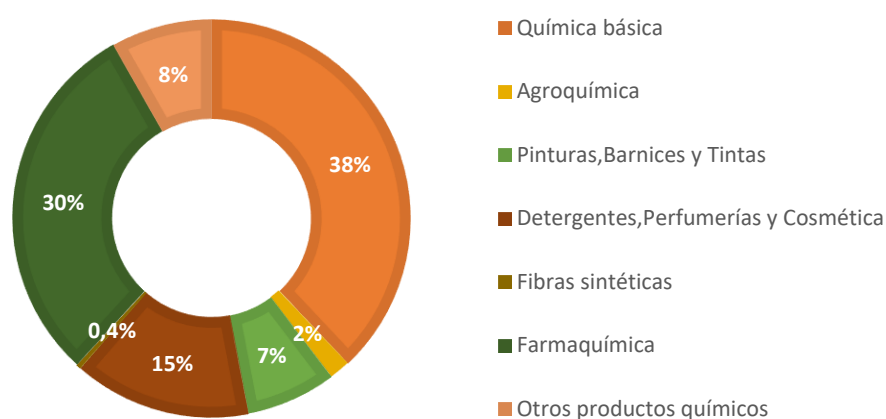
Índex del document

1. Producció de productes químics.....	3
1.1. Principals processos de la química orgànica de base.....	4
1.1.1. Extracció i transport de les matèries primeres. Petroli i gas natural	5
1.1.2. Processos i productes de refineria	6
1.1.3. Producció de combustibles i altres productes de refineria a partir de matèries primeres renovables i/o secundàries.....	17
1.1.4. Indústria petroquímica.....	21
1.1.5. Matèries primeres plàstiques i per a la fabricació de cautxú i làtex.....	26
1.1.6. Producció de matèries primeres petroquímiques a partir de matèries primeres renovables i/o secundàries	29
1.1.7. Producció de productes químics inorgànics.....	31
1.2. Sistemes de recollida de productes químics	33
2. El sector de la química de base a les Illes Balears	34

1. Producció de productes químics

La indústria química s'encarrega de l'extracció i la transformació de matèries primeres, tant naturals com sintètiques. A grans trets, dins del sector hi ha dos tipus d'indústria fonamentals: la química bàsica i la química de transformació. La química bàsica té com a objecte la producció de matèries primeres bàsiques, que són tractades per la indústria química de transformació per elaborar productes finals. Així, la química de base inclou activitats destinades a l'extracció de les matèries primeres i la fabricació de productes químics bàsics, compostos nitrogenats, fertilitzants, plàstics, cautxú sintètic en formes primàries, gasos industrials, colorants i pigments i altres productes bàsics de química inorgànica i orgànica. D'altra banda, la química de transformació fabrica a partir d'aquests compostos químics bàsics una infinitat de productes comercials com ara detergents, combustibles, fàrmacs o fibres tèxtils.

Figura 1. Distribució de la xifra de negoci de la Indústria Química per sectors (%)



Font: elaboració pròpia a partir de dades de FEIQUE i INE.

En aquest informe s'analitzen els processos i els productes associats a la química de base; en ser la fase en què s'incorporen els materials al cicle productiu. Així mateix, dins d'aquesta, es tracten els processos i productes associats a la química bàsica, tant orgànica com inorgànica.

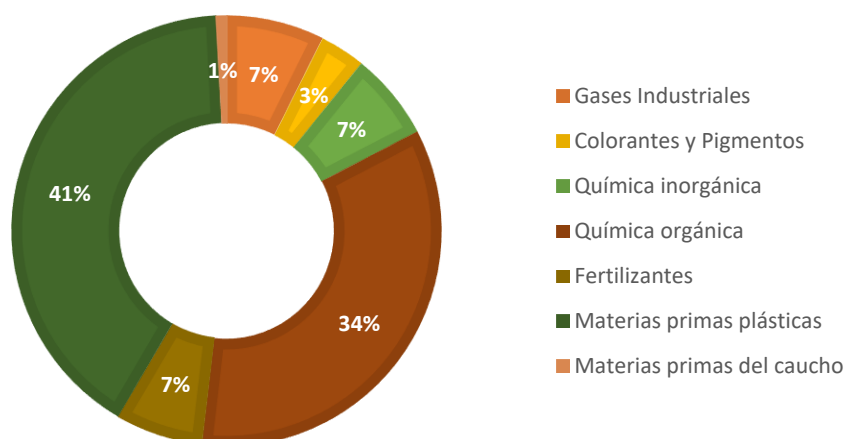
Principals productes de la química orgànica de base

- Combustibles (matèries primeres fòssils).
- Altres productes derivats de la refinaria (asfalt, lubricants...).
- Matèries primeres de la indústria petroquímica per a la producció de plàstics, com polièsters, poliamides, productes de polimerització, poliuretans, etc.
- Matèries primeres de la indústria petroquímica per a la producció sintètica de cautxú i làtex.
- Altres productes orgànics, com els alcohols, els àcids orgànics, els fenols, els èters, els compostos nitrogenats, etc..

Principals productes de la química inorgànica de base

- Matèries primeres per a la indústria dels fertilitzants.
- Àcids i bases.
- Sals minerals.

Figura 2. Distribució de la xifra de negoci de la Indústria Química de base per sectors en 2020 (%)



Font: elaboració pròpia a partir de dades de FEIQUE i INE.

A continuació, es descriuen amb més profunditat els processos i productes més rellevants de la indústria química de base, primer orgànica i en segon lloc inorgànica.

1.1. Principals processos de la química orgànica de base

La indústria química orgànica abasta pràcticament la totalitat dels compostos del carboni, generalment **hidrocarburs amb diferents grups funcionals**. Originalment, els compostos orgànics s'obtenien a partir d'organismes vius fins que, el 1828, Wöhler va aconseguir sintetitzar urea a partir de substàncies inorgàniques. La química orgànica presenta mecanismes de reacció diferents de la química inorgànica que donen lloc a estructures moleculars diferencials (Glosario Oiltanking, 2015).

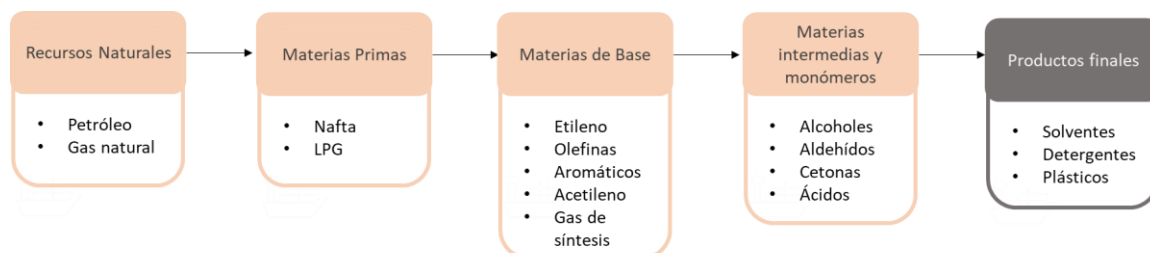
Les primeres **matèries primeres** de les quals depèn la producció d'hidrocarburs són el **petroli i el gas natural**. Amb elles s'obtenen una àmplia varietat de productes intermedis entre els quals destaquen: els combustibles, les matèries primeres petroquímiques (com les matèries primeres plàstiques o per a la producció de cautxú i làtex) i altres productes orgànics derivats de la refinaria com els olis o lubricants.

En els processos de producció de compostos derivats del petroli i el gas natural hi ha tres etapes clau: l'extracció i el transport de les matèries primeres fòssils, la refinaria d'aquestes matèries per obtenir diferents fraccions de productes i finalment, la transformació d'aquests productes intermedis en productes finals, a cadascuna de les indústries de destinació. Tot i que totes són necessàries perquè el consumidor accedeixi als productes, la química de base se centra en la segona etapa.

Principals cadenes productives de la química orgànica de base

- Obtenció de combustibles (refineria).
- Obtenció de matèries primeres petroquímica (matèries primeres plàstiques i per al cautxú i làtex sintètic).
- Altres productes derivats de la refineria (olis, etc.).

Figura 3. Principals matèries primeres, productes intermedis i finals de la química orgànica



Font: elaboració pròpia a partir de l'informe Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals, EU, 2017.

1.1.1. Extracció i transport de les matèries primeres. Petroli i gas natural

Els processos mitjançant els quals s'obtenen i transporten les primeres matèries des dels punts d'origen fins a les plantes químiques de transformació, són els següents:

Cerca i transport de cru: el petroli és un compost químic complex, constituït majoritàriament per hidrocarburs i en menor mesura nitrogen, sofre, oxigen i alguns metalls. Es troba naturalment en dipòsits de roca sedimentària d'on s'extreu a través de la perforació de pous. Aquests pous poden ser terrestres o marítims (off-shore). El cru obtingut es transporta des dels llocs d'extracció fins a les refineries mitjançant oleoductes o vaixells especialitzats anomenats petroliers (*El petroli, Fitxes didàctiques, AOP, 2003*).

Extracció i distribució del gas natural: el gas natural és un hidrocarbur en la composició del qual hi ha altes quantitats de metà (entre un 75-97%) i una proporció variable de CO₂, H₂O, butà i propà, entre altres components. El gas natural s'extreu dels mateixos jaciments on es troba el petroli i pot contenir restes d'hidrocarburs líquids en suspensió.

Al principi el gas natural que s'extreia dels jaciments de petroli es cremava com un residu a causa de la dificultat que suposava transportar-lo. Avui dia, aquest problema s'ha solucionat mitjançant **una etapa de líquefacció**, en què el gas se sotmet a temperatures molt baixes (pròximes als 160°C sota zero) passant a estat líquid. Aquest gas natural líquid es pot transportar de manera similar als combustibles líquids. El mitjà de transport més freqüent és el marítim, mitjançant **vaixells metaners**.

Finalment, quan el gas natural líquid arriba a la destinació pateix una etapa inversa de regasificació, per a continuació entrar al circuit comercial de distribució per canonades.

i

A partir del petroli i el gas natural es generen combustibles i un ampli ventall de productes del dia a dia (envasos, pneumàtics, pigments...). Tot i això, les reserves de les dues matèries primeres són limitades. Per això, s'estan fent grans esforços per trobar matèries primeres alternatives com **la biomassa agrícola, la biomassa cel·lulòsica, els olis recuperats de la indústria, els pneumàtics retirats del mercat** i altres productes generats a la pròpia indústria que poden ser valoritzats com a matèries primeres secundàries al final del seu cicle de vida.

Figura 4. Imatges d'un pou d'extracció (esquerra), un vaixell especialitzat (centre) i un oleoducte (dreta)



1.1.2. Processos i productes de refinaria

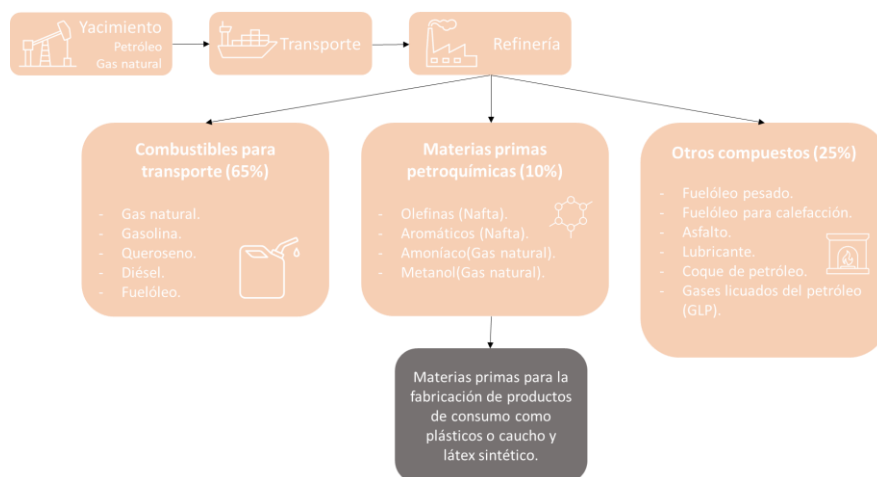
En aquesta etapa productiva, les primeres matèries extretes es transformen en productes químics finals o intermedis. Aquesta transformació té lloc en instal·lacions industrials anomenades refineries.

A la refinaria, mitjançant operacions de fraccionament se separen els diferents components continguts en el cru i el gas natural. Posteriorment, mitjançant una sèrie de reaccions de transformació, es fabriquen els productes d'interès. En paral·lel a aquestes reaccions de

transformació, tenen lloc operacions auxiliars com el tractament d'aigües residuals, el subministrament de catalitzadors, la producció d'hidrogen o la recuperació de sofre.

A continuació, es descriuen en més profunditat cadascuna de les etapes per al petroli i el gas natural.

Figura 5. Principals etapes i productes de la refineria de hidrocarburs (petroli i gas natural).



Font: elaboració pròpia a partir de dades de FuelsEurope i Eurostat.

a. Refineria del petroli

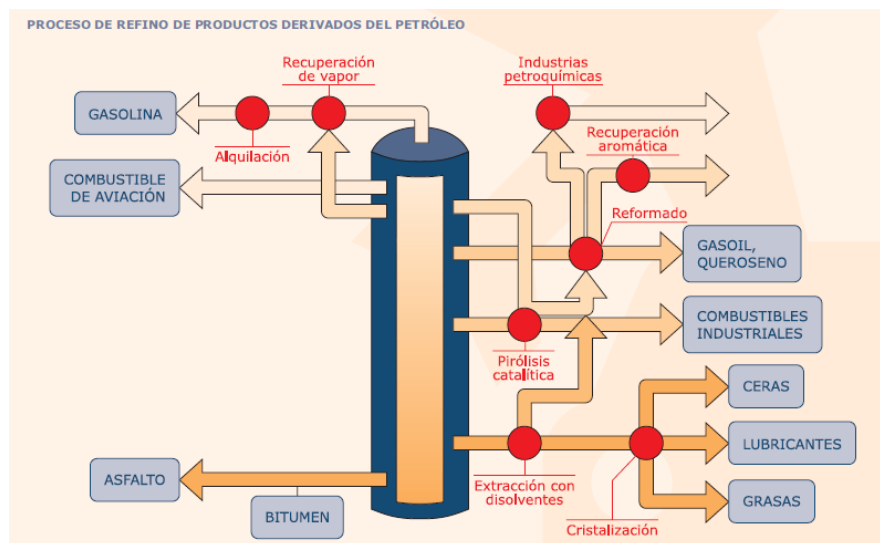
La refineria de productes petrolífers depèn del petroli cru. En el procés es distingeixen quatre operacions bàsiques: separació, conversió, tractament i formulació i la barreja dels productes (Figura 6). Cadascuna d'aquestes etapes bàsiques implica una sèrie de reaccions que s'integren entre si (Figura 7) amb l'objectiu de treure el màxim rendiment possible al cru, maximitzant la quantitat de productes d'alt valor.

Figura 6. Principals etapes de la refinaria del petroli

Procesos de la refinaria del petróleo		Finalidad	Materias primas	Productos	Residuos
Operaciones de separación	Destilación atmosférica	Separar las fracciones del crudo en función de su peso molecular	Crudo desalinizado	Gases, Naftas, Queroseno, Gasóleo	Fracción residual atmosférica (fuelóleos, alquitrán...)
	Destilación al vacío	Revalorizar la fracción residual atmosférica	Fracción residual atmosférica	Gasóleo, lubricantes.	Fracción residual de vacío (asfalto, coque)
Operaciones de Transformación	Craqueo	A través de estos procesos se descomponen las moléculas de partida, reduciéndose su peso molecular.	Destilados y algunos flujos residuales	Productos de valor añadido.	Coque, aceites de craqueo
	Coquización		Residuos (de vacío, de lodos...)	Nafta, Gasóleo, Coque	-
	Hidrocrqueo		Gasóleos y residuos (aceites de craqueo)	Productos de valor añadido.	Gases amargos
	Alquilación	Reacciones de síntesis en las que el peso molecular se incrementa (unir olefinas e isoparafinas)	Destilados de torre y craqueo	Alquilato (gasolinas de alto octanaje)	-
	Polimerización		Olefinas	Nafta, cargas petroquímicas	-
	Reformado	Cambios en la estructura de las moléculas para añadir valor a los productos (mejorar el índice de octanos).	Nafta	Productos de valor añadido.	-
	Isomerización		Butano, pentano, hexano	Formas iso.	Gases amargos
Operaciones de tratamiento	Desalinización	Estabilizar flujos de materias primas y eliminar compuestos contaminantes.	Crudo sin tratar	Crudo desalinizado	Aguas residuales
	Desasfaltado		Fracción residual de vacío	Asfalto y aceites lubricantes	Residuos aceitosos
	Hidrosulfuración		Gasóleos y fracciones residuales	Productos desulfurados	Compuestos azufrados (Gases, aguas amargas)

Font: elaboració pròpia a partir de l'Enciclopèdia de salut i seguretat a la feina.

Figura 7. Principals etapes i productes de la refinaria d'hidrocarburs.



Font: AOP.

L'operació fonamental de la refinaria del petroli és la **destil·lació fraccional**, que es fa en columnes de destil·lació. En aquesta operació els diferents components continguts al petroli se separen en diferents fraccions segons el seu pes molecular gràcies a l'efecte de les altes temperatures. Abans d'introduir-se a la columna de destil·lació, però, el petroli cru se sotmet a un procés de **dessalinització**. L'objectiu és reduir el contingut en aigua i eliminar les sals inorgàniques, sòlids en suspensió i altres impureses, que poden interferir en el funcionament correcte de la refinaria (problemes de corrosió, inactivació de catalitzadors...). En aquesta etapa, el cru s'escalfa i es barreja amb un corrent d'aigua per dissoldre i extreure'n les impureses. Per potenciar la separació entre l'aigua de rentat i el cru dessalinitzat s'hi afegeixen compostos

químics emulsionants i/o aplica un potencial elèctric. Així mateix, si la quantitat de sòlids és alta es pot afegir una etapa de decantació al pretractament.

Tot seguit, el cru rentat s'escalfa, a temperatures entre 300-400 °C, i es condueix a la **torre de destil·lació atmosfèrica**, a pressió lleugerament superior a l'atmosfèrica. És important que la temperatura es mantingui en aquest rang per evitar el craqueig tèrmic del cru (és a dir, la ruptura de les seves molècules). El fraccionament per destil·lació és un procés continu en què les diferents fraccions es van condensant i separant en funció del punt d'ebullició. D'aquesta manera, s'obtenen els compostos següents per ordre decreixent de volatilitat:

- Hidrocarburs gasosos (C_1 - C_4).
- Naftes (C_5 - C_7).
- Gasolines (C_8 - C_{11}).
- Querosè (C_{12} - C_{15}).
- Dièsel/Gasoil/ Gasoli (C_{12} - C_{15}).
- Fracció residual atmosfèrica ($+C_{15}$).

La fracció residual atmosfèrica és la més pesada i està composta per residus viscosos i enquitranats, barreges complexes de components alifàtics i aromàtics pesats, quitrans i asfalts.

i

Per tal d'aprofitar el residu atmosfèric, aquesta fracció es porta a una **torre de destil·lació al buit**. Això permet augmentar les temperatures sense perill que hi hagi craqueig tèrmic. Així, una part del residu atmosfèric es revalora en fraccions més lleugeres (que tenen una major demanda al mercat), mentre que la resta s'empra en la fabricació d'asfalt, olis lubricants i coc (BREF, EU,2015; Enciclopèdia de Salut i Seguretat en el Treball, OIT, 2012).

Les torres de destil·lació atmosfèrica i de buit constitueixen els passos fonamentals de separació del cru. A més, és comú que hi hagi diverses unitats de destil·lació atmosfèrica al llarg del procés de refinació, amb l'objectiu de separar les fraccions primàries en els seus diferents components.

i

Es poden afegir **residus ceris** generats a la **neteja dels tancs** d'emmagatzematge a la fracció residual atmosfèrica amb l'objectiu que siguin aprofitats com a combustible no lligat al transport i per fabricar asfalt i/o olis lubricants (El petroli i el seu comportament, MITECO).

i

L'etapa de destil·lació al buit genera un residu final on romanen molts dels contaminants del cru inicial. Això en dificulta la transformació en productes d'alt valor. No obstant això, pot tenir altres destins **per al seu reaprofitament**: reaccions de coc (craqueig tèrmic), hidroprocessament de residus, gasificació de residus, fabricació de betum o generació de fueloils (BREF, EU,2015).

Figura 7. Imatge d'una refineria a Portugal



A continuació, es produeix el procés de conversió, mitjançant el qual les fraccions destil·lades es porten a unitats de conversió on tenen lloc **reaccions de craqueig, combinació i/o reformat**. A través de les reaccions de conversió, es modifiquen la mida i l'estructura dels hidrocarburs, generant compostos que no es troben al cru inicial i que aporten valor als productes refinats.

El **craqueig consisteix en el trencament dels hidrocarburs** en compostos més petits, cosa que dona lloc a productes més lleugers. De vegades, durant el craqueig es donen reaccions de polimerització en paral·lel, quan es combinen entre si molècules de la barreja. Hi ha tres mecanismes principals de craqueig: el craqueig tèrmic, el craqueig catalític i l'hidrocraqueig (BREF, EU,2015; *Enciclopèdia de Salut i Seguretat en el Treball*, OIT, 2012).

Craqueig tèrmic: en aquest tipus d'operacions, les molècules d'hidrocarburs es trenquen per les condicions de temperatura i pressió. Freqüentment, les unitats de craqueig tèrmic s'alimenten amb corrents residuals (residu atmosfèric o de buit). El nivell de descomposició depèn de les condicions específiques de temperatura i de pressió i del temps de reacció. Per aturar la reacció de craqueig el corrent de sortida es posa en contacte amb un corrent de refredament. Després, en una cambra de vaporització, gràcies a la reducció de la pressió, se separen els components lleugers dels pesats. Els components lleugers es porten a una columna de fraccionament. El craqueig terme revalora fins a un 20% del residu de buit i entre un 35-45% de l'atmosfèric.

Craqueig catalític: en aquests processos es desintegren els hidrocarburs pesants en fraccions més lleugeres (querosè, gasolina, GPL i/o matèries petroquímiques) gràcies a l'acció conjunta de temperatura, pressió i un catalitzador. Generalment té lloc en tres etapes bàsiques: reacció, en la qual reaccionen el catalitzador i l'afluent; regeneració, el catalitzador es reactiva per ser reutilitzat; i fraccionament, que consisteix en la separació dels hidrocarburs craquejats. En comparació amb l'hidrocraqueig es produeix una dessulfuració limitada, ja que no es fa servir hidrogen. Les unitats de craqueig catalític fluid (FCC) són les unitats de craqueig catalític més comunes.

Hidrocraqueig: en aquests processos tenen lloc simultàniament dues reaccions: hidrogenació i craqueig. Les reaccions d'hidrocraqueig es produeixen a alta pressió parcial d'hidrogen (ambient reductor) davant d'un catalitzador metàl·lic. El corrent d'alimentació principal de l'hidrocraquejador és la fracció pesada destil·lada a la unitat de destil·lació de buit. Depenent del catalitzador elegit i la matèria primera, els productes tindran més contingut en nafta, destil·lats mitjans o olis lubricants. A l'hidrocraqueig es trenquen els hidrocarburs pesants alliberant sofre, nitrogen i oxigen. Aquestes impureses poden reduir l'acció del catalitzador. Per això, en molts casos la primera matèria se sotmet a una etapa prèvia d'**hidrotractament**. En aquesta reacció, les impureses reaccionen amb l'hidrogen i són eliminades en forma hidrogenada (H₂S, NH₃, H₂O) en una etapa posterior de deshidratació. Entre altres efectes s'aconsegueix la dessulfuració i la desnitrogenació del substrat.

Dins el craqueig tèrmic, destaca per la seva intensitat la **coquitxació (o reaccions de coc)**. Aquest procés s'utilitza principalment per reduir la quantitat de fusts residuals de baix valor, transformant una part en combustibles de transport, com ara gasolina i dièsel.

Les reaccions de coc són processos de destrucció tèrmica que tenen lloc a altes temperatures i pressions. Per això, la qualitat del substrat (en termes de metalls pesants o altres impureses) no és un factor crític. En conseqüència, la coquitxació s'aplica predominantment quan hi ha un grau d'impureses tal que el corrent no es pot transformar per processos de conversió catalítica. Són substrats típics de les operacions de coquitxació els fangs de refinaria, les sorres bituminoses, el betum, olis d'esquist, quitrà d'hulla i altres residus pesats.

Un dels processos més habituals és la **coquitxació retardada**. Aquest procés presenta rendiments superiors al 80%, és a dir, entre el 65-75% del substrat es revalor a productes lleugers.

Aquests rendiments poden optimitzar-se integrant la coquitxació amb un procés de gasificació donant lloc al que es coneix com a reacció de coc flexible (Flexicoking). En aquest cas, del 84% al 88% de l'afluent es converteix en productes gasosos o líquids. A més, pràcticament tots els metalls del substrat inicial es concentren en els sòlids residuals purgats durant el procés (BREF, EU, 2015; Enciclopèdia de Salut i Seguretat en el Treball, OIT, 2012).

En les reaccions de **craqueig catalític**, l'activitat del catalitzador es pot veure comprometida per l'acumulació de carboni residual (coc) sobre la seva superfície. Per tant, el catalitzador s'ha de regenerar contínuament.

Els catalitzadors utilitzats en les unitats de craqueig catalític són normalment materials sòlids (zeolita, hidrosilicat d'alumini, argila bentonítica tractada, terra de batan, bauxita i alúmina-sílíce) en forma de pols, grànuls o pastilles. La majoria dels catalitzadors utilitzats contenen **zeolites amb metalls** i diferents tipus **d'alúmines i argiles**. Normalment, a l'etapa de regeneració del catalitzador, les impureses són arrossegades per un corrent de vapor, netejant el catalitzador i permetent que reutilització. La quantitat de catalitzador perdut a les etapes del reactor i del regenerador s'equilibra mitjançant l'addició de catalitzador nou.

i

Les reaccions de craqueig permeten valoritzar fluxos residuals de la refinaria. Per exemple, el residu pesat generat a la columna de destil·lació al buit es pot utilitzar per obtenir fueloil sempre que es **redueixi la seva viscositat** prèviament. Per això, el residu pot tractar-se tèrmicament en unitats de **craqueig**. En condicions relativament suaus de temperatura, entre el 10-15% del residu es trenca en fraccions més lleugeres, reduint-se la viscositat.

Dins de les reaccions de craqueig, aquelles unitats en què no es requereix de catalitzadors són especialment adequades per a la revaloració de fluxos residuals. Atès que no es comprometrà cap activitat catalítica, la qualitat del flux d'entrada, en termes de metalls i sofre, no és tan rellevant. (BREF, EU, 2015; Enciclopèdia de salut i seguretat a la feina, OIT, 2012).

i

Els residus pesats generats a les unitats de craqueig es poden reciclar per refredar el corrent principal, cosa que permet aturar la reacció en el cas del craqueig tèrmic). (BREF, EU, 2015; Enciclopèdia de salut i seguretat a la feina, OIT, 2012).

i

Com a part del procés, la **coquitació** també produeix coc de petroli, que és essencialment carboni sòlid amb quantitats variables d'impureses i baix contingut en hidrogen. Per cada tona de matèria primera que entra a les unitats de coquitació es produeixen 0,13 tones de coc de petroli.

El coc de petroli es pot utilitzar per generar calor, en indústries com la cimentera, o en la indústria de metalls per produir ànodes o acer. La destinació final d'aquest residu depèn de la matèria primera a partir de la qual es va generar. Així, per exemple, els olis i residus aromàtics són matèries primeres adequades per a la producció de coc d'ànode mentre que els residus atmosfèrics o de buit donen lloc a un tipus de coc que es fa servir preferentment com a combustible (BREF, EU, 2015).

i

Al corrent principal que alimenta la unitat de **craqueig catalític** es poden barrejar altres fluxos com ara gasoil pesat procedent de la unitat de destil·lació atmosfèrica, gasoil de coquitació, oli desasfaltat i/o extractes d'unitats de tractament d'olis.



i

Al corrent principal (destil·lat pesat de la torre de buit) que alimenta l'**hidrocraquejador** es poden afegir altres substrats com olis de la unitat de craqueig catalític, els gasoils pesats de la unitat de coquitació, extractes d'olis lubricants, destil·lats mitjans, fueloils residuals i crus reduïts.

El residu pesat generat a l'hidrocraqueig s'envia a la piscina de fueloils o es processa posteriorment en un craquejador catalític o unitat de coquitació.

D'altra banda, pel que fa a la combinació, hi ha **dos processos de combinació: la polimerització i l'alquilació**. Mitjançant aquestes reaccions les olefines (alquens de baix pes molecular) generades a les unitats de craqueig (trencament de molècules) es combinen entre si per tal de fabricar gasolines de més valor afegit.

- **Alquilació:** el terme alquilació s'usa per a la reacció d'olefines amb isobutà, per formar isoparafines de més pes molecular amb un alt índex d'octans. El procés es fa a baixa temperatura i en presència d'àcids forts. Les olefines de baix pes molecular (C3-C5) i l'isobutà s'utilitzen com a matèries primeres per a unitats de llogar. Les olefines de baix pes molecular s'originen en els craquejadors catalítics i els coquitadores, mentre que l'isobutà es produeix en hidrocraquejadors, craquejadors catalítics, reformadors catalítics, unitats de destil·lació de cru i processament de gas natural. El producte resultant s'anomena alquilat. L'alquilat és un component utilitzat en la fabricació de gasolina d'alt octanatge.
- **Polimerització:** aquest procés es fa servir per convertir propè i butè en benzina d'alt octanatge. El procés és similar a la llogar en termes d'entrades i sortides, però sovint s'utilitza com una alternativa menys costosa. Les reaccions solen tenir lloc a alta pressió i en presència d'un catalitzador compost per àcid fosfòric adsorbit sobre sílice natural i extruït en grànuls o en forma de cilindres petits. En la majoria dels casos, el propens i el butè d'entrada provenen del craqueig catalític dels gasos líquats del petroli (GLP).

i

Els **processos d'alquilació** utilitzen fonamentalment dos catalitzadors àcids: l'àcid fluorhídric (HF) o l'àcid sulfúric (H_2SO_4). Sovint el reactor està connectat a una unitat de regeneració del catalitzador que separa el llogat de l'àcid. El catalitzador recuperat és reintroduït al reactor juntament amb una quantitat d'àcid nou. En el procés també es genera una fracció residual de quitrans àcids. Aquests residus es neutralitzen i moltes vegades s'incineren.

Finalment, les **reaccions de rectificació o reformat** tenen com a objectiu millorar les qualitats dels productes amb l'objectiu que s'ajustin millor al seu ús final. Algunes de les propietats clau dels combustibles refinats són l'índex de octans o el contingut en sofre. Les reaccions de reformat més freqüents són:

- **El reformat catalític:** en aquestes unitats es transformen les nafes pesades de baix octanatge per augmentar l'octanatge i la quantitat d'hidrocarburs aromàtics. El producte resultant s'utilitza com a primera matèria petroquímica i/o en la fabricació de gasolines. Hi ha quatre tipus principals de reaccions que ocorren durant els processos de reforma: deshidrogenació de nafens a aromàtics, ciclat de parafines a aromàtics, isomerització i hidrocraqueig. Durant la

reacció es produeix hidrogen com a subproducte principal. Aquest hidrogen se separa del producte i es recicla. Les característiques del producte que s'obté depenen de la temperatura i la pressió del reactor, el catalitzador utilitzat i la velocitat de reciclatge de l'hidrogen. Així mateix, a la reforma catalítica, la càrrega de nafta es tracta prèviament amb hidrogen per eliminar contaminants com el clor, el sofre i el nitrogen. Un cop tractada, el corrent de nafta es porta al reactor on es troba el catalitzador. Aquest catalitzador sol ser de naturalesa metàl·lica (petites quantitats de platí, molibdè o reni).

- **La isomerització:** en aquestes unitats es transformen molècules parafíniques de baix pes molecular (de 4 a 6 carbonis) en isoparafines amb alt índex d'octanatge. Les matèries primeres habituals són la nafta lleugera (provinent de les unitats d'hidrotractament hidrocrackeig i/o coquitació), els reformats lleugers o alguns fluxos de la unitat d'extracció de compostos aromàtics. Aquests fluxos d'alimentació són rics en butà, pentà i hexà. La reacció d'isomerització té lloc en presència d'hidrogen i catalitzador. L'ambient reductor té com a objectiu reduir l'acumulació de carboni residual al catalitzador. Com a catalitzador s'utilitza zeolita, zirconita sulfatada o àcid clorhídric. En molts casos hi ha recirculació de l'hidrogen i dels hidrocarburs. D'aquesta manera s'obtenen més alts índexs de conversió. Després de la isomerització, el corrent de sortida es porta a una columna d'estabilització. S'hi separen la fracció lleugera i la pesada. De la primera se n'obtenen combustible gasós i LPG. La segona es fa servir en la fabricació de gasolines.

i

Les matèries primeres per als processos de **reformat catalític** generalment s'hidrotraten primer per eliminar els compostos de sofre, nitrogen i contaminants metàl·lics. Els catalitzadors utilitzats en els processos de reformat catalític solen ser cars (ja que contenen metalls valuosos com el platí). Per això, la seva recuperació és econòmicament viable i es prenen precaucions addicionals per assegurar que el catalitzador no es perdi. En molts casos és el mateix proveïdor del catalitzador qui s'encarrega de substituir-lo i recuperar-lo (BREF, EU, 2017).

i

Si la unitat d'isomerització s'ha dissenyat perquè hi hagi recirculació d'hidrocarburs, també es genera un subproducte pesant. Aquest subproducte es pot valoritzar per obtenir benzè si s'envia a una unitat de reformat catalític (BREF, EU, 2017).

- Finalment, es produeixen processos de tractament, que tenen com a objectiu comú eliminar les impureses o compostos del petroli que puguin interferir amb el bon funcionament de la refinaria o l'ús final del producte. Alguns exemples de contaminants són compostos orgànics que contenen sofre, nitrogen i oxigen, metalls dissolts i/o sals inorgàniques.

Fins ara ja s'han esmentat dos processos de tractament importants; la **dessalinització del cru** i l'**hidrotractament**. Altres tractaments rellevants són:

- **Desmercaptització:** mitjançant l'addició de compostos químics com l'àcid sulfúric s'eliminen compostos ensofrats (àcid sulfhídric, tiofè i mercaptà) i es redueixen els nivells de CO₂.
- **Desasfaltat:** mitjançant la utilització de propà o barreges de propà i butà, s'extreuen els asfalts de la fracció residual generada durant la destil·lació al buit. Després del desasfaltat, el corrent principal es fa servir en la fabricació de ceros i lubricants. Els asfalts es fan servir per fabricar asfalt.

- **Barrejat:** l'objectiu d'aquesta etapa final és combinar en les proporcions adequades les diferents fraccions de producte obtingudes a la refinaria per obtenir combustibles llestos per comercialitzar. En aquesta fase també s'hi poden afegir additius que milloren les propietats dels combustibles com l'etanol i el MTBE (metil tert-butil èter) que ajuda a corregir l'índex d'octans.

i

A les refineries, la generació de residus és relativament petita en comparació a la quantitat de matèries primeres que processa. Els principals residus són els **fangs provinents del tractament de les aigües residuals, els fangs oliosos que queden als tancs, residus químics (com catalitzadors rebutjats, reactius i mitjans de reacció) i cendres de l'incinerador** (BREF, EU,2015).

i

En el cas dels catalitzadors, molts estan compostos per metalls d'alt valor, cosa que fa viable econòmicament la recuperació. Amb freqüència, l'empresa que els subministra s'encarrega també de substituir-lo i regenerar-lo, recuperant-se en gran mesura els metalls pesants. Els reactius i mitjans de reacció es reutilitzen en la mesura del possible (BREF, EU, 2015).

i

També es generen aigües residuals que transporten compostos solubles i insolubles com a derivats del sofre, amoníac o compostos orgànics. Aquests efluent són tractats per complir els límits d'abocament de cada compost i els fangs resultants s'utilitzen per a la recuperació de nutrients o es valoritzen energèticament (BREF, EU, 2015; Declaració mediambiental 2020, BP).

i

Des del sector del refinament, s'han impulsat diversos projectes per aprofitar residus de refinaria. Un exemple és la iniciativa Ecoasfalts de Cepsa, que es va començar a desenvolupar el 2015 juntament amb la Universitat de Granada. L'objectiu és incorporar els residus sòlids (com catalitzadors esgotats) generats a les instal·lacions de la companyia situades a Huelva i Cadis en els processos de producció d'asfalts i materials de pavimentació.

i

Un altre flux residual per aprofitar són els fangs de refinaria. En aquesta línia la Universitat Rey Juan Carlos està iniciant un projecte que té com a objectiu final la revaloració d'aquests efluent. En una primera fase, l'equip de treball se centrarà en la caracterització de les diferents fraccions d'aquests fangs: oliosa, aquosa i sòlida. Posteriorment, un coneixement més gran de la seva composició permetrà desenvolupar aquelles estratègies de revaloració més adequades, com, per exemple, optimitzar les operacions de pretractament de l'efluent per augmentar la quantitat de matèria orgànica disponible. Així, es poden obtenir millors rendiments en etapes posteriors de digestió anaeròbia.

Figura 8. Producció d'asfalt i pavimentació



Font: Asefma.

b. Refineria del gas natural

El gas natural s'utilitza com a primera matèria per a la producció de combustibles i hidrocarburs lleugers. Generalment, conté una menor quantitat d'impureses que el cru de petroli i per això requereix menys etapes de processament.

La barreja d'hidrocarburs gasosos que arriba a les **plantes de gas natural** des dels punts d'extracció es tracta amb el doble objectiu d'eliminar les impureses i separar el gas liquat en 3 fraccions:

- Fracció rica en metà (Liquefied natural gas, LNG).
- Fracció rica en propà i butà (Liquefied petroleum gas, LPG).
- Condensat de gas natural (compost per hidrocarburs de més de cinc carbonis).

La fracció rica en metà es fa servir com a combustible. Les altres dues fraccions requereixen etapes addicionals de processament i es poden integrar a la refineria del petroli dins de la unitat de lleugers. La fracció LPG se separa en propà i butà en columnes de destil·lació. El condensat es tracta per obtenir querosè i nafta.

Perquè aquests productes es puguin vendre, cal reduir els nivells de contaminants fins als mínims permesos. L'afluent que arriba a les plantes arrossega contaminants de naturalesa diversa com sorres, compostos metàl·lics, gasos àcids o compostos químics afegits al pou d'extracció (p.ex. glicol). Les principals unitats de purificació són:

- Eliminació de gasos àcids: en aquesta unitat se separa el CO_2 , l' H_2S i el SO_2 del corrent principal d'hidrocarburs. Aquesta etapa també es coneix com a endolciment. A Europa i EE.UU. el sulfur d'hidrogen s'elimina comunament per absorció en solucions d'amines.
- Eliminació de mercuri: se separa mitjançant la deshidratació del gas natural.



i

En general, es considera que el gas natural té un impacte ambiental menor en comparació amb altres combustibles fòssils, com ara el carbó o el petroli.

Requereix menys etapes de tractament que en el cas del cru, per la qual cosa la **generació de residus és menor**. Durant el seu tractament no es generen efluent a tractar, ni escòries o fraccions residuals gràcies al fet que el seu nivell de puresa és més gran (Gas Natural i Medi Ambient, MITECO).

1.1.3. Producció de combustibles i altres productes de refinaria a partir de matèries primeres renovables i/o secundàries

A partir del petroli i del gas natural es produeixen la immensa majoria de productes químics orgànics. No obstant això, tots dos són recursos naturals no renovables l'explotació dels quals no pot ser il·limitada. Davant d'aquesta problemàtica s'han desenvolupat alternatives per a la producció de combustibles i altres productes de refinaria (com l'asfalt) a partir de primeres matèries renovables i/o residuals.

Des de fa anys es produeixen biocombustibles com el bioetanol o el biogàs. També s'estan fent esforços per incorporar a les refineries fluxos residuals tant biològics com a minerals (figura 7). A més, s'està estudiant la viabilitat d'implementar sistemes de captura, emmagatzematge i recuperació de CO₂ per produir ecocombustibles (figura 8).

Arran de les crisis energètiques dels anys 70 (i el consegüent encariment del preu del petroli) els biocombustibles van sorgir de nou com una alternativa i la seva producció a nivell industrial va prendre impuls (El sector dels biocombustibles. Una alternativa energètica, Fundació Cajamar, 2009). Els biocombustibles són carburants líquids i gasosos produïts a partir de biomassa, com el bioetanol, el biodièsel i el biogàs.

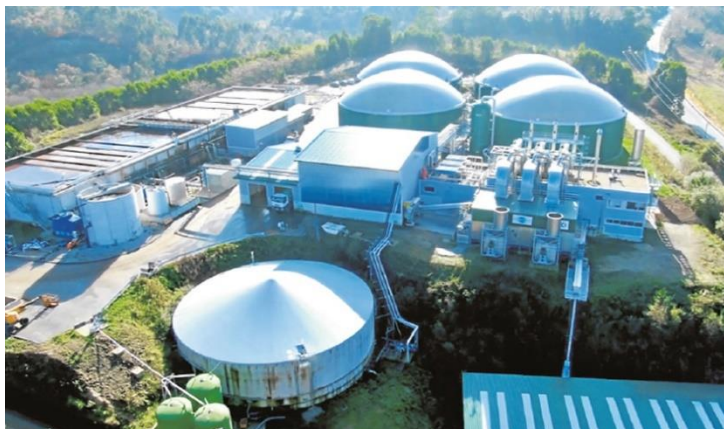
El **bioetanol** és un substitut de la gasolina que es pot produir a partir de la fermentació alcohòlica de cultius energètics rics en sucre i/o midó com la canya de sucre o els cereals.

El **biodièsel** és un substitut del dièsel que es pot produir a partir de la transesterificació d'olis vegetals i metanol (o altres alcohols). Aquests olis vegetals poden provenir de cultius com la colza, el gira-sol o el palmell.

Els biocarbursants es poden incorporar a les unitats d'operació convencionals de les refineries i generalment es barregen en diferents proporcions amb els combustibles fòssils refinats. Això permet aprofitar les infraestructures ja existents.

El **biogàs** és un substitut del gas natural que es produeix per digestió anaeròbia de substrats orgànics. En els digestors anaerobis gràcies als bacteris metanogènics la matèria orgànica dona lloc a una barreja gasosa composta majoritàriament per CH₄ i CO₂. Aquest biogàs es pot utilitzar com a combustible en vehicles, per a la generació d'electricitat i calor (unitat de cogeneració) o com a matèria primera a la síntesi de biometanol (Biocombustibles de primera, segona i tercera generació: què són? com contribueixen a reduir emissions ?, AOP, 2021).

Figura 9. Imatge d'una planta amb digestors anaeròbics



Font: AEBIG.

El 30 de març de 2021 es va aprovar el **Reial decret per al foment de l'ús de biocarburants**. A través d'aquesta llei, queden regulats els objectius de venda per al 2021 i el 2022, establint una obligació de penetració de biocarburants sobre el total de vendes de combustibles en el transport d'un 9,5% per al 2021 i d'un 10% per al 2022. Aquests objectius estan alineats amb el Pla Nacional Integrat d'Energia i Clima (PNIEC) 2021-2023, on es fixa una quota mínima d'energia renovable en el transport del 28% el 2030.

i

Els biocombustibles produïts a partir de cultius agrícoles rics en sucres o lípids es coneixen com a combustibles de primera generació. Tot i que permeten reduir la dependència de recursos fòssils generen problemes de competència per l'ús de la terra (desplaçament de cultius alimentaris).

Per això sorgeixen els biocombustibles de **segona generació** (o combustibles avançats) que es fabriquen a partir de **biomassa residual** com a biomassa llenyosa (lignocel·lulòsica) o residus sòlids urbans i agrícoles (Biocombustibles de primera, segona i tercera generació: què són? com contribueixen? reduir emissions?, AOP, 2021).

i

La **biomassa rica en lípids** es pot introduir a les refineries i co-processar a les unitats d'hidrotractament o craqueig catalític ja existents. Aquestes matèries olioses poden provenir de fluxos residuals domèstics, com l'oli de cuina usat, o de la indústria agroalimentària, com els residus de la destil·lació i el refinat d'olis vegetals (Estratègia per a l'evolució cap als ecocombustibles, AOP, 2019; Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

i

La **biomassa lignocel·lulòsica** és un altre recurs per explotar. Atesa la complexitat estructural de la lignina, aquesta biomassa requereix un pretractament (com la piròlisi) abans d'entrar a les etapes d'hidrotractament/hidrocrackeig. Algunes fonts de biomassa lignocel·lulòsica residual a aprofitar són els residus de fusta forestals o alguns subproductes agrícoles (Estratègia per a l'evolució cap als ecocombustibles, AOP, 2019; Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

i

El biogàs també es pot obtenir a partir de fluxos residuals d'origens diversos com els **fems produïts a les explotacions ramaderes** o els **fangs generats a les plantes depuradores** (El sector del biogàs industrial a Espanya, MAPA, 2010).

A més, en els digestors també es genera un efluent residual conegut com a digestat que pot ser utilitzat com a fertilitzant.

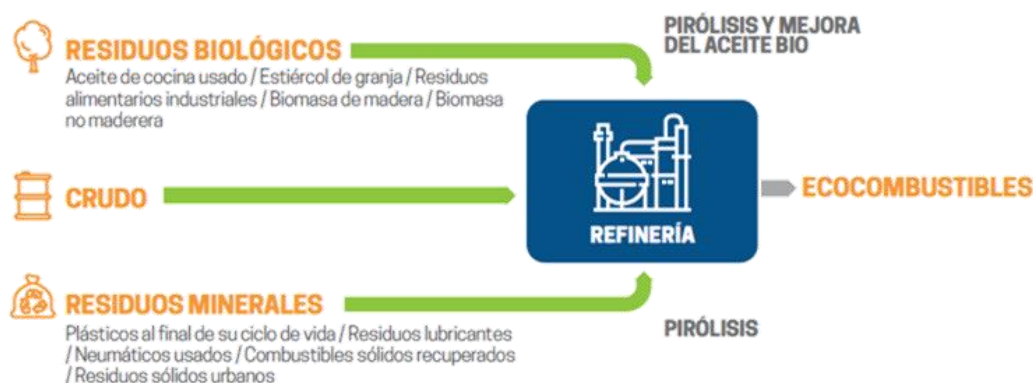
i

Finalment, la producció d'ecocombustibles també pot partir de **matèries primeres secundàries d'origen no biològic** com ara plàstics o pneumàtics usats o residus sòlids urbans (Estratègia per a l'evolució cap als ecocombustibles, AOP, 2019).

i

A Espanya, Repsol ja ha fixat objectius per a la propera dècada en relació amb la incorporació de residus com a matèries primeres. Per a l'**any 2025-2026** s'espera que el processament de deixalles (urbans, forestals, de pneumàtics i/o plàstics) a les refineries arribi als **4 milions de tones**, fet que suposa un 5% de la disponibilitat total d'aquest tipus de residus a Espanya (El País, 2021).

Figura 10. Integració de diferents residus en els processos de les refineries



Font: Estratègia per a l'evolució cap als ecocombustibles, 2019.

i

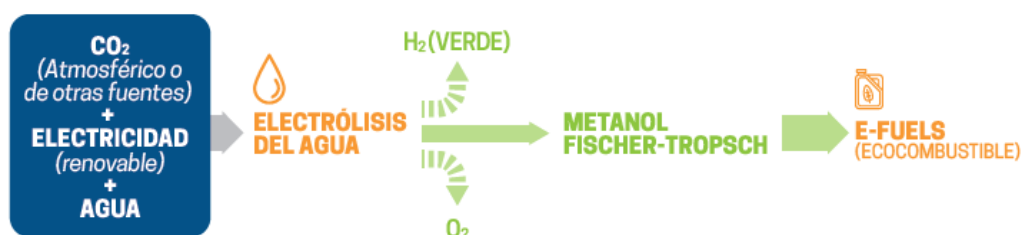
L'oli produït a les refineries i usat per les diferents indústries es pot recuperar i reutilitzar. Exemples d'usuaris finals on es podria recuperar l'oli són: tallers de reparació d'automòbils, grans consumidors industrials de lubricants (p. ex. ferreries, mines, centrals elèctriques i xarxes de distribució d'electricitat) i les grans flotes de transport (Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Oil and Gas of Mineral, EU, 2015).

i

Els pneumàtics usats es poden recuperar i reciclar per fabricar asfalt. Per això, la goma es polvoritza i després es barreja amb els asfalts produïts a la refineria (Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, EU, 2015).

Dins del marc del reaprofitament de residus com a primeres matèries secundàries, el **projecte europeu Rewofuel** està desenvolupant la tecnologia necessària per generar biocombustibles a partir de residus vegetals mitjançant reaccions d'hidròlisi. Això permetria obtenir bioisobutè com a producte principal i diversos coproductes com la lignina i el biogàs, que poden tenir aplicacions energètiques o utilitzar-se per a la formulació de betums, l'alimentació animal o com a fertilitzants orgànics.

Figura 11. Ruta per a l'obtenció dels combustibles sintètics



Font: SUNFIRE, 2019.

Un dels residus amb més impacte ambiental de les refineries són les emissions gasoses de CO₂. Amb l'objectiu de reduir-les s'han proposat diferents estratègies com augmentar l'eficiència energètica de les instal·lacions, utilitzar fonts d'energia baixes en carboni (hidrogen verd i GLP), implantar tecnologies de **captura, emmagatzematge i reutilització del CO₂ i/o utilitzar matèries primeres baixes en carboni**.

S'estima que mitjançant la implementació de tecnologies per a la captura de CO₂ es podria augmentar entre un 40% i un 52% la reducció d'emissions del sector del refinament a Europa.

Entre les diferents tecnologies, una de les més prometedores són els sistemes d'absorció amb amines ja que es podrien utilitzar part de la infraestructura ja existent a les refineries.

El **CO₂ capturat** podria ser reutilitzat com a **matèria primera** en múltiples aplicacions com la formulació de polímers, l'obtenció d'ecocombustibles, o la fabricació del ciment i altres materials de construcció.

Per fabricar combustibles sintètics a partir d'aquest CO₂ capturat, es pot fer reaccionar amb H₂ mitjançant el **procés de Fischer-Tropsch** per donar lloc a hidrocarburs líquids (figura 11). El procés de Fischer-Tropsch és habitual a la indústria del refinament ja que permet obtenir hidrocarburs líquids a partir del gas de síntesi (Estratègia per a l'evolució cap als ecocombustibles, AOP, 2019).

i

Segons dades de l'any 2018, per cada tona de cru refinada s'emeten de 100 a 200 kg de CO₂ (Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

1.1.4. Indústria petroquímica

La petroquímica és el conjunt de processos destinats a transformar els hidrocarburs en productes químics d'interès. El 2017, el 95% dels productes químics orgànics s'obtenien a partir del cru i el gas natural. Amb aquests recursos naturals, es fabriquen una gran varietat de matèries primeres intermèdies el destí final de les quals pot ser la indústria dels fertilitzants, els plàstics, l'alimentària, la farmacèutica o la tèxtil (*El petroli, Fitxes didàctiques*, AOP, 2003).

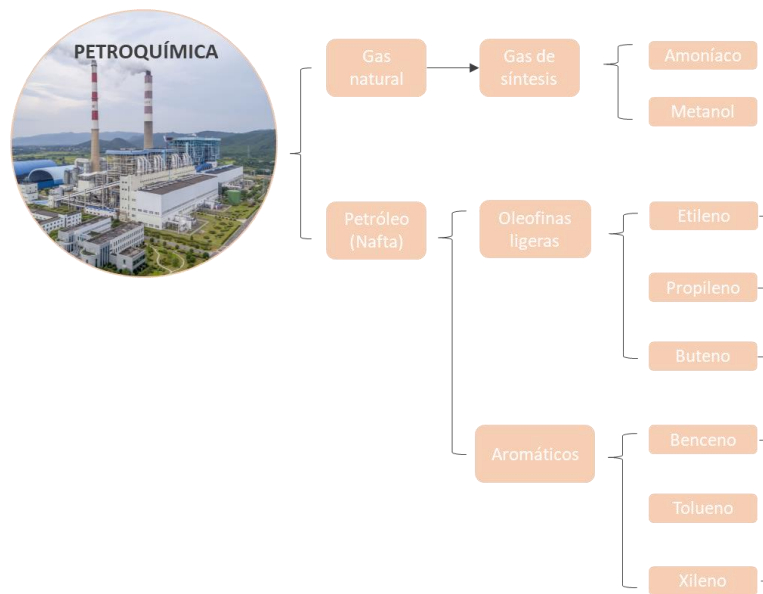
Les principals matèries de base que es generen a la indústria petroquímica són el metanol, l'etilè, el propilè, el butadiè, el benzè, el toluè i els xilens (Chemical Economics Handbook, IHS Markit, 2020).

El metanol s'obté a partir del gas natural. En una primera etapa el gas natural es transforma en gas de síntesi que posteriorment es fa servir per produir hidrogen a gran escala.

D'altra banda, **l'etilè, el propilè i el butadiè** pertanyen a un mateix grup d'hidrocarburs alifàtics insaturats conegut com a **olefines lleugeres**. En canvi, el **benzè, el toluè i els xilens** són **compostos aromàtics**. Els compostos aromàtics són hidrocarburs cíclics insaturats. Tots dos són bones matèries primeres gràcies a la reactivitat química que els confereixen els seus dobles enllaços. Així mateix, els dos grups s'obtenen a partir de la nafta, la fracció lleugera del destil·lat del cru (*El petroli, Fitxes didàctiques*, AOP, 2003).

Posteriorment, aquestes primeres matèries intermèdies se sotmeten a diverses reaccions de transformació amb l'objectiu d'incorporar altres grups funcionals. Així, es produeixen una àmplia varietat de productes intermedis i monòmers orgànics com alcohols, aldehids, cetones, àcids, nitrils, amines i/o compostos orgànics clorats. Finalment, amb aquests productes intermedis es fabriquen productes finals d'alt valor com a dissolvents, detergents, plàstics, gomes, colorants i productes farmacèutics.

Figura 12. Petroquímica. Diagrama de processos



Font: Elaboració pròpia a partir de AOP.

El metanol es produeix mitjançant la transformació catalítica del gas de síntesi, compostat per CO, CO₂ i H₂. Aquest gas de síntesi s'obté alhora del craqueig catalític del gas natural. Aquesta operació es pot fer a baixa o alta pressió. El metanol resultant pot utilitzar-se per a la fabricació de solvents o com a matèria primera per a la fabricació de formaldehid, àcid acètic i MTBE (additiu per a carburants) (BREF, EU, 2017).

i

El procés de producció de metanol a partir del gas natural genera emissions gasoses (NO_x i CO₂), aigües residuals (que van a plantes de tractament) i residus que es reutilitzen o s'incineren (BREF, EU, 2017).

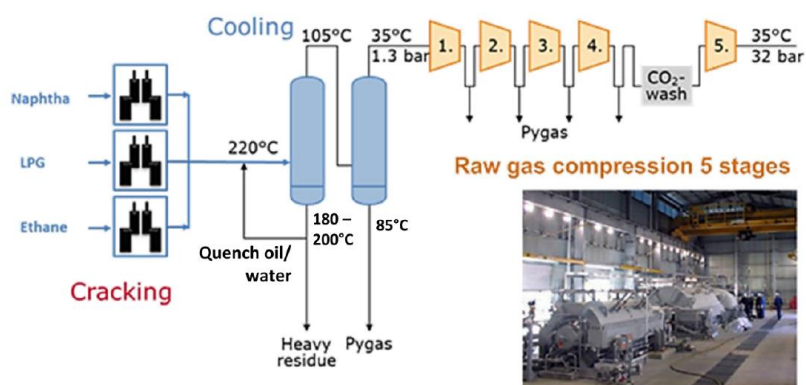
Les olefines lleugeres poden produir-se mitjançant els processos següents:

- Craqueig per vapor.
- Craqueig catalític (veure secció sobre la refinaria del petroli).
- Deshidratació de l'etanol.
- Deshidrogenació del propà.
- Reaccions de Fischer-Tropsch (a partir del gas de síntesi).
- Catàlisi heterogènia del metanol.

No obstant això, a nivell europeu el procés més estès és el craqueig per vapor (Figura 9). Com a matèries primeres s'utilitzen hidrocarburs saturats, principalment la fracció de nafta líquida, però també es poden emprar altres fraccions com els LPG o l'età. Com a resultat, s'obté una proporció majoritària d'olefines lleugeres, però també una sèrie de coproductes i subproductes com ara hidrogen, metà, alcans i alquins.

En el procés es distingeixen 4 etapes: piròlisi, fraccionament primari, purificació de gas i fraccionament de coproductes. En primer lloc, matèria primera es preescalfa i s'introdueix juntament amb el corrent de vapor a la unitat de craqueig. Després del trencament molecular, el gas es refreda en una columna de refrigeració que separa el gas craquejat dels hidrocarburs més pesats (p. ex. gasolina). En aquesta etapa es pot utilitzar aigua o oli com a refrigerant. A continuació, el gas craquejat es porta a unitat de compressió multietapa. En algun punt d'aquesta unitat, té lloc la purificació del gas, eliminant-se el CO_2 i els compostos ensofrats. Generalment, aquesta purificació es duu a terme mitjançant rentats càustics. Finalment, en sortir de la unitat de compressió, el gas es deshidrata i es condueix a la unitat final de fraccionament. En ella, mitjançant l'ús de diverses columnes se separen la barreja d'hidrocarburs en les diferents fraccions (C_2 , C_3 , C_4 i aromàtics) (BREF, EU, 2017).

Figura 13. Diagrama del procés de producció d'olefines mitjançant craqueig per vapor



Font: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals, EU, 2017.

i

Els productes principals en la **producció d'olefines** són l'etilè i el propilè. No obstant això, també es generen diversos coproductes i subproductes com hidrogen, metà, età, propà, compostos C4 i *pygas* (residu pesat).

La fracció de metà/hidrogen habitualment s'utilitza com a combustible a les unitats de craqueig en substitució del gas natural. També es pot recuperar i purificar l'hidrogen per utilitzar-lo a les reaccions d'hidrogenació.

El propà i l'età es condueixen a les unitats de craqueig. El propà també es pot utilitzar per obtenir LPG.

Finalment, *les pygas* s'utilitzen com a matèria primera en la producció de compostos aromàtics. (BREF, EU, 2017).

i

Durant la **piròlisi** es produeixen olis i benzina residual. D'una banda, l'oli de piròlisi es fa servir com a combustible, com a matèria primera per a la producció de carbó negre o com a corrent d'entrada a les unitats de reformat catalític o reajustament de viscositat. De l'altra, la gasolina de piròlisi s'utilitza com a combustible o com a primera matèria per a la producció d'aromàtics.

També es generen altres residus típics de la indústria química com residus oliosos, hidrocarburs rics en sulfur (tractament càustic) i/o residus pesants de la **columna de fraccionament**. La capacitat de valoritzar aquests residus depèn dels equips de què disposi la planta petroquímica (BREF, EU, 2017).

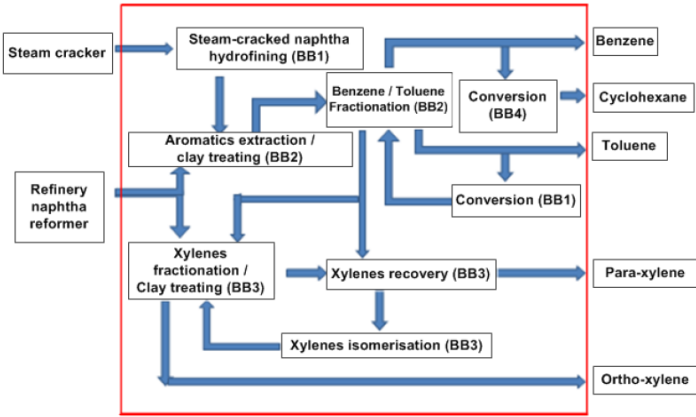
La producció de compostos aromàtics sol estar integrada dins de les refineries. Com a matèries primeres s'utilitzen els compostos generats en les reaccions de reformat de la nafta (68%), el residu generat (pygas) en la producció d'olefines (28%) i alguns subproductes derivats del refinament de carbó (p. ex. quitrà d'hulla). Els principals productes que s'obtenen són benzè, toluè, xilens (para-, orto- i meta-xilè) i ciclohexà.

La producció de compostos aromàtics implica tres processos. 1) Pretractament de la matèria primera (p. ex. hidrogenació del pygas), 2) Fraccionament i purificació dels diferents compostos i 3) Valorització dels compostos menys valuosos (per donar lloc a productes més valuosos).

Hidrofi de pygas: el residu generat durant el craqueig amb vapor de la nafta és ric en compostos aromàtics. Prèviament a la recuperació d'aquests compostos, cal tractar el flux residual per eliminar els compostos indesitjats. Aquest procés consta de 3 fases: una columna de destil·lació, una unitat d'hidrogenació i una altra final d'estabilització. Gràcies a aquest procés s'eliminen les diolefines, els compostos sofrats i aquells amb menys de 5 carbonis.

Extracció d'aromàtics i tractament d'argiles: els processos convencionals de destil·lació utilitzats en refineria no són adequats per a l'aïllament de compostos aromàtics perquè presenten punts d'ebullició similars als components no aromàtics. En conseqüència, la seva separació es duu a terme mitjançant extracció líquid-líquid o destil·lació extractiva. Després, el corrent de compostos aromàtics es tracta amb argiles per eliminar-ne les impureses i finalment els diferents compostos es fraccionen en una sèrie de columnes de destil·lació. Consecutivament se separa el benzè, el toluè i finalment els xilens. A la columna de fraccionament de xilens també s'introdueixen com a matèria primera el corrent del reformat catalític de la nafta i de les reaccions d'isomerització de xilens (BREF, EU, 2017).

Figura 14. Diagrama del procés de producció de compostos aromàtics



Font: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals, EU, 2017.



Els **compostos aromàtics** també es poden fabricar a partir del residu de coc generat durant la producció de ferro i acer.

Durant la producció de compostos aromàtics es generen gasos de combustió i emissions de COV durant l'emmagatzematge. Alguns d'aquests fluxos poden tenir un cert valor, no només per a la revaloració tèrmica sinó també per a la recuperació de compostos d'interès com l'hidrogen.

També es produeixen corrents residuals de catalitzadors, argila i solvents usats, que en la mesura del possible es recuperen (BREF, EU, 2017).

i

En algunes unitats operatives com pot ser la **hidrogenació del pygas**, com a conseqüència de la reacció es van dipositant sobre els catalitzadors restes de coc.

Això disminueix la seva eficiència. Per això, cal regenerar el catalitzador mitjançant mètodes in situ o ex situ. En els mètodes in situ el coc s'elimina mitjançant gasos corrents gasosos. En alguns casos, com a resultat final, s'obté una barreja líquida d'hidrocarburs que es valoritzen energèticament per combustió (BREF, EU, 2017).

i

El residu pesat generat durant les etapes de fraccionament dels compostos aromàtics està compost per components aromàtics de més de nou carbonis i subproductes procedents del tractament amb argiles. Aquest flux residual s'envia habitualment a unitats addicionals de refinaria per obtenir productes d'interès (BREF, EU, 2017).

i

Durant la **producció d'aromàtics** es produeixen diversos subproductes com a hidrogen, compostos aromàtics de més de 9 carbonis i altres hidrocarburs. La quantitat de material que no es considera residu i que es pot aprofitar varia entre els 5 i els 100 kg per tona de producte principal.

Durant els processos de regeneració dels catalitzadors es produeixen corrents residuals. Les quantitats oscil·len entre els 0,0015-0,04 kg per tona de producte principal a la primera unitat de refinat per hidrogen i entre els 0,009-0,12 kg per tona a la segona. Quan el catalitzador s'esgota s'envia a una empresa externa que s'encarrega de recuperar els metalls.

A més, durant totes les etapes de la producció d'aromàtics es gasten argiles. Aquestes argiles s'incineren o s'envien a una empresa externa perquè les gestioni (BREF, EU, 2017).

1.1.5. Matèries primeres plàstiques i per a la fabricació de cautxú i làtex

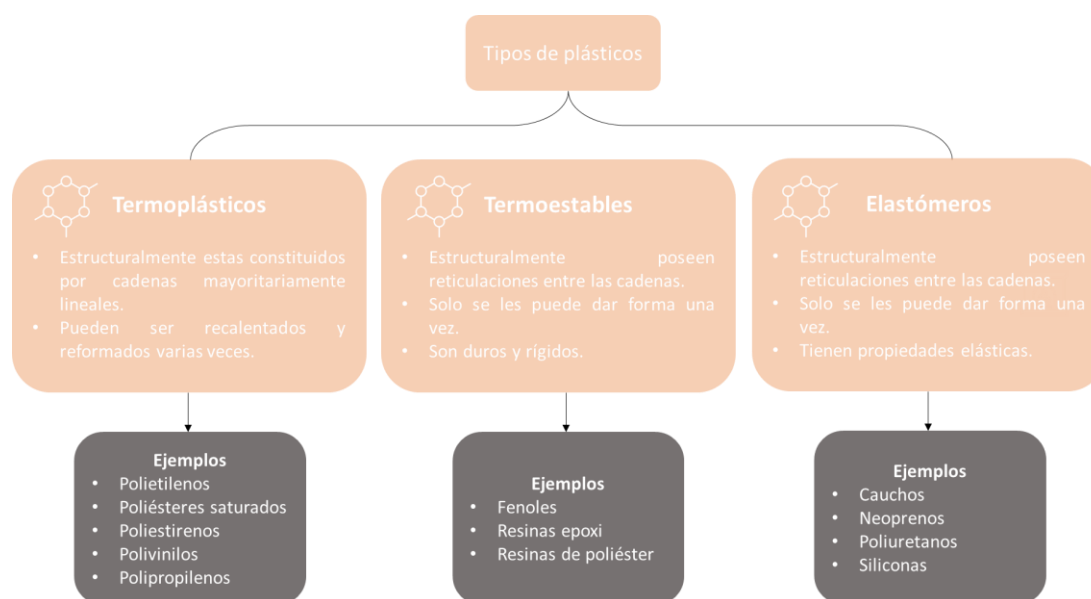
La indústria de producció de polímers sintètics (fibres tèxtils, plàstics, làtex i cautxú) depèn de la indústria petroquímica. Les matèries primeres petroquímiques es transformen mitjançant reaccions de conversió en monòmer de base. Posteriorment, mitjançant reaccions de polimerització, els monòmers s'uneixen entre si formant llargues cadenes de polímers. Depenent de com s'enllacin les cadenes polimèriques entre si, es distingeixen 3 tipus de materials: **polímers termoplàstics**, **polímers termoestables** i **elastòmers**. Els plàstics poden ser termoplàstics o termoestables, mentre que el làtex i el cautxú sintètic es consideren elastòmers.

Pel que fa a les **matèries primeres** del sector, els plàstics deriven principalment de l'etilè, el propilè, el benzè i el toluè, mentre que les principals matèries primeres del làtex i el cautxú són el butadiè i el benzè. També es poden considerar matèries primeres de la indústria de producció

de polímers els additius com a antioxidants, colorants, lubricants o retardants de flama. En la majoria dels casos, aquests additius s'afegeixen després de la polimerització. La seva addició afegeix propietats funcionals però pot dificultar el reciclatge (How plastics are made, American Chemistry Council); *Què són els plàstics?*, Plàstics Europe; BREF (Polymers), EU,2007; BREF (Organic), EU,2017).

Pel que fa als productes finals, el làtex i el cautxú sintètic s'utilitzen principalment per fabricar pneumàtics i en la construcció, mentre que els plàstics s'utilitzen majoritàriament per a la producció d'envasos i en construcció.

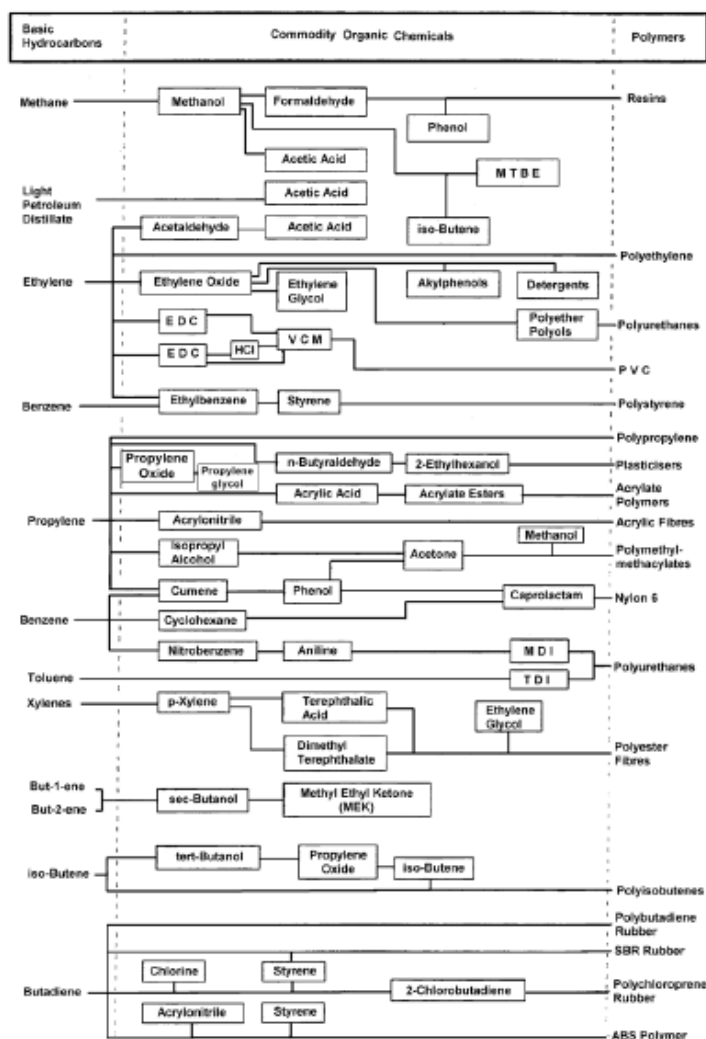
Figura 15. Tipus de polímers sintètics principals



Font: elaboració pròpia a partir de dades de PlasticsEurope.

A la figura 13 se sintetitza la correlació entre les matèries primeres petroquímiques i els polímers que se n'obtenen (fibres sintètiques, plàstics i cautxú).

Figura 16. Vies de producció de polímers d'interès a partir de les primeres matèries petroquímiques



Font: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals, EU,2010.

Les **reaccions de polimerització** es poden donar a través de dos mecanismes: les reaccions d'addició i les de condensació.

A les reaccions d'addició els monòmers s'uneixen entre si sense pèrdua d'àtoms, per la qual cosa no es generen subproductes. Perquè es doni la reacció es requereixen catalitzadors com el peròxid d'hidrogen o els catalitzadors iònics de naturalesa organometàl·lica. Els monòmers que no s'uneixen al polímer se separen del producte final per reutilitzar-se o valoritzar-se energèticament. Mitjançant aquest tipus de reacció es produeixen el polietilè (PE), el polipropilè (PP), el clorur de polivinil (PVC) i el poliestirè (PS).

A les reaccions de condensació, quan els monòmers s'uneixen entre si, hi ha pèrdua d'àtoms que generalment donen lloc a una molècula d'aigua. La reacció té lloc entre els grups funcionals (p. ex. alcohol-àcid) dels monòmers. En la majoria dels casos s'afegeixen sals metàl·liques com a catalitzador. Mitjançant aquest tipus de reaccions s'obtenen les silicones, el polièster o el niló (poliamides) (How plastics are made, American Chemistry Council; Què són els plàstics?, Plastics Europe; BREF, EU, 2007).



En el procés de producció d'elastòmers és habitual que a més de la polimerització tingui lloc una **reacció** anomenada **vulcanització**. A la vulcanització els dobles enllaços de les cadenes de l'elastòmer es trenquen i es lliguen a àtoms de sofre. D'aquesta manera, les cadenes queden unides entre si per ponts disulfurs. L'objectiu de la vulcanització és modificar les característiques de l'elastòmer, reduint-ne la capacitat de deformació plàstica (major rigidesa), però mantenint-ne les propietats elàstiques (Unitat 15. Materials Polimèrics i Compostos, Universitat Politècnica de València).

1.1.6. Producció de matèries primeres petroquímiques a partir de matèries primeres renovables i/o secundàries

De manera anàloga al que presenta la secció 1.1.3, les matèries primeres petroquímiques també poden produir-se a partir de matèries primeres renovables i/o secundàries.

A partir del biogàs o el bioetanol és possible fabricar productes d'interès per a la indústria química com el **biometanol** o resina de **biopolietilè** seguint els diagrames de producció de la petroquímica convencional.

El metanol és un hidrocarbur que es pot utilitzar com a combustibles o com a matèria primera petroquímica. Alguns dels seus usos finals i intermedis són la producció de combustibles, la fabricació d'altres productes com el formaldehid o la producció de dissolvent per a tintes o adhesius.

En la fabricació de **biometanol** s'utilitza freqüentment com a matèria primera biomassa lignocel·lulòsica. Aquesta biomassa es gasifica i posteriorment té lloc la conversió catalítica dels gasos obtinguts (CO_2 i H_2). Aquest procés passa a altes temperatures (al voltant dels 400°C) i pressió (40-80 atm) (Estudi bàsic sobre del sector dels biocarburants, Agència Andalus de l'Energia, 2011).

El metanol també es podria produir de forma sintètica a partir de la CO_2 capturat de les emissions d'activitats industrials i gasos d'escapament de vehicles (veure secció 1.1.3), contribuint a l'establiment d'una economia circular al sector de la refinació i la petroquímica (Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

i

Segons l'informe Visió 2050 de Fuels Europe del 2018, fabricar amoníac, metanol, olefines i aromàtics a partir de la biomassa suposa un increment del cost de producció entre **dues i cinc vegades superior en comparació a les matèries primeres petroquímiques convencionals**. Per tant, la viabilitat econòmica de la incorporació de primeres matèries secundàries al sector es veu limitada per la necessitat d'optimitzar els processos disponibles.

A partir del bioetanol (vegeu secció 1.1.3) es pot produir **resina de biopolietilè** de forma similar al seu anàleg fòssil. Els monòmers de bioetilè s'obtenen gràcies a la deshidratació catalítica del bioetanol i posteriorment es polimeritzen seguint el mateix mecanisme (polimerització per addició) i les mateixes condicions d'operació que en el cas de l'etilè fòssil. D'aquesta manera, no

cal invertir en nous equips. A més, el mecanisme de reciclatge del biopolietilè també és igual al del polímer convencional (Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits, Fabio et al., 2020).

Altres biopolímers la fabricació dels quals ja és possible són l'àcid polilàctic (PA), els polihidroxialcanoats (PHA), l'àcid poliglicòdil (PGA) i el biopolietilenè tereftalat. En part dels casos, la producció es pot incorporar a les unitats operatives de la refineria convencional. La seva aplicabilitat està limitada pels costos de producció i les propietats finals del producte (que han de ser semblants a les dels plàstics convencionals).

i

A la fabricació de biopolímers també es poden incorporar fluxos residuals. Per exemple, la startup Venvirotech està especialitzada en la revaloració de **residus orgànics** provinents de la ramaderia, agricultura o depurades per fabricar bioplàstic PHA.

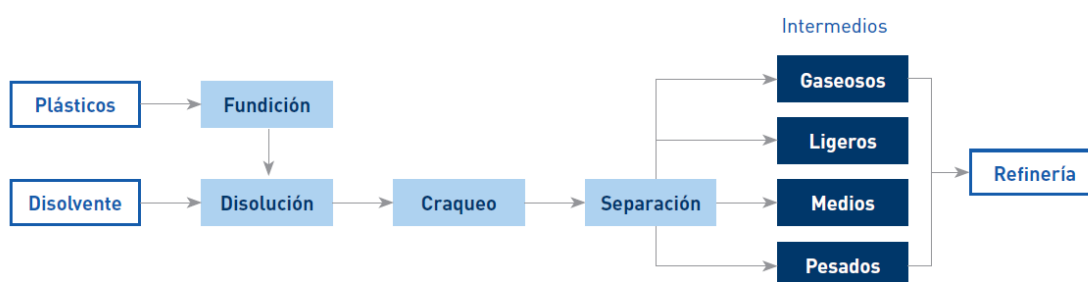
i

Una altra fracció que cal considerar en la producció alternativa de matèries primeres petroquímiques és la fracció resta dels residus sòlids urbans. En aquest marc de treball, Repsol, Enkema i Agbar planegen la posada en marxa per al 2025 d'una Ecoplanta per transformar aquests residus en productes químics d'interès com el metanol. La naturalesa d'aquests residus és molt heterogènia, per la qual cosa la seva incorporació a la indústria requereix pretractaments com la gasificació (similar a la biomassa forestal).

i

Finalment, els plàstics recollits selectivament a nivell municipal es poden utilitzar per a la producció de combustibles i matèries primeres petroquímiques. Si se sotmet aquest residu plàstic a una pressió moderada i a les temperatures normals de funcionament de la refineria s'obté una matèria primera que s'anomena R-crude. El R-cru conté compostos valuosos lleugers i de pes mitjà que es poden recuperar a través de les unitats operatives convencionals (Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

Figura 17. Diagrama de flux simple del procés de Reoil



Font: Visió 2050, Fuels Europe, 2018.

i

La recuperació del plàstic postconsum com a matèria primera del sector és especialment avantatjosa atesa la disponibilitat de residus plàstics.

Segons PlasticsEurope, el 2018 un 25% del residu plàstic postconsum es va enviar a abocadors i gairebé un 43% es va incinerar. Del total de plàstic consumits a nivell europeu el 2018, els envasos són responsables del 61%. D'aquesta fracció se'n va reciclar el 42%. Les taxes de reciclatge varien entre països i també segons el tipus de matèria. El cas de les ampolles de PET els residus es poden recuperar i reutilitzar sense que se'n vegi compromesa la qualitat. No obstant això, per a altres residus com els poliolefínics en forma de làmines, els recipients i les tasses, la taxa de reciclatge baixa fins a un 10%. Per tant, queda marge per reaprofitar (Visió 2050, Fuels Europe, 2018).

1.1.7. Producció de productes químics inorgànics

La indústria química inorgànica abasta els compostos l'element fonamental dels quals no és el carboni, com els àcids i bases inorgàniques, les sals minerals o els compostos organometàl·lics. A partir dels compostos inorgànics de base es poden fabricar una àmplia varietat de productes finals com catalitzadors, pigments, surfactants, recobriments o fertilitzants.

Els compostos inorgànics primaris són derivats de l'hidrogen, el nitrogen, el fòsfor, el sofre i els compostos halogenats. Les matèries primeres principals d'aquest sector són els recursos minerals. També és indispensable l'ús de gasos com el H_2 o el O_2 .

A continuació, es descriuen els processos de producció de 3 compostos principals a manera representativa de la indústria. Aquests compostos són **l'hidrogen, l'àcid sulfúric i l'amoníac** (a partir del qual es fabriquen els fertilitzants nitrogenats).

El procés més habitual de **producció d'hidrogen** és reformat amb vapor d'aigua. La matèria primera ideal per a aquest procés és el gas natural però també es poden utilitzar com a substrat la nafta o el carbó.

Aquest procés el gas natural reacciona amb vapor d'aigua en presència d'un catalitzador metàl·lic (níquel) a unes condicions de temperatura de 900°C i a una pressió total de 20-30 bars. Després del reformador primari, l'efluent gasós es tracta per eliminar el CO i el vapor d'aigua.

Un 66% de l'H₂ que es produeix anualment es consumeix a les refineries i a la producció de metanol i amoníac (MITECO, 2021).

i

En la producció d'hidrogen també es genera un corrent gasós residual anomenat gas de cua. El **gas de cua** presenta un contingut alt de compostos àcids com el CO₂ o H₂S i també vapor d'aigua (MITECO, 2021).

Industrialment, el procés més habitual en la **producció d'àcid sulfúric** consisteix en la combustió de sofre o piretes (FeS₂) per originar diòxid de sofre, seguida d'una oxidació a triòxid de sofre (SO₃) i hidratació d'aquest a àcid sulfúric. A Espanya, aquesta reacció es duu a terme mitjançant el mètode de contacte amb doble absorció. Aquest mètode compta amb dues torres d'absorció, cosa que permet assolir una conversió del 98,5-99,5%. A la primera torre d'absorció es produeix la major part de l'àcid sulfúric. A la segona s'absorbeix el SO₃ restant. Finalment, l'efluent de sortida es pot sotmetre a diversos tractaments segons el seu ús final com ara purificacions, decoloracions, dilucions... etc (MITECO, 2017).

L'**amoníac** és un gas que se sintetitza a partir de dos gasos més: el nitrogen i l'hidrogen. Habitualment, el nitrogen molecular (N₂) s'obté a partir de l'aire atmosfèric i l'hidrogen a partir del reformat catalític del gas natural. La producció d'amoníac sol anar acoblada a la producció d'hidrogen. Després de la purificació del corrent d'H₂, el gas es condensa i es porta a un reactor de síntesi on es produeix amoníac en presència d'un catalitzador metàl·lic (ferro). Mitjançant aquest procés es transforma entre el 20% i el 30% del gas. La resta del substrat es recircula per incrementar l'índex de conversió.

L'amoníac s'utilitza com a primera matèria en la fabricació de sals, adobs i productes de refrigeració o neteja (MITECO, 2019).

La indústria dels fertilitzants és un dels sectors més importants que depenen de la química inorgànica de base. Actualment, s'està estudiant la viabilitat de produir alguns dels nutrients base dels fertilitzants, com el nitrogen i el fòsfor, a partir de **fluxos residuals com a llots de depuradora**.



El projecte europeu LIFE ENRICH va començar el 2017 i té com a objectiu optimitzar les tecnologies per a la recuperació de nitrogen i fòsfor a les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals, així com avaluar el valor agronòmic dels productes obtinguts a camps de cultiu reals.



En el mateix marc de treball, el projecte europeu DIGESTAKE investiga la viabilitat de diversos processos i tecnologies amb l'objectiu de valoritzar els efluent líquids i gasosos originats a la digestió anaeròbia dels fangs de depuradores urbanes. Aquests fangs es poden reutilitzar com a matèria primera per a la producció de fòsfor en forma d'estruvita usant residus de la indústria minera com a font de magnesi. També es pot recuperar el nitrogen en forma de sals fertilitzants riques en amoni amb zeolites i contactors de membrana.

1.2. Sistemes de recollida de productes químics

Els residus generats per la indústria química i els seus productes es caracteritzen per ser majoritàriament catalogats com a residus perillosos. A més, pràcticament la totalitat dels residus de la indústria química de base es generen a l'àmbit industrial.

La classificació d'un residu com a perillós o no especial es fa en funció de la Llista Europea de Residus (regulada a través de la Decisió 2014/955/UE). La catalogació final determina el tipus de gestió del residu (Notes tècniques de prevenció, Institut Nacional de Seguretat i Salut en el Treball, 2015).

Atès que la major part dels residus químics d'aquest sector de la indústria es generen a l'àmbit industrial (i no al comercial o domèstic), la seva recollida es realitza directament a les plantes de refinació i/o petroquímica pels gestors de residus autoritzats. Generalment, aquestes empreses externes s'encarreguen de la recollida, classificació i gestió final del residu.

En el cas específic dels catalitzadors gastats, també és freqüent que la recollida del residu la realitzi el propi fabricant per tal de maximitzar-ne la regeneració. Els catalitzadors de les refineries solen aquestes constituïts per metalls en un suport inert. Així, per exemple, en el cas dels catalitzadors d'hidrotractament, quan perden la seva activitat s'envien al proveïdor corresponent perquè aquest avaluï la possibilitat de reactivar-los. Quan l'activitat es manté al voltant del 70%, es reactiven i s'envien de tornada a la refineria. En cas contrari, s'eliminen definitivament intentant recuperar el metall. En qualsevol cas, la gestió d'aquestes etapes finals és a càrrec del fabricant (BREF, EU, 2015)

Finalment, els residus generats a l'àmbit domèstic, com els envasos buits de betum i/o pintures, s'han de portar a un punt net on es gestionarà correctament la fi de la seva vida útil.

2. El sector de la química de base a les Illes Balears

Segons dades de FEIQUE, les Illes Balears contribueixen amb un 0,1% al volum de negoci de la indústria química. En aquesta comunitat no hi ha cap planta de refinament ni una densitat significativa de producció química (figura 16). A més, no hi ha cap planta que produeixi bioetanol en quantitats significatives.

Segons les dades de l'Institut d'Estadística de les Illes Balears, el 2019 la indústria química d'aquesta comunitat tenia 294 ocupats. En aquest mateix any, només dues empreses es dedicaven a la fabricació de productes químics bàsics.

Pel que fa al consum de combustibles a la comunitat, el 2019 es van consumir un total de 20 mil tones de gasolina, de les quals un 3% era d'origen biològic. La demanda de gasoil va ser de 50 mil tones, amb un 8% corresponent a biodièsel..

Institut  Cerdà