

Guía de mejores técnicas disponibles en España del sector refino de petróleo



MINISTERIO
DE MEDIO AMBIENTE

DIRECCIÓN GENERAL
DE CALIDAD
Y EVALUACIÓN AMBIENTAL

Edita: Centro de Publicaciones
Secretaría General Técnica
Ministerio de Medio Ambiente ©

I.S.B.N.: 84-8320-259-X
NIPO: 310-03-056-X
Depósito Legal: M-6.766-2004
Imprime: Imprenta Fareso, S. A.

Impreso en papel reciclado

Equipo de trabajo y redacción

Directora del equipo

Carmen Canales Canales
Ministerio de Medio Ambiente.

Coordinador técnico

Vicente Cortés
INERCO (Ingeniería energética y de contaminación, S. A.).

Redactor

José Andrés Martínez
P.R.A.D.O., Energía y Medioambiente.

Colaboradores

Albert Avellaneda Bargués
Dirección General de Calidad Ambiental, Generalitat de Catalunya.

Esther Monfá Obach
CEMA (Centro para la Empresa y el Medio Ambiente), Generalitat de Catalunya.

Sonia Silva Segovia
TRAGSA.

Gonzalo del Castillo
AOP (Asociación de Operadores Petrolíferos).

Rogelio Ortí
BP.

Francisca Martín
CEPSA.

Antonio Monteagudo
CEPSA.

Carlos Fandiño
REPSOL.

Todos los sectores industriales incluidos en el anejo I de la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación, deberán disponer de una Autorización Ambiental Integrada (AAI), para su funcionamiento, y esta deberá basarse en las Mejores Técnicas Disponibles, las características técnicas de la instalación y el estado medioambiental del entorno.

El Ministerio de Medio Ambiente se propuso realizar un intercambio de información sobre Mejores Técnicas Disponibles en España (MTD) en algunos sectores, tomando como base la experiencia europea y los documentos BREF (BAT Reference) y tratando de profundizar en las técnicas utilizadas en España.

Durante año y medio se ha reunido este grupo de trabajo y lo que comenzó como un foro meramente técnico para la definición y consideración de las (MTD), se ha transformado en una dinámica más rica que ha permitido un mejor entendimiento entre administraciones y sectores industriales. Creemos se ha completado un trabajo serio que sin duda será de gran utilidad tanto para la administración ambiental competente, en su tarea de otorgar la AAI, como para el propio sector industrial, en sus esfuerzos de mejora ambiental, y para el público en general que pueda conocer las particularidades de los procesos de producción y su afección medioambiental.

Fruto de este esfuerzo, es esta **Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Refino de Petróleo**.

Esta Guía constituye la continuación de la serie, que el Ministerio de Medio Ambiente inició durante 2003 con la publicación de la primera de las Guías de Mejores Técnicas Disponibles en España, de acuerdo con lo establecido en la Ley 16/2002 de 1 de julio, y en colaboración con los representantes de las CC.AA., de los sectores industriales y de Universidades y Centros Tecnológicos de reconocido prestigio.

Por último, hay que resaltar que estos documentos sobre las MTD a nivel nacional, no son el final del camino, sino el primer paso de una nueva forma de compromiso de mejora del medio ambiente enmarcado dentro de la estrategia general de desarrollo sostenible, ya que la necesaria actualización de los contenidos de las Guías en función de los avances técnicos y tecnológicos, garantiza el trabajo en común entre la administración y la propia industria para la revisión continua de los documentos y dando así respuesta adecuada a los nuevos retos medioambientales.

GERMÁN GLARÍA GALCERÁN
Director General de Calidad y Evaluación Ambiental
Ministerio de Medio Ambiente

Sumario del contenido	11
1. Información general sobre el sector	17
1.1. Introducción	17
1.2. Consideraciones generales	17
1.2.1. Balance energético español	18
1.2.2. Consumo de petróleo bruto	18
1.2.3. Producción Interior de petróleo	19
1.2.4. Estructura de la demanda	19
1.3. Refinerías españolas	21
1.4. Capacidad Logística	22
1.4.1. Refinería de ASES A	22
1.4.2. Refinería de Castellón	25
1.4.3. Refinería de Santa Cruz de Tenerife	28
1.4.4. Refinería «Gibraltar»	31
1.4.5. Refinería de «La Rábida»	35
1.4.6. Refinería de Cartagena	39
1.4.7. Refinería de La Coruña	42
1.4.8. Refinería de Puertollano	45
1.4.9. Refinería de Somorrostro	49
1.4.10. Refinería de Tarragona	53
2. Situación tecnológica del refino español	57
2.1. Introducción	57
2.2. Refino y medioambiente	58
2.3. Complejidad	58
2.4. Grado de tecnificación	60
2.5. Calidad del crudo	61
2.6. Eficiencia energética	64
2.6.1. Cuantificación del incremento en eficiencia energética	65
3. Procesos y técnicas aplicadas	67
3.1. Técnicas de refino	67
3.2. Esquemas de refino	68
3.3. Unidades de proceso	68
3.3.1. Unidades de destilación primaria	68
3.3.2. Desalador	71
3.3.3. Reformado catalítico	73
3.3.4. Hidrodesulfuración e Hidrotratamiento	76
3.3.5. Tratamiento de productos	79
3.3.6. Procesos de Separación de Gases	82
3.3.7. Isomerización	83
3.3.8. Viscorreducción	85

3.3.9.	Craqueo catalítico	87
3.3.10.	Coquización	89
3.3.11.	Calcinación de coque	91
3.3.12.	Hidrocraqueo	92
3.3.13.	Alquilación	95
3.3.14.	Producción de éteres	96
3.3.15.	Producción de bases lubricantes	99
3.3.16.	Producción de Betunes	101
3.3.17.	Petroquímica. Producción de aromáticos	104
3.3.18.	Petroquímica. Producción de olefinas ligeras	108
3.4.	Unidades auxiliares	112
3.4.1.	Almacenaje y manipulación de productos de refinería.	112
3.4.2.	Producción de hidrógeno	114
3.4.3.	Sistemas de refrigeración	116
3.4.4.	Sistemas de energía	118
3.5.	Plantas para tratamiento de gases residuales	125
3.5.1.	Reducción de azufre	125
3.5.2.	Reducción de la emisión de COV	128
3.5.3.	Sistema de antorchas	130
3.6.	Plantas para tratamiento de agua residual	132
3.6.1.	Unidad de tratamiento de «aguas ácidas»	132
3.6.2.	Unidad de tratamiento de aguas residuales	134
4.	Niveles actuales de emisiones y consumo de energía y materias primas	137
4.1.	Metodología empleada en el presente capítulo	137
4.2.	Consumos totales de las refinerías	139
4.3.	Unidades de proceso	140
4.3.1.	Unidades de destilación primaria	140
4.3.2.	Desalador	141
4.3.3.	Reformado catalítico	142
4.3.4.	Hidrodesulfuración e hidrotratamiento	143
4.3.5.	Tratamiento de productos	144
4.3.6.	Isomerización	145
4.3.7.	Viscorreducción	146
4.3.8.	Craqueo catalítico	147
4.3.9.	Coquización retardada	149
4.3.10.	Calcinación de coque	151
4.3.11.	Hidrocraqueo	151
4.3.12.	Alquilación	152
4.3.13.	Producción de éteres	153
4.3.14.	Procesos de separación de gases	154
4.3.15.	Producción de bases lubricantes	155
4.3.16.	Producción de betunes por oxidación	158
4.3.17.	Petroquímica. Producción de aromáticos	159
4.3.18.	Petroquímica. Producción de olefinas ligeras	161
4.4.	Unidades auxiliares	163
4.4.1.	Almacenado y manipulación de productos en refinerías	163
4.4.2.	Producción de hidrógeno	164
4.4.3.	Sistemas de refrigeración	165
4.4.4.	Sistemas de energía	166
4.5.	Plantas para tratamiento de gases residuales	168
4.5.1.	Reducción de azufre	168
4.5.2.	Reducción de la emisión de COV	171
4.6.	Plantas para tratamiento de agua residual	172

4.6.1.	Unidad de tratamiento de «aguas ácidas»	172
4.6.2.	Unidad de tratamiento de aguas residuales (TAR)	172
5.	Las mejores técnicas disponibles en el sector del refino	175
5.1.	Concepto de MTD	175
5.2.	Concepto del BREF	176
5.3.	Implantación de mejores técnicas disponibles	177
5.3.1.	Metodología en la determinación de los valores límite	177
5.4.	El concepto «burbuja»	178
5.4.1.	Descripción	178
5.4.2.	Definición y aplicabilidad	180
5.5.	Rango de los «valores burbuja» asociados a MTD	181
5.5.1.	«Árbol de decisión» al seleccionar estrategia	182
5.6.	Estrategias para reducir las emisiones	185
5.6.1.	Herramientas de gestión ambiental integrada	185
5.6.2.	Estrategia sobre las emisiones a la atmósfera	189
5.6.3.	Estrategia sobre las emisiones al agua	207
5.6.4.	Estrategia sobre residuos sólidos	215
6.	Medición y control de emisiones	221
6.1.	Introducción	221
6.2.	Medio atmosférico	221
6.2.1.	Aspectos generales	221
6.2.2.	Partículas	223
6.2.3.	Dióxido de azufre	226
6.2.4.	Óxidos de nitrógeno	227
6.2.5.	Monóxido de carbono	229
6.2.6.	Compuestos orgánicos volátiles, COV	230
6.2.7.	Otros contaminantes	235
6.3.	Medio hídrico	235
6.3.1.	Consideraciones generales	235
6.3.2.	Factores de emisión	236
7.	Técnicas emergentes y en desuso	239
7.1.	Introducción	239
7.1.1.	Unidad de destilación progresiva	240
7.1.2.	Alquilación	241
7.1.3.	Producción de bases lubricantes	241
7.1.4.	Reformado catalítico	242
7.1.5.	Craqueo catalítico	242
7.1.6.	«Flexicoking»	243
7.1.7.	Sistemas de energía	244
7.1.8.	Producción de hidrógeno	246
7.1.9.	Gestión integrada de la refinería	249
7.1.10.	Tratamiento de productos	250
7.1.11.	Tratamiento de gases residuales (humos y proceso)	250
7.1.12.	Tratamiento de aguas residuales	251
7.2.	Tecnologías en desuso	254
7.2.1.	Polimerización	255
	Glosario de términos	257

Sumario del contenido

1. Objeto de la Guía

La *Guía de Mejoras Técnicas Disponibles en el Sector Refino de España* es un documento elaborado en estrecha cooperación entre el Ministerio de Medio Ambiente, las Administraciones Autonómicas y la Industria, con el asesoramiento del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla. Está concebida como un documento de ayuda para las Autoridades Competentes de las Comunidades Autónomas a la hora de conceder las Autorizaciones Ambientales Integradas, de acuerdo con la Ley 16/2002 de Prevención y Control Integrados de la Contaminación.

Como resultado del Intercambio de Información establecido en el artículo 16.2 de la Directiva 96/61/CE, el Institute for Prospective Technological Studies (IPTS) de la Comisión Europea, con sede en Sevilla, en colaboración con la Administración medioambiental de cada Estado Miembro, la Industria Europea de cada sector y las ONG y otras instituciones, ha sido encargado de elaborar un conjunto de documentos, denominados BREF (siglas inglesas de BAT reference, mejores técnicas disponibles de referencia europeas), para los sectores industriales afectados por la citada Directiva. Un BREF es un documento que incluye, entre otros contenidos, las mejores técnicas disponibles para el sector en cuestión (según la definición incluida en la Directiva y la Ley española, véase más adelante) así como datos sobre los niveles de consumos y emisión alcanzables cuando se usan las técnicas especificadas. Por ello, el BREF no interpreta la Directiva, no define las emisiones legales y no contiene valores límites ni consideraciones locales que han de ser cuidadosamente evaluadas para fijar los valores de emisión.

El Ministerio de Medio Ambiente español ha decidido elaborar un documento sobre Refino, basado en el BREF, pero adaptado a las características del sector de refino español, para facilitar la comprensión del mismo a las Autoridades Medioambientales y simplificar la tramitación de la Autorización Ambiental Integrada (AAI). Esta Guía constituye, por tanto, un documento base para la aplicación de la Directiva, las Leyes Estatal y Autonómicas y las Disposiciones Locales.

En la Guía se describen tanto la situación del refino de petróleo en España como el estado actual de las tecnologías aplicables a la industria en el momento de su publicación y las previsibles tendencias futuras en los diseños. Ello, desde un punto de vista eminentemente práctico y divulgativo.

Como cualquier otra instalación industrial, las refinerías de petróleo tienen una indudable incidencia sobre su entorno, y lo que se trata en el documento es de exponer las medidas técnicas existentes para prevenir, reducir y controlar ese impacto, seleccionando las **Mejores Técnicas Disponibles (MTD, o BAT, en su acrónimo en inglés)** en cada caso concreto. Estas MTD consistirán, dependiendo de las circunstancias concretas y la historia de cada refinería, bien en la selección de una tecnología, bien en la de un determinado proceso, unidad de producción o equipo que eviten la aparición de un problema, o aporten su solución y, en general, mejoren el medio ambiente.

El impacto local que tiene una refinería no deberá traducirse en un empeoramiento medioambiental en su entorno; lo que se pretende es que todos los ciudadanos puedan disfrutar de la misma calidad ambiental, garantizada por las Autoridades Competentes mediante el cumplimiento de las normas ambientales. Por ello, el factor local será el fiel de la balanza para la selección de las MTD en cada caso concreto, requiriendo nuevas o más exigentes MTD cuando no se alcancen los niveles de calidad exigidos, o confirmando la suficiencia de las existentes cuando sí se alcancen.

Como se ha indicado, la Guía está concebida como documento auxiliar para la Autoridad Medioambiental Competente cara a la concesión de las autorizaciones ambientales integradas de las refinerías de petróleo en España. Por ello pretende ser a la vez exhaustiva en sus contenidos y clara en su exposición para proporcionar elementos de juicio al órgano competente de la Administración que, sin ser especialista en refino, tiene la responsabilidad de conceder la autorización de funcionamiento de la instalación. Esta Guía no es, no puede ser, un documento breve, pero se ha procurado que sea lo suficientemente concreta y racional como para facilitar esa labor.

Se ha preparado una relación de todos los procesos disponibles para el diseño de una refinería. Se incluyen tanto los que están en uso en alguna de las refinerías españolas como los disponibles hoy en día en el mercado para un nuevo proyecto, y por ello deben ser conocidos, tanto en sus aspectos técnicos como en los medioambientales.

Es éste un hecho a tener en cuenta al analizar la concesión del permiso, porque, en general, cualquier nueva planta de proceso va a ser construida en una refinería preexistente, contigua a instalaciones en operación con las que se integra productivamente, y bajo la premisa lógica de su ensamblaje técnico y económico en ella.

Es por ello que, una de las contribuciones más relevantes del presente documento está constituida por un árbol de decisiones (capítulo V) que proporciona un proceso lógico de selección de las tecnologías a poner en práctica para el cumplimiento de los requisitos medioambientales aplicables.

2. Marco de referencia

2.1. Antecedentes legales

La primera disposición legal por orden cronológico de la que se derivan las demás es, naturalmente, la Directiva 96/61/CE, o Directiva IPPC, transpuesta a la legislación española como Ley 16/2002, además de diversas Leyes Autonómicas.

La Ley 16/2002, en su artículo 5, obliga a los titulares de las instalaciones a «disponer de la Autorización Ambiental Integrada (AAI) y cumplir las condiciones establecidas en la misma» para desarrollar sus actividades industriales. Esta AAI constituye el permiso de operación a efectos de protección medioambiental y de la salud de las personas. Se encuentra definida en el artículo 3 de la Ley, y es complementaria de la «autorización sustantiva», que también se define en él, y que afecta a otros aspectos legales no ambientales.

Como disposición emanada de la Directiva figura la Decisión 2000/479/CE relativa a la creación de un Inventario Europeo de Emisiones, el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, EPER. Las refinerías figuran en este registro, en el que se informa de las emisiones de contaminantes a la atmósfera y al medio hídrico con la extensión y la periodicidad que la Decisión exige.

Es importante destacar que la Ley 16/2002 establece en su artículo 8 que «la Administración General del Estado suministrará a las Comunidades Autónomas la información que obre en su poder sobre las mejores técnicas disponibles, sus prescripciones de control y su evolución y, en su caso, elaborará guías sectoriales sobre las mismas y su aplicación para la determinación de los valores límite de emisión.» El presente documento ha sido concebido para dar cumplimiento al mandato anterior.

Adicionalmente, la ratificación por parte de la Unión Europea del Protocolo de Kioto ha supuesto para España la obligación de limitar las emisiones de Gases de Efecto Invernadero. Entre ellos destaca, en lo que se refiere a las refinerías, el dióxido de carbono, asociado estrechamente con los equipos y procesos que requieren combustión de hidrocarburos para la generación de energía y otras aplicaciones.

Por último, la Directiva 96/82/CE (Seveso II) y su transposición a nuestro ordenamiento legal mediante el R.D. 1254/1999, de 16 de julio y la nueva Directriz Básica de Protección Civil (R.D. 1196/2003, de 19 de Septiembre) que constituye la herramienta técnica de aplicación práctica, son las más recientes disposiciones generales en materia de seguridad.

Todos estos elementos son factores a tomar en consideración que se encuentran recogidos en la presente Guía.

2.2. La Autorización Ambiental (AAI)

La definición de AAI, según figura en el artículo 3 de la Ley, «es la resolución del órgano competente de la Comunidad Autónoma en la que se ubique la instalación, por la que se permite, a los solos efectos de la protección del medio ambiente y de la salud de las personas, explotar la totalidad o parte de una instalación, bajo determinadas condiciones destinadas a garantizar que la misma cumple el objeto y las disposiciones de esta Ley. Tal autorización podrá ser válida para una o más instalaciones o partes de instalaciones que tengan la misma ubicación y sean explotadas por el mismo titular».

Asimismo, en el artículo 4.1 la Ley señala que «el órgano competente deberá tener en cuenta que en el funcionamiento de las instalaciones se adopten las medidas adecuadas para prevenir la contaminación, particularmente mediante la aplicación de las mejores técnicas disponibles». Ello constituye pues, el principio básico en el que se fundamenta la concesión de la AAI.

La solicitud de AAI debe incorporar, de acuerdo con las prescripciones incluidas en el artículo 12, las tecnologías previstas y otras técnicas utilizadas para prevenir y evitar las emisiones, seleccionadas con criterios técnicos solventes, entre las mejores técnicas disponibles.

2.3. Las Mejores Técnicas Disponibles (MTD)

En la definición de éstas que figura en el artículo 3, apartado ñ, de la Ley se indica que constituyen «la fase más avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación...». Es decir, no sólo la selección de equipos y procesos es susceptible de ser MTD, sino también la forma en que la instalación es operada, incluyendo la explotación, el mantenimiento y las paradas. El Anejo 4 de la Ley detalla los aspectos que deben tenerse en cuenta con carácter general o en un supuesto particular cuando se determinen las mejores técnicas disponibles.

Entre los que caracterizan según la Ley a las MTD hay algunos que son parte integral de las consideraciones básicas que tiene en cuenta la industria del refino para la selección de un proyecto. En particular:

- El mejor uso de las materias primas y de procedimientos de eficiencia energética, es el propio interés de la industria el que lo recomienda. En efecto, más del 50 % del valor añadido en una refinería se debe a los costes de la energía, por lo que la propia economía de la operación de refino hace necesario tener en cuenta este parámetro desde la fase de diseño.
- La disminución de la cantidad de residuos generados y del volumen de las emisiones, son asimismo, y por idéntica razón, consideraciones importantes.
- La incorporación de los avances científicos y técnicos a los diseños y a la operativa desde un punto de vista eminentemente práctico, empleando técnicas nuevas que hayan sido comprobadas para garantizar su fiabilidad.
- Los aspectos de prevención de accidentes y manejo de sustancias peligrosas también inciden directamente sobre la viabilidad económica de los proyectos.

Ello hace que el sector de refino no afronte las obligaciones legales como restricciones a la competitividad, sino como parámetros adicionales de diseño que deben incorporarse a la toma de decisiones para la concepción óptima de los proyectos.

3. Contenido de la Guía

El **Capítulo 1** expone las características técnicas del sector en España, empezando con unas consideraciones acerca del mercado energético nacional, continuando con una breve historia y descripción de cada una de las diez refinerías existentes y el abastecimiento de crudos a su disposición.

En el **Capítulo 2** se procede a la comparación del sector con el de los países europeos, con los que compete en condiciones de absoluta transparencia, resumiendo las medidas adoptadas en la última década para la reducción de los consumos energéticos.

Ambos capítulos suponen una introducción necesaria para situar en una correcta perspectiva a la industria, la complejidad de las instalaciones y la amplia diversidad de campos que debe cubrir cualquier estudio técnico y las resoluciones administrativas correspondientes.

En el **Capítulo 3** se describen las unidades de procesos de refino, lo que se consigue en ellas y los principios en que se basa su diseño. Una refinería es una fábrica muy compleja, en la que se obtiene, con aportación de energía, a partir de una cesta de crudos de petróleo, de productos semiacabados de otras refinerías y, en menor medida de otras materias primas, una gran variedad de productos finales, gaseosos, líquidos y sólidos. Una refinería moderna no está hecha a la medida de una sola materia prima o de un único crudo, pues en la práctica no hay dos crudos iguales e incluso la calidad de un mismo crudo varía a lo largo del tiempo, como lo hacen las especificaciones de los productos y las exigencias del mercado. Por ejemplo, en el último decenio la estructura del consumo en España ha sufrido una variación importante, pasando de un 19% de gasolinas y un 35% de gasóleos sobre el total de productos petrolíferos demandados a un 12 y un 48, respectivamente.

Ello obliga a que las refinerías, que son instalaciones dinámicas que se van modificando a lo largo de los años, tengan que ser muy versátiles para poder compaginar, en condiciones económicamente rentables y competitivas, estas restricciones externas, y justifica la existencia de una gran variedad de rutas para llevar a cabo su cometido. A estas rutas, o combinaciones de unidades de proceso es a lo que se ha denominado en la Guía «Técnicas disponibles».

En muchos casos hay varias unidades que pueden hacer la misma función, precisamente por esa versatilidad que se requiere: ello hace que no existan dos refinerías idénticas, y que ninguna refinería disponga de todas ellas, pero todas están instaladas en alguna o varias refinerías.

En el **Capítulo 4** se detallan para cada uno de los procesos mencionados en el capítulo anterior, y como bandas de valores típicos o promedios, las demandas de energía, en forma de electricidad, de combustible y de vapor así como de los otros consumibles, como agua y productos químicos. También se detallan cualitativamente los elementos emitidos a la atmósfera, la composición de las aguas residuales y los residuos sólidos generados.

El **Capítulo 5**, clave en esta Guía, cubre tres aspectos relevantes. En primer lugar, se detalla el concepto «burbuja» por el que resulta coherente, desde el punto de vista de las emisiones atmosféricas y vertidos líquidos, considerar la refinería como un conjunto cara a la comparación con valores límite, más que como una serie de instalaciones independientes.

En segundo lugar se analizan las MTD considerando los criterios enumerados en el Anejo 4 de la Ley. Se incluyen, de acuerdo con lo expuesto más arriba, los procesos productivos y los equipos concretos junto con las técnicas o buenas prácticas específicas que se deben seleccionar para cumplir con la Ley y obtener la AAI.

Para la selección de las técnicas a aplicar, es preciso tener en cuenta que las sinergias entre procesos juegan un papel clave y la circunstancia específica de cada instalación debe ser tenida muy en cuenta. Se trata de integrar en una refinería que lleva en marcha algún tiempo una nueva unidad de producción para satisfacer una necesidad concreta, y simultáneamente cumplir la Ley, que impone unas obligaciones medioambientales.

El proceso de evaluación de esas interacciones en cada instalación es lo que se ha llamado «Árbol de Decisión», que constituye el tercer aspecto de importancia del capítulo. En el se detalla el mecanismo que permite a la vez resolver los dos términos de la proposición «ir más allá de la exigencia legal medioambiental» y «satisfacer de forma competitiva el mercado». En el apartado correspondiente se detalla mediante un ejemplo cómo se entiende su aplicación. La conclusión relevante a extraer es que no existen MTD universales en el Refino.

En el **Capítulo 6**, que en cierta manera es complementario del 4, se describen los sistemas de cuantificación de las emisiones: los métodos de medida directos, y los de estimación indirecta, como cálculos o correlaciones. Todos ellos están consagrados por la práctica y recomendados por las Autoridades Medioambientales oficiales de otros países, como la EPA de Estados Unidos, la Agencia Europea de Medio Ambiente y otras. En España se utilizan normalmente, no sólo por el refino, sino

por diversas industrias, mediante acuerdos de los sectores con las distintas autoridades medioambientales.

Por último, el **Capítulo 7** incluye una sucinta relación de las técnicas emergentes, es decir una descripción de los procesos nuevos a los que habrá que recurrir probablemente en los años venideros para atender a las necesidades futuras.

1. Información general del sector en España

1.1. Introducción

En este Capítulo se realiza un sucinto resumen del sector de refino de petróleo en España con el objeto de mostrar con claridad el papel que representa en el panorama energético español.

A continuación se hace una breve introducción a las refinerías españolas, donde además de proporcionar una idea general sobre el tamaño relativo, se pretende exponer como todas ellas proporcionan una similar gama de productos comerciales a pesar de contar con esquemas de proceso y diseño de unidades muy distintos entre sí; siendo esta versatilidad una de las características del sector.

La necesidad de considerar detalladamente cada refinería en conexión con los objetivos de la Directiva IPPC se deriva del propio texto de la Directiva, que en su artículo 9, apartado 4, estipula:

«Sin perjuicio de lo dispuesto en el artículo 10, los valores límite de emisión, los parámetros y las medidas técnicas equivalentes a las que se hace referencia en el apartado 3 se basarán en las mejores técnicas disponibles, sin prescribir la utilización de una técnica o tecnología específica y *tomando en consideración las características técnicas de la instalación de que se trate, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente*. En todos los casos, las condiciones del permiso establecerán disposiciones relativas a la minimización de la contaminación a larga distancia o transfronteriza y garantizarán un nivel elevado de protección del medioambiente en su conjunto.»

Esta diversidad de situaciones posibles se agudiza en el caso de las refinerías de petróleo, donde, a causa de la extrema complejidad técnica de las instalaciones, variedad de crudos y espectro de productos, se puede abordar la corrección de determinadas circunstancias medioambientales por medio de un amplio abanico de actuaciones. Esta característica se recoge de forma explícita en el propio BREF sobre refino¹, que señala en sus conclusiones:

«Se reconoció que la implantación de MTD en cada refinería necesita ser estudiada individualmente y que existen múltiples soluciones técnicas. Esta es la razón por la que las técnicas de prevención y control se dan en el MTD como un grupo de posibilidades».

Como los datos absolutos no proporcionan una visión completa del problema, este Capítulo se complementa con el siguiente, donde al analizar con más detalle las características del sector en España, siempre que ha sido posible, se han establecido comparaciones con el refino europeo.

1.2. Consideraciones generales

Antes de la descripción de las refinerías españolas se hará una breve introducción a la situación que el petróleo representa dentro de la estructura energética española, así como la magnitud de algunas de las variables más significativas.

¹ Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. diciembre de 2001; Executive Summary, pág. IV.

La fuente estadística fundamental ha sido la publicación de CORESⁱⁱ.

1.2.1. Balance energético español

La Tabla 1 presenta el balance energético nacional para los años 2000 y 2001. Merece ser destacado que España es uno de los países de la OCDE con mayor proporción de consumo de productos derivados del petróleo, y lo que es más preocupante desde un punto de vista de diversificación energética, esta situación no tiene visos de cambiar en un periodo previsible.

TABLA 1
Consumos de Energía Primaria en España (ktep)ⁱⁱ

	Demanda y estructura				Grado autoabastecimiento	
	Año 2001	%	Año 2000	%	Año 2001	Año 2000
Carbón	19.528	15,3	21.635	17,3	40,3	38,6
Petróleo	66.721	52,2	64.663	51,7	0,5	0,3
Gas natural	16.405	12,8	15.223	12,2	2,9	1,0
Nuclear	16.602	13,0	16.211	13,0	100,0	100,0
Hidráulica	3.528	2,8	2.534	2,0	100,0	100,0
Renovables	4.847	3,8	4.456	3,6	100,0	100,0
Saldo eléctrico	297	0,2	382	0,2	—	—
Total	127.928	100,0	125.103	100,0	26,3	25,5

TABLA 2
Consumo Final de Energía en España (ktep)ⁱⁱ

	Demanda y estructura				Variación demanda
	Año 2001	%	Año 2000	%	%
Carbón	2.544	2,7	2.546	2,8	-0,1
Productos petrolíferos	57.259	61,0	55.587	61,6	3,0
Gas natural	13.225	14,1	12.319	13,6	7,4
Electricidad	17.282	18,4	16.308	18,1	6,0
Renovables	3.571	3,8	3.545	3,9	0,7
Total	93.881	100,0	90.305	100,0	4,00

1.2.2. Consumo de petróleo bruto

El consumo de petróleo en España ha seguido una pauta similar a la de los demás países avanzados, la Figura 1 presenta la evolución de la demanda en nuestro país.

En la Figura 1 se aprecia claramente la aceleración de la demanda a partir de los años sesenta, tendencia solamente interrumpida temporalmente a raíz de las crisis energéticas de 1973 y 1979, para retomar de nuevo la senda alcista a partir de mediados de 1985, situación en la que nos encontramos actualmente.

ⁱⁱ <http://www.cores.es/cores2001.pdf>.

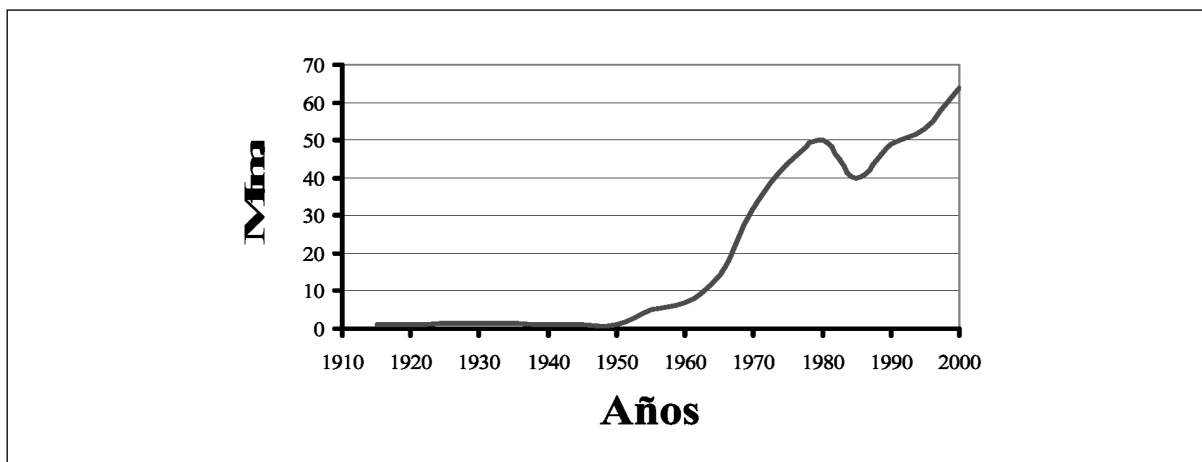


Figura 1. Consumo español de petróleo.

1.2.3. Producción Interior de petróleo

En la Tabla 1 se observa que el grado de autoabastecimiento de productos petrolíferos es prácticamente testimonial. Las previsiones en esta materia tampoco son optimistas y no es de esperar que en España o su plataforma continental se vayan a realizar descubrimientos que alteren significativamente la presente situación

La primera prospección con éxito no tuvo lugar hasta 1964, en que apareció el buscado petróleo en Ayoluengo (Burgos), pero en cantidades reducidas y de calidad tan baja, que no es apto para refino y se destina directamente a la formulación de fuelóleo.

Al principio de la década de los 70 se encontró petróleo en la plataforma continental española, enfrente de las costas de Tarragona y Castellón. La Figura 2 muestra que la producción ha ido declinando gradualmente y a pesar de la reciente entrada en servicio de un nuevo pozo, difícilmente se alcanzará las cifras de extracción de hace dos décadas.

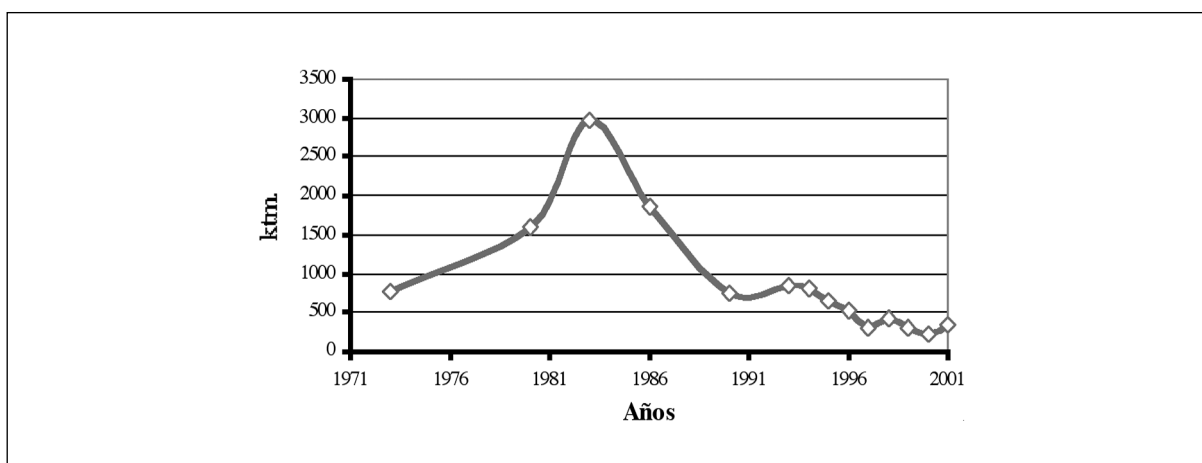


Figura 2. Producción española de petróleo.

1.2.4. Estructura de la demanda

La evolución de la demanda de productos petrolíferos ha tenido en España un comportamiento algo diferente al de la mayor parte de los países de la UE. Junto a la generalizada reducción de combustibles residuales (básicamente fuelóleo), el mercado español ha experimentado considerable alza en el consumo de destilados medios, en parte a costa del anteriormente preponderante mercado de gasolinas.

En la Tabla 3 se refleja este comportamiento¹.

TABLA 3
Estructura de la demanda española de productos petrolíferos (kt/a)ⁱⁱ

	Año 2001	Año 2000	%
Gases Licuados del Petróleo (GLP)	2.330	2.491	-6,5
Gasolinas	8.492	8.539	-0,6
Querosenos	4.445	4.365	1,8
Gasóleos	27.901	26.054	7,1
Fuelóleos ⁽¹⁾	12.643	11.905	6,2
Bases y aceites lubricantes	470	488	-3,7
Productos asfálticos	2.015	1.873	7,6
Coque de petróleo	4.264	4.261	0,1
Otros productos ⁽²⁾	6.323	6.274	0,8
Total	68.882	66.251	4,0

⁽¹⁾ Comprende combustible para la navegación marítima internacional (Bunker).

⁽²⁾ Incluye naftas, condensados, parafinas, disolvente y otros.

El rápido aumento en el consumo de gasóleo de automoción (y queroseno de aviación²) ha originado ciertos desequilibrios en el refinado nacional que han sido compensados con transacciones internacionales, mercado cada vez más activo

TABLA 4
Mercado exterior de productos petrolíferos (kt)ⁱⁱ

	Importaciones			Exportaciones		
	2001	2000	%	2001	2000	%
Crudo	57.007	57.456	-0,8			
Gases Licuados Petróleo (GLP)	894	1.224	-27,0	83	116	-28,5
Gasolinas ⁽²⁾	933	938	-0,5	2.291	2.374	-3,5
Querosenos	815	550	48,2	134	180	-25,6
Gasóleos ⁽³⁾	8.055	7.244	11,2	572	848	-32,6
Fuelóleos	3.297	2.756	19,6	876	1.054	-16,9
Otros productos ⁽⁴⁾	7.200	7.263	-0,9	2.267	2.823	-19,7
Total productos	21.194	19.975	6,1	6.223	7.395	-15,9

(1) Nigeria, México, Libia y Arabia Saudita son los primeros suministradores, con porcentajes comprendidos entre 11.0 y 15.5 cada uno.

(2) El principal destinatario es USA.

(3) Italia es el mayor proveedor de gasóleos.

(4) Incluye coque de petróleo. En su mayor parte procede de USA.

Acaba esta concisa aproximación a la estructura energética española con la Tabla 5, donde se muestran algunas cifras sobre el balance de las refinerías en nuestro país.

¹ Es de destacar que el consumo de fuelóleo no es estrictamente español. La situación de las Islas Canarias y el estrecho de Gibraltar propician la venta de derivados pesados (Bunker marino) en cantidades próximas al 50% del total.

² El crecimiento en el consumo de queroseno hubiese sido con toda seguridad mucho mayor a no ser por la repercusión que tuvo sobre el tráfico aéreo los sucesos de 11 de septiembre del año 2001.

ⁱⁱ <http://www.cores.es/cores2001.pdf>.

Tabla 5
Balance de las refinerías españolas (kt)ⁱⁱ

Años	2001	2000	%
Producción interior de crudo	338	226	49,1
Importaciones de crudo	57.007	57.456	-0,8
Productos intermedios y materias auxiliares	1.549	3.513	-55,9
Variación de existencias de materias primas	-545	-791	
Materia prima procesada	58.349	60.404	-3,4
Pérdidas de refino	-543	-574	-5,4
Producción de refinerías	57.806	59.830	-3,4
Consumos propios	-3.859	-4.000	-3,5
Traspasos/Dif. estadísticas	-576	-2.009	
Importaciones de productos petrolíferos	21.194	19.975	6,1
Exportaciones de productos petrolíferos	-6.223	-7.395	-15,9
Variación de existencias de productos petrolíferos	540	-150	
Consumo interior de productos petrolíferos	68.882	66.251	4,0
Grado de utilización de las refinerías (%)	90,6	93,8	-3,2

1.3. Refinerías españolas

Hasta el año 1927 la actividad petrolera española estaba totalmente liberalizada. Los derivados petrolíferos en aquella época representaban en torno al 10% de la demanda energética total, con una cifra bruta de 600 000 t/año (50% y más de 60 Mt. respectivamente en la actualidad); no existían refinerías en España, por tanto, todos los productos eran importados directamente. Esta fecha de 1927 es importante porque es el año en que se crea para la Península e Islas Baleares el Monopolio Estatal de Petróleo, cuya administración fue adjudicada a CAMPSA. La estructura monopolista del mercado español ha permanecido hasta 1993 en que la adhesión de España a la Unión Europea hizo inviable esta modalidad de mercado.

Las refinerías españolas se fueron implantando conforme aumentaba la demanda y con una lógica derivada del carácter monopolista del mercado. En la Tabla 6 se muestra la cronología de este proceso, donde claramente se observa el protagonismo que el sector público tuvo en este desarrollo.

Tabla 6
Implantación de las refinerías españolas

Año de instalación	Localidad	Promotor ³
1929	Santa Cruz de Tenerife	CEPSA
1949	Cartagena	REPESA (INI)
1952	Puertollano	ENCASO (INI)
1964	La Coruña	PETROLIBER
1965	Tarragona	ASESA
1967	Huelva	Río Gulf
1967	Castellón	ESSO/Banesto
1969	Algeciras	CEPSA
1969	Bilbao	PETRONOR
1973	Tarragona	ENTASA (INH)

³ Las empresas aquí referenciadas son aquellas que instalaron la refinería. La gran movilidad que ha experimentado el sector ha cambiado de manera importante la titularidad de las mismas.

ⁱⁱ <http://www.cores.es/cores2001.pdf>.

En la Figura 3 se adjunta un mapa de España donde junto a la ubicación se indican algunas de las características más destacadas de cada refinería.

1.4. Capacidad logística

España es probablemente el país europeo con mejor y más extensa malla logística para la distribución de carburantes de automoción.

La red de oleoductos y estaciones de distribución abarcan la práctica totalidad del territorio, como puede verse en la Figura 3.



Figura 3. Situación de las Refinerías españolas. Red principal de oleoductos. Estaciones intermedias de distribución.

1.4.1. Refinería de ASES

Es la única refinería española especializada en derivados petrolíferos diferentes a los carburantes de automoción, en este caso asfaltos.

Situación y extensión

En la provincia de Tarragona.

Características técnicas

El esquema de producción está adaptado a procesar crudos de alta densidad, o residuos pesados procedentes de otras refinerías. Actualmente no se utiliza la planta de soplado.

El tamaño y especialización le confieren algunas particularidades, por ejemplo, no genera gas de refinería y el tratamiento de aguas residuales se realiza mediante filtro percolador.

Capacidad de tratamiento de crudo

1.400.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

210.000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

385.680 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Unidad de destilación de dos fases (atmosférica y vacío)	1.400.000

Planta de cogeneración

Una instalación con turbina de vapor. Potencia de 1,8 MW.

Producciones (año 2001)

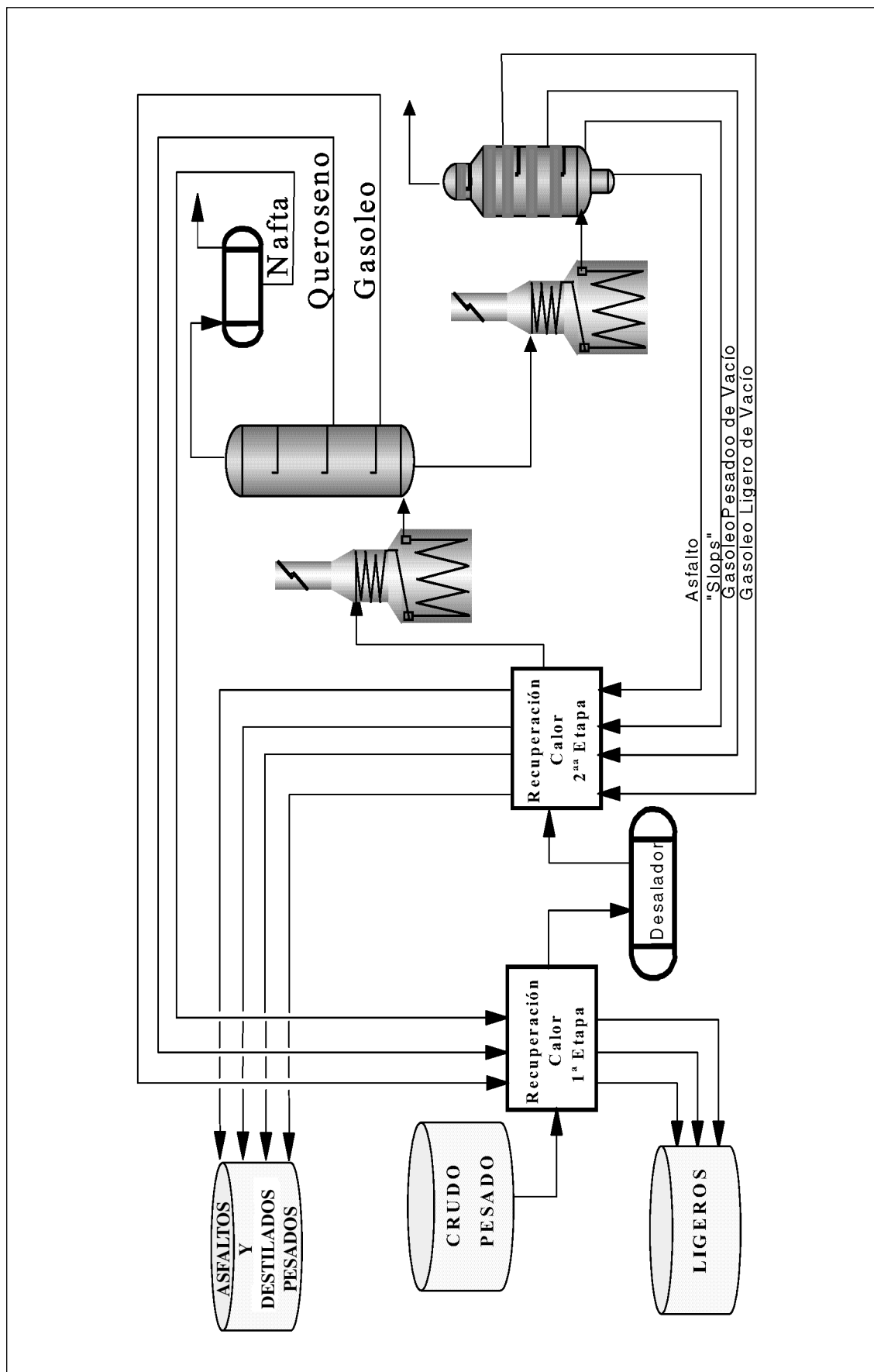
Productos	Producción (t/a)
Nafta	37.661
Querosenos y diesel	162.416
Otros gasóleos	107.786
Asfaltos y <i>cut-backs</i>	728.634
Consumos propios	19.712
Mermas	4.666
Total	1.060.875

Plantilla

Formada por 93 personas.

Terminal marítimo

Formado por un pantalán de 1.150 m de longitud. Contiene tres plataformas capaces para el atraque de buques de hasta 6.000, 20.000 y 100.000 tpm, respectivamente.



Esquema 1. Esquema de refino: ASES.

1.4.2. Refinería de Castellón

Situación y extensión

BP Oil Refinería de Castellón, S. A., es propietaria de una refinería situada en la región valenciana a 4 km de Castellón de la Plana. Los terrenos donde se ubica la factoría tienen una extensión de 200 Ha, dando cabida a las instalaciones existentes y permiten su ampliación y la posibilidad de plantas conexas.

Características técnicas

La refinería cuenta con dos unidades de destilación atmosférica de crudo, una de destilación a vacío, además de las siguientes plantas de conversión: reformado catalítico, craqueo catalítico en lecho fluido (FCC es el acrónimo inglés), isomerización de pentanos/hexanos y alquilación de butanos/butenos. Adicionalmente dispone de hidrodesulfuración o endulzamiento para todos los productos destilados. Tiene un alto nivel de integración térmica y de proceso entre las diferentes unidades, lo que permite la fabricación de productos acabados sin tancaje intermedio y con alta eficiencia energética.

Capacidad de tratamiento de crudo

6.000.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

626.000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

774.000 m³.

Con una capacidad de almacenamiento auxiliar de 44.400 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Torres de destilación atmosférica	6.000.000
Unidad de reformado catalítico	722.700
Hidrotratamientos	4.000.000
Instalaciones tratamiento GLP	150.000
Torre de vacío	2.000.000
FCC	1.500.000
Isomerización	425.000
Alquilación	150.000
Planta de hidrógeno	8.300
Planta de asfaltos	250.000
Planta de recuperación de azufre (t/d)	90

Planta de cogeneración

Tres instalaciones, con una potencia total de 30 MW.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	110.500
Gasolinas	1.136.000
Naftas	0
Querosenos	280.600
Gasóleos	1.849.000
Fuelóleos/Asfaltos	670.000
Asfaltos	300.500
Azúfre	10.200
Otros productos, autoconsumo y mermas	281.200
Total	4.638.000

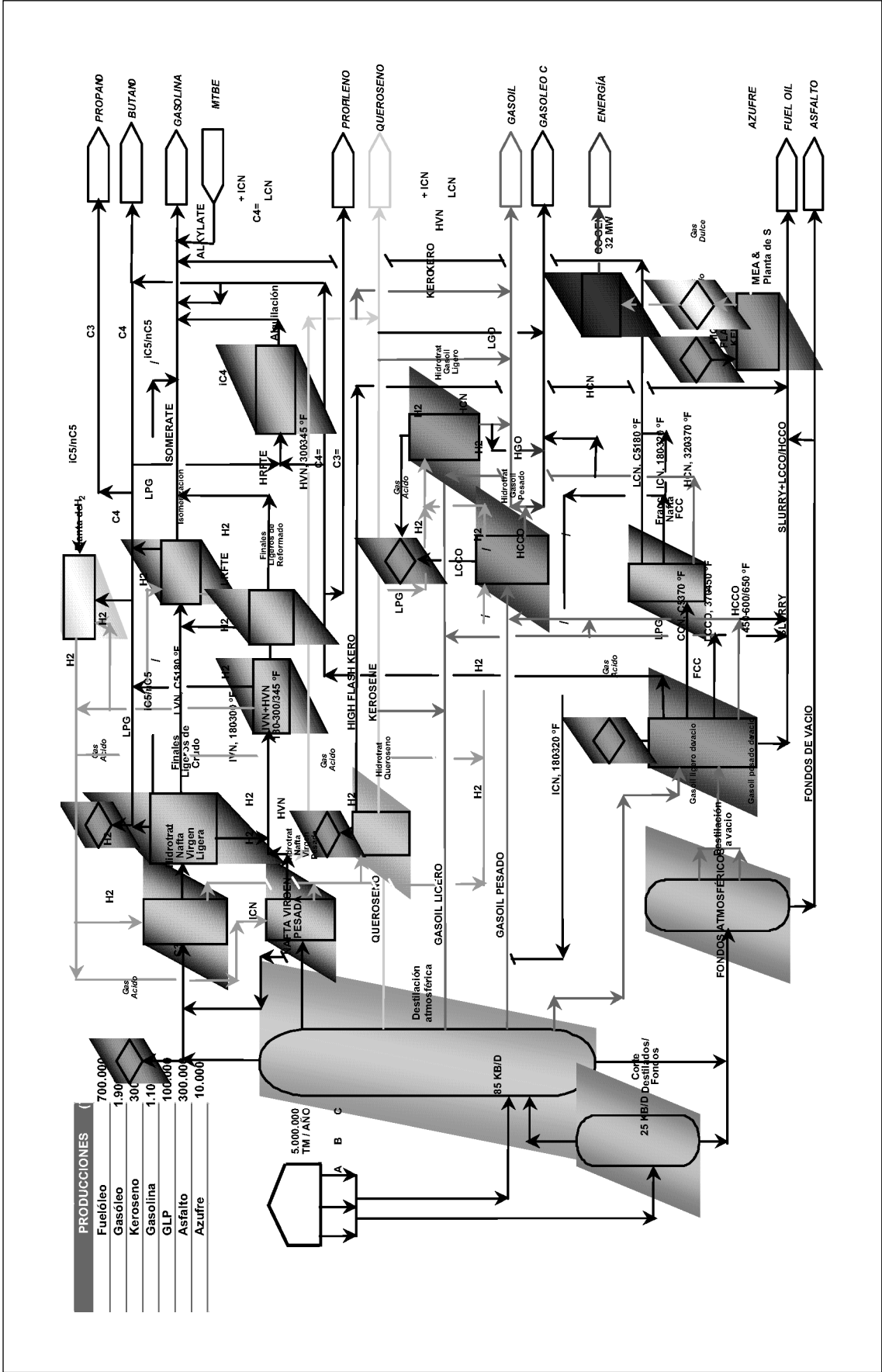
Plantilla

340 personas.

Terminal marítimo

Consta de dos instalaciones:

- Campo de boyas:** situado a 4,2 km de la costa, tiene un calado aproximado de 25 m, y es capaz de recibir petroleros de hasta 165.000 tpm. El terminal consta de 5 boyas y está conectado a la refinería por dos tuberías submarinas, una de 1.067 mm de diámetro, para crudo y la otra de 254 mm para el suministro de combustible a buques.
- Isla de atraque:** situada a 2,5 km de la costa con un calado útil de 12,5 m. Puede recibir petroleros desde 3.000 hasta 37.000 tpm, pudiendo ser amarrados a ambos lados de la plataforma. Está conectada a la refinería por 5 líneas submarinas, dos de 254 mm de diámetro para productos claros, dos de 355 mm de diámetro para productos oscuros y una quinta de 355 mm para deslastre. El suministro de combustible a buques se realiza por una de estas tuberías.



Esquema 2. BP Oil refinería de Castellón: diagrama de procesos.

1.4.3. Refinería de Santa Cruz de Tenerife

Situación y extensión

La refinería que la Compañía Española de Petróleos, S. A., posee en la Isla de Tenerife (Islas Canarias) es la más antigua de todas las refinerías españolas. La extensión ocupada por las instalaciones de la refinería es de 55 ha.

Características técnicas

Las instalaciones y unidades de la refinería se caracterizan por una gran flexibilidad y por la capacidad de tratar crudos de las más distintas especificaciones y procedencias.

Capacidad de tratamiento de crudo

4.500.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

470.000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

868.200 m³ (incluidos los tanques del dique este).

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Unidad destilación de crudo (CADU)	3.800.000
Unidad destilación de crudo (FOSTER)	700.000
Unidad viscorreducción	2.000.000
Fraccionamiento y tratamiento de GLP	220.000
Reformado de naftas	610.000
Hidrosulfuración de naftas	610.000
Hidrosulfuración (2 unidades)	1.275.000
Unidad de fraccionamiento de pentanos	600.000
Unidad de tratamiento de naftas (Merox 1 y 2)	470.000
Unidad de desulfuración de gases de refinería con amina	70.000
Unidad de recuperación de GLP del gas de refinería	70.000
Unidades de recuperación de azufre (2 unidades)	15.800

Planta de cogeneración

La refinería cuenta con una planta de cogeneración por turbina de gas con potencia nominal de 37 MW, que puede llegar a 40 MW con inyección de vapor; tiene anexa una planta desalinizadora de agua de mar.

Instalaciones auxiliares

La refinería incorpora una central térmica para autoproducción de energía (vapor y electricidad a 60 Hz): 3 calderas (total nominal de 165 T/h de vapor a 58 kg/cm²) y 5 turbogeneradores (total nominal de 24 MW; potencia demandada por la refinería 15 MW), con sus correspondientes subestaciones y red de transformación/distribución eléctrica.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gas	0
Gases licuados	143.278
Naftas	111.087
Gasolinas	410.204
Queroseno	590.692
Gasóleos	957.411
Diesel	165.910
Fuelóleo	1.499.393
Asfaltos	205.868
Azufre	4.052
Otros (autoconsumo)	173.434
Mermas	37.823
Total	4.299.152

Plantilla

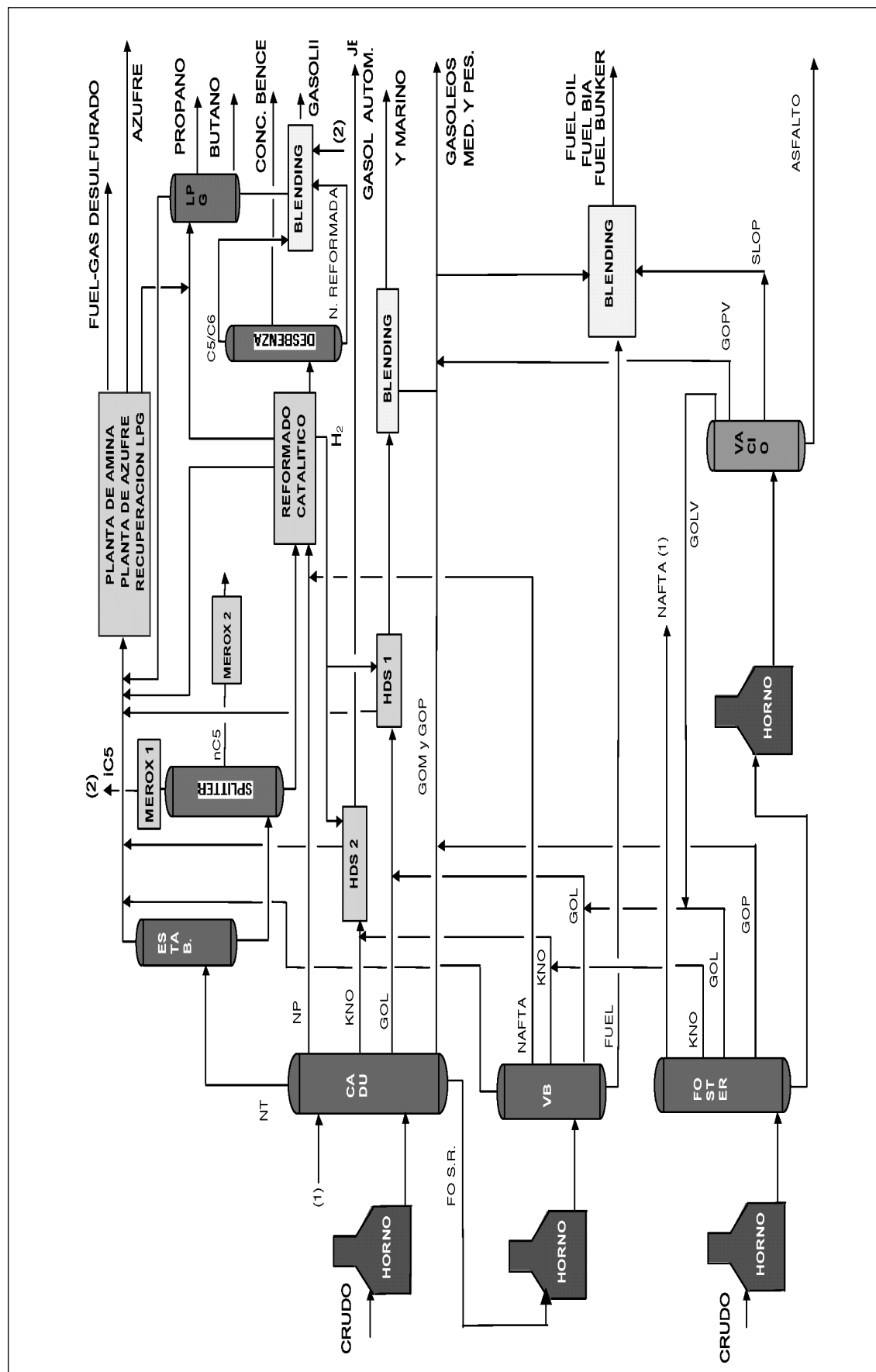
428 personas.

Terminal marítimo

Cuenta con los siguientes puntos de carga/descarga:

- Dique del este con una capacidad de atraque de hasta 100.000 tpm y calado de 18 m.
- Puerto de La Hondura, propiedad de CEPESA, con dos atraques para productos: Duque de Alba, con calado de máximo de 15 m y para buques de hasta 45.000 tpm y muelle de La Hondura, con calado máximo de 8 m.

Esta misma zona está provista de un campo de boyas con un calado máximo de 45 m y capacidad de atraque para buques de hasta 220.000 tpm.



Esquema 3. Esquema de procesos de la refinería de Santa Cruz de Tenerife.

1.4.4. Refinería «Gibraltar»

Situación y extensión

La refinería «Gibraltar» de la Compañía Española de Petróleos, S. A., inaugurada oficialmente el 1 de julio de 1969, se encuentra localizada en la bahía de Algeciras (Cádiz). Las instalaciones propias de la refinería ocupan una extensión de 136 Ha.

En el año 1975 se construyó en terrenos de la refinería una planta destinada a la producción de bases lubricantes con mezcla y envasado de aceites lubricantes, cuya explotación está a cargo de LUBRISUR, sociedad en la que participan CEPSA y MOBIL con un 50% cada una.

Características técnicas

La refinería cuenta con dos unidades de destilación atmosférica de crudo, reformado de naftas, viscorreducción y craqueo catalítico (FCC). Integra petroquímica básica de aromáticos, en instalaciones propias sintetiza anhídrido maleico y ftálico y suministra materia prima a otras petroquímicas radicadas en el mismo polígono industrial.

Las unidades para producción de bases de gasolina de elevado índice de octano, incluyen las plantas de éteres (Metil-Terc-Butil-Éter, MTBE, actualmente modificada para fabricar Etil-Terc-Butil-Éter, ETBE, obtenido a partir de bioetanol), alquilación, e isomerización de pentanos.

Capacidad nominal de tratamiento de crudo

11.500.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

937.100 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

1.285.000 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Destilación atmosférica de crudo (2 unidades)	11.500.000
Unidad destilación a vacío	2.190.000
Unidad viscorreducción	2.040.000
FCC	2.000.000
Fraccionamiento de propileno	80.000
MTBE	245.000
Hidrosulfuración de destilados (3 unidades)	2.748.000
Hidrosulfuración de disolventes	73.000
Tratamiento con aminas (2 unidades)	280.000
Unidades de azufre (5 unidades)	123.500
Concentración de gases (2 unidades)	772.500
Endulzamiento de nafta ligera «MEROX»	237.000
Endulzamiento de queroseno «MEROX»	390.000
Alquilación	230.000
Isomerización de pentanos	375.000
Hidrotratamiento de naftas	1.420.000
Reformado de naftas R-56	1.260.000
Reformado de naftas RZ-100	460.000
Lubricantes	
Bases Lubricantes (producción)	220.000
Aceites Lubricantes (producción)	150.000
Petroquímica	
Extracción de aromáticos	980.000
Fraccionamiento de aromáticos	690.000
Unidad para desproporción de tolueno «MSTDP»	547.000
Extracción de p-Xileno «PAREX»	186.000
Destilación disolventes-saturación olefinas «UDD-USO»	120.000
Purificación de hidrógeno	130.000
Fraccionamiento aromáticos pesados (2 unidades)	183.750
Anhídrido maleico (producción)	12.500
Anhídrido ftálico (producción)	32.400
Ácido fumárico	1.500

Planta de cogeneración

Una unidad de 74 MW.

Producciones (año 2000)

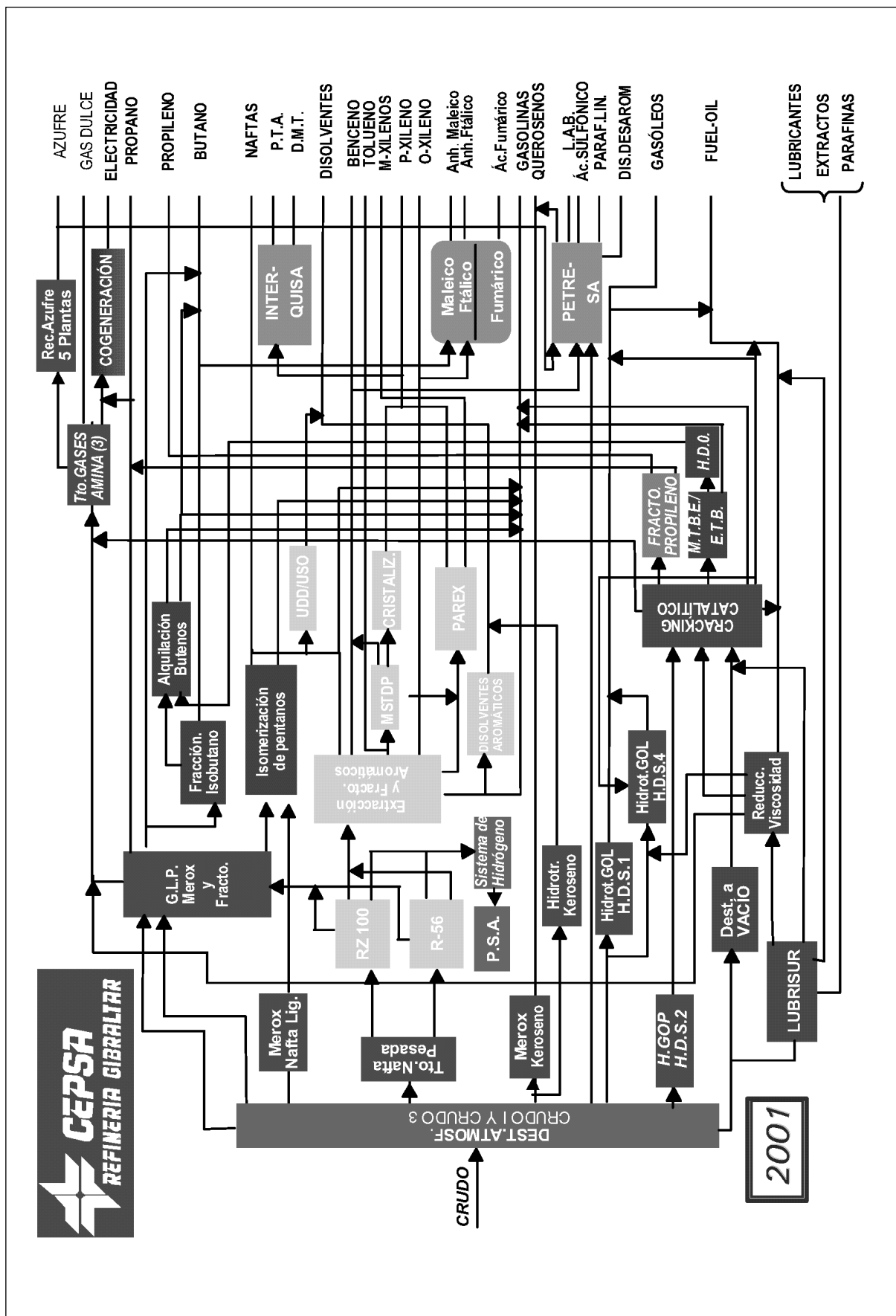
Productos	Producción (t/a)
Gas	130.428
Gases licuados	246.095
Naftas	400.366
Gasolinas	1.557.476
Queroseno	1.053.931
Gasóleos y diésel	3.314.744
Fuelóleo	2.173.383
Azufre	45.933
Lubricantes	
Bases	203.689
Parafinas	28.512
Petroquímica	
Benceno	169.308
Otros aromáticos y petroquímicos	312.698
Disolventes	114.722
Propileno	87.403
Otros (autoconsumo y mermas)	639.404
Total	10.478.092

Plantilla

932 personas.

Terminal marítimo

La refinería cuenta con seis puntos de atraque en su pantalán; cinco para entrada y salida de productos y uno para carga de barcazas que suministran a buques en el entorno; además de una boya para descarga de petroleros de hasta 320.000 tpm.



Esquema 4. Refinería «Gibraltar» (CEPSA).

1.4.5. Refinería de «La Rábida»

Situación y extensión

El complejo petrolífero de «La Rábida» está enclavado en el término municipal de Palos de la Frontera (Huelva), donde ocupa una extensión de 240 Ha. Comprende, aparte de la refinería de crudos de petróleo, la producción de derivados asfálticos, una planta petroquímica para obtener benceno y ciclohexano y una unidad para la fabricación de aceites lubricantes y derivados.

Características técnicas

La refinería, que inicialmente fue diseñada para tratar 2 Mt/a de crudo procedente de Kuwait y Nigeria, experimentó posteriormente un proceso de expansión hasta alcanzar la capacidad actual, aceptando crudos de muy diversos orígenes.

Además de fabricar la amplia gama de productos energéticos, la refinería genera la adecuada materia prima de alimentación a la planta de derivados asfálticos, aceites lubricantes y petroquímica con un alto grado de integración de servicios e infraestructura.

Capacidad de tratamiento de crudo

5 000 000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

1 480 000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

603 750 m³.

Capacidad de fabricación de bases lubricantes

125 000 t/a.

Capacidad de fabricación de asfaltos

450 000 t/a.

Capacidad de fabricación de la planta petroquímica

Benceno: 150 000 t/a.

Ciclohexano: 187 000 t/a.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Unidades de tratamiento de crudos	5.000.000
Destilación al vacío (2 unidades)	2.025.000
Unidad de estabilización	600.000
Unidad de propano butano	170.000
Endulzamiento de nafta «MEROX»	220.000
Endulzamiento de queroseno (BENDER)	830.000
Hidrosulfuración destilados medios (3 unidades)	2.050.000
Reformado catalítico (2 unidades)	690.000
Unidad de aminas	120.000
Viscorreducción	490.000
FCC	900.000
Producción de azufre(*)	36.500
Lubricantes	
Desasfaltado	182.000
Extracción con furfural	290.000
Hidrotratamiento de aceites	300.000
Desparafinado	180.000
Petroquímica	
Extracción con sulfolano	555.000
Desalquilación	208.000
Planta de hidrógeno (reformado con vapor)(*)	23.000
Planta de recuperación de hidrógeno(*)	9.000
Ciclohexano (2 unidades)	115.000

NOTA: Las capacidades se expresan en carga a la unidad, con excepción de las marcadas (*) que se refieren al principal producto.

Planta de cogeneración

Se dispone de una planta de cogeneración, con una potencia de 50 MW trabajando en poscombustión para generar 135 t/h de vapor a 86 bar.

Instalaciones auxiliares

La caldera de recuperación de la cogeneración no es suficiente para cubrir la demanda de la refinería para lo que se cuenta con cinco calderas convencionales que tienen una capacidad cercana a las 200 t/h.

Producciones (año 2000)

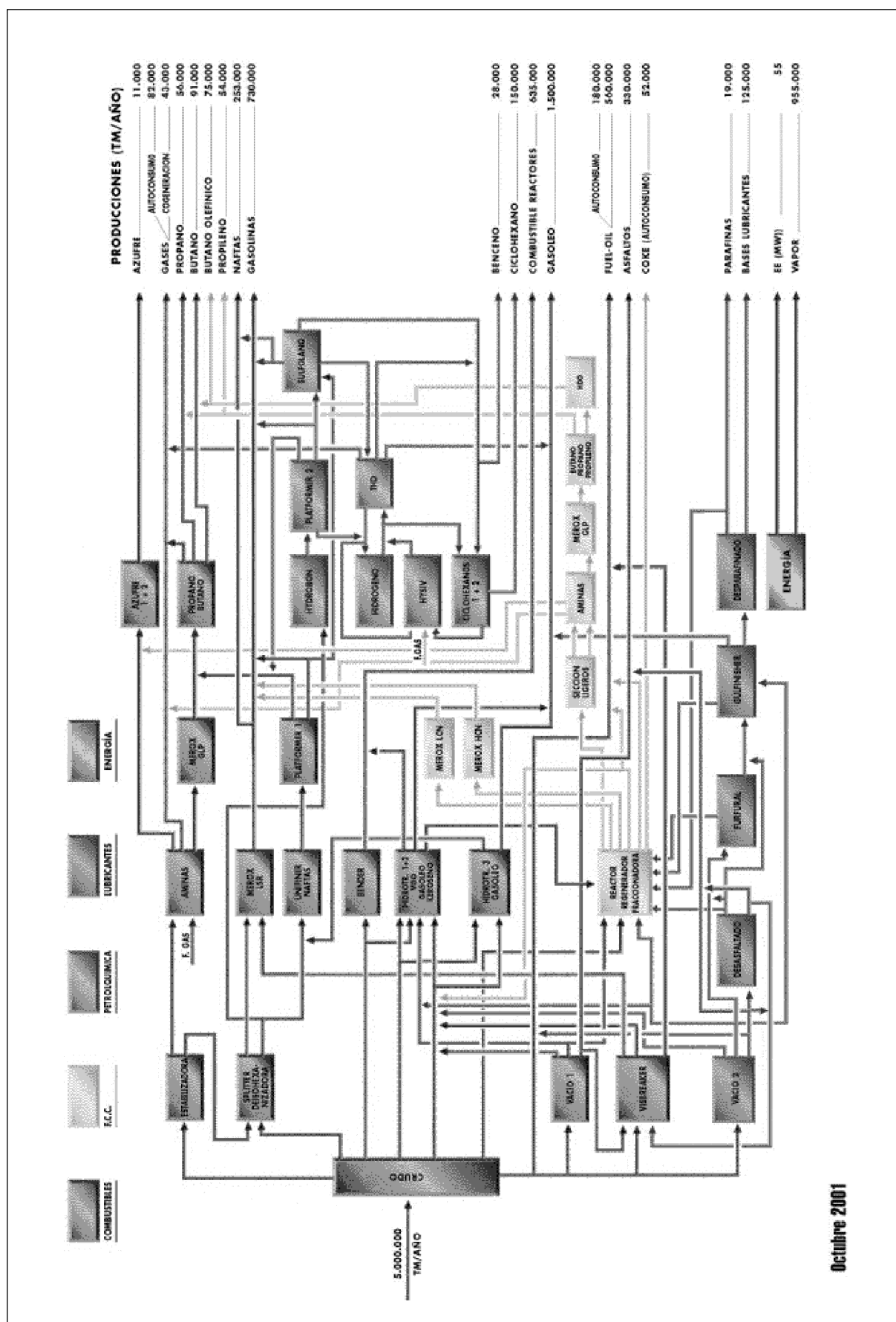
Productos	Producción (t/a)
Gas de refinería	0
Gases licuados	215.800
Naftas	217.500
Gasolinas	696.000
Queroseno	328.900
Gasóleos	1.770.700
Diesel	0
Fuelóleo	479.650
Asfaltos	350.300
Azúfre	14.300
Lubricantes	
Bases lubricantes	109.100
Parafinas	19.100
Petroquímicas	
Benceno	0
Ciclohexano	128.300
Propileno	69.900
Otros productos (autoconsumo)	255.000
Mermas	26.700
Total	4.681.250

Plantilla

702 personas.

Terminal marítimo

El crudo se bombea a través de una monoboya flotante situada a 10 km de la costa, que permite la descarga de buques de hasta 150.000 tpm una línea submarina de 762 mm de diámetro conecta la boya con los tanques de almacenamiento. La carga de derivados se efectúa a través de las instalaciones de un muelle petrolero situado a la salida de la ría de Huelva (Torrearenillas), que dista de la refinería unos 4 km Este muelle consta de dos pantalanes de atraque y permite embarcar toda clase de productos en buques de hasta 80.000 tpm por el muelle Reina Sofía se dispone de una salida alternativa para ciertos productos energéticos, además de asfaltos y lubricantes. Este muelle cuenta con tres atraques: dos de carga y descarga para buques de hasta 15.000 tpm y uno de hasta 30.000 tpm sólo para carga y hasta 15.000 tpm en ambos sentidos.



Esquema 5. Diagrama de producción de la refinería «La Rábida» (CEPSA).

1.4.6. Refinería de Cartagena

Situación y extensión

Se encuentra enclavada en el valle de Escombreras en las proximidades de Cartagena (Murcia), ocupando sus instalaciones una extensión de 101 ha.

Características técnicas

El complejo de Escombreras comprende:

- Refinería de petróleo: convencional sin conversión, lo que permite producir residuos de destilación directa de mayor valor añadido. Su capacidad de destilación es de 5.4 Mt/a de crudo. También dispone de un gran volumen de almacenamiento.
- Planta de lubricantes: con producción nominal de 140 kt/a de bases lubricantes. En ellas se obtienen una amplia gama de aceites, derivados especiales, extractos, parafinas y asfaltos. Está integrada por unidades de destilación a vacío, desasfaltado, furfural y desparafinado; una planta de blanqueo de parafinas y una planta de moldeo de parafinas.

Capacidad de tratamiento de crudo

5.000.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

1.800.000 m³ (900.000 utilizados por CORES).

Capacidad de almacenamiento de productos

1 500 000 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Crudo	5.000.000
Reformado	977.000
HDS medios	1.635.000
Isopentanos	250.000
Planta de recuperación de azufre (*)	25.000
Unidades de lubricantes	
Vacío	820.000
Desasfaltado	105.000
Furfural	328.000
Desparafinado	195.000
Moldeo parafina	30.000
Tratamiento con tierras decolorantes	50.000

Capacidad de generación de energía eléctrica

Antigua central térmica y nueva turbina de gas con potencia total de 42 MW.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	77.955
Naftas	218.751
Gasolinas	546.816
Queroseno	230.262
Gasóleos	1.113.194
Gasóleo pesado de vacío	95.078
Fuelóleo	806.539
Azufre	6.392
Lubricantes	
Bases lubricantes	131.397
Parafinas	19.231
Extractos	36.455
Betunes	143.848
Autoconsumo	275.096
Total	3.701.014

Plantilla

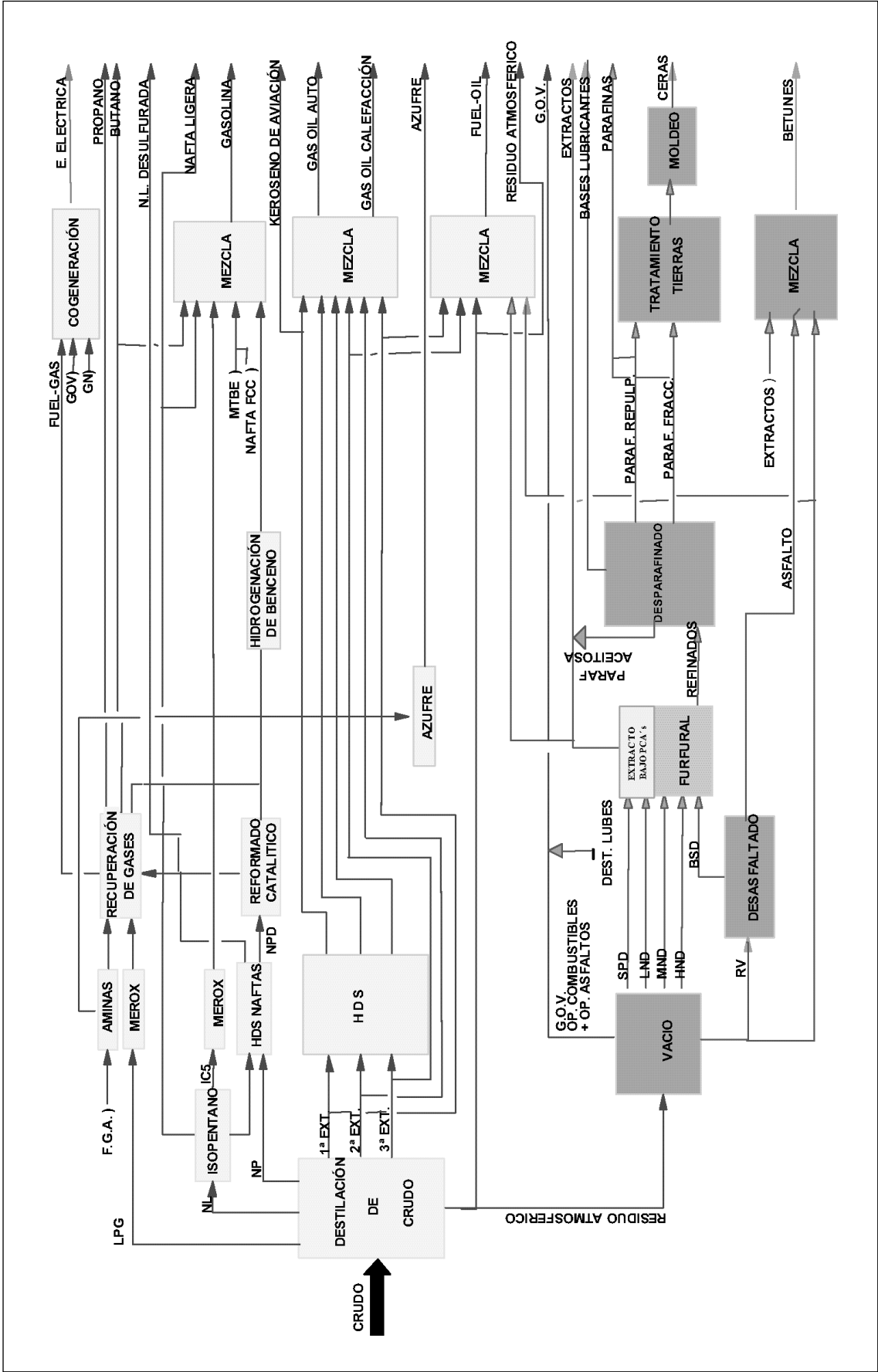
494 personas.

Terminal marítimo

En la actualidad es apto para la carga y descarga de buques de hasta 275.000 tpm El terminal marítimo consta de 7 frentes de atraque. Dispone de planta de tratamiento de deslastre para depurar un caudal de 150 m³/hora.

Expedición de productos

A través de las instalaciones marinas se reciben el crudo y otras materias y se efectúa el envío de la mayor parte de los derivados obtenidos. También existe un oleoducto que une Cartagena con Alicante, por el que se realiza la expedición de productos blancos.



Esquema 6. Esquema de producción de la refinería de Cartagena.

1.4.7. Refinería de La Coruña

Situación y Extensión

La refinería se encuentra localizada en los valles de Bens y Nostián, a unos tres kilómetros de La Coruña, y está enlazada por un oleoducto de 14 líneas con un terminal marítimo situado en la zona portuaria de dicha ciudad.

Las instalaciones propias de la refinería ocupan una extensión de 150 Ha.

Características técnicas

La refinería está dotada de conversión profunda (FCC y coquización) lo que permite funcionar con muy baja elaboración de fuelóleos, siendo el resto productos destilados, asfaltos, coque y electricidad. Es la única refinería española con calcinación de coque, por lo que es posible obtener las especialidades de alta calidad.

Capacidad de tratamiento de crudo

6 000 000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

570 000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

1 000 000 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Crudo (dos unidades)	6.000.000
Vacío (tres unidades)	2.870.000
Reformado (dos unidades)	850.000
Endulzamiento de queroseno	415.000
HDS de destilados medios (dos unidades)	2.000.000
Hidrogenación de benceno	470.000
Endulzamiento de nafta (MEROX extractivo)	335.000
FCC	1.700.000
Coquización	1.040.000
Calcinación	170.000
Isopentanos	335.000
MTBE/ETBE(*)	39.000
Propileno	111.000
Planta de hidrógeno(*)	12.000
Planta de recuperación de azufre(*)	52.000

NOTA: En las unidades dotadas de asterisco (*) la capacidad está expresada en función del producto principal.

Capacidad de generación de energía eléctrica

Dos nuevas unidades de cogeneración con potencia total de 92 MW.

Instalaciones auxiliares

4 Calderas de 60 t/h cada una, y tratamiento de aguas residuales para 300 m³/hr.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	277.800
Gasolinas	1.091.500
Querosenos	31.700
Gasóleos	2.265.100
Fuelóleos	735.600
Materia petroquímica y naftas	255.000
Olefinas y aromáticos	61.800
Asfaltos	194.300
Coque de petróleo	454.800
Azufre y otros	41.300
Otros productos (autoconsumo)	412.300
Total	5.821.200

Plantilla

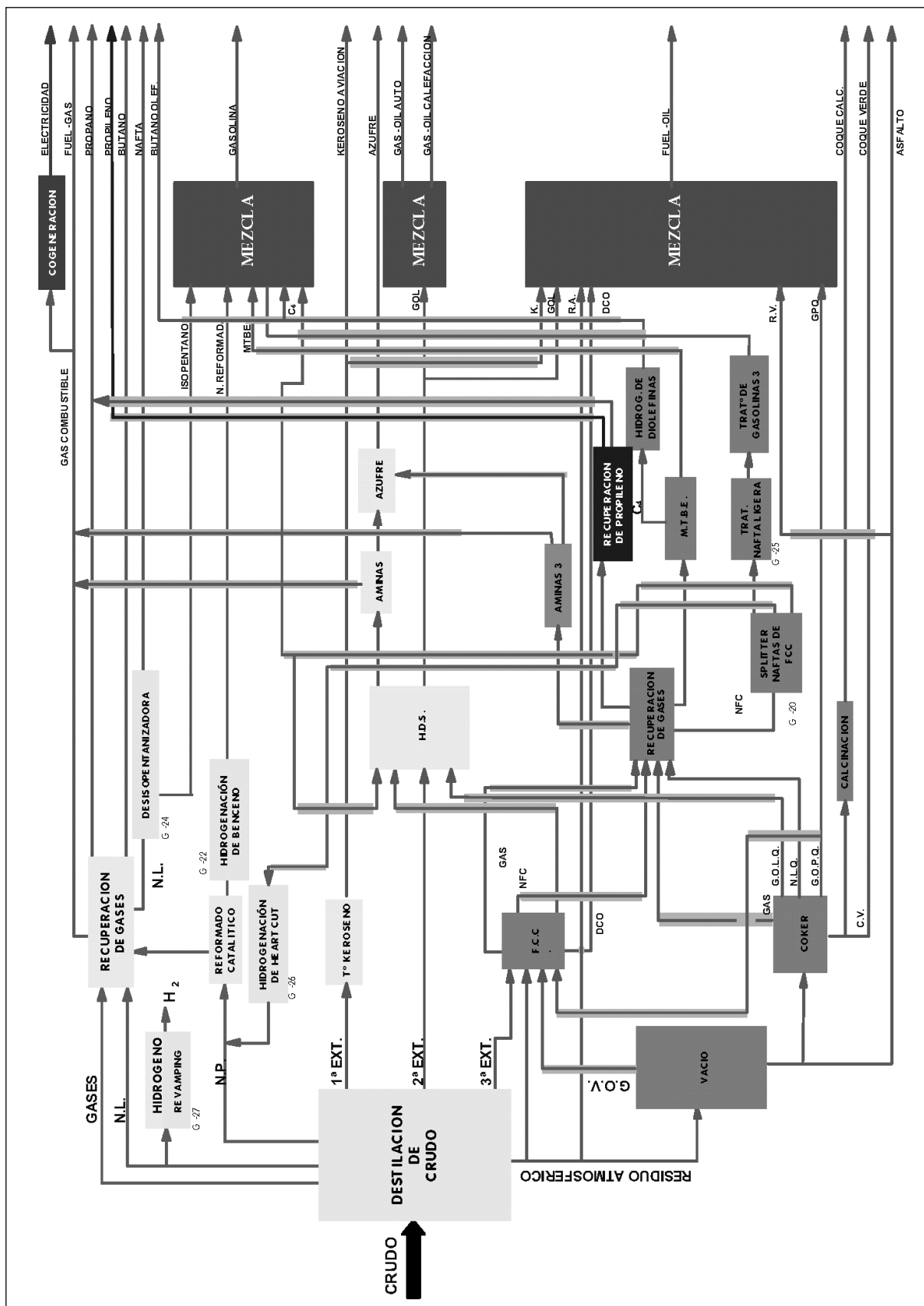
537 personas.

Terminal marítimo y oleoducto

Hay tres pantalanes con posibilidad de cuatro atraques de petroleros con capacidades de 60 000 y 120 tpm. Este terminal dispone de una instalación para carga de coque en buques.

Expedición de productos

- Por camión: azufre y coques combustible y calcinado.
- Por barco: todos los productos (excepto asfaltos).
- Por tubería: propano y butano a la factoría de REPSOL Butano; gasolinas, queroseno, gasóleos y fuelóleos, a los depósitos de C.L.H. en La Coruña, así como gasolinas y gasóleos hacia el oleoducto de C.L.H. «La Coruña-Vigo».



Esquema 7. CI A Coruña (esquema de procesos).

1.4.8. Refinería de Puertollano

Situación y Extensión

Se encuentra localizada a 4 km de Puertollano (Ciudad Real) y es la única situada en el interior de España, estando conectada por oleoducto al terminal marítimo de Cartagena. Las instalaciones propias de la refinería ocupan una extensión de 320 Ha.

Características técnicas

Este centro industrial comprende las tres plantas siguientes:

- Refinería de petróleo, dotada de un grado elevado de conversión (FCC más coquización) que le permite minimizar la fabricación de combustibles residuales. La capacidad de tratamiento de crudos es 7,5 Mt/a.
- Planta de lubricantes: Producción nominal de 105 kt/a. En ellas se obtienen más de 45 tipos de aceites para maquinaria industrial, automoción, marinos, etc. Está integrada por unidades de destilación a vacío, desasfaltado, furfural, desparafinado, hidroacabado, tratamiento con tierras y de mezcla y envasado.
- Planta de olefinas: donde se fabrican los monómeros petroquímicos básicos, que sirven de materia prima para las empresas petroquímicas situadas en el mismo área. Su capacidad de producción es de 250 kt/a de etileno más 120 kt/a de propileno. También se obtienen otros hidrocarburos como butenos, butadieno y fracción Benceno-Tolueno-Xilenos (BTX). Esta unidad está integrada con la refinería tanto en aprovechamiento de corrientes como utilización de servicios y energía.

Capacidad de tratamiento de crudo

7 500 000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

En Puertollano: 510 000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

930 000 m³.

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Crudo	7.500.000
Vacío	2.400.000
Reformado	725.000
HDS Naftas	860.000
HDS Medios	3.725.000
FCC	1.700.000
Coquización	1.400.000
Isopentanos	520.000
Alquilación (*)	140.000
ETBE (*)	60.000
Isobutano (*)	45.000
Planta de hidrógeno (*)	14.000
Recuperación de hidrógeno (*)	4.200
Planta de recuperación de azufre (*)	75.000
Lubricantes	
Vacío	680.000
Desasfaltado	134.000
Furfural	250.000
Desparafinado	140.000
Hidroacabado	140.000
Tierras	
Petroquímica	
Producción de etileno (*)	250.000
Benceno (*)	110.000
Propileno (a partir del FCC)	100.000

NOTA: Las cifras se refieren a alimentaciones, excepto las señaladas (*) que indican producción del derivado principal.

Capacidad de generación de energía eléctrica

Hay instalados 70 MW en dos unidades de cogeneración con turbina de gas; adicionalmente tiene capacidad de producir 22 MW en ciclo Rankine.

Instalaciones auxiliares

Para el suministro de agua dispone de un embalse propio, de 44 hm³ de capacidad.

Además del vapor producido en las unidades de cogeneración, cuenta con diversas calderas productoras de vapor de 100 y 20 bar que proporcionan hasta 520 t/h; suministrando vapor al complejo petroquímico próximo.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	144.000
Gasolinas	1.071.000
Queroseno	734.000
Gasóleos	2.639.000
Fuelóleo	469.000
Azufre	57.000
Coque de petróleo	486.000
Lubricantes	
Aceites acabados	95.000
Parafinas	15.000
Asfaltos	266.000
Petroquímica	
Olefinas	339.000
Benceno	83.000
Disolventes	10.000
Otros productos (autoconsumo)	932.000
Total	7.340.000

Plantilla

941 personas.

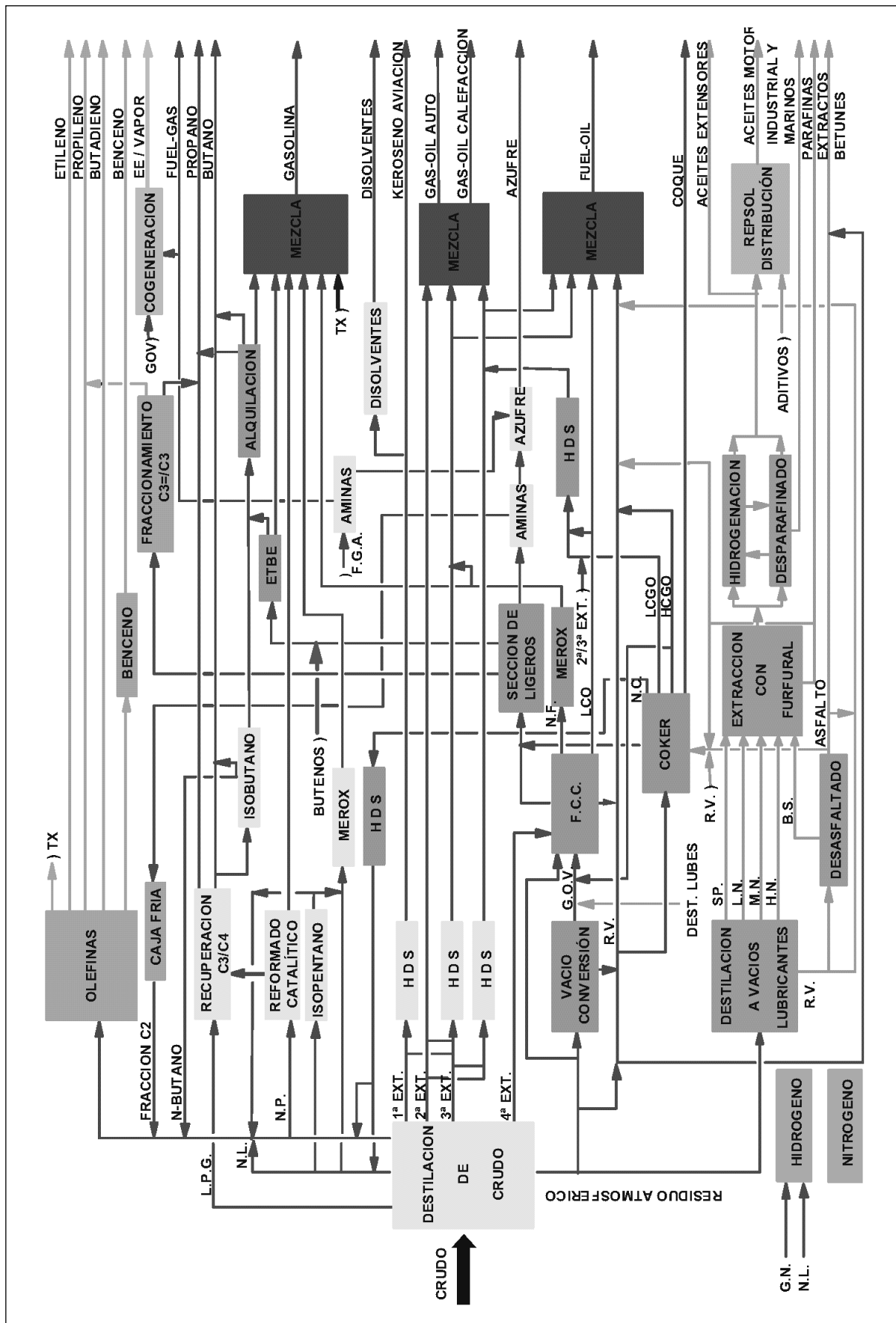
Terminal marítimo y oleoducto

La recepción del crudo se hace desde la terminal de Cartagena, a través de un nuevo oleoducto de 351 km de longitud y 559 mm de diámetro con tres estaciones de bombeo. La capacidad es de 7.5 Mt/a.

Expedición de productos

Existen tres sistemas para la salida de productos fabricados: camiones cisterna, ferrocarril y oleoducto.

Los dos oleoductos de envío de productos blancos, propiedad de CLH, unen Puertollano con Madrid y enlazan con el resto de las redes de distribución de dicha compañía. A través de ellos se envía la casi totalidad de las gasolinas, querosenos y gasóleos fabricados.



1.4.9. Refinería de Somorrostro

Situación y extensión

Se encuentra enclavada en los términos municipales de Muskiz y Abanto y Ciérvana, ocupando sus instalaciones una extensión de 220 hectáreas.

Características técnicas

Este centro industrial comprende dos áreas principales:

- Refinería 1 y 2. Consta de dos refinerías tradicionales, incluyendo también dos unidades de producción de hidrógeno y una unidad de desulfuración de gasóleos de vacío.
- Conversión. Dotada con unidades de destilación a vacío, reducción de viscosidad y FCC para alcanzar el objetivo de minimizar la cantidad de derivados petrolíferos pesados.

Capacidad de tratamiento de crudo

11.000.000 t/año.

Capacidad de almacenamiento de crudo

894 000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

1.270.000 m³ de productos acabados y 254.600 m³ de productos intermedios.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Desalado (dos)	11.000.000
Crudo (dos)	11.000.000
Estabilizadora de naftas (dos)	2.300.000
Desulfuración de naftas (dos)	1.816.000
Reformado catalítico (dos)	1.282.000
Desulfuración de destilados (tres)	3.335.000
Merox de GLP (dos)	552.000
Recuperación de gases (tres)	640.000
Vacío	4.888.000
Viscorreducción	2.395.000
FCC	2.306.000
Desulfuración gasóleo de vacío	1.801.000
Hidrógeno (dos)	27.000
Merox gasolina	1.101.000
Recuperación propileno	95.000
Merox queroseno	401.000
Agotamiento aguas ácidas (seis)	240.000
MTBE	57.000
Disolventes	24.000
Reducción diolefinas en butano	134.000
Asfaltos	400.000
Azufre (cuatro)	114.000
Alquilación	195.000
Reducción de benceno	890.000

Capacidad de generación de energía eléctrica

50 MW.

Instalaciones auxiliares

Cuenta con siete calderas con una capacidad de producción de vapor de 530 t/h y cuatro torres de refrigeración con un caudal circulante de 756.000 m³/día.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	182 000
Gasolinas	1.834.000
Queroseno	66.000
Gasóleos	3.826.000
Fuelóleo	1.797.000
Materia petroquímica y naftas	406.000
Disolventes	3.000
Asfaltos	317.000
Azufre	51.000
Propileno	80.000
Otros productos (CO ₂ , alquilatos)	9.000
Consumos propios y mermas	757.000
Total	9.328.000

Plantilla

773.

Terminal marítimo y oleoducto

Expedición de productos y recepción materia prima

Las instalaciones marinas comprenden:

1. Espigón de 3.000 metros con tres atraques para buques de 500.000 t, 150.000 y 50.000 t.
2. Pantalán con 3 atraques, 2 de ellos para barcos de 30.000 t y uno para naves de 3.500 t.
3. Tanques de almacenamiento para combustible marítimo (gasoil, fuel-oil) y asfalto.
4. Bombas para apoyo a la descarga de buques de crudo.
5. Tratamiento de aguas de deslastre.

Oleoducto conexión con refinería

La refinería está conectada con la Terminal Marítima mediante un poliducto, compuesto por las siguientes líneas: propileno (6" de Ø), GLP (8" de Ø), productos especiales (14" de Ø), 2 de gasolina (2 × 12" de Ø), gasóleo (14" de Ø), 2 de fuelóleo (2 × 20" de Ø) y crudo (42" de Ø).

52 ♦ Ministerio de Medio Ambiente ♦

1.4.10. Refinería de Tarragona

Situación y extensión

La refinería y el complejo anexo ocupan 340 Ha, en los términos municipales de Pobla de Ma-fumet, Constantí y Perafort, trece kilómetros al norte de Tarragona.

Características técnicas

Comprende dos áreas principales altamente integradas en productos y energías:

- **Refinería de petróleo:** Con alto grado de integración, que permite formular productos aca-bados sin tancaje intermedio, y un nivel de conversión elevado.
- **Planta de olefinas:** Produce los monómeros básicos, que sirven de materia prima para las empresas petroquímicas situadas en el mismo área. Su capacidad de producción es de 600 kt/a de etileno más 300 kt/a de propileno. También se obtienen otros productos como bute-nos, butadieno y fracción BTX.

Capacidad de tratamiento de crudo

10.000.000 t/a.

Capacidad de almacenamiento de crudo

930.000 m³.

Capacidad de almacenamiento de productos

1.450.000 m³.

Unidades de producción

Unidad	Capacidad nominal (t/a)
Crudo	8.600.000
Vacio	4.238.000
Reformado	920.000
HDS naftas	950.000
HDS Keroseno	925.000
HDS Gasóleo	1.265.000
HDS Gasóleo/Gasóleo Vacío	1.030.000
Hidro craqueo de GOLV (Isomax)	930.000
Hidro craqueo de GOV	1.300.000
Viscorreducción	1.600.000
Isopentanos	910.000
MTBE (*)	142.000
Isobutano (*)	37.000
Planta de hidrógeno (*)	8.000
Planta de recuperación de azufre (*)	78.000
Petroquímica	
Olefinas (producción de etileno)	600.000

NOTA: Las cifras se refieren a alimentaciones, excepto las señaladas (*) que in-dican producción del derivado principal.

Capacidad de generación de energía eléctrica

83,6 MW.

Instalaciones auxiliares

Cuenta con una presa propia sobre el río Gayá con volumen de 60 Hm³. Cuatro calderas con una capacidad de producción de 263 t/hora. Tres torres de refrigeración con un caudal circulante de 680 m³/día.

Producciones (año 2001)

Productos	Producción (t/a)
Gases licuados	178.000
Gasolinas	1.240.000
Queroseno	685.000
Gasóleos	3.700.000
Fuelóleo	1.190.000
Azufre y otros	18.600
Petroquímica	
Olefinas y aromáticos	1.009.000
Benceno	209.000
Otros productos (autoconsumo)	955.200
Total	9.184.800

Plantilla

632 personas.

Terminal marítimo y oleoducto

Las instalaciones marinas comprenden:

- **Pantalán;** de 1,6 km de longitud, con 5 frentes de atraque para buques de hasta 100.000 tpm, para carga y descarga de productos petrolíferos.
- **Monoboya;** situada a 4 km de la costa para descarga de petrolero de hasta 350.000 tpm.
- **Parque de almacenamiento de crudo y productos acabados;** situada a unos 2 km de la zona costera donde se encuentra el pantalán.

Expedición de productos

La mayor parte de los fabricados se suministra a los clientes por tubería; es decir, por gaseoducto para productos petroquímicos, y oleoducto para carburantes. La refinería está integrada en el sistema de distribución de CLH con los oleoductos Tarragona-Lérida-Zaragoza y Tarragona-Barcelona-Gerona.

◆ Ministerio de Medio Ambiente ◆ 55

2. Situación tecnológica del refino español

2.1. Introducción

Al intentar definir cual es el grado de avance tecnológico en las refinerías de nuestro país, hemos de considerar que no existe una escala absoluta de medida, no solo para el concepto «situación tecnológica», que puede ser un tanto abstracto; incluso en materias aparentemente con alto grado de concreción tal como «Eficiencia Energética» tampoco se ha llegado a un acuerdo en definir «¿Qué es una refinería energéticamente eficiente?⁴».

Lo que en principio sería posible, al margen de la dificultad para obtener la información apropiada, es establecer una escala clasificatoria de las características de la refinería. Esta metodología es la práctica seguida por el sector, pero aún así los datos han de tomarse con cierta cautela. La razón de esta dificultad proviene de que cada refinería es diferente en configuración, integración de procesos, alimentación (calidad y flexibilidad), productos (número y proporción relativa), tamaño y diseño de las unidades, sistemas de control y comportamiento medioambiental. Además, diferencias en estrategia, situación de mercados, localización y edad de la refinería, desarrollo histórico, infraestructura disponible y regulaciones medioambientales son, entre otras, razones para la amplia variedad en concepto, diseño y modo de operación de las refinerías.

A la vista de la anterior enumeración resulta claro que muchos aspectos de la refinería —todos aquellos relacionados con rentabilidad, estrategia, mercado, etc.— no permiten fácil (o ninguna) comparación. Para los factores tecnológicos, objeto de este capítulo, a pesar de la dificultad existen diferentes procedimientos de normalización, que intentan comparar las prestaciones de refinerías con diferente tamaños y complejidad, aunque posiblemente ninguno resulte totalmente satisfactorio (véase sección II.3).

Desde hace más de diez años, la consultoría Solomon Associatesⁱⁱⁱ ha establecido una metodología compleja de comparación entre refinerías que, pese a ciertos problemas —por diferentes razones (coste, escasa confianza en los valores) no todas las refinerías participan en esta tipificación; además, algunas no intervienen todos los años— se ha convertido en una práctica referencia del sector. Con el transcurso de los años, la posición del refino español ha mejorado en la clasificación, ocupando hoy un puesto en la parte alta —cuartil 1.º— en relación con el refino más afín geográficamente.

De conformidad con lo expuesto anteriormente, en este capítulo se seguirá la práctica habitual en el sector; analizar la situación tecnológica siempre con referencia a la imperante en el sector, con preferencia a la existente en la UE.

⁴ El BREF sobre refino en el capítulo 7, «Observaciones finales», al señalar las materias sugeridas para futuros trabajos de Investigación y desarrollo señala: (se precisa...) *Un estudio para comparar la eficiencia energética del sector refino en todo el mundo. Esto necesita considerar los diferentes tipos de refinería. Durante el estudio, es necesario definir una metodología transparente. El estudio también incluiría un análisis de la técnicas ya usadas en el sector para mejorar la eficiencia energética y como ellas afectan la eficiencia, costes y beneficios medioambientales.*

ⁱⁱⁱ <http://www.sa-inc.com/index.htm>.

2.2. Refino y medioambiente

Esta materia es el objeto fundamental de la presente Guía, por lo que está presente en todo su desarrollo. Sin embargo, en este capítulo donde se compara el sector español con el de la UE parece oportuno hacer una reflexión sobre el entorno medioambiental, que condiciona de forma decisiva la regulación legal sobre emisiones en cada uno de los países de la Unión.

Un principio universalmente aceptado establece, que al fijar los valores de emisión permitidos para las diversas operaciones, debe tenerse en cuenta, como principal criterio director, la situación medioambiental de la zona geográfica que pueda verse afectada por la mencionada actividad. La propia «Ley 6/2002 de 1 de julio, de prevención y control integrado de la contaminación» así lo reconoce explícitamente cuando en el artículo 7 incluye *las condiciones locales del medio ambiente* entre los factores a considerar para la determinación de los valores límites de emisión al conceder la Autorización Ambiental Integrada.

La Figura 4^{iv} presenta el conocido mapa donde se refleja la situación europea en términos de «Carga Crítica»^{5v} para el preocupante fenómeno de la deposición de azufre, expresando la Carga Crítica en Equivalentes por hectárea y año.

Se observa claramente que la carga crítica en la península Ibérica y sus alrededores más próximos es menos alarmante que en la mayor parte de las regiones europeas, en especial de las más septentrionales. Diversos factores han contribuido a esta circunstancia: nivel de actividad industrial, densidad de población, naturaleza de los suelos, vientos dominantes, etc., pero la conclusión es que el escenario medioambiental en la mayor parte de Europa es más crítica que en la península Ibérica, precisando de cuidados especiales, entre los que destaca un menor nivel de emisiones antropogénicas.

2.3. Complejidad

Si cualitativamente resulta bastante claro el significado del término «complejidad» al hablar de una refinería, los problemas comienzan cuando se pretende establecer alguna clase de cuantificación de esta propiedad. A lo largo de los casi 150 años de la industria del refino se han propuesto innumerables métodos para tratar de medir esta característica^{vi}; la misma inflación de procedimientos parece indicar que ninguno es totalmente satisfactorio.

Para construir la Figura 5, tomada del BREF de Refino^{vii}, se ha utilizado el denominado «Índice de Complejidad de Nelson»⁶. Otras valoraciones empleadas con frecuencia por el sector son:

⁵ Se entiende por «carga crítica» una estimación cuantitativa de la exposición a uno o varios contaminantes, por debajo de la cual, según los conocimientos actuales, no se producen efectos nocivos apreciables en elementos sensibles determinados del medio ambiente.

El percentil 5% hace referencia a la proporción de ecosistema que en la cuadrícula correspondiente tienen carga crítica igual o inferior a la especificada para la zona considerada.

⁶ El índice fue desarrollado por Wilbur L. Nelson en 1960, originalmente para cuantificar los costes relativos de los componentes que constituyen la refinería. La práctica ha demostrado que no sólo mide el valor monetario de la refinería, sino que también refleja con cierta exactitud el potencial de refino.

Nelson asignó un factor de uno a la unidad de destilación primaria, también conocida como «unidad de destilación atmosférica»; el índice de las restantes unidades es su coste relativo a la anterior. Por último, el «Índice Nelson de Complejidad» de toda la refinería se forma por la suma de cada índice individual, ponderado por la respectiva capacidad, también expresada como fracción de la destilación primaria.

^{iv} <http://ls10-www.informatik.uni-dortmund.de/>.

^v Decisión del Consejo, de 23 de marzo de 1998, relativa a la celebración por la Comunidad Europea del Protocolo del Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, relativo a nuevas reducciones de las emisiones de azufre (DOCE 326/L, de 3 de diciembre de 1998).

^{vi} Johnston, D. «Complexity Index indicates refinery capability value», *Oil & Gas Journal*, 18 de marzo de 1996.

^{vii} Johnston, D. «Complexity Index indicates refinery capability value», *Oil & Gas Journal*, 19 de marzo de 1996 (cita 287 del BREF).

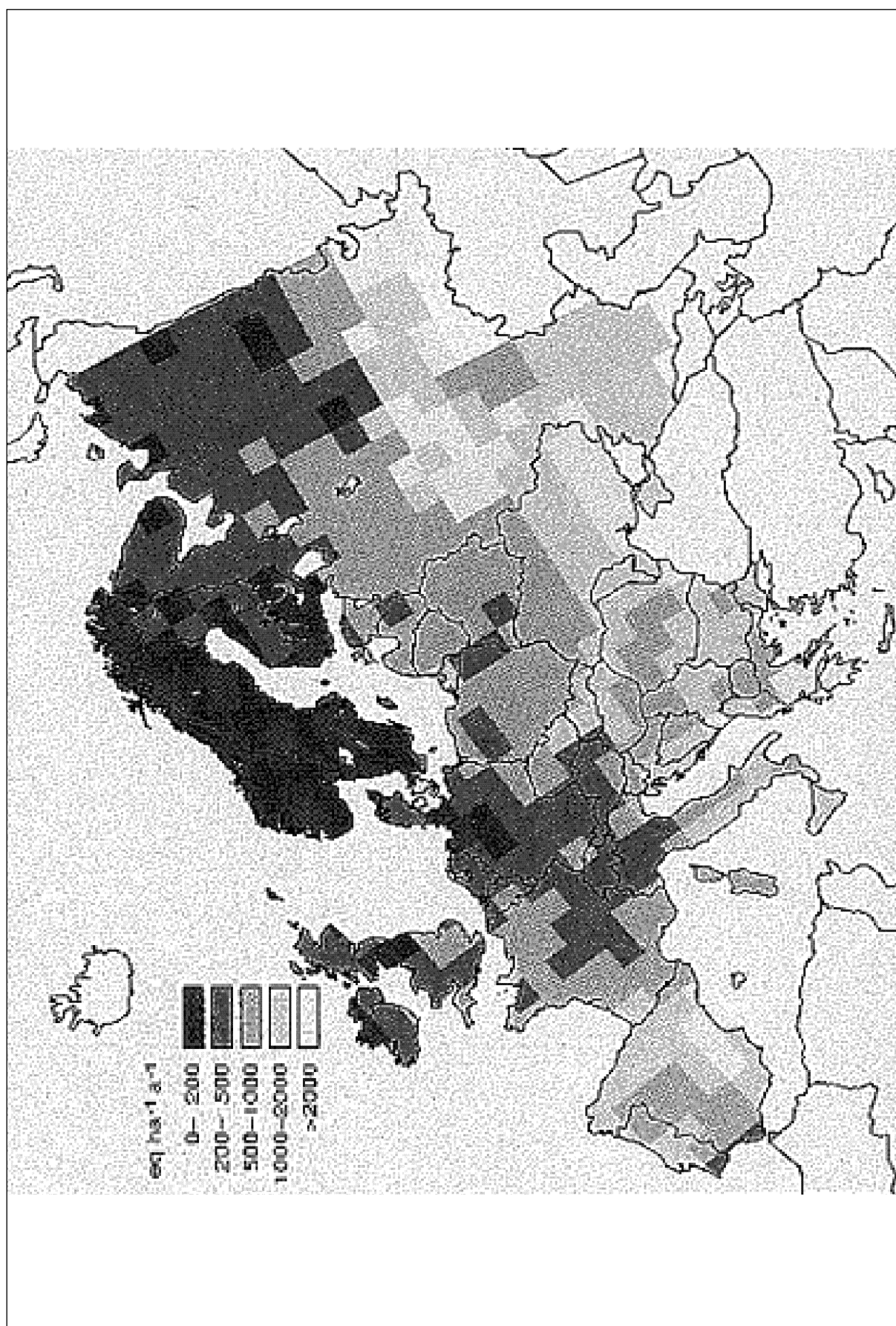


Figura 4. Cargas críticas para la deposición de azufre (representación del percentil de 5%).

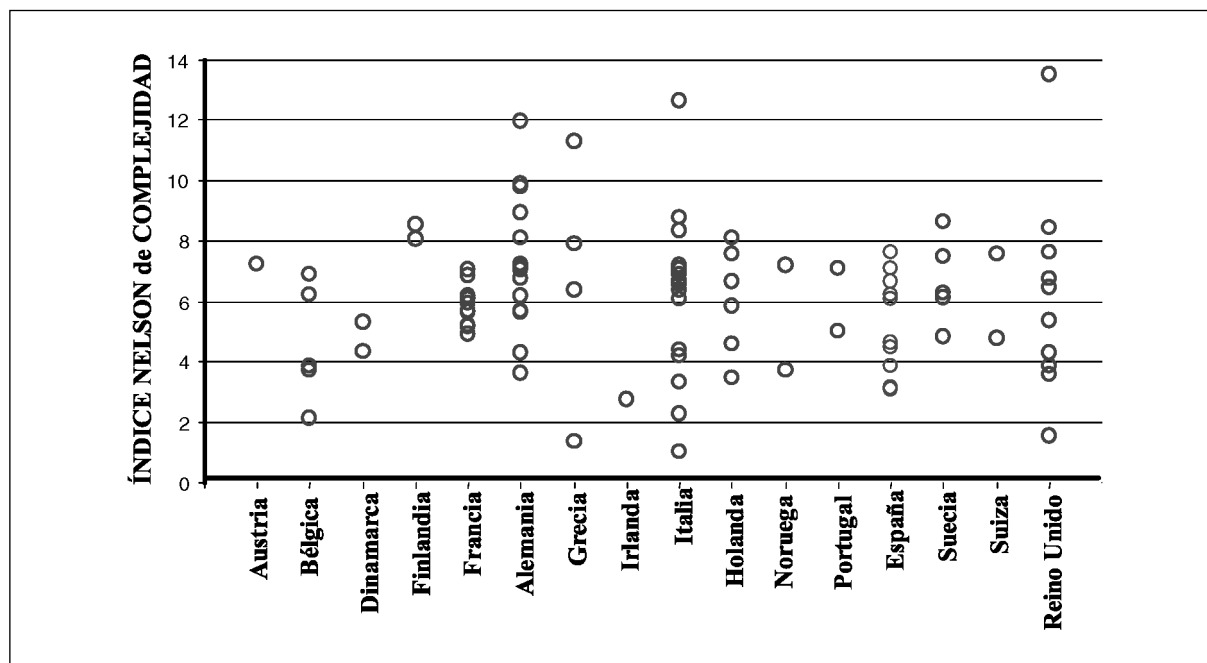


Figura 5. Índice Nelson de Complejidad para el refino europeo. El valor medio para el conjunto europeo es 6,1.

- *Capacidad de conversión equivalente*, donde se refieren todas las unidades de conversión a un teórico equivalente en FCC y el resultado se expresa como porcentaje de la capacidad de destilación (véase la sección II.4).
- *Capacidad equivalente de destilación*. Desarrollado por la consultora Solomon Associates y que utiliza en sus prestigiosos estudios de situación.

La conclusión más inmediata de este análisis es que la moda del refino español coincide con la del europeo, y además resulta igual al valor medio. Bien es verdad que según este trabajo, ninguna refinería española está entre las más complejas de Europa, pero tampoco figura ninguna entre las más simples. Además, si el valor medio español coincide con el europeo, la dispersión es quizá algo inferior a la encontrada en la mayoría de los restantes países. Ambos efectos se consideran positivos desde el punto de vista de modernidad de las instalaciones.

2.4. Grado de tecnificación

Aunque muy relacionado con la complejidad, vista en el anterior párrafo, resulta instructivo profundizar en la clase y cantidad de las plantas de proceso existentes, principalmente en conversión. En primer lugar considérense los datos de la Tabla 7 referidos específicamente a estas unidades.

TABLA 7
Capacidad de conversión equivalente en diversos países europeos.
Aproximadamente año 2001

	Capacidad de conversión	Producción de hidrógeno	Factores de equivalencia	
			Unidad	Factor
Austria	19,03%		Viscorreducción	0,33
Bélgica	21,29%	5,56%	Craqueo térmico	0,65
Dinamarca	14,45%		Coquización retardada	1,70
Finlandia	40,14%	8,38%	Hidrocraqueo	1,30
Francia	29,37%	2,53%	FCC	1,00
Alemania	39,56%	63,65%		
Grecia	39,31%	4,67%		
Irlanda				
Italia	40,04%	11,74%		
Holanda	33,56%	12,27%		
Noruega	39,76%			
Portugal	19,01%			
Reino Unido	41,91%	5,44%		
Suecia	26,91%	12,70%		
Suiza	12,52%			
España(1)	29,77%	9,55%		
Media Europa	34,11%	16,38%		

(1) Por coherencia con las cifras originales, se han mantenido los datos de la referencia; aunque, debido a la fecha de ejecución, no está comprendida la nueva instalación española de hidrocraqueo. La capacidad de producción de hidrógeno es cada vez menos representativa debido a la moderna tendencia a comprar dicho gas en el exterior.

Las Tablas 8 y 9, ambas tomadas del BREF de refino^{viii}, relacionan el número de unidades de proceso existente en cada uno de los países de la UE. Esta información también es útil para mostrar la situación tecnológica del refino español comparado con el existente en los restantes países de la Unión (Luxemburgo no tiene refinerías, pero se incorporan Noruega y Suiza).

Un somero análisis de los datos muestra que, al menos en cuanto a complejidad —medido por el número de unidades principales de conversión, FCC, coquización e hidrocraqueo— el promedio del refino español está bastante próximo al europeo.

2.5. Calidad del crudo

Al estudiar con cierto detalle las unidades existentes en los varios países europeos se aprecia que el promedio europeo no es muy representativo de la realidad, sino que existe una clara agrupación por zonas geográficas.

Uno de los factores con mayor influencia sobre la estrategia de las refinerías es la previsión sobre disponibilidad de crudos. El diferencial de precios entre los distintos crudos está condicionado por tres factores principales⁸:

- Precio del transporte.
- Contenido en azufre.

⁸ Aunque no es estrictamente proporcional, en la gran parte de los casos existe una relación directa entre el contenido de azufre y la densidad de los crudos, por tanto, inversa con respecto al precio.

^{viii} Referencia 73 del BREF. «1998 worldwide refining survey», Radler M. (1998). *Oil & Gas Journal*, diciembre de 1998.

Tabla 8
Unidades de proceso existentes en las refinerías europeas

País	Número refinerías	Crudo	Vacío	Coque	Térmicas	FCC	Reformado	Hidrocrackeo	Hidrorefinado	Hidrotratamiento	Alquilación	Polimerización	Aromáticos	Isomerización	Lubricantes	Eterificación	Producción H ₂	Azúfre	Asfaltos
Austria	1	2	2		1	1	2	2	3	2				1		2		1	1
Bélgica	5	5	4		2	2	4		3	5	2	1		1		1	2	4	3
Dinamarca	2	2	1		2		2		1	3				1					1
Finlandia	2	3	5		2	2	2	1	6	8	1	1	1		1	2	1	3	4
Francia	15	14	14		8	12	14	1	7	29	4	2	2	7	5	4	4	6	6
Alemania	17	14	15	5	10	9	18	5	14	28	3	2	13	6	5	5		10	9
Grecia	4	6	4		2	2	4	1	5	11	1	2		3	1	2	5	3	2
Irlanda	1	1					1		1	1									
Italia	17	17	15	1	15	7	18	6	13	26	6	1	4	12	2	5	11	7	5
Holanda	6	6	6	1	4	2	5	3	1	15	2		1	2	2	2	4	3	3
Noruega	2	2		1	1	1	3		2	5		1		1					
Portugal	2	2	2		1	1	3	1	1	6	1		1					1	
España	10	10	10	2	5	6	9	2	25	17	3		5	2	4	5	7	18	7
Suecia	5	5	4		2	1	3	1	3	7		1		3	1		3	4	2
Suiza	2	2	1		2		2	1	1	4				2					1
Reino Unido	13	10	11	1	3	7	9	1	7	13	6	3	3	4	4	2	2	4	7
Total	104	101	94	11	60	53	99	25	93	180	29	14	30	45	25	30	39	66	51

— Los procesos «Térmicos» comprenden viscorreducción (BREF de Refino) y craqueo térmico (BREF sobre petroquímica).

— Las tres clases de plantas consumidoras de hidrógeno se agrupan según el criterio que se expone a continuación. A pesar de que la diferencia no es significativa en cuanto a mostrar el grado de avance tecnológico, cabe comentar que en España, siguiendo la tradición europea, no es habitual esta forma de clasificación.

- Hidrocrackeo: Incluye los procesos en que más del 10% de la carga sufre ruptura de moléculas: Hidrocrackeo catalítico (profundo y suave).
- Hidrorrefinado catalítico comprende procesos donde menos del 10% de la alimentación reduce el tamaño de las moléculas. Comprende: desulfuración de residuo atmosférico y fuelóleo pesado, algunos destilados medios y alimentación al craqueo catalítico.
- Hidrotratamiento catalítico. No existe reducción en el tamaño molecular de la alimentación. Pretratamiento de la carga al reformado catalítico, desulfuración de naftas, saturación de olefinas/aromáticos en las naftas, pretratamiento de la carga al craqueo catalítico u otros destilados y acabado de aceites lubricantes.

NOTA: Entre las unidades de proceso consideradas en esta enumeración, bajo el epígrafe «Térmicas», junto a viscorreducción están incluidas las dedicadas a petroquímica primaria (etileno y propileno) que posteriormente no se vuelven a considerar, remitiéndolas al específico BREF sobre Producción Masiva de Compuestos Orgánicos^{ix}. Quizá este criterio puede ser objetable dada la gran diferencia entre ambas clases de unidades y la profunda integración de las unidades petroquímicas con el resto de la refinería.

⁷ La revista Oil & Gas Journal emite en Diciembre de cada año una estadística sobre el refino mundial que constituye una referencia dentro del sector.

^{ix} Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry, febrero de 2002, EIPPCB.

- Curva de destilación: Salvo excepciones conocidas, por ejemplo, Nigeria tiene una directa relación con la densidad; a mayor densidad, mayor contenido en residuos, por lo que con frecuencia se utilizan como equivalentes.

El descubrimiento de los campos petrolíferos del Mar del Norte situó a las refinerías del Norte de Europa en una posición competitiva ventajosa —ceranía a las fuentes de crudos ligeros y con bajo contenido en azufre— con respecto al área del Mediterráneo, lo que ha obligado a las refinerías del Sur, y en particular a las españolas, que compran crudos en orígenes más alejados, a que estos sean más pesados y con mayor proporción de azufre, acondicionando sus refinerías para el tratamiento de esta materia prima.

La Figura 6ⁱ muestra con claridad lo dicho: en nuestro país, la estructura de refino existente, permite tratar crudos con mayor contenido en azufre —y probablemente también más pesados— que las refinerías europeas.

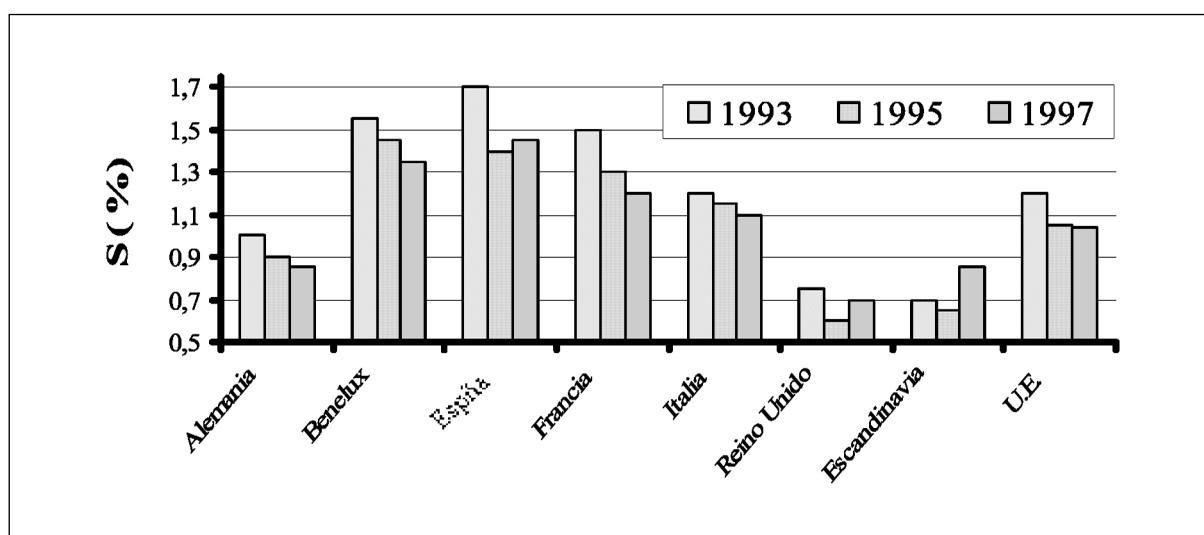


Figura 6. Unión Europea: contenido de azufre en crudos procesados.

Como la calidad de los productos refinados es prácticamente la misma en toda la UE, alimentación más pesada significa inevitablemente mayor intensidad de refino, mayores consumos específicos de combustibles y otros servicios auxiliares y superior capacidad en Plantas de Recuperación de Azufre.

El concepto de flexibilidad en el procesamiento de los crudos más apropiados para cada esquema de refino es de capital importancia para la optimización del proceso. En la Figura 7 se proporciona información complementaria sobre este aspecto crucial. Puede observarse que los crudos procesados en cada área geográfica abarcan un amplio espectro de contenido de azufre, pero con una clara tendencia a la estratificación por zonas geográficas, que miden la preferente dependencia respecto a las principales zonas de aprovisionamiento europeas —Mar del Norte u Oriente Medio—, así como la respuesta dada por las respectivas refinerías, en forma de adaptación de los procesos productivos.

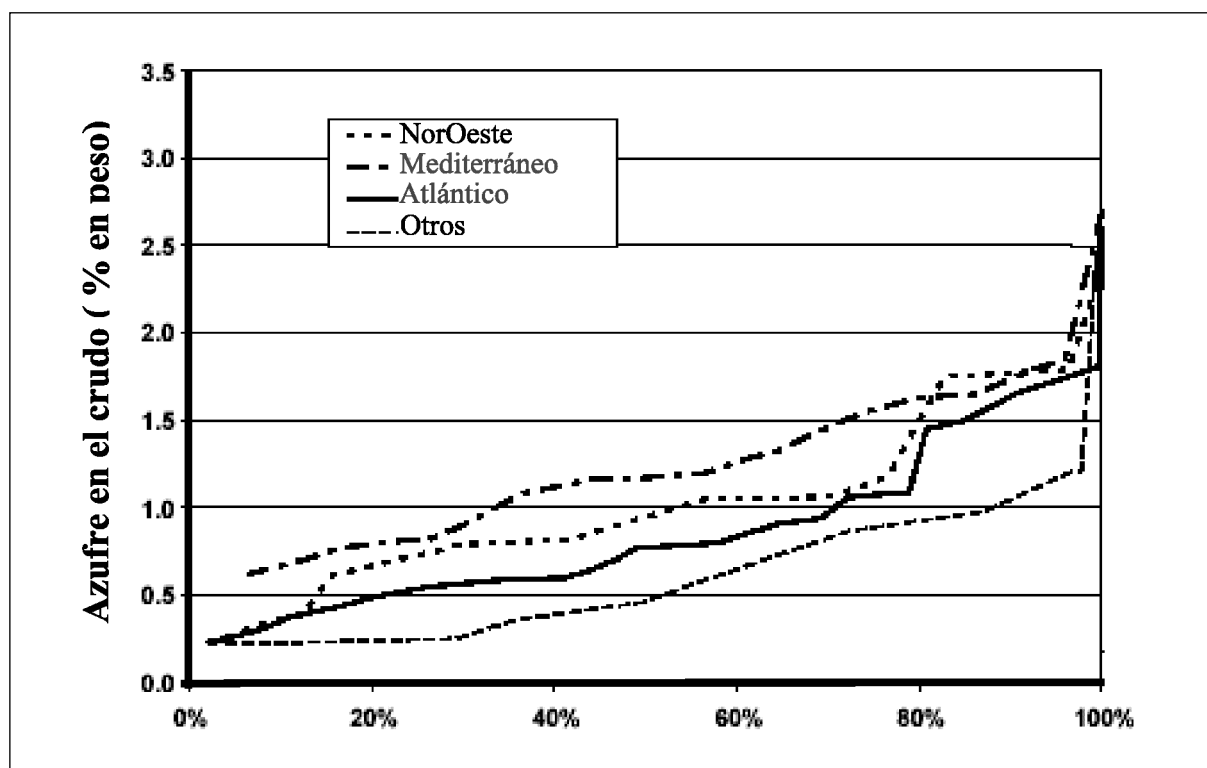


Figura 7. Contenido en azufre del crudo procesado en las refinerías de la UE en 1998^x

En la Tabla 10 se muestra el resumen de los datos de la Figura 7 donde se aprecia una ligera variación en el comportamiento del Norte frente al Sur europeo, que en las refinerías españolas se reflejó en una intensa actividad inversora en unidades de desulfuración y plantas de recuperación de azufre.

TABLA 10
Comparación regional del nivel de azufre en el crudo^x

		NO	Atlántico	Mediterráneo	Otros
1998	Crudo (% del total)	30	34	23	13
	S (% medio ponderado)	1,07	0,88	1,26	0,66
1995	Crudo (% del total)	36	31	24	9
	S (% medio ponderado)	1,17	0,91	1,20	0,64

2.6. Eficiencia energética

Si en el pasado el motor principal para la mejora de eficiencia era la reducción de los costes variables de las refinerías —aproximadamente el 60% de los mismos es debido al consumo energético— hoy día la situación ha variado; la ratificación de los acuerdos de Kyoto obligará a la industria española a limitar sus emisiones de gases de efecto invernadero; de los cuales, el principal, CO₂, está directamente relacionado con el consumo de combustibles fósiles.

En la década de los noventa se han realizado avances sustanciales en materia de eficiencia energética, que se han visto reflejados en una sensible mejora de posiciones en todos los análisis europeos del sector. Los ahorros se consiguen a través de dos mecanismos:

^x CONCAWE Report 10/02.

— **Ahorro directo.** Denominados de esta manera aquellas acciones encaminadas a la mejora de la eficiencia energética de los procesos y servicios auxiliares. Las típicas en el sector son:

- Integración térmica de unidades de proceso.
- Optimización de trenes de intercambio de calor.
- Intercambio de calor aire/humos en hornos y calderas.
- Específicos de cada refinería, dictadas por sus necesidades, como cierre de centrales térmicas antiguas, sustitución de antiguas calderas de vapor y otros equipos de combustión, saneamiento de instalaciones, etc.

— **Ahorro indirecto.** El principal vehículo ha sido la cogeneración.

EL Rendimiento Eléctrico Equivalente de las instalaciones montadas en refinerías está en el entorno de 70% —el Real Decreto 2818/98 exige que sea superior a 59%— mientras que las modernas centrales de ciclo combinado consiguen 55% y las tradicionales de ciclo Rankine no suelen llegar a 35%. Esto implica que la cogeneración en refinerías ha aumentado el consumo directo de las mismas (las más de las veces en forma de gas natural importado) pero ha supuesto una reducción de consumos del sector eléctrico, obviamente de las centrales menos eficientes que consumen carbón (o en menor medida fuelóleo).

En el capítulo 1 se detallaron las potencias instaladas en cada refinería, que totalizan 543 MW, 40% superior a un típico grupo de las nuevas centrales de ciclo combinado.

2.6.1. Cuantificación del incremento en eficiencia energética

Un reciente documento emitido por la Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos (AOP)^{xi} sobre las emisiones de CO₂ en el sector (que sin grave distorsión pueden considerarse proporcionales al consumo de combustibles) ofrece los siguientes datos durante el periodo 1990-2001.

- **Ahorro directo.** Disminuye el consumo 16,8% del registrado en 1990, aproximadamente 650.000 t/a de fuelóleo equivalente.
- **Ahorro indirecto.** El sector ha instalado 543 MW en unidades de cogeneración por turbina de gas. Las refinerías aumentaron sus consumos en 525.000 t/a de gas natural; pero a cambio, la electricidad generada evitó la utilización de combustibles (preferentemente carbón) en una cantidad equivalente a algo más de 1.250.000 t/a de fuelóleo.

^{xi} Emisiones de CO₂ en el Refino Español. Evolución reciente y previsiones, AOP, septiembre de 2002.

3. *Procesos y técnicas aplicadas*

3.1. Técnicas de refino

A pesar del enorme volumen de materia prima procesada y la elevada cantidad de derivados intermedios obtenidos —que posteriormente se mezclan de forma adecuada para conseguir los productos comerciales, por lo que el consumidor final no percibe esta gran diversidad— el número de operaciones, procesos, o síntesis orgánicas que se llevan a cabo en la refinería es relativamente escaso.

- Destilación fraccionada.
- Hidrogenación y deshidrogenación, donde la amplia difusión de catalizadores específicos para cada propósito confieren enorme versatilidad.
- En mucha menor medida extracción con disolventes y algunas síntesis orgánicas (alquilación, eterificación o polimerización).
- Combustión y enfriamiento: Para vaporizar la carga o fondos de las columnas de destilación, o para llevar las corrientes hasta la temperatura de reacción es preciso calentarlas, lo que se realiza directamente en hornos de proceso, o indirectamente mediante vapor de agua (en refino no es común otra clase de fluidos térmicos) la mayor parte generado en calderas especializadas.

Todas las unidades de refino, suelen utilizar estas operaciones, por lo que no sería práctico clasificarlas según este criterio, prefiriendo hacerlo por la finalidad de las mismas: así se habla de destilación atmosférica del crudo; lubricantes, coquización, etc.

De acuerdo con su función, las técnicas de refino se clasifican en tres categorías:

1. Procesamiento de hidrocarburos
Son las características de la industria y en su mayor parte han sido desarrolladas con este único fin específico: Reformado catalítico, Alquilación, etc.
Dentro de las técnicas de refino suelen distinguirse dos grandes grupos:
 - A. Producción de combustibles y carburantes: Las más representativas del sector; presentes en la práctica totalidad de las refinerías. En el BREF sobre refino se han identificado 19 tecnologías principales para el refino de petróleo.
 - B. Producción de lubricantes, asfaltos y petroquímica básica: No todas las refinerías elaboran estas especialidades. Puede darse la situación contraria: existen fábricas, que adquiriendo las materias primas a refinerías, preparan algunos de estos productos.
2. Técnicas para combatir las emisiones
En su mayor parte no son privativas del refino, aunque, debido a los tamaños implicados, han debido ser adaptadas a las características de la refinería: tratamiento de Aguas Residuales, Unidades de recuperación de Azufre, etc.
3. Servicios auxiliares
No son específicos del refino, pueden encontrarse en cualquier tipo de industrias, propor-

cionan servicios comunes a todas las unidades de proceso: torres de refrigeración, calderas de vapor, suministro eléctrico, etc.

Como debía esperarse, algunas instalaciones son de dudosa clasificación, por ejemplo: parque de almacenamiento o estaciones de carga y descarga. En estos casos cada refinería adopta un criterio acorde con la propia tradición, aunque lo más frecuente es que si el volumen es grande se incluyan dentro de las unidades de refino.

3.2. Esquemas de refino

Según se aprecia en la Tabla 3 más del 60% del consumo español de petróleo se destina a carburantes de locomoción, proporción que está en constante aumento, a costa de los combustibles pesados, fuelóleo principalmente. No resulta entonces exagerado decir que la función principal y más característica de las refinerías es preparar, a partir del crudo de petróleo, carburantes para automoción, todos ellos con una característica común: el punto final de destilación es inferior a aproximadamente 370 °C.

Para conseguir este propósito, las refinerías siguen un proceso secuencial:

1. Primero extraen del crudo aquellas fracciones que destilan a temperatura inferior a 370 °C y mediante subsiguiente refinado (desulfuración, «endulzamiento», isomerización, reformado, etc.) las dotan de las propiedades necesarias para poder ser formuladas en los respectivos carburantes comerciales: GLP, gasolinas, kerosenos y gasóleos.
2. Si las fracciones ligeras contenidas en el crudo no fuesen suficientes para cubrir la demanda del mercado, entonces mediante los denominados «procesos de conversión» —FCC, coquización, hidrocrackeo, principalmente— transforman fracciones de alto punto de ebullición en otras cuyo rango de destilación las hacen adecuadas para mezclarse en la formulación de carburantes.

Todas las refinerías —excepto el escaso número especializadas exclusivamente en lubricantes o asfaltos— realizan la primera fase del proceso, pero algunas, cada vez en menor proporción, no cuentan con instalaciones de conversión. Una primera clasificación de las refinerías, muy habitual en la práctica, atiende precisamente a la carencia o existencia de estas unidades, denominadas respectivamente:

1. Esquema de «Topping» y de «Hydroskymming»: aquellos que no incluyen conversión.
2. Esquemas de «Conversión» y «Conversión profunda»: cuando incorporan estas unidades.

Además de materia prima para carburantes y combustibles, el crudo de petróleo también es la base de otros productos industriales de interés, entre los que destacan:

- Lubricantes y parafinas.
- Asfaltos.
- Materia prima petroquímica.

Por lo que muchas refinerías también incorporan la producción de alguna de estas especialidades.

3.3. Unidades de proceso

3.3.1. Unidades de destilación primaria

Esta sección comprende destilación atmosférica y al vacío; primeros y fundamentales procesos en una refinería. En la unidad atmosférica se incluye el desalado del crudo.

Propósito y principios

La destilación atmosférica de crudo (CDU en el acrónimo inglés) es la primera etapa importante en una refinería. El crudo es calentado a elevada temperatura y sometido a destilación fraccionada bajo presión atmosférica (aunque lo más habitual es que sea ligeramente superior) separando las diversas fracciones de acuerdo a su rango de ebullición. La fracción más pesada obtenida por fondo de la columna, la cual no ha vaporizado, puede ser posteriormente separada por destilación al vacío.

La creciente demanda de productos ligeros y la simultánea reducción en la de fuelóleo pesado han conducido a que las refinerías conviertan el residuo atmosférico en fracciones de menor temperatura de ebullición pero más valiosas tales como nafta, queroseno y destilados medios. La destilación al vacío consiste simplemente separar las fracciones petrolíferas a muy baja presión para aumentar la volatilidad y separación evitando pirólisis.

La planta de alto vacío (HVV) es normalmente la primera etapa del procesamiento para revalorizar el residuo atmosférico; produce alimentaciones para las unidades de craqueo, coquización, betunes y lubricantes. Los contaminantes presentes en el crudo, predominantemente permanecen el residuo de vacío.

Materias primas y productos

La alimentación de crudo es suministrada desde los tanques de almacenamiento después de desalado. Normalmente todo el crudo que entra en una refinería pasa a través de una unidad de destilación de atmosférica. En adición a esto, es una práctica común que los productos fuera de especificación sean reprocesados en esta unidad. Las producciones, desde los cortes más volátiles a los más pesados son: nafta y componentes ligeros (temperatura de ebullición menor de 180°C; C₁-C₁₂); ligeros, nafta y gasolina), queroseno (punto de ebullición 180-240 °C; C₈-C₁₇), gasóleo ligero (rango de ebullición aproximado 240-300 °C; C₁₂-C₂₅), gasóleo pesado (rango aproximado 300-360 °C; C₂₀-C₂₅) y residuo atmosférico (punto de ebullición >360 °C; C₂₂+). La corriente de cabeza de esta columna es la fracción no condensable, gas de refinería (básicamente metano y etano); también suele contener H₂S y NH₃. La mezcla de estos vapores es conocida como «gas ácido» o «gas agrio». Una cierta cantidad de él pasa a través del condensador y a un depósito de donde se descarga al sistema de gas ácido de la refinería o venteado a un horno de procesos, antorcha u otro instrumento de control para destruir el H₂S.

La corriente de alimentación a la unidad de vacío más importante es el fondo de la columna de destilación de crudo llamado residuo atmosférico o largo; cuando existe hidrocrqueo, la corriente de purga también es normalmente enviada para ulterior procesamiento. Los productos son gasóleo de vacío ligero, gasóleo de vacío pesado, y residuo de vacío. El GVL es usualmente dirigido al hidrotratamiento de gasóleos, mientras que el GVP es enviado a FCC y/o hidrocrqueo. El residuo de vacío puede tener muchos destinos como viscorreducción, coquización, hidroprocesado de residuos, gasificación de residuos, soplado de betunes.

Descripción del proceso

Destilación atmosférica

La destilación implica el calentamiento, vaporización, fraccionamiento, condensación, y enfriamiento de la carga. El crudo desalado es calentado a 300-400 °C y alimentado a una columna de destilación a presión próxima a la atmosférica donde parte se vaporiza. Los hidrocarburos más ligeros son dirigidos hacia la parte superior de la columna condensando sobre los 30 a 50 platos de fraccionamiento, cada uno correspondiente a una diferente temperatura de condensación. Los vapores de cabeza condensan en su mayor parte y se acumulan en el depósito principal de reflujo. En este depósito, los hidrocarburos más ligeros incondensados (aproximadamente 0,5% del crudo), el vapor de arrastre (1,5% sobre el crudo), convertido en agua ácida, y los componentes líquidos son separados.

Estos últimos, denominados «corriente de nafta menos», se envían directamente al tratamiento de nafta situado aguas abajo.

En la torre de destilación atmosférica, los componentes con punto de ebullición decreciente son separados en cuatro o cinco extracciones laterales correspondientes a sucesivos platos de la torre. Los hidrocarburos más ligeros, se obtienen en equilibrio con componentes pesados, que deben ser eliminados. Para conseguirlo, cada extracción lateral se envía a una pequeña torre de agotamiento que tiene de 4 a 10 platos e inyección de vapor por debajo del plato inferior. El vapor arrastra los componentes ligeros devolviéndolos a la torre principal sobre el correspondiente plato de extracción. La mayor parte de las fracciones generadas en la columna de destilación atmosférica pueden ser vendidas como derivados finales después de un hidrotratamiento o mezclados con otros productos procedentes de los procesos aguas abajo. En la Figura 8 se muestra un diagrama simplificado de la unidad de destilación. Muchas refinerías tienen más de una unidad.

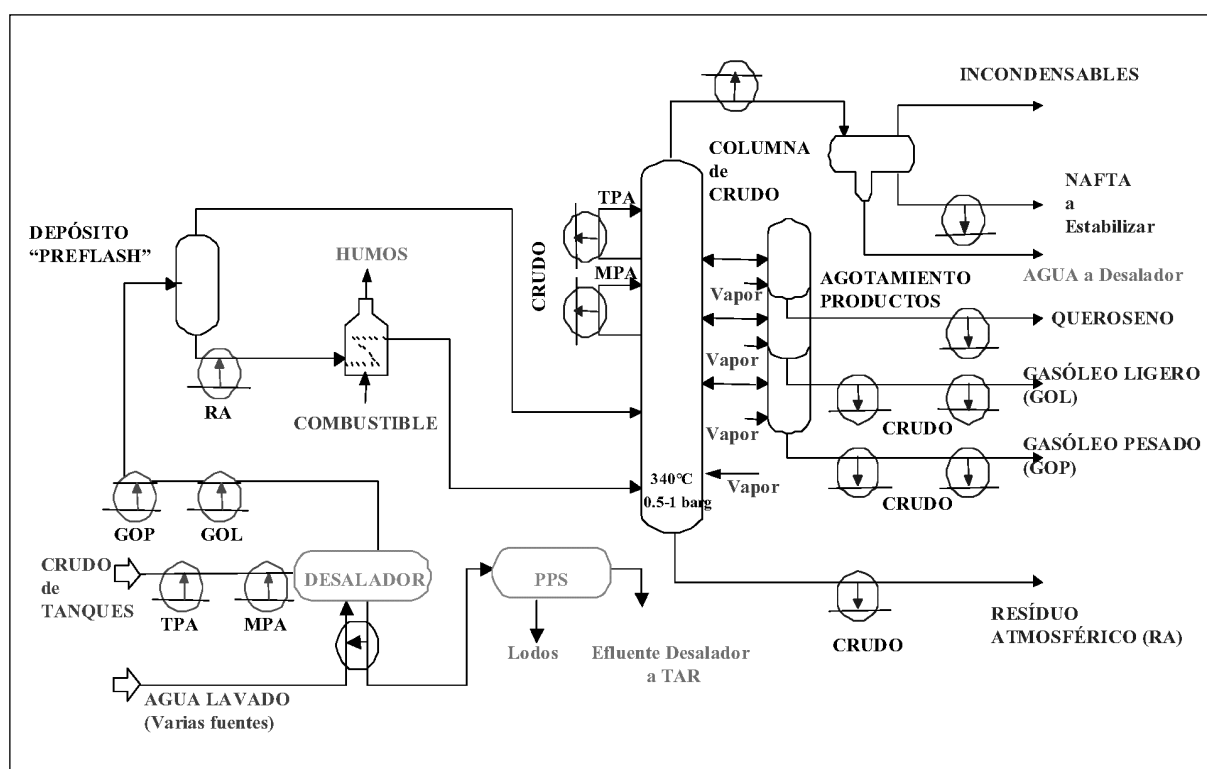


Figura 8. Unidad tradicional de destilación atmosférica.

Las condiciones de operación de la torre son función de las propiedades del crudo y rendimiento y calidad de los productos deseados. Para maximizar los destilados, se minimiza la presión, simultáneamente aumentando al máximo la temperatura. Cada refinería tiene una unidad de destilación diseñada para un determinado crudo. Por tanto, existen muchas configuraciones de destilación de crudos con amplia variación en el corte de los productos e integración térmica.

Destilación al vacío

La Figura 9 muestra un diagrama de proceso simplificado de la unidad. El residuo atmosférico se calienta hasta 400 °C, vaporiza parcialmente (30-70% en peso) en la base de la columna de destilación a presión entre 0,04 y 0,1 bar. La presión subatmosférica dentro del fraccionador se mantiene mediante eyectores, bombas de vacío, condensadores barométricos o de superficie. La inyección de vapor recalentado en la base de la columna reduce aún más la presión parcial de los hidrocarburos.

ros en la torre, facilitando vaporización y separación. La parte no vaporizada de la alimentación forma el producto de fondo y su temperatura es controlada a aproximadamente 355 °C para minimizar la formación de coque. Los gases desprendidos suben a través de la columna en contacto con componentes previamente condensados que separan cualquier líquido arrastrado, coque y metales. El vapor lavado se condensa en dos o tres secciones principales de rociado. En la inferior el gasóleo pesado (GOPV) y opcionalmente un corte intermedio; mientras que en la superior el gasoil ligero (GOLV). Los componentes más ligeros (incondensables) y el vapor de agua salen por la cabeza de la columna y condensan y almacenan en un depósito de cabeza que separa los gases, algo de gasóleo líquido y la fase acuosa.

El aspecto más importante de la operación de una unidad de vacío es la calidad del gasóleo pesado, en especial cuando este es alimentado a una unidad de hidrocrackeo; donde el nivel de carbón Conradson y metales es muy crítico y depende en gran medida de la operación y prestaciones de la sección de lavado de la columna de destilación, así como del desalador de la unidad atmosférica de crudo.

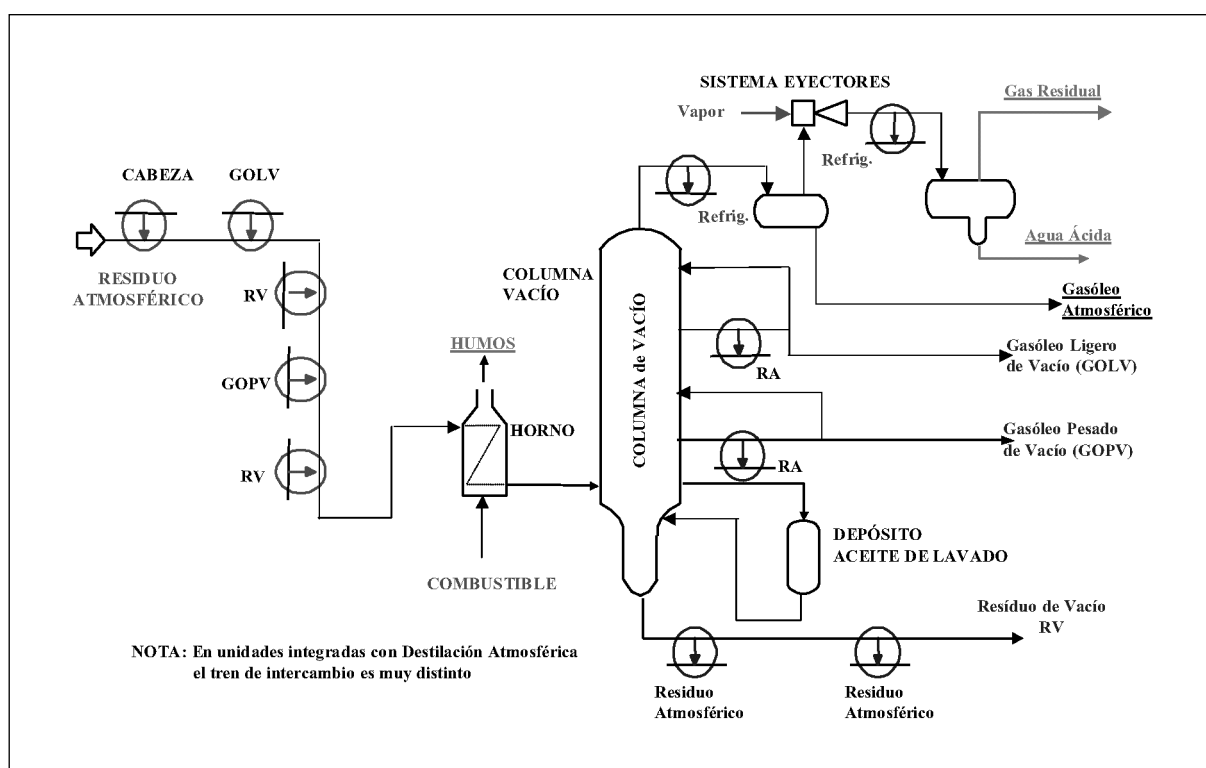


Figura 9. Unidad clásica de destilación al vacío.

3.3.2. Desalador

En realidad, al desalador como unidad de proceso suele concedérsele una importancia secundaria, por lo general se le considera una pieza más (es un equipo estático, muy fiable, que no suele requerir especial atención) de la Unidad de Destilación Atmosférica. El interés medioambiental se explica por presentar la probablemente mayor capacidad para emplear agua reutilizada dentro de la refinería. En este sentido es una pieza clave en toda política de gestión de las aguas residuales.

Propósito y principios

El crudo y residuos pesados contienen cantidades variables de componentes inorgánicos como sales hidrosolubles, arena, óxido de hierro y otros sólidos que en conjunto son caracterizados como

sedimentos. La sal en el crudo está fundamentalmente en forma disuelta o cristales suspendidos en el agua emulsionada. Estas impurezas, especialmente las sales, podrían conducir a ensuciamiento y corrosión de los intercambiadores de calor (precalentamiento del crudo) y sistemas de cabeza de la torre de destilación atmosférica.

Todas las sales inhiben la actividad de muchos catalizadores usados en los procesos de conversión aguas abajo, y las que de sodio promueven la formación de coque en los tubos de los hornos.

Otras impurezas inorgánicas están enlazadas químicamente, por ejemplo vanadio y níquel, a menudo referidas como sales solubles en aceite. Estas no pueden ser eliminadas en un desalador. Es más, el agua debe ser eliminada si su contenido en el crudo es relativamente alto. Por tanto, desalado del crudo alimentado se aplica generalmente previo a la separación en fracciones.

El principio del desalado es lavar los hidrocarburos (crudo o residuo pesado) con agua a alta temperatura y presión para disolver, separar y eliminar las sales y sólidos.

Materias primas y productos

El crudo y/o residuo pesado junto con agua fresca y reutilizada son las alimentaciones al desalador, mientras el crudo lavado y agua contaminada son los productos del proceso de desalado. La fase acuosa procedente de la sección de cabeza de la destilación y otras corrientes de agua usada son normalmente alimentadas al desalador como agua de lavado. En el sector se han realizado muchos esfuerzos para reducir el contenido en agua del crudo a menos de 0,3% y los sedimentos por debajo de 0,015%. La concentración de impurezas inorgánicas en las corrientes lavadas es altamente dependiente del diseño y condiciones de operación del desalador así como del origen del crudo.

Descripción del proceso

Después de precalentar a 115-150°C, se inyecta agua (fresca o reutilizada) a la alimentación oleosa para disolver y lavar las sales. Se realiza una dispersión íntima poniendo en contacto el agua de lavado en un mezclador (válvula de globo, estático o combinación de ambos). A continuación el agua debe ser separada en un depósito decantador añadiendo demulsificantes que ayuden a romper las emulsiones, o más comúnmente, aplicando un campo eléctrico de alto potencial a través del depósito sedimentador para coalescer las gotas de agua salina polarizadas. La eficiencia de la separación depende del pH, densidad y viscosidad del crudo y proporción de agua de lavado.

Se pueden utilizar campos de potencial en corriente continua o alterna, siendo el voltaje 15-35 kV. Muchas refinerías tienen más de un desalador; también existen desaladores de múltiple efecto.

El agua de lavado conteniendo aceite libre, sales e hidrocarburos disueltos y sólidos en suspensión es tratada en una planta de efluentes.

Cuando los sedimentos son críticos para las siguientes unidades de proceso, se equipan los desaladores con sistemas de limpieza de fondos para eliminar los sólidos decantados. La Figura 10 muestra un proceso simplificado de un desalador de diseño moderno.

Aunque no es habitual, el efluente acuoso puede sufrir un pretratamiento en la propia unidad de destilación atmosférica antes de enviarlo a la planta general de procesamiento de las aguas residuales. Con crudos normales, y diseño adecuado de los decantadores comunes, esta variante no suele ser necesaria; por ejemplo, ninguna refinería española lo necesita⁹.

⁹ Se insiste repetidas veces en esta Guía sobre las circunstancias locales a la hora de juzgar la viabilidad de una determinada modificación. Este es un buen ejemplo de ello, el decantador de placas es un elemento conceptualmente sencillo, pero voluminoso, y la disponibilidad de espacio, totalmente distinto en diferentes refinerías, no permite generalizar sobre la relación coste/efectividad.

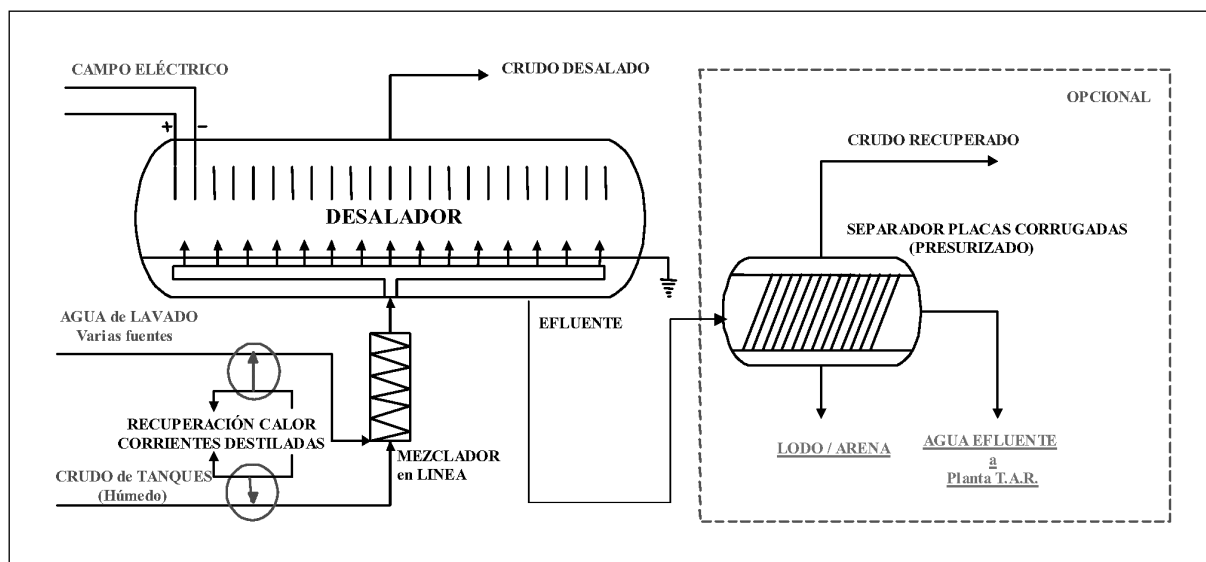


Figura 10. Desalador convencional, con opción de decantar «in situ» el agua residual.

3.3.3. Reformado catalítico

Es la unidad característica de los esquemas de «hydroskymming», estructura de refino que, aún con cierta rigidez, ya es capaz de producir toda la gama de combustibles y carburantes comerciales. El excedente de hidrógeno del reformado, en tiempos pasados suplía con creces las necesidades de las unidades complementarias de hidrotratamiento y desulfuración; ahora, las nuevas especificaciones de carburantes han elevado la demanda de hidrógeno, imponiendo en muchos casos la instalación de plantas productoras (véase sección III.4.2). En España era la estructura existente en todas las refinerías hasta la década de los ochenta.

Otra importante aplicación del reformado es como productor de materia prima con destino a la petroquímica especializada en aromáticos.

Propósito y principio

La nafta pesada procedente de la destilación del crudo tiene un poder antidetonante sumamente bajo (0-20) que imposibilita su utilización directa en la formulación de gasolinas. En los últimos tiempos, a raíz del programa AUTO-OIL I y el aumento en la rigidez de las especificaciones que introdujo (densidad, contenido de azufre y aromáticos), la fracción central de las naftas de FCC tampoco es directamente apta como componente de gasolinas, por lo que también ha de ser reformada.

La característica más importante de la nafta reformada es el número de octano. Esta propiedad es muy baja para las *n*-parafinas, ligeramente mejor para los naftenos y muy alta en las *i*-parafinas y aromáticos. Durante el reformado ocurren cuatro importantes reacciones:

1. Deshidrogenación de naftenos a aromáticos.
2. Deshidrociclación de parafinas a aromáticos.
3. Isomerización de *n*- a *i*-parafinas.
4. Hidrocraqueo.

La reciente reformulación de gasolina ha limitado el contenido de benceno y aromáticos totales, por lo que la operación de los reformados catalíticos se conduce de manera diferente al pasado:

necesidades de hidrógeno¹⁰, diferencial del precio internacional entre naftas y gasolinas, disponibilidad de otras corrientes de alto octano, son algunos de los factores que condicionan el funcionamiento de esta unidad.

Materias prima y producciones

La alimentación típica para el reformado catalítico es la nafta pesada virgen procedente de la unidad de destilación atmosférica previamente hidrotratada, y en su caso, la obtenida en las unidades de hidrocrackeo, así como fracción intermedia de la nafta del FCC.

El reformado catalítico produce hidrógeno que puede resultar esencial para su utilización en hidrotratamiento (véase nota a pie de página). Adicionalmente, se obtienen como coproductos, gas de refinería, GLP e isobutano, en proporción tanto mayor cuanto mayor sea la severidad, medida por el número de octano de la nafta reformada.

El reformado puede ser mezclado directamente a gasolinas o utilizado como materia prima para la obtención de compuestos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etc.) y un residuo parafínico. En este caso, el reformado suele operar en condiciones muy severas para maximizar la producción de aromáticos (véase el BREF sobre Química Orgánica Extensiva).

Descripción del proceso

Las naftas alimentadas al reformado catalítico son previamente hidrotratadas para eliminar azufre, nitrógeno, y metales. El catalizador utilizado en el reformado contiene platino, material muy costoso y extremadamente sensible al envenenamiento.

Actualmente coexisten diversos diseños de este proceso. Atendiendo a la frecuencia con que se regenera el catalizador se clasifican en tres categorías,

- Semirregenerativo: Lecho fijo.
- Continuo: Lecho móvil.
- Cíclico: Sistema mixto de lechos.

Las reacciones de reformado son endotérmicas, por lo que la nafta se enfría durante el proceso reduciendo la velocidad de reacción. Por este motivo la operación completa se realiza en varias etapas. Lo más habitual, tanto en semirregenerativo o continuo, es instalar tres reactores en serie con hornos intermedios que restituyen la temperatura de los hidrocarburos. En el proceso cíclico, tal como se explica en la sección III.3.3.3.3, se agrega un reactor adicional.

La conservación de la actividad del catalizador se favorece con elevadas presiones y trabajando en atmósfera rica en hidrógeno.

Reformado semirregenerativo

Es el más comúnmente encontrado en refinerías; realmente constituye la referencia del proceso. La Figura 11 presenta un esquema simplificado de la unidad tradicional:

¹⁰ En España, las necesidades de hidrógeno han crecido de manera tan importante, que la mayor parte de las refinerías se han visto obligadas a producirlo independientemente, por lo que ha disminuido la importancia del reformado catalítico como productor de H₂.

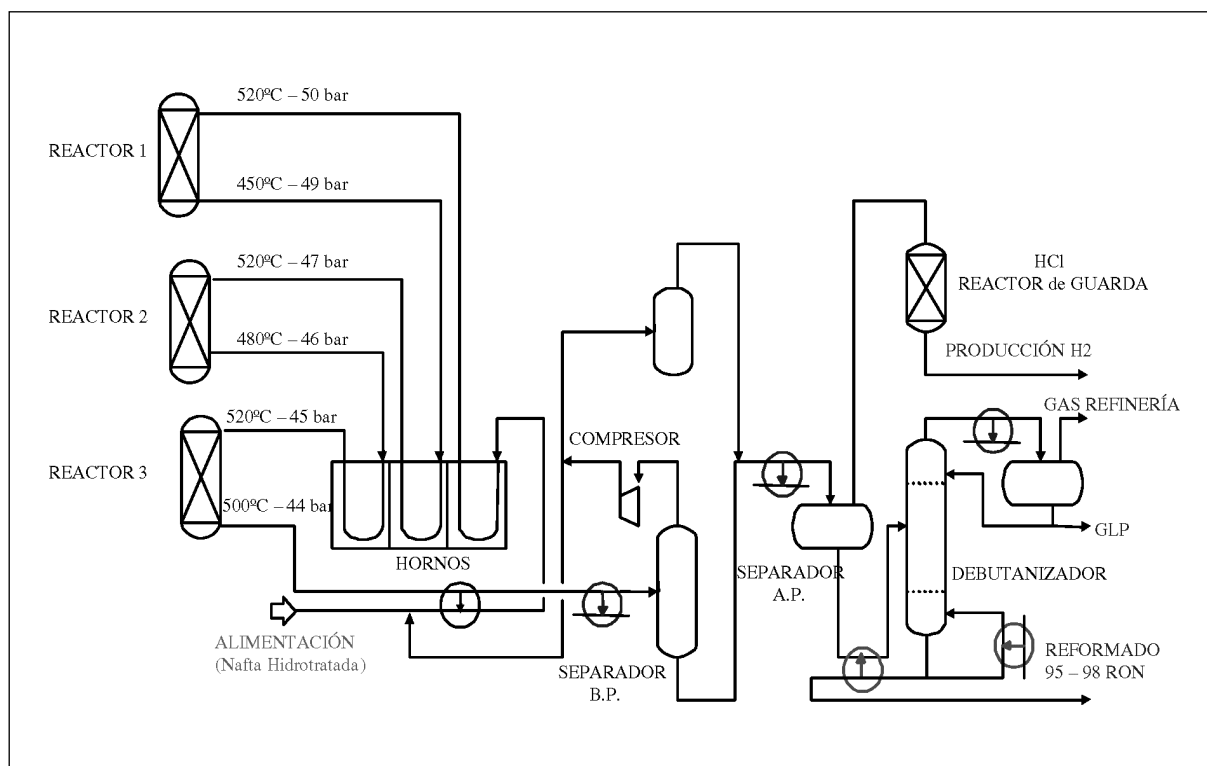


Figura 11. Esquema simplificado del Reformado semirregenerativo.

El catalizador —de metal noble— con el funcionamiento sufre un lento recubrimiento de coque desactivándose paulatinamente. Para minimizar la deposición de coque sobre el catalizador con la asociada disminución de actividad se utilizan altas presiones (20-50 bar), elevado caudal del hidrógeno de reciclo, y limitada severidad, en detrimento del poder antidetonante del reformado y producción neta de hidrógeno.

En esta variante, la regeneración del catalizador necesita que la unidad esté completamente parada. Dependiendo de la intensidad de la operación el intervalo entre regeneraciones puede variar entre 3 a 24 meses.

Reformado Catalítico Continuo (CCR)

La posibilidad de mantener elevada actividad y selectividad en el catalizador por medio de la regeneración continua es la mayor ventaja de este diseño. Esto permite trabajar a menor presión y alta severidad —la desactivación del catalizador se corrige en el acto— lo que favorece la producción de Hidrógeno.

La Figura 12 muestra un esquema simplificado de esta unidad. Comparado con el esquema de la Figura 11 se aprecia claramente la gran similitud con el proceso semirregenerativo.

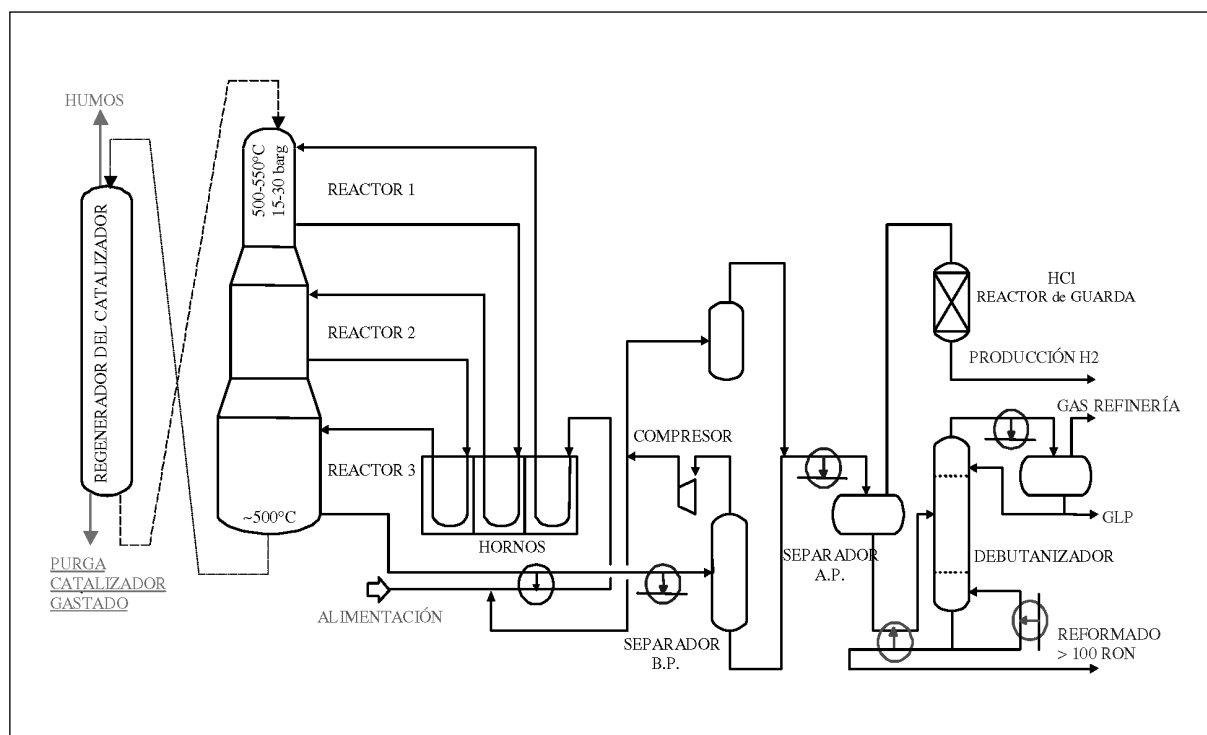


Figura 12. Esquema del proceso de reformado continuo.

Reformado cíclico

Ha sido concebido como una modificación que permite transformar el proceso semirregenerativo en algo parecido al Reformado Catalítico Continuo.

Se caracteriza por incluir un reactor móvil en adición a los reactores situados en línea, en el cual el catalizador puede ser regenerado sin parar la unidad completa. Cuando la actividad del catalizador cae por debajo del nivel deseado, el reactor situado en último lugar se aísla del sistema y es reemplazado por el móvil. El catalizador desactivado se regenera mediante la inyección de aire caliente, que elimina por combustión controlada el coque depositado. Por lo común un reactor está siempre en regeneración.

3.3.4. Hidrodesulfuración e hidrotratamiento

El BREF sobre refino trata de manera conjunta todos los procesos consumidores de hidrógeno. Esta aproximación es totalmente coherente, pero no es la utilizada habitualmente en el sector, al menos en el español. Quizá por razones históricas, ha sido costumbre considerar la hidrodesulfuración como un proceso muy distinto al hidrocrackeo, tanto por los fines, equipamiento, fecha de implantación, etc.

Sin intentar aclarar que metodología es más apropiada, lo que por otra parte, quizá no tenga respuesta clara, esta Guía seguirá la división tradicional en España.

Propósito y principios

Respondiendo a su denominación, el principal propósito de este proceso es la eliminación del azufre contenido en las corrientes de alimentación, bien por que lo exigen las especificaciones de los productos comerciales (gasóleos) bien para preservar la integridad de catalizadores situados en uni-

dades ulteriores (hidrotratamiento de nafta pesada). Pero en el proceso se producen otra serie de reacciones colaterales, en algunos casos también deseadas y en otros no tanto (pero sin llegar a considerarse perjudiciales). Las dominantes son:

- Hidrodesulfuración (HDS), quizá la mas difundida.
- Hidrodesnitrogenación.
- Saturación de olefinas.
- Hidrogenación de aromáticos.
- Eliminación de metales; depositados sobre el catalizador de HDS.
- Pequeño grado de hidropirólisis con producción de componentes ligeros.

Todos los procesos usan catalizadores en presencia de cantidades sustanciales de hidrógeno bajo altas presiones y temperaturas para promover la reacción del hidrógeno con las impurezas de la carga.

En la siguiente Tabla 11 se resumen las condiciones típicas para diferentes procesos de hidrotratamiento.

TABLA 11
Condiciones de operación representativas en hidrotratamiento^{xii}

Variable	Unidad	Nafta	Queroseno	G.O. ligero	G.O. Pesado	Residuo
Velocidad espacial	h^{-1}	1,0-5,0	1,0-4,0	1,0-5,0	0,75-3,0	0,15-1
Relación H_2/HC	Nm^3/m^3	50	135	170	337	300
Presión parcial H_2	kg/cm^2	14	28	35	55	55
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	260-380	300-400	300-400	350-425	350-425

Las características más específicas de cada aplicación se exponen de manera breve a continuación.

Hidrotratamiento de nafta

Comúnmente cumple tres fines: desulfuración, desnitrogenación y estabilización de la nafta que alimentará a las unidades de isomerización y reformado catalítico. La estabilización significa la saturación de las olefinas producidas por craqueo térmico.

La aplicación clásica, presente en todas las refinerías es el pretratamiento de la nafta pesada previo al reformado catalítico. Hoy día las modificaciones inducidas por el programa Auto-Oil I obligan a que la fracción media de la nafta del FCC, que anteriormente se enviaba directamente a la formulación de gasolinas, ahora tenga que pasar por reformado, por tanto es previamente hidrotratada.

La hidrogenación de aromáticos es una variante del procesamiento de nafta o destilados medios.

También puede hidrogenarse selectivamente los dienos ligeros, que son contaminantes de muchas corrientes de olefinas de bajo peso molecular.

Estabilización de queroseno

Tiene por objeto estabilizar el color, disminuir la tendencia a formación de gomas, si fuese necesario ajustar el contenido de azufre a las especificaciones comerciales. Es un tratamiento suave trabajando a relativamente baja presión y moderada temperatura.

En España este proceso se ha alternado con el simple endulzamiento (según refinerías), pero la tendencia imperante es el hidrotratamiento de todas las fracciones.

^{xii} Source [166, Meyers, 1997]. *Handbook of petroleum refining processes*, McGraw-Hill.

También se recurre a este proceso cuando la fracción queroseno sirve de materia prima para la producción de disolventes u otros productos comerciales.

Desulfuración de gasóleos

Hasta la década de los noventa el propósito casi exclusivo de este proceso era ajustar el contenido de azufre —las reacciones colaterales se evitaban en lo posible— por lo que se trabajaba a presiones medias (30 bar) y temperatura de 350 °C.

Con la creciente participación de los gasóleos procedentes de unidades de conversión —el de coquización tiene malas propiedades que se agravan con el del FCC— junto al creciente endurecimiento de las especificaciones comerciales, ha obligado al aumento de la severidad del tratamiento (presión > 70 bar) y temperatura 380 °C, con lo que además del mayor grado de desulfuración, también se favorecen las reacciones secundarias, ahora necesarias para mejorar las propiedades (índice de cetano) de los gasóleos de automoción.

Desulfuración del gasóleo de vacío

El propósito de este proceso es mejorar las propiedades de la alimentación a las unidades de conversión (FCC e hidrocrackeo) con efecto múltiple: preservar el catalizador de conversión, acrecentar el grado y selectividad de las reacciones, reducir las emisiones atmosféricas de SO₂ (regenerador del FCC).

Desulfuración de residuo atmosférico

Principalmente aplicada para mejorar la calidad de la alimentación (normalmente residuo atmosférico), a una unidad de craqueo catalítico de residuos (RCC). La difusión del RCC está restringida por el contenido en metales y el carbón Conradson de la alimentación. Véase la sección VII.3.7 sobre «Tecnologías Emergentes».

Materias primas y productos

La hidrodesulfuración (u otros hidrotratamientos selectivos aquí contemplados) apenas afecta a la longitud de las cadenas hidrocarbonadas —excepto el ligero grado de craqueo al que antes se aludía— por lo que los productos son en su mayor parte, >95%, aquellas mismas fracciones de la alimentación purificadas, más pequeñas cantidades de productos ligeros (GLP y nafta) y una corriente gaseosa de purga que contiene el H₂S y NH₃ formados, que se envía al lavado con aminas y una vez libre de estos contaminantes se dirige al sistema de gas combustible de refinería.

Descripción del proceso

HDS de destilados (Nafta, destilados medios, gasóleos de vacío)

Todos ellos funcionan sobre un esquema muy parecido, del que es buena muestra el incluido en la Figura 13 específico de HDS para gasóleos. Las principales diferencias residen en las condiciones de operación, tanto más severas cuanto mayor es el peso molecular de la carga, o esta incluya corrientes generadas en unidades de conversión.

La alimentación se mezcla con una corriente de H₂ formada por el aporte fresco y el gas de reciclo, todavía rico en H₂. Se calienta hasta la temperatura de reacción, primero intercambiando calor con el efluente y posteriormente en el horno de la unidad. En estas condiciones la nafta vaporiza to-

talmente y los destilados medios solo entre 30 y 70%. La mezcla de hidrocarburos e hidrógeno pasa al reactor, comúnmente de lecho fijo, y dependiendo de la severidad o tipo de carga, se utiliza un catalizador de Co/Mo o Ni/Mo. El efluente del reactor se enfría intercambiando calor con la entrada, pasa a un depósito separador de alta presión donde separa el gas de reciclo.

Si el destilado contiene mucho nitrógeno, se inyecta agua de lavado en la salida del reactor para extraer las sales amónicas formadas y decanta en el separador de alta presión, desde donde se envía a la unidad de agotamiento de aguas ácidas o a la planta TAR.

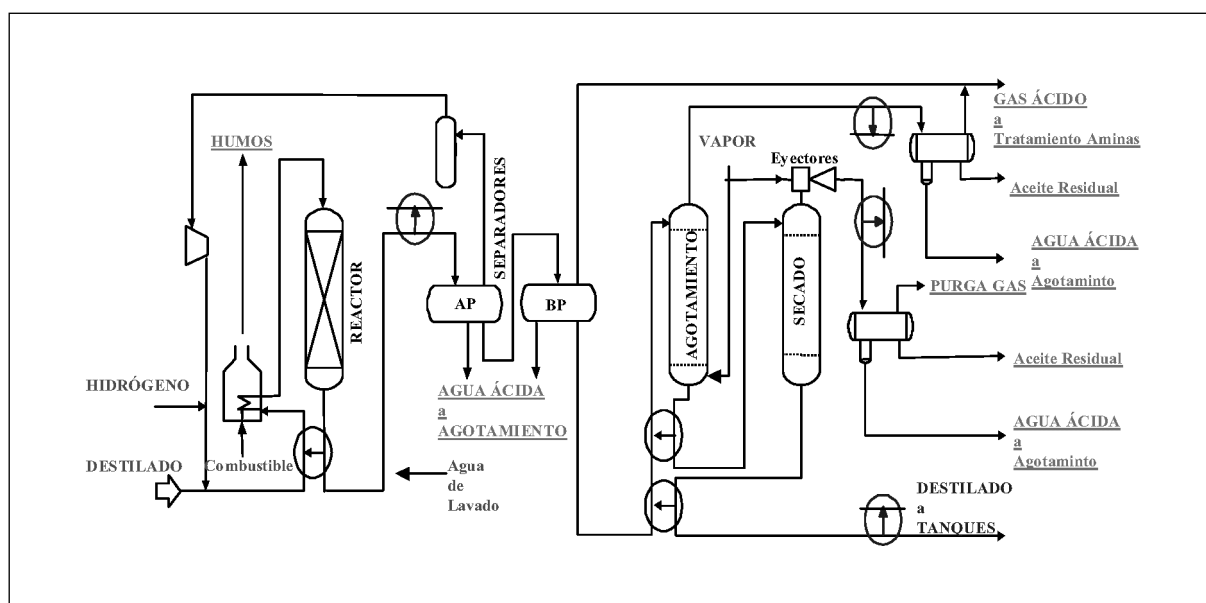


Figura 13

La corriente hidrocarbonada líquida pasa al separador de baja presión donde purga los gases formados (gas de refinería, H_2S y NH_3) y desde allí pasa a una columna de estabilización, en la que, ayudado con arrastre por vapor, elimina los ligeros formados. Finalmente, el hidrocarburo principal, que contiene algo de agua disuelta y emulsionada, se envía a un secador, a vacío o coalescedor con tamices moleculares, que reducen el contenido final de agua a <50 ppm.

3.3.5. Tratamiento de productos

Esta sección comprende los tratamientos usados en una refinería para conseguir ciertas especificaciones de productos; se pueden identificar dos tipos de técnicas:

1. Extracción o separación; el componente a eliminar es apartado de la corriente tratada. En esta categoría se incluyen la extracción con tamices moleculares para separar CO_2 , H_2O , H_2S o mercaptanos, lavado con aminas para aislar el sulfuro de hidrógeno o lavado cáustico para eliminar ácido o mercaptanos.
2. Sistemas donde el compuesto indeseable se transforma en otro inocuo, sin eliminarlo totalmente de la corriente principal, por ejemplo, «endulzamiento».

Propósito y principios

En el refinado de petróleo se utiliza tratamiento químico para eliminar o cambiar las indeseables propiedades asociadas con compuestos de azufre, nitrógeno u oxígeno que contaminan los pro-

ductos petrolíferos. Algunos de estos sistemas son diseñados para reducir el contenido de mercaptanos (componente orgánico sulfurado) de las corrientes de hidrocarburos con objeto de mejorar el olor y reducir corrosividad. Esos tratamientos se realizan por extracción o por oxidación (también conocida por endulzamiento), dependiendo del producto.

El proceso de extracción elimina los mercaptanos por lavado cáustico conduciendo a un menor contenido de azufre. A baja temperatura se produce la siguiente reacción:



El endulzamiento es otra versión del proceso de oxidación de mercaptanos en el cual los mercaptanos presentes en los hidrocarburos se convierten en el menos oloroso y corrosivo disulfuro el cual permanece en el producto. La reacción es:



Como resultado, durante el endulzamiento no existe reducción en el contenido total de azufre y en consecuencia, sólo se aplica en aquellas corrientes donde no existen problemas con la especificación de azufre.

Materias primas y productos

Los procesos de oxidación-extracción de mercaptanos implican la eliminación de estos compuestos en las corrientes ligeras: GLP, nafta, gasolina y en algunas ocasiones queroseno. También debe ser recordado que los mercaptanos pueden ser tratados por hidrogenación.

Descripción del proceso

La Figura 14 muestra un diagrama simplificado de extracción.

Los mercaptanos son separados de las fracciones de hidrocarburos ligeros por un lavado con álcali concentrado en una columna de extracción bajo presión moderada (6 bar). Si H_2S u otros ácidos están presentes se requiere un prelavado cáustico. La corriente de hidrocarburos tratada y libre de olor deja la columna por cabeza. La fase acuosa del fondo se calienta a 50 °C, mezcla con aire y alimenta al reactor de oxidación. El NaSR disuelto es ahora convertido a disulfuros (que son insolubles en sosa cáustica acuosa) a 5,5 bar. Usando un exceso de aire y añadiendo catalizador se mantiene una alta velocidad de reacción. En esta forma es regenerado el reactivo alcalino.

El líquido del reactor es dirigido a un depósito donde el aire, la fracción de disulfuros insoluble en el álcali y la propia solución alcalina se separan. El aire sucio se dirige a un horno de procesos o caldera para la combustión de los hidrocarburos, los disulfuros suelen reciclarse al crudo y el cáustico regenerado se reenvía a la columna de extracción.

Otro proceso de oxidación, también de mercaptanos, utiliza un lecho de catalizador sólido pero el cáustico no puede ser regenerado. Aire y una cantidad mínima de álcali (operación «mini-alky») se inyectan en la corriente de hidrocarburos, que al atravesar el lecho del catalizador ve como los mercaptanos contenidos se oxidan a disulfuros.

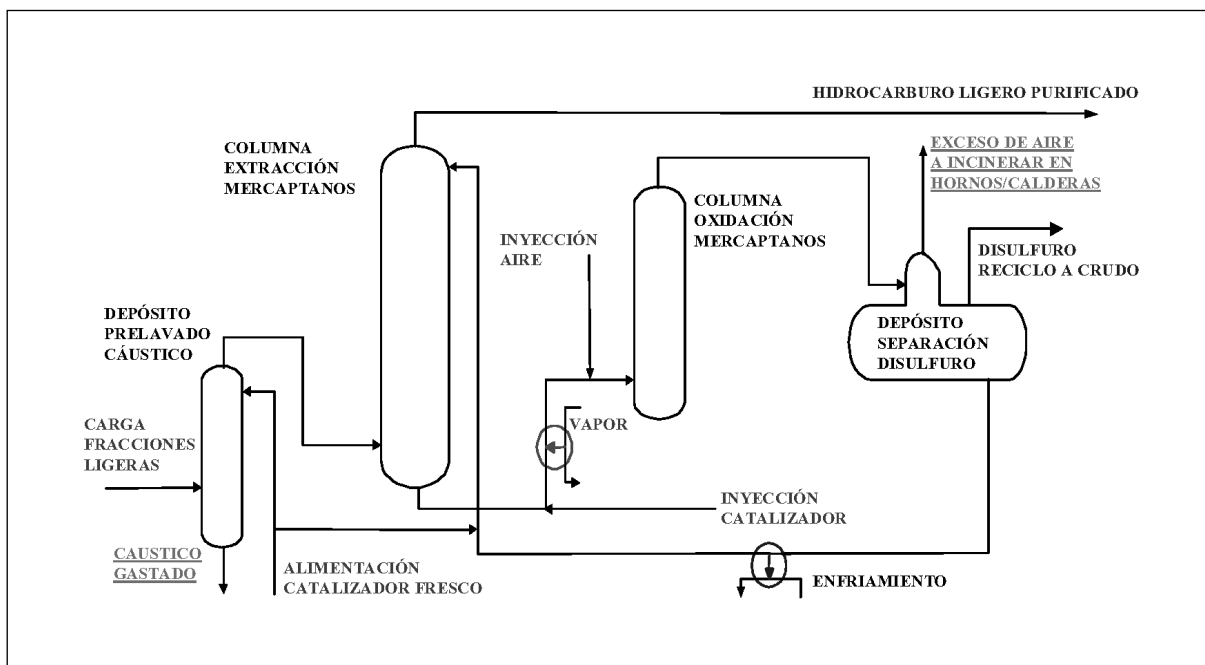


Figura 14. Oxidación de mercaptanos con extracción de disulfuros.

Ambos procesos pueden ser integrados en el así llamado «sistema de cascada cáustica» para conseguir la deseada calidad de los productos a mínimo consumo de álcali y coste de eliminación del reactivo gastado, según muestra la Figura 15.

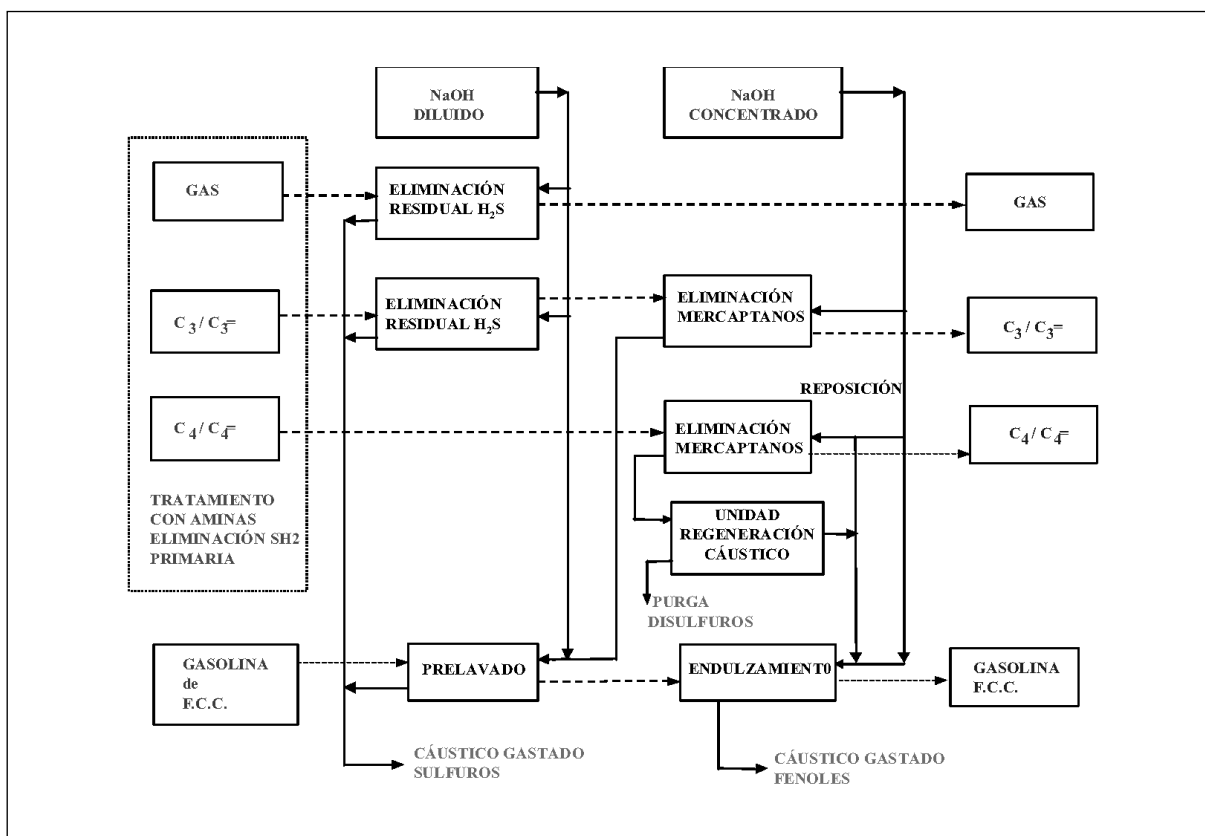


Figura 15. Diagrama simplificado de la «Cascada Cáustica». Oxidación y extracción de mercaptanos.

3.3.6. Procesos de separación de gases

Propósito y principios

Los hidrocarburos de bajo punto de ebullición (C_1 - C_5) se tratan en un sistema común de separación que opera a elevada presión. El propósito de la planta de gas es recuperar y separar estos hidrocarburos procedentes de diversas corrientes de refinería (destilación, reformado, hidrotratamiento, etc.) mediante destilación fraccionada. En las refinerías de petróleo existe una o más unidades de esta clase. En las plantas de gas natural, esta instalación donde son separados los diferentes componentes es el corazón del sistema.

Algunas alimentaciones (condensado de gas natural) pueden contener trazas de mercurio, por lo que, dependiendo de la posterior aplicación de los productos, algunas refinerías europeas hacen un tratamiento preventivo para asegurar la ausencia de mercurio del GLP y nafta ligera¹¹.

Materias primas y productos

La alimentación a la planta de gas consiste en corrientes líquidas o gaseosas procedentes de la destilación de crudo, FCC, reformado catalítico, hidrotratamiento, etc. Algunas fracciones deben ser pretratadas, usualmente por hidrodeshulfuración y lavado con aminas. Los componentes recuperados dependen de la composición de la carga y los requerimientos de mercado. Muy habitual es:

- Fracción C_1 - C_2 para utilización como gas de refinería o venta exterior.
- GLP (propano y butano).
- Gasolina ligera (C_5 y superior).
- Olefinas, *i*-parafinas y *n*-parafinas también pueden aislarse.

Descripción del proceso

Son posibles diferentes configuraciones, en gran parte condicionadas por la naturaleza de la alimentación. Como mínimo, la Planta de Gas cuenta con tres columnas:

- Absorbedor con posterior agotamiento (deetanizador) para eliminar todos los C_2 e inferiores
- Fraccionador de C_3 y C_4 y superiores.

La Figura 16 corresponde a un esquema simplificado de esta clase de plantas.

La alimentación es enfriada, la fase vapor se envía a un absorbedor a baja temperatura, donde el líquido absorbente es la propia nafta ligera recirculada. Los vapores no retenidos son la corriente C_1 - C_2 . Los fondos se combinan con los líquidos formados en el enfriamiento y pasan al primer fraccionador o deetanizador. La cabeza (fundamentalmente C_2) se combina con la fracción gaseosa procedente del absorbedor, mientras que el fondo pasa a la segunda columna destiladora que separa por cabeza la corriente C_3 - C_4 y por el fondo gasolina debutanizada, parte de la cual se recicla al absorbedor.

Los hidrocarburos C_3 - C_4 son la alimentación a la columna depropanizadora, la cual separa propano (cabeza) y butano (fondo). Estos productos son tratados con sosa para eliminar olores indeseables y corrosividad.

Opcionalmente puede incluirse una sección de recuperación del GLP contenido en el gas de refinería procedente en los absorbedores de aminas. Consiste simplemente en un compresor seguido de enfriamiento y separación de los posibles pesados (C_3^+).

¹¹ En España se ha detectado algún extraño caso de envenenamiento de catalizador por trazas de mercurio contenido en naftas o condensados de importación, pero nunca ha sido detectado en productos refinados.

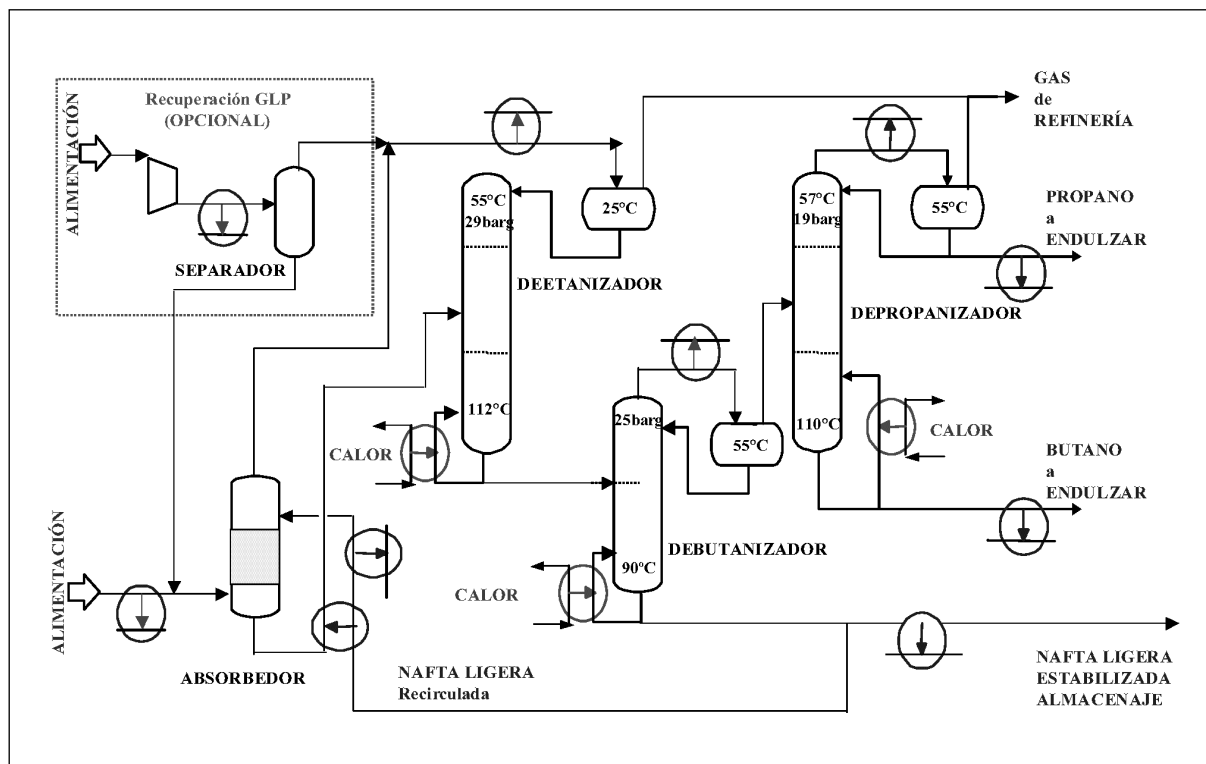


Figura 16

Las plantas de concentración de gases, a causa de la relativa baja temperatura a que trabajan las columnas, son candidatos ideales para integrar térmicamente corrientes de otras unidades, aunque no debe olvidarse que siendo la mayoría de las refinerías excedentarias de vapor de baja presión, la pretendida economía energética puede ser irreal.

3.3.7. Isomerización

En España, a diferencia de otros países, la isomerización de naftas no es un proceso muy difundido; el motivo puede encontrarse en que nuestro mercado es deficitario en esta corriente, materia prima principal en las plantas de etileno. Por esta razón, cuando en toda la U.E. la eliminación del plomo en las gasolinas desplazó a la nafta virgen ligera de la formulación de estos carburantes, en nuestro país el excedente encontró un adecuado nicho en las unidades de etileno.

Posteriormente, a raíz del programa AUTO-OIL I se ha sentido la necesidad de incorporar nuevas corrientes con alto número de octano Motor. La solución adoptada por diversas refinerías españolas ha sido separar por destilación el isopentano contenido en la nafta ligera (MON = 85, y mal promotor de etileno), que se envía a gasolinas, y la nafta sin isopentano sigue la ruta habitual hacia la producción de olefinas. Es un caso donde puede hablarse con propiedad de sinergia entre diferentes procesos.

La limitada extensión de la alquilación en España tampoco ha promovido la otra aplicación clásica, isomerización del $n\text{-C}_4$ a $i\text{-C}_4$, que es la forma molecular reaccionante para formar el alquilato (véase sección III.3.12).

Por último, la isomerización de n -butenos a i -butenos como materia prima para eterificación, aunque podía ser atractiva en las refinerías con exceso de estas corrientes (principalmente las que integran plantas de etileno), no ha tenido un desarrollo técnico completamente satisfactorio¹².

¹² En países productores de petróleo, con grandes excedentes de n -butano, se realiza un tipo especial de isomerización para obtener i -buteno y de aquí MTBE (véase sección III.3.12).

Propósito y principios

La isomerización se utiliza para alterar la configuración molecular por reordenación de las cadenas carbonosas, sin alterar el peso molecular. La aplicación clásica es con parafinas de bajo peso molecular (C_4 - C_6) donde las *n*-parafinas se transforman en *i*-parafinas, que tienen un índice de octano mucho más alto.

Esta sección se refiere principalmente a la isomerización de nafta ligera; la isomerización de *n*-butano a *i*-butano sigue un proceso muy similar al de la nafta ligera. Por el contrario, la transformación de *n*-butenos a *i*-butenos debido a la desfavorable constante de equilibrio tiene que trabajar en condiciones que favorecen una alta deposición de coque sobre el catalizador que obligan a la regeneración en continuo.

Materia prima y producciones

La alimentación típica a las plantas de isomerización son corrientes ricas en C_4 - C_6 : nafta virgen ligera, nafta hidrotratada, nafta ligera de hidrocrackeo, reformado ligero, nafta ligera de coque, y el refinado ligero procedente de las plantas de extracción de aromáticos.

La alimentación —en caso de contener olefinas es primeramente hidrogenada para saturar los dobles enlaces— suele sufrir un fraccionamiento previo con el propósito de eliminar las moléculas con más de seis átomos de carbono.

Descripción del proceso

La Figura 17 muestra un diagrama simplificado de una típica unidad de isomerización a baja temperatura. Las reacciones de isomerización ocurren en presencia de catalizador y en atmósfera de hidrógeno, necesaria para prevenir la deposición de coque sobre el catalizador, pero el consumo neto es muy bajo.

Normalmente se utilizan dos reactores en serie, lo que permite reemplazar el catalizador sin parar la planta; otra ventaja adicional de los dos reactores es que el primero puede operar a alta temperatura para condicionar cinéticamente la reacción, mientras el situado a continuación trabaja a menor temperatura para forzar los productos deseados a concentraciones próximas a las de equilibrio.

En la actualidad existen diferentes diseños en operación; pero pueden ser clasificados dentro de dos categorías:

- *La isomerización en un solo paso:* Procesa alimentación fresca en exclusiva. El número de octano Research que puede alcanzarse es 77-80 cuando se utiliza catalizador de base zeolita, y 82-85 con catalizadores promovidos por cloruros.
- *La isomerización con reciclo:* Las *n*-parafinas de bajo número de octano no convertidas se devuelven para ulterior isomerización. Dependiendo de la opción de reciclo, este puede estar formado por normal parafinas o metil-hexano. El número de octano obtenible puede alcanzar 92 RON función de la composición de la alimentación, configuración y catalizador usado. El rendimiento en isomerato es de 95-98% según el número de octano exigido a la corriente final.

Existen tres diferentes tipos de catalizador en uso:

- Zeolita.
- Promovido por cloruros.
- Zirconio sulfatado.

Los catalizadores de zeolita operan a temperatura significativamente más altas (250-275 °C) y son más tolerantes a contaminantes, aunque la mejora en octano se reduce. Son utilizados cuando el potencial incremento en octano no justifica el capital requerido para purificar la alimentación, o es la mejor opción para unidades reconvertidas.

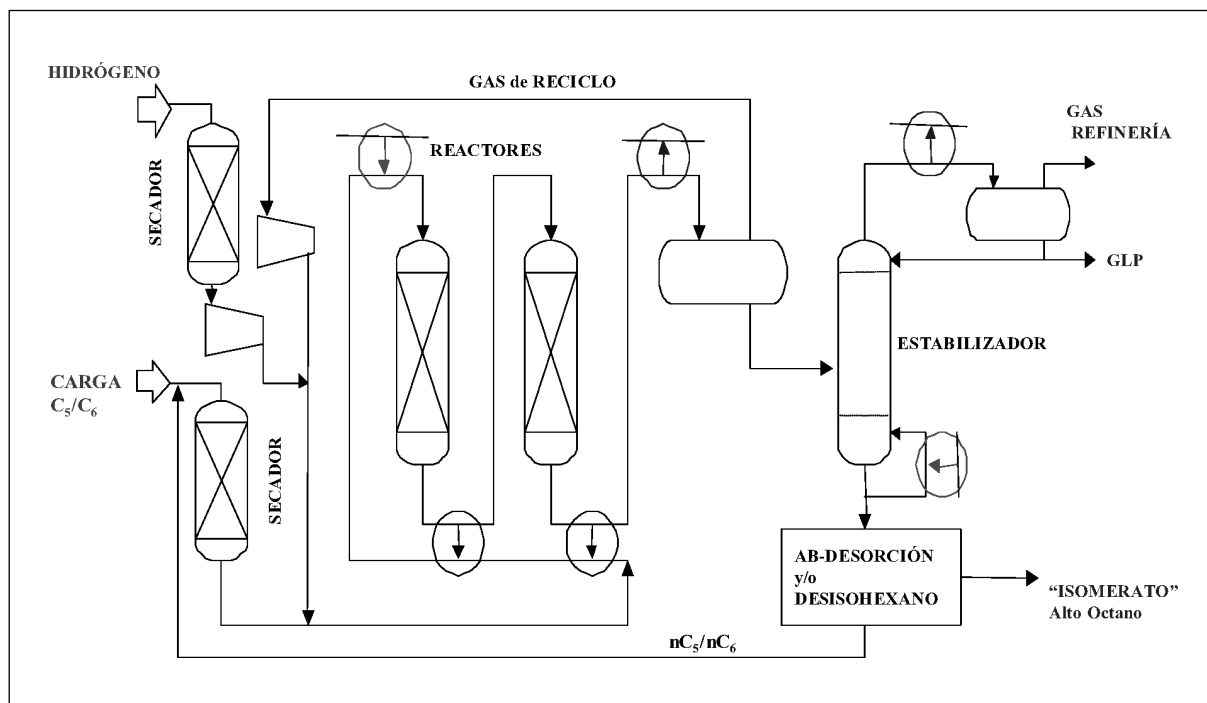


Figura 17

Los catalizadores promovidos por cloruros son más activos, trabajan a relativamente baja temperatura (190-210 °C) y 20/35 bar, proporcionando el incremento más alto en octano. Para mantener la elevada actividad requiere la adición de pequeñas cantidades de compuestos organoclorados, que se convierten en CIH en el reactor. La carga debe estar libre de fuentes de oxígeno, incluyendo H_2O , para evitar problemas de desactivación y corrosión; además, este catalizador es muy sensible al azufre, por lo que la alimentación ha de ser desulfurada a menos de 0,5 ppm.

Se prefieren bajas temperaturas de operación porque en estas condiciones el equilibrio de la conversión se desplaza hacia la formación de isoparafinas.

Después de la isomerización, en una columna estabilizadora, los posibles ligeros son arrastrados con vapor y enviados al tratamiento de gas ácido.

En la isomerización en un solo paso, la corriente del fondo de la estabilizadora es enfriada y enviada directamente a la formulación de gasolinas. En caso de reciclaje, la corriente de fondo se fracciona en una unidad que puede ser de dos clases: desisohexanizadora o sistema de adsorción:

- En la columna desisohexanizadora, se fracciona entre dimetilbutanos (y más ligeros) en cabeza, con alto RON, y metilpentanos (y más pesados), de menor poder antidetonante que se obtienen por una extracción lateral. La cabeza se condensa y dirige a formulación de gasolinas, mientras que los fondos se reciclan al reactor. El fondo está compuesto por una pequeña cantidad de subproductos pesados, que se envían directamente a gasolinas o a un reformado catalítico si la refinería recupera benceno como materia prima petroquímica.
- El principio de la adsorción consiste en que las n-parafinas son adsorbidas en los tamices moleculares, mientras las isoparafinas pasan a través del adsorbente. La desorción se realiza mediante una corriente caliente de gas del separador rico en H_2 , o butano también caliente. El desorbente se separa del gas de desorción en un depósito separador.

3.3.8. Viscorreducción

Aunque con rigor estemos hablando de un auténtico proceso de conversión, el reducido grado en que ésta se realiza, y la escasa calidad de los productos obtenidos, no alteran de manera signifi-

cativa la estructura de la refinería donde se instale. Por esta razón se considera más un aditamento al esquema de «Hydroskymming», que auténtico proceso de conversión.

Propósito y principios

Consiste en un proceso térmico no catalítico bien establecido, cuyo propósito esencial es reducir la viscosidad de las fracciones pesadas que serán la base de la formulación de fuelóleo y bunker. Convierte residuo atmosférico o de vacío en gas, nafta, destilados y un fondo, cuya viscosidad es sensiblemente inferior a la de la carga. Utiliza calor y presión para romper las grandes moléculas de hidrocarburos en otras más pequeñas.

Cuando el residuo de vacío se formula directamente al fuelóleo comercial, para cumplir las especificaciones de viscosidad, se necesita incorporar a la mezcla importantes cantidades de diluyentes (normalmente queroseno o gasóleo de alto valor). Mediante craqueo térmico, el residuo de vacío, a condiciones relativamente suaves, se convierte en fracciones destiladas aproximadamente el 10-15% de la alimentación, y lo más importante, la viscosidad del residuo se reduce significativamente. Esta es la razón que justifica el nombre de viscorreducción para esta unidad.

Materias primas y productos.

Puede alimentarse con diferentes residuos de alta viscosidad: atmosférico, de vacío, gasóleo pesado de vacío. En este proceso, alrededor del 15% de la carga se convierte y la mayor parte permanece en el residuo. Como no está implicado el uso de catalizadores en el proceso de craqueo térmico, la calidad de la alimentación en términos de metal y azufre no es crítica. Una cantidad significativa de gas es generada y todos los destilados producidos necesitan ulterior tratamiento.

Descripción del proceso

El craqueo térmico es uno de los procesos de conversión más antiguos para mejorar las fracciones pesadas. En la actualidad se utiliza principalmente para residuo de vacío. La Figura 18 muestra un diagrama simplificado del proceso de viscorreducción.

El factor más importante para controlar la severidad del craqueo siempre debería ser la viscosidad y estabilidad del residuo viscorreducido alimentado a la formulación de fuelóleo. En general, un incremento en la temperatura o tiempo de residencia conduce a un aumento en la severidad. Mayor severidad produce más alto rendimiento en destilados, y al mismo tiempo un residuo de menor viscosidad.

Un craqueo excesivo da lugar a un fuelóleo inestable propenso a la formación de lodos y sedimentos durante el almacenamiento. La máxima conversión térmica es aproximadamente 20% de la alimentación. Las unidades de craqueo térmico para procesar residuo atmosférico generan niveles de destilados significativamente más altos (35-45%).

La carga se calienta hasta 500 °C y a continuación se envía a la cámara de reacción donde se mantiene a presión de aproximadamente 10 bar. Siguiendo a la etapa de reacción la corriente de procesos se mezcla con otra de ciclo frío, con lo que se congelan las reacciones de craqueo. El producto es después dirigido a una cámara de vaporización a presión reducida donde los productos más ligeros vaporizan y escapan por cabeza, siendo alimentados a una torre de fraccionamiento, donde se separan según rangos de ebullición. Los fondos consisten en residuo pesado, parte del cual se recicla para enfriar la corriente que abandona la cámara de reacción, y el restante es enviado a la mezcla de fuelóleo.

Existen dos tipos de operación para la viscorreducción: «craqueo en el horno o serpentín» o «craqueo en cámara». El primero emplea temperaturas más altas en la salida del horno (470-500 °C) y el tiempo de reacción varía entre 1 y 3 minutos; mientras que «el craqueo en cámara» reduce la temperatura de salida del horno a 430-440 °C, pero con mayores tiempos de permanencia. Los rendimientos en productos y propiedades son similares. Ciclos de funcionamiento de 3 a 6 meses son corrientes en la viscorreducción en el horno y de 6 a 18 meses para los de cámara.

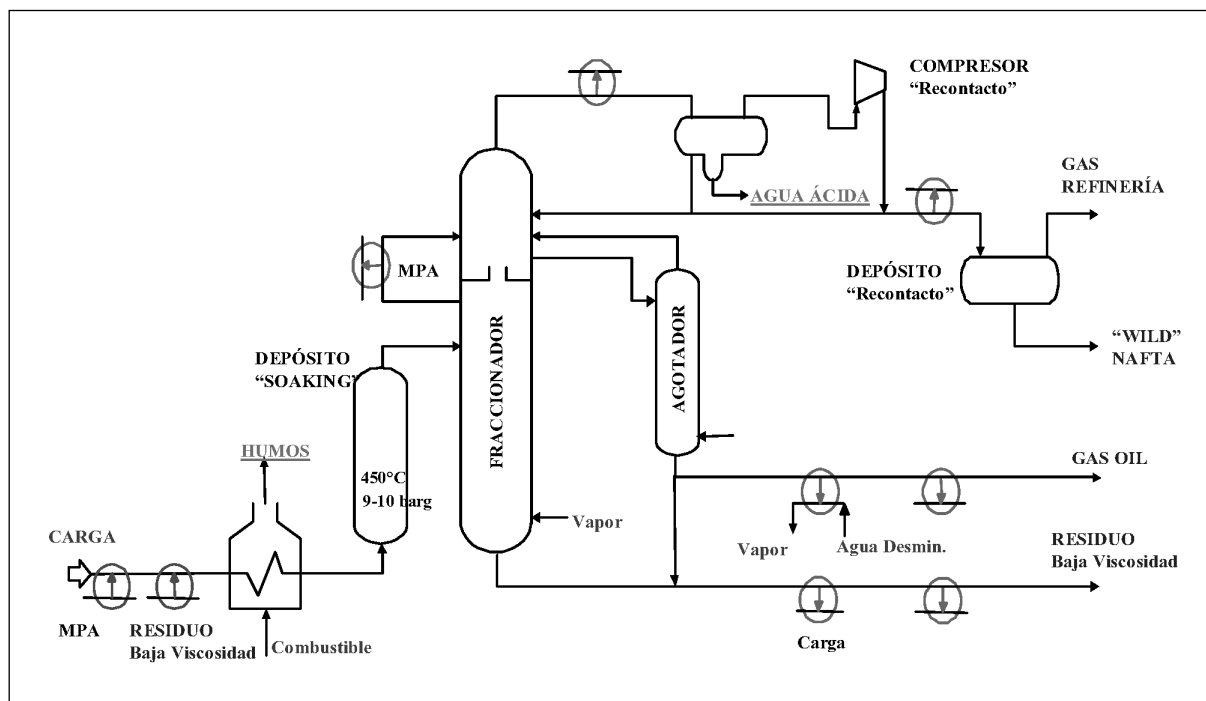


Figura 18. Esquema de viscorreducción con cámara.

3.3.9. Craqueo catalítico

Propósito y principios

El craqueo catalítico es el proceso de conversión más ampliamente utilizado para obtener fracciones ligeras más valiosas a partir de hidrocarburos pesados. Mediante calor y un catalizador rompe las grandes moléculas de hidrocarburos. A diferencia del hidro craqueo no emplea hidrógeno, y consecuentemente la desulfuración es limitada. Comparado a otros procesos de conversión, el FCC es más adecuado para tratar alimentaciones con elevada concentración de metales, azufre y asfaltenos. Un inconveniente es la escasa flexibilidad para cambiar el espectro de productos.

Materias primas y productos

Normalmente, la principal materia prima para el FCC es el gasóleo de vacío. Otras corrientes pueden ser utilizadas, tal como: gasóleo pesado obtenido en la columna de destilación atmosférica, gasóleo de coque o viscorreducción, aceite desasfaltado o extractos de las unidades de lubricantes, y algunas veces, pequeñas cantidades de residuo atmosférico. Estas alimentaciones pueden ser hidrotratadas para hacerlas más apropiadas para el FCC.

Comparado con otros procesos de conversión, el FCC se caracteriza por un rendimiento relativamente alto en gasolinas de buena calidad¹³ y también de corrientes C₃ y C₄, en gran parte olefínicas, que serán la alimentación para las unidades de eterificación, alquilación y petroquímica. Un inconveniente del FCC es la baja calidad de los destilados medios en términos de azufre, olefinas, aromáticos e índice de cetano.

¹³ Esta característica es particularmente apropiada para el mercado USA donde el parque automovilístico es prácticamente de solo gasolina, además de relativamente bajo octanaje. El refino europeo al seguir las pautas del norteamericano, instaló FCC mayoritariamente; pero el mercado en la UE se ha decantado por una elevada proporción de vehículos diesel y los de gasolina utilizan grados más exigentes que los norteamericanos. Estas dos circunstancias han originado un desequilibrio en Europa, muy marcado en España, que se han convertido en deficitarias de destilados medios.

El FCC de residuos es una unidad que puede tratar diferentes residuos, principalmente atmosférico. Por lo general los productos necesitan un ulterior refinado antes del almacenamiento.

Descripción del proceso

Actualmente, en el mundo coexisten diversos diseños, diferenciados entre sí por la manipulación del catalizador: reactores de lecho fijo, móvil, fluido y unidades de un solo paso. Los reactores de lecho fluido, y en menor proporción de lecho móvil, son, con diferencia, los más abundantes.

Craqueo catalítico en lecho fluido (FCC)

Es el modelo más común. Existen numerosas variantes de diseño, básicamente pertenecientes a dos grandes grupos.

- A. Regenerador de combustión completa.
- B. Regeneración parcial con caldera adicional para la combustión de CO.

Todos ellos se componen de tres distintas secciones:

1. Reactor regenerador: Incluye soplate de aire y recuperador de calor residual.
2. Fraccionamiento: Comprende el compresor de gas húmedo.
3. Planta de tratamiento de gases insaturados.

La Figura 19 es un esquema del proceso principal.

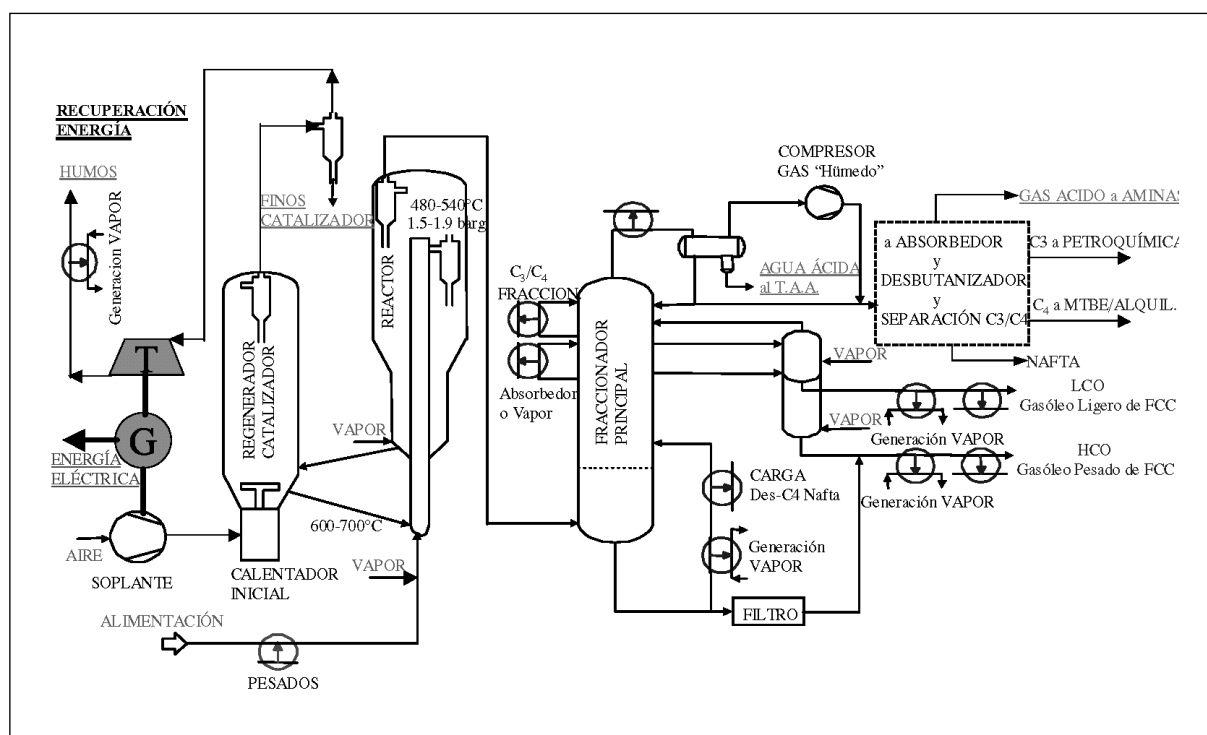


Figura 19. Esquema de FCC.

Si la refinería dispone de crudo con bajo nivel de contaminantes, es frecuente alimentar al FCC una pequeña proporción (hasta 10%) del correspondiente residuo atmosférico.

Craqueo catalítico de residuos (RCC)

Básicamente es el mismo que el FCC. La deposición de coque sobre el catalizador es más elevada, consecuencia del mayor contenido en Carbón Conradson de la alimentación, por lo que balance térmico del regenerador puede requerir equipos adicionales; a menudo incorpora una caldera de CO y un enfriador del catalizador.

A veces, un FCC es equipado con la caldera de CO y el enfriador de catalizador y puede funcionar como RCC.

Como las alimentaciones más pesadas tienden a elevar el contenido en metales, especialmente Ni y V, la velocidad de desactivación del catalizador es tan rápida que necesita ser reemplazado continuamente por catalizador fresco.

Existe un acuerdo unánime en que el RCC constituye una de las más importantes opciones para incrementar la flexibilidad del esquema productivo, por lo que en todo el mundo se trabaja sobre diferentes líneas de investigación: mejora del catalizador, regeneración «in situ», etc.

Craqueo catalítico en lecho móvil

La alimentación se calienta hasta 400-700 °C y bajo presión pasa a través del reactor, donde se pone en contacto con un flujo de catalizador en forma esférica. Los productos del craqueo se envían a la torre de fraccionamiento, allí se separan las diferentes fracciones. El catalizador se regenera en un proceso continuo. Algunas unidades también utilizan vapor para arrastrar los hidrocarburos y el oxígeno remanente en el catalizador antes de alimentarlo de nuevo al reactor. En los últimos años, gran parte de los reactores de lecho móvil han sido reemplazados por los de lecho fluido.

3.3.10. Coquización

Se han diseñado tres tipos de procesos de coquización:

- Retardada.
- Fluida.
- «Flexicoking».

Con enorme diferencia, la primera es la más extendida en todo el mundo. En España las dos unidades existentes pertenecen a esta categoría. El «Flexicoking» ha tenido una difusión muy limitada, por lo que su descripción se ha trasladado a la sección VII.3.6 sobre Tecnologías Emergentes.

De los tres tipos de proceso, la coquización retardada y la fluida obtienen coque subproducto, mientras que «Flexicoking» gasifica el sólido «in situ» para producir un gas combustible de bajo poder calorífico utilizado como gas de refinería.

Propósito y principios

La coquización es un proceso de conversión severa, principalmente utilizado para reducir los excedentes de fuelóleo pesado de bajo valor, transformándolo en carburantes de automoción. Como subproducto se obtiene coque de petróleo, que es esencialmente carbón con diferente grado de impurezas.

Materias primas y productos

Siendo la coquización un proceso térmico no catalítico, la calidad de la carga, medida por el contenido en azufre, metales y Carbón Conradson, no es crítica, por lo que se emplea preferentemente para

tratar aquellas corrientes que debido a su alta proporción en contaminantes no pueden ser manipulados por los procesos catalíticos. Esto permite una gran flexibilidad; residuos, atmosférico o de vacío, asfalto, aceite de pizarra, o alquitrán de carbón, pueden utilizarse cuando se produce coque combustible. Para otras calidades como coque de aguja, o coque para ánodos, es preciso cuidar la calidad de la alimentación, preferentemente los residuos aromáticos de las plantas de pirólisis con vapor, o de FCC.

La coquización fluida utiliza las calidades inferiores: Residuo de Vacío, asfalto, etc.

Los productos de la coquización son: gas de refinería, GLP, nafta y gasóleos, ligero y pesado. El subproducto es coque de petróleo, cuyas propiedades son función de la calidad de la alimentación, y las condiciones del tratamiento. El coque obtenido en la coquización se denomina «verde» y aún contiene alguna cantidad de hidrocarburos no carbonizados completamente en la reacción de descomposición.

Descripción del proceso

El proceso básico es el mismo en todas las variantes, excepto que la retardada permite mayor tiempo de reacción a alta temperatura. Las principales variables son:

- Temperatura 440-450 °C.
- Presión 2,5 bar (las unidades modernas se diseñan ligeramente superiores a 1 bar).
- Relación de reciclo.
- Tiempo de residencia en los depósitos (14-20 horas).

La Figura 20 muestra un diagrama simplificado.

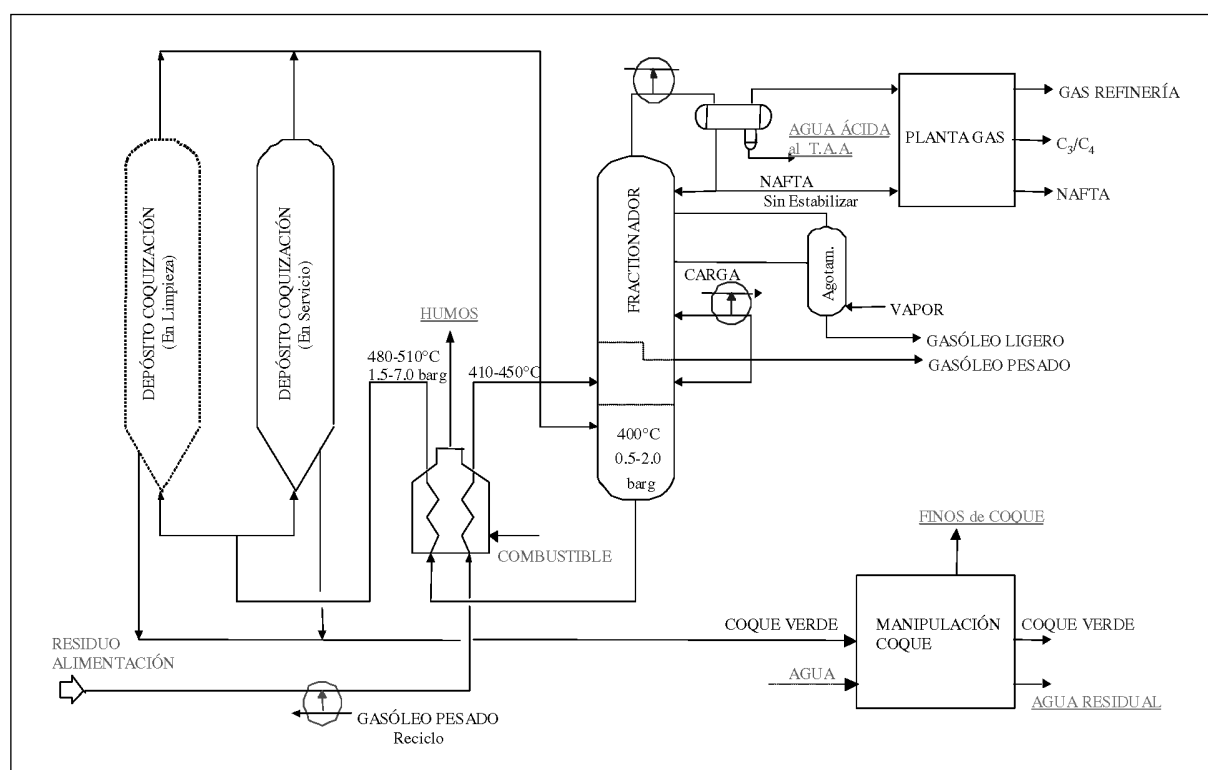


Figura 20. Esquema de coquización retardada.

La alimentación se realiza por el fondo de la columna de separación, después pasa al horno de calentamiento y finalmente a las cámaras de reacción, grandes depósitos aislados térmicamente, donde tiene lugar la segregación del coque.

Cuando la cámara en operación se llena, la salida del horno se conecta a la que permanece caliente y en reserva. A continuación, en la cámara llena se inyecta vapor para arrastrar los hidrocarburos atrapados en el coque formado, que seguidamente se enfría con agua y corta mediante un sistema que utiliza agua a alta presión (1.000 bar) como elemento cortante a través de una herramienta especial.

El agua de enfriamiento y corte se recoge en una piscina donde las partículas sólidas sedimentan y el líquido clarificado se recicla al proceso. El coque verde húmedo se transporta al almacenamiento donde escurre el agua que aún contiene, la cual se recicla.

Este producto ya puede ser vendido como coque combustible.

Los vapores calientes que salen del depósito contienen los hidrocarburos ligeros formados, en mezcla con algo de H_2S y NH_3 . Se envían a la zona de fraccionamiento, donde parte de los gases se recuperan y el resto se lavan en la unidad de aminas antes de ser usados como combustible y los demás productos se envían a almacenamiento.

3.3.11. Calcinación de coque

En ciertas aplicaciones especiales, por lo común para grados que exigen mayor calidad de alimentación y productos, el coque debe ser calcinado. Se han realizado dos diseños de calcinador: trommel y bandeja. En España, solo existe un calcinador que pertenece a este último, por lo que será la única técnica considerada.

El calcinador es un horno circular, el suelo del horno (solera) es giratorio y tiene una inclinación hacia el centro donde se encuentra el cono de reacción (*soaking-pit*). Posee un sistema de combustión compuesto por mecheros de aire caliente y gas con sus pilotos correspondientes, algunos de ellos están situados en la zona superior y el resto en la periferia.

El aire de proceso es impulsado por soplantes y precalentado con los humos de salida del calcinador, suministrando el oxígeno necesario para quemar el gas, y las materias volátiles existentes en el coque verde. Las entradas de aire están distribuidas en la superficie del techo del calcinador según las necesidades en las diferentes zonas.

El horno, con el fin de dirigir el coque en el interior de la solera, tiene un sistema de rastrillos (rabbles) refrigerados, que están colgados del techo.

El coque que entra en el horno se deposita en el suelo refractario de la solera y va originando un lecho de coque, el cual aumenta su temperatura por el efecto del calor irradiado desde el interior del horno. Este coque, al calentarse, desprende la humedad y los compuestos volátiles ocluidos en su interior.

Al ir girando la solera, el coque llega a los rabbles que a la vez que lo dirigen formando una espiral hacia el *soaking-pit*, lo voltean con el fin de que el coque que estaba en la parte inferior del lecho pase a la superficie y reciba más calor haciendo que se desprendan más compuestos volátiles y subiendo la temperatura. En el interior del cono de reacción (*soaking-pit*) alcanza unos 1.300 °C finalizando la calcinación.

Desde aquí pasa a la mesa de descarga que es una superficie circular y plana de material refractario. Esta mesa es giratoria y con regulación de velocidad. La parte superior de la mesa de descarga está cubierta por un sombrerete refrigerado por agua.

El coque desciende después al enfriador rotativo donde es enfriado mediante refrigeración indirecta hasta unos 50-60 °C. desde donde cae a un sistema de cintas para ser transportado hasta los silos de coque calcinado.

Los humos procedentes de la combustión en el interior del calcinador, antes de salir al conducto de humos pasan por una caldera de recuperación para producir vapor de alta presión. La caldera consta de diferentes secciones distribuidas a lo largo del conducto de humos de forma que recuperen el máximo calor.

Cuenta con importantes medidas para combatir las posibles fugas de polvo, que se describen con detalle en la Sección V.6.2.5.

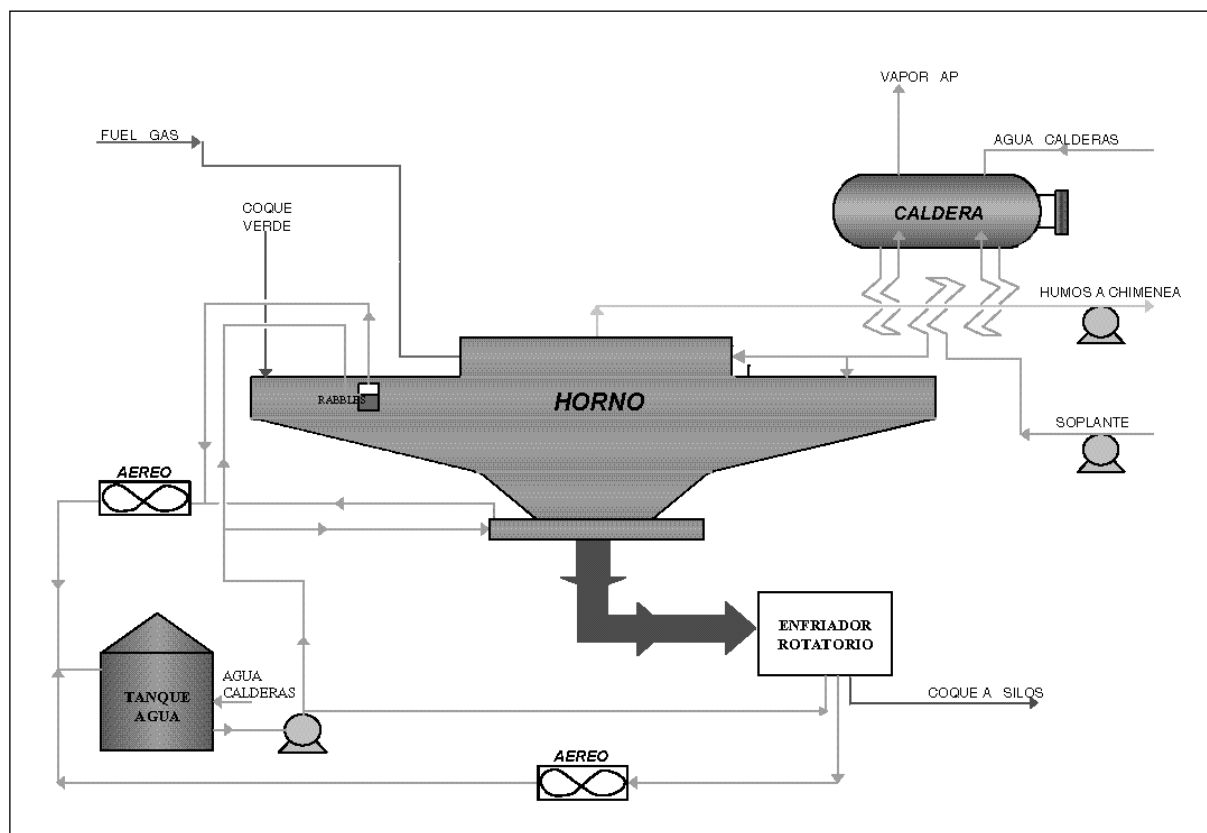


Figura 21

3.3.12. Hidrocraqueo

Es uno de los procesos de conversión más versátiles, transforma cualquier fracción, desde gasóleo atmosférico a aceite desasfaltado, en productos con menor peso molecular. Según el catalizador maximiza la producción de nafta, destilados medios o lubricantes.

Propósito y principios

En la práctica, existen dos variantes importantes, que respondiendo a los mismos principios, obedecen a distintas filosofías de refino.

- **Hidrocraqueo suave** (*mild hydrocracking*): Podría considerarse complementario al FCC. Con severidad media, consigue conversiones del orden de 30% y un residuo exento de azufre y otros contaminantes, muy apropiado para alimentación al FCC.
- **Hidrocraqueo** (*hydrocracking*): Alternativo al FCC (comparte la misma alimentación). Implica alta severidad y grado de conversión superior al 80%.

Las reacciones de hidrocraqueo ocurren bajo alta presión parcial de hidrógeno y en la presencia de un catalizador dual, hidrogenación y craqueo. El exceso de hidrógeno inhibe la formación de residuos pesados por reacción de los productos de craqueo e incrementa el rendimiento de destilados; la producción neta es mezcla de parafinas, naftenos y aromáticos.

Cuando el hidrocraqueo se aplica a residuos pesados, se necesita un pretratamiento para eliminar el alto contenido en metales antes que las reacciones de hidrocraqueo se produzcan. La hidroconversión de residuos, de difusión muy limitada, es un tipo de hidrocraqueo diseñado para conver-

tir residuo de vacío y otras corrientes pesadas de bajo valor a hidrocarburos más ligeros de menor punto de ebullición.

Materias primas y producciones

La principal alimentación al hidrocrackeo es el gasóleo de vacío, ligero en las unidades más antiguas, y pesado, mas difícil de craquear y con ciertas restricciones en el FCC, en las modernas. Otras corrientes tales como: LCO pesado, gasóleo pesado de coquización o viscorreducción, aceite desasfaltado, extractos de lubricantes, fuelóleos residuales y crudo reducido pueden ser mezclados con la corriente principal de GOPV.

El espectro de productos obtenidos se regula por medio del catalizador y condiciones de operación; tienen la característica común de la excelente calidad:

- Nafta ligera con un alto contenido en isoparafinas.
- Nafta pesada con un alto contenido de hidrocarburos monocíclicos.
- Queroseno de bajo punto de congelación y alto punto de humo.
- Diesel con bajo punto de enturbiamiento y alto número de cetano.
- Residuo, con relativamente elevada relación H/C y bajo en contaminantes, para alimentación a las unidades de FCC, plantas de etileno o lubricantes (directamente a desparafinado o acabado final).

El proceso consume cantidades sustanciales de hidrógeno obligando a la instalación de plantas de hidrógeno, generalmente por reformado con vapor o de parafinas ligeras.

Descripción del proceso

Se realiza en varios reactores en serie de lecho fijo, a elevada presión, temperatura y tiempo de residencia. La Tabla 12 resume los valores de las principales variables de operación.

TABLA 12
Condiciones típicas de operación para hidrocrackeo^{xii}

	Unidades	Hidrocrackeo	Hidrocrackeo suave
Conversión	% peso	70-100	20-70
Presión	bar	100-200	70-100
Velocidad espacial (líquido)	h ⁻¹	0,5-2,0	0,5-2,0
Temperatura media	°C	340-425	340-425
Circulación de H ₂	Nm ³ /m ³	650-1.700	350-1.200

Para preservar la vida del catalizador de hidrocrackeo, el primer reactor suele funcionar como purificador de la carga (azufre, metales, agua, etc.), con catalizador de desulfuración.

Algunas unidades de Hidrocrackeo Suave han sido adaptaciones de antiguas instalaciones de hidrodeshulfuración a moderada o alta presión, a las que se incorpora uno o varios reactores para disminuir la velocidad espacial. Al menos un reactor en serie para la desulfuración, y el resto en serie o paralelo, según los condicionantes de pérdida de carga.

Los diseños específicos de hidrocrackeo pueden ser de tres tipos básicos:

^{xii} Source [166, Meyers, 1997]. *Handbook of petroleum refining processes*, McGraw-Hill.

versiones («suave» o «profundo») es la obtención de excelentes destilados medios, a este proceso se le augura un rápido desarrollo.

3.3.13. Alquilación

La alquilación, aunque con suficiente entidad para ser considerada un proceso independiente, en el pasado fue valorada como unidad complementaria del FCC que es, con diferencia, la principal fuente de materias primas. Hoy día comparte esta posición con las unidades de eterificación ya que no solo coinciden en materia prima, también los productos tienen el mismo destino.

La única imputación seria a la alquilación ha sido el potencial riesgo que representa el gran volumen de ácido mineral fuerte que está recirculando como catalizador. Esto ha conducido a un intenso proceso de investigación para el desarrollo de nuevos catalizadores sólidos (véase capítulo 7).

Las unidades con H_2SO_4 fueron las primeramente desarrolladas, pero han sido en gran medida desplazadas por las de FH más eficientes y sin el problema de la regeneración del ácido gastado. Otra pequeña desventaja de las unidades de H_2SO_4 es que trabajan a temperatura reducida (4-15 °C) lo que requiere unidades adicionales de enfriamiento.

En España donde todas las unidades de alquilación son modernas, solamente existe la tecnología del FH por lo que es a la que dedicaremos mayor atención.

Principio y propósito

El propósito de la alquilación es obtener componentes para gasolinas con alto índice de octano. El término alquilación se usa para la reacción de olefinas ligeras (propileno y butenos) con isobutano, para formar isoparafinas de 7 u 8 átomos de carbono con buenas propiedades antidetonantes. El proceso se desarrolla a temperatura ambiente y presiones bajas, utilizando como catalizador de la reacción ácidos minerales fuertes.

Alimentación y productos

Las materias primas son olefinas de bajo peso molecular (C_3 a C_5) e isobutano cuya principal fuente es el FCC y en menor medida los coquizadores y también las plantas de craqueo con vapor en aquellas refinerías que tienen integrada la producción de olefinas. El isobutano se obtiene en hidrocrqueo, FCC, reformado catalítico, destilación de crudo y plantas de gas natural. Como el isobutano suele ser deficitario, en especial si la refinería incorpora la planta de pirólisis con vapor, se ha desarrollado un proceso que isomeriza el *n*-butano a *i*-butano.

El producto, llamado alquilato, es una mezcla de parafinas muy ramificadas con alto índice de octano, más pequeñas cantidades de propano y butano líquidos.

Mediante apropiada selección de las condiciones de operación la mayor parte del alquilato se obtiene con un rango de ebullición apropiado para incorporarlo en gasolinas. Algún subproducto altamente polimerizado se disuelve en el catalizador ácido y es eliminado como un aceite oscuro de elevada viscosidad.

Descripción del proceso

En la unidad de alquilación se utilizan FH o H_2SO_4 como catalizadores. Cuando decrece la concentración del ácido, se recupera por adición de más catalizador fresco.

En las plantas de HF, representadas en la Figura 23, la purga ácida es redestilada y reciclada a la unidad. Los fluoruros orgánicos que pudiesen formarse se descomponen a relativamente baja temperatura con lo que el consumo neto de ácidos es relativamente bajo.

Las alimentaciones son cuidadosamente deshidratadas para prevenir corrosión.

Las condiciones de operación esenciales son:

- Temperatura 25-45 °C.
- Presión 7-10 bar.

Todos los productos, antes del envío final al almacenamiento, se tratan con KOH para asegurar la eliminación química de las últimas trazas de HF.

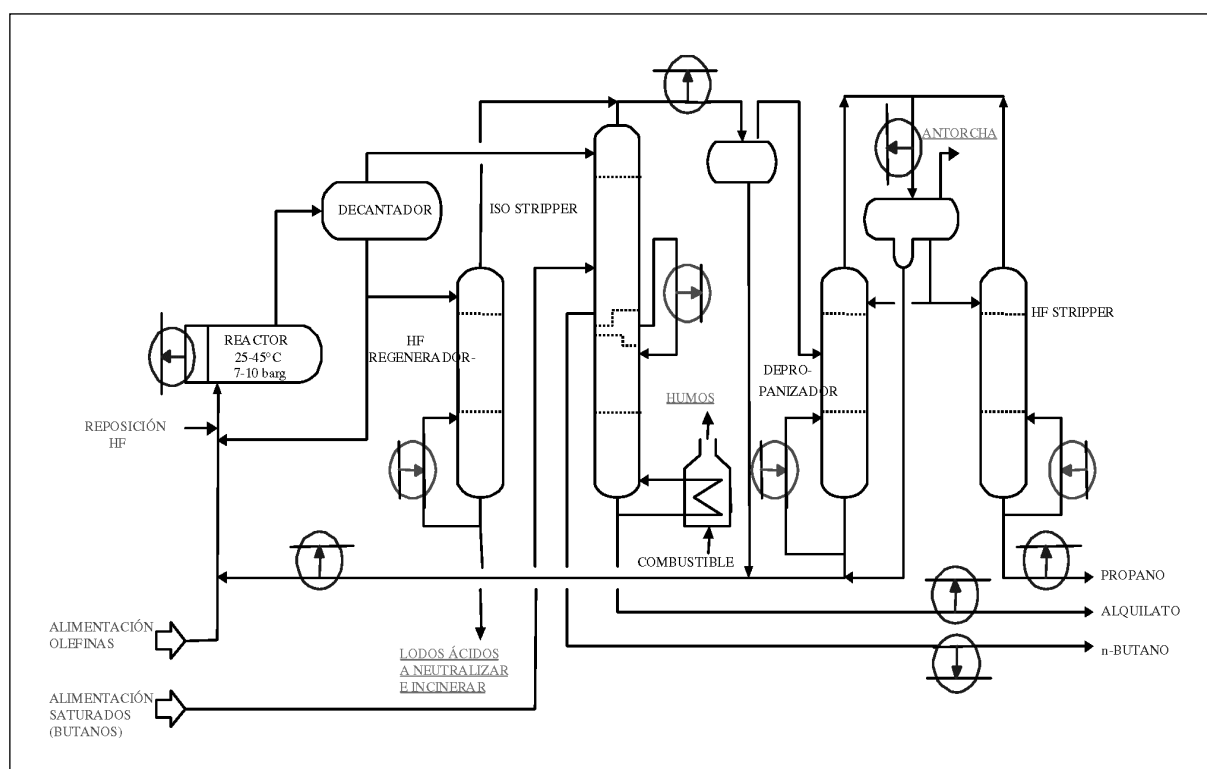


Figura 23. Alquilación con HF.

3.3.14. Producción de éteres

En España, la mayoría de refinerías que producen isobuteno (unidades de FCC y de olefinas) han instalado plantas de éteres, que es un excelente componente de gasolinas. En principio todas ellas fabricaban MTBE, recientemente han modificado —ligeramente— el proceso para producir ETBE a partir de etanol obtenido de cebada (bioetanol).

Propósito y principios

Algunos productos químicos (principalmente alcoholes y éteres) se añaden a los carburantes de automoción para mejorar sus prestaciones o respetar los requerimientos medioambientales. Desde la década del de los años setenta, alcoholes (metanol y etanol) y éteres se han añadido a las gasolinas para aumentar el octanaje, reducir la generación de CO y disminuir el ozono troposférico debido a la menor reactividad de los COV emitidos. Estos compuestos coadyuvaban a reemplazar el plomo, cuya completa desaparición fue uno de los objetivos del programa Auto-Oil I. Los éteres son mejores que los alcoholes para alcanzar las nuevas especificaciones sobre oxígeno y presión de vapor; los más comúnmente usados son metil ter butil éter (MTBE), etil ter butil éter (ETBE), y ter amil metil éter (TAME). Modernamente se ha propuesto el di iso propil eter (DIPE) en aquellas refinerías que

tengan excedentes de propileno. Algunas refinerías (el 30% de la Unión Europea y todas las españolas excepto tres) fabrican sus propias necesidades de estos éteres.

Materias primas y productos

Son posibles diferentes combinaciones de olefinas ligeras y alcoholes. Las materias primas necesarias para la síntesis de éteres son:

- Isobuteno o isoamileno: Son coproductos de algunos procesos de refino: FCC y obtención de etileno principalmente y en menor medida coquización. También se pueden obtener, aunque no en refinerías, por deshidrogenación catalítica de isobutano o deshidratación de alcohol ter-butílico, subproducto en la manufactura de óxido de propileno.
- El metanol y etanol se compran en el exterior. El etanol suele ser de origen agrícola (bioetanol).

Descripción del proceso

La mayoría de los procesos comerciales pueden modificarse para reaccionar isobuteno o isoamileno con metanol o etanol obteniendo el correspondiente éter. Todos utilizan una resina cambiadora de iones catiónica como catalizador. La reacción es exotérmica y es importante controlar la temperatura para maximizar la conversión, evitar reacciones secundarias y mantener la actividad del catalizador.

Por lo general la reacción se realiza en dos etapas con un pequeño exceso de alcohol con lo que se logra una conversión de las isoolefinas superior al 99% y el consumo de alcohol es esencialmente estequiométrico.

La diferencia básica entre los distintos procesos se centra en el diseño del reactor y el método de controlar la temperatura.

Producción de MTBE

La unidad (véase Figura 24) consta de dos secciones principales:

- Reacción; que suele comprender un pequeño reactor de «sacrificio» para retener las impurezas que acompañan a la alimentación.
- Purificación de los productos y recuperación de alcohol: como se trabaja con un ligero exceso de alcohol, el sobrante se recupera mediante lavado con agua, que se concentra y recicla al proceso.

Si las *n*-olefinas que salen de la planta van a ser materia prima de alquilación, se realiza una purificación adicional que elimine todos los compuestos oxigenados, que de otra forma consumirían el catalizador ácido.

Producción de TAME

En este proceso, los isoamilenos (*i*-C₅) se separan de la nafta ligera del FCC y después de un hidrotratamiento para eliminar azufre, diolefinas, etc., reaccionan con metanol en presencia de H₂. Las principales secciones de la planta de TAME son (Figura 25):

- Separación de la fracción C₅ (pentanos y pentenos) por destilación.
- Purificación (hidrogenación e isomerización de la carga).
- Reacción.
- Purificación y recuperación de alcohol.

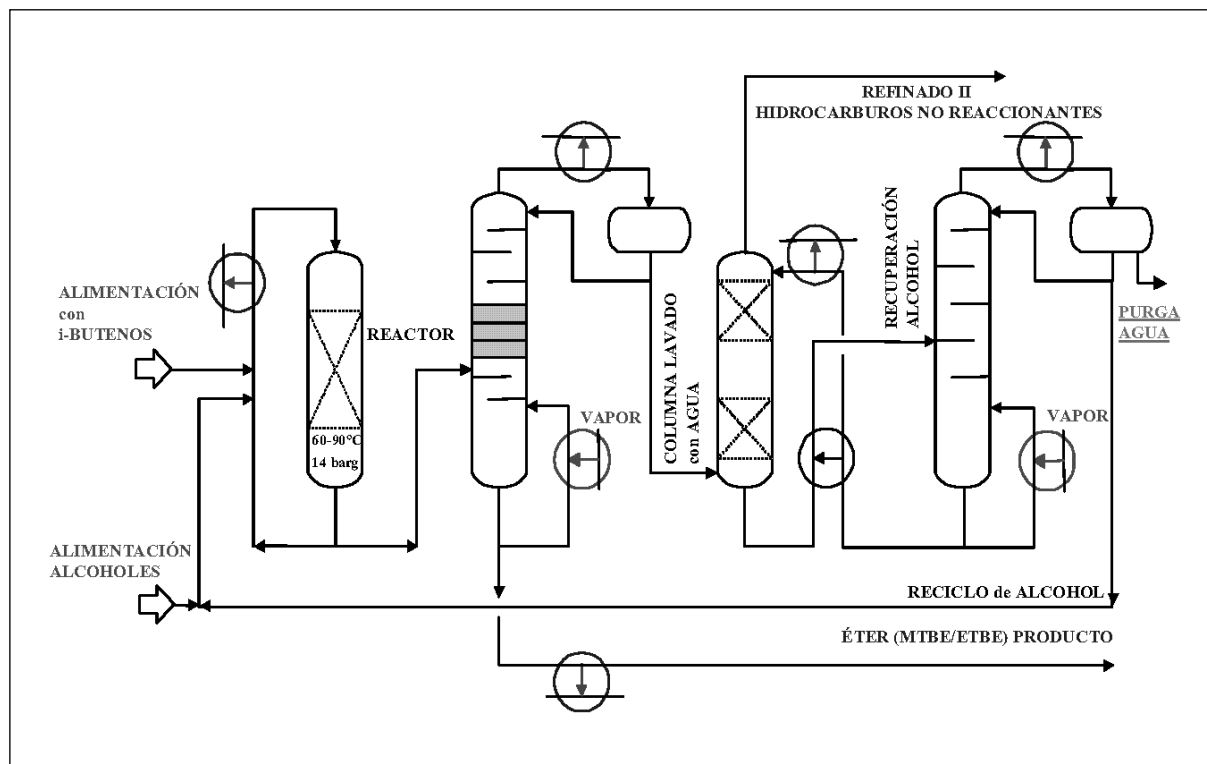


Figura 24

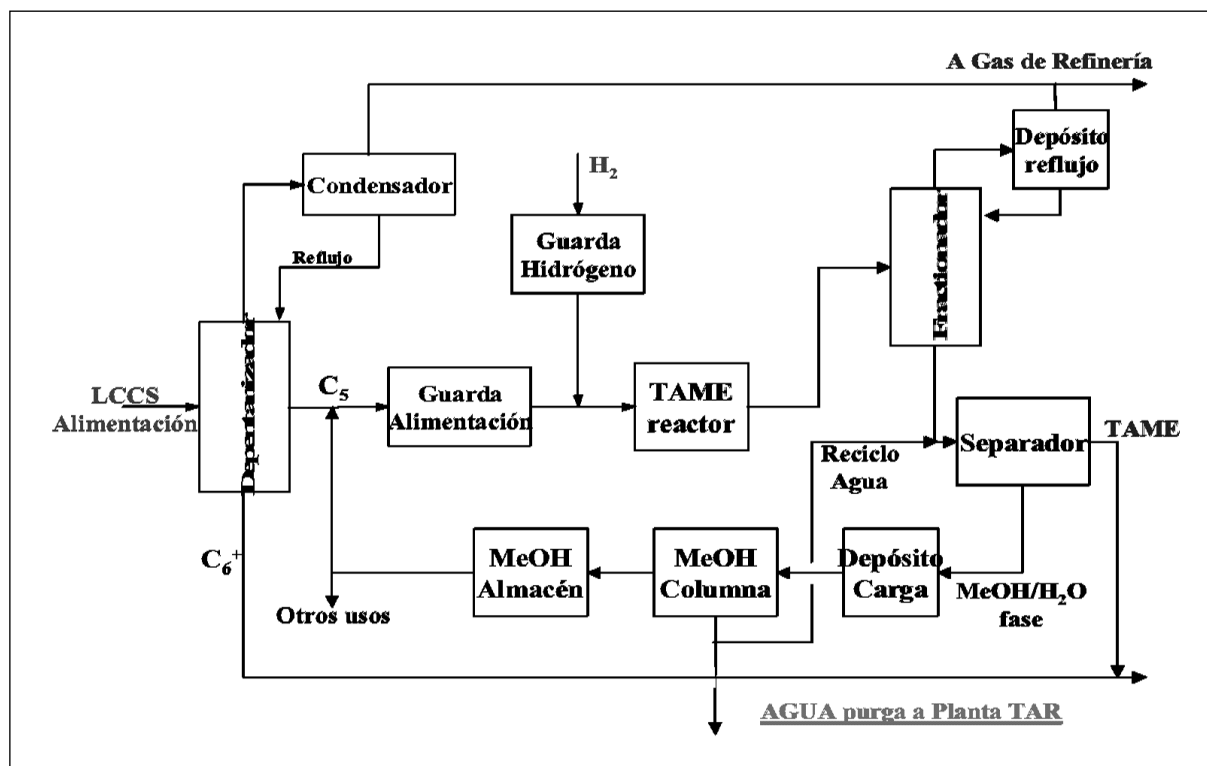


Figura 25

3.3.15. Producción de bases lubricantes

En Europa solamente 20 refinerías producen bases lubricantes, pero algunas están especializadas en este único derivado. En España, por el contrario, las cinco refinerías que incorporan esta fabricación son de carácter genérico y como curiosidad diremos que cuatro de ellas son las refinerías más antiguas de España.

Principio y propósito

Los lubricantes están formados por una mezcla de diferentes grados de bases hidrocarbonadas y aditivos especiales. Para conseguir un lubricante adecuado, son muy importantes ciertas propiedades en las bases componentes: viscosidad, Índice de Viscosidad (I.V: mide la variación de la viscosidad con la temperatura), alta resistencia a la oxidación, bajo punto de congelación, alta susceptibilidad y compatibilidad con los aditivos.

El fundamento de la producción de bases lubricantes es separar los componentes del rango de ebullición deseado —que se encuentran en el mismo intervalo que el GOV— por destilación al vacío y adecuado posterior tratamiento. Por último, reciben un acabado final consistente en hidrotratamiento suave.

Las bases lubricantes son derivados especializados y solamente un escaso número de crudos resultan apropiados para su elaboración. Frecuentemente se utilizan crudos pesados como alimentación a las refinerías que mantienen producción de aceites lubricantes.

Materias primas y producciones

La alimentación a las plantas convencionales de lubricantes suele ser extracciones laterales de la columna de destilación al vacío, y en menor medida aceite desasfaltado obtenido a partir del residuo de vacío.

El residuo atmosférico alimentado a la unidad de vacío contiene diferentes clases de hidrocarburos, con distintas aptitudes para bases lubricantes:

- **Alifáticos o parafínicos:** este grupo está compuesto por normal- e iso-parafinas. Las normales parafinas tienen un alto Índice de Viscosidad (IV) y punto de fusión y en las condiciones ambiente forman cristales, que deben ser separados para reducir el punto de congelación. Las isoparafinas tienen muy alto IV, menor punto de fusión pero más baja viscosidad.
- **Nafténicos:** Los anillos nafténicos confieren alta viscosidad, bajo punto de fusión y buen IV (aunque inferior al de las parafinas).
- **Aromáticos:** Se caracterizan por alta viscosidad y bajo punto de fusión. Pero el IV es particularmente reducido, por lo que en general se consideran inadecuados para lubricantes.

La proporción en que se presentan las tres clases de hidrocarburos varía entre crudos.

En los diferentes procesos de refinado de las bases lubricantes, se generan significativas cantidades de subproductos, por lo común de escaso valor comercial (asfaltos, extractos aromáticos, parafinas, etc.).

Descripción del roceso

La unidad de bases lubricantes empieza con una torre de destilación al vacío, complementada por la unidad de desasfaltado. Entre ambas se obtienen las diferentes fracciones lubricantes brutos, segregados según rango de destilación, y que serán purificadas a continuación.

La purificación se realiza en las siguientes unidades, usualmente situadas en serie:

1. Unidad de extracción de aromáticos.
2. Unidad de desparafinado.
3. Hidrogenación a alta presión (opcional).
4. Hidroacabado; que reduce y estabiliza el color y elimina impurezas.

Una unidad convencional de aceites lubricantes es muy intensiva en mano de obra debido al funcionamiento discontinuo, los muchos grados de bases normalmente producidas y los procesos asociados, que requieren bastante manipulación.

Desasfaltado

El desasfaltado por disolventes produce bases lubricantes brutas por extracción de las parafinas y naftenos más ligeros (asfaltenos y resinas) que contiene el residuo de vacío, punto de ebullición superior a 540 °C aproximadamente. El fraccionamiento hace al aceite desasfaltado más ligero y parafínico, dejando un residuo asfáltico más pesado y aromático.

Se utiliza propano o mezcla de propano/butano como disolventes selectivos. A las condiciones de operación-temperatura 40-70 °C y presión 37-40 bar, las parafinas y naftenos de menor punto de ebullición son muy solubles en el disolvente. A mayor temperatura (100 °C) todos los hidrocarburos son muy insolubles.

El proceso de desasfaltado es una típica operación de extracción consistente en dos secciones principales: extracción y recuperación del disolvente por evaporación súbita y arrastre con vapor. El aceite desasfaltado es enviado al almacén de productos intermedios, mientras que el betún residual puede ser mezclado para fuelóleo pesado, utilizado como alimentación a la coquización o usado como betún producto.

Recientemente, el desasfaltado ha sido adaptado para la preparación de materias primas para los procesos de conversión que utilizan catalizador (que de otra forma se envenenarían con el Ni, V, y residuo carbonoso contenido en el residuo de vacío) FCC, hidrocrackeo, obteniendo como residuo un betún duro. Para este propósito se utilizan disolventes parafínicos más pesados (C_4-C_6) y se trabaja a temperaturas más elevadas. El propósito es obtener el mayor rendimiento en aceite desasfaltado, minimizando a su vez la producción de betún duro (punto de reblandecimiento superior a 150 °C) y así poderlo manipular como carbón combustible.

Extracción de aromáticos

Utiliza disolventes para aislar los aromáticos contenidos en las bases brutas, mejorando viscosidad, índice de viscosidad, resistencia a la oxidación, color y formación de gomas. Se utilizan diferentes disolventes (furfural, N-metil-2-pirrolidona, fenol o dióxido de azufre líquido). Estos procesos son típicos de extracción, comprendiendo dos secciones: extracción y recuperación del disolvente por evaporación súbita y arrastre con vapor.

Las bases lubricantes brutas se ponen en íntimo contacto con el disolvente en una torre de relleno o un contactor de discos rotativos. Los disolventes se recuperan de la fracción oleosa por medio de destilación y arrastre con vapor en un fraccionador. La corriente fraccionada se envía al almacenamiento de material intermedio. El extracto después de la recuperación de disolvente, contiene alta concentración de azufre, aromáticos, naftenos y otros heterocompuestos, siendo a menudo alimentado al hidrotratamiento o FCC.

Unidad de hidrogenación a alta presión

En algunos esquemas para producir lubricantes, las bases, después de extraer los aromáticos, se hidrogenan a alta presión. Con ello se consigue una reducción adicional en el contenido de aromáticos y la práctica total eliminación de posibles compuestos olefínicos.

Desparafinado

Es necesario para asegurar que los lubricantes tendrán viscosidad apropiada a baja temperatura ambiente.

El proceso se utiliza cuando la alimentación procede de crudos ricos en parafinas.

El desparafinado con disolventes es el más común. La alimentación se diluye para reducir la viscosidad, a continuación se enfría hasta la formación de cristales de parafina que seguidamente se separan por filtración. Los diluyentes utilizados son propano, mezclas de metil-etilcetona con metil-isobutilcetona, tolueno o hidrocarburos clorados. El disolvente se recupera del aceite y las parafinas cristalizadas mediante calentamiento, evaporación en dos etapas y finalmente arrastre con vapor.

La parafina es utilizada como alimentación al FCC, o vendida como parafina comercial después de eliminar las últimas trazas de aceite.

Hidroacabado

En esta unidad se mejora tanto el color como la estabilidad al mismo tiempo que desaparecen los componentes ácidos orgánicos. La necesidad de hidroacabado depende del crudo procesado y en cierta extensión de las características de las unidades precedentes. El diseño y operación de esta unidad son similares a los de un hidrotratamiento normal.

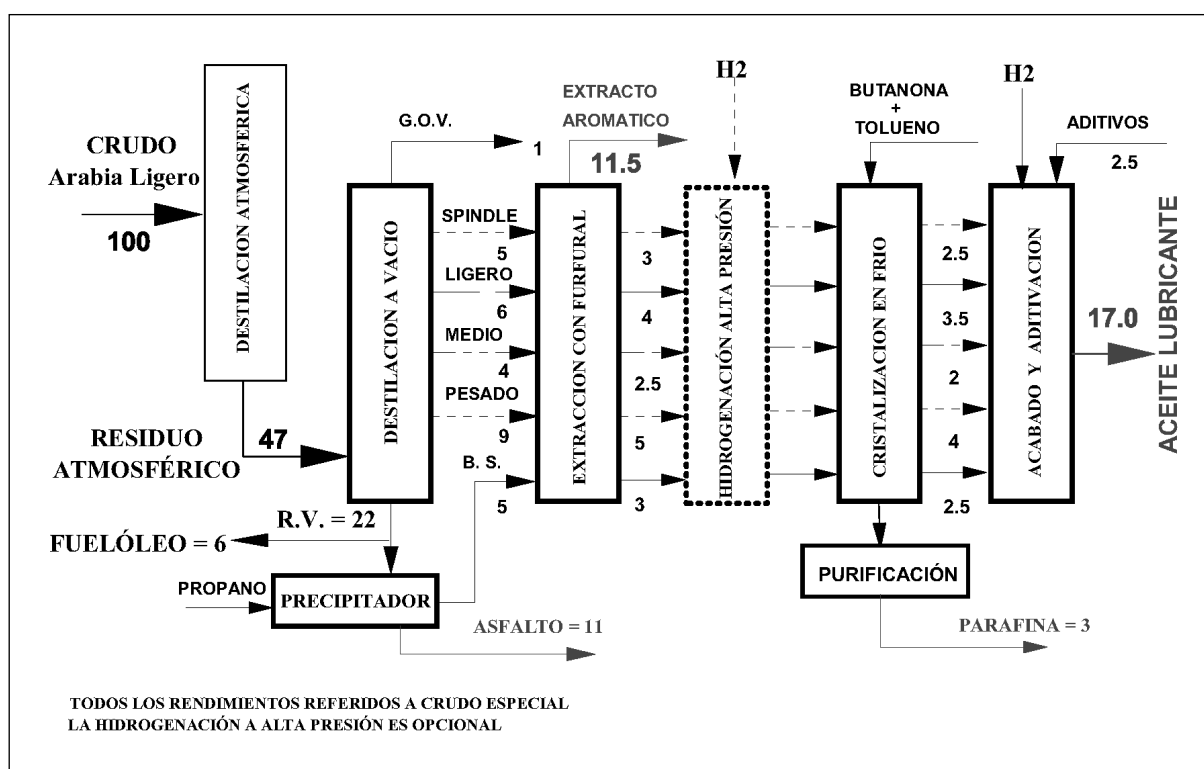


Figura 26. Fabricación de lubricantes.

3.3.16. Producción de betunes

No existe acuerdo en la denominación de este producto. Una definición bastante amplia es la siguiente^{xiii}:

^{xiii} Los productos petrolíferos. J. Delgado Puche y F. López de Miguel.

«Sustancias de origen natural o artificial obtenidas bien por destilación refino o craqueo de productos naturales que pueden ser de origen hidrocarbonado o carbonoso¹⁴ ... con propiedades aglomerantes.»

El betún normalmente se mezcla con otros componentes (ej. grava para fabricar el aglomerado que es utilizado para pavimentar carreteras, impermeabilización de tejados y sellado o recubrimiento de tuberías). La producción de betún solamente se realiza en algunas refinerías (45% de las europeas pero la práctica totalidad de las españolas). También existen algunas refinerías (una en España) especializada en estos compuestos.

Propósito y principios

Los componentes de betunes asfálticos se obtienen por tres procedimientos:

1. Destilación al vacío de ciertos crudos especiales (por ejemplo, México). Es necesario vigilar cuidadosamente las condiciones de la operación.
2. Residuo del desasfaltado de bases lubricantes (véase sección III.3.15.3.1).
3. Oxidación controlada de ciertos residuos petrolíferos (México, Medio Oriente, Sudamérica).

Según la estructura de cada refinería pueden conseguirse las propiedades finales de los productos comerciales por un solo procedimiento o necesitar la combinación de varios.

La incidencia medioambiental de la destilación o desasfaltado ya fue tratada en la correspondiente sección, por lo que en la presente nos ocuparemos de la oxidación.

Materias primas y productos para el soplado de betunes

En la mayoría de las aplicaciones la alimentación a la planta de soplado de betún consiste en residuo de vacío, y en algunos casos el extracto de la unidad de desasfaltado.

Normalmente se producen diferentes grados de betún por campañas y posteriormente se modifican por mezcla con otros componentes de alto punto de ebullición, tal como residuo de vacío, gasoil pesado o polímeros sintéticos. De esta forma una sola unidad de soplado es capaz de producir un amplio rango de grados de betún para distintas aplicaciones.

Descripción del proceso de soplado

Para oxidar los residuos, se inyecta aire dentro del betún caliente provocando reacciones de desoxigenación y polimerización que conducen a un producto con mayor dureza, viscosidad y punto de reblandecimiento, y reduciendo la «penetración»¹⁵. Las propiedades del betún soplado pueden regularse por el tiempo de residencia en el depósito de oxidación, la proporción de aire y la temperatura del líquido. Si cualquiera de estos parámetros aumenta, la penetración se reduce y crece la temperatura de reblandecimiento.

Las unidades de soplado pueden operar de forma continua (más común) o por lotes, dependiendo de la calidad del residuo de vacío y las especificaciones requeridas al producto.

Un diagrama de procesos simplificado se muestra en la Figura 27 referido a una unidad continua que recibe la alimentación directamente de la unidad de vacío. Cuando el betún de carga pro-

¹⁴ La terminología sobre estas sustancias es confusa. La tendencia moderna es denominar «asfálticos» a los productos de origen petrolífero y «alquitranes» a los obtenidos a partir de la destilación del carbón.

¹⁵ La «penetración», a menudo utilizada como el principal criterio de identificación, hace referencia a la profundidad que se introduce una aguja normalizada, bajo condiciones también determinadas, en una muestra de betún.

cede de un tanque de almacenamiento es necesario un horno adicional para precalentar la entrada desde 200-250 °C hasta 550 °C. Operando por lotes se incluye un depósito tampón para la alimentación.

La presión de operación es aproximadamente 2 bar y en el fondo 3 bar, dependiendo de la altura del reactor. Según se inyecta aire en el fondo, el residuo se oxida, desprendiendo calor. La temperatura de reacción, que en cierta extensión determina el grado del betún, se controla entre 260-300 °C.

La proporción de aire suele exceder la estequiométrica, por lo que una considerable cantidad de oxígeno está presente en la parte superior del depósito de oxidación; para evitar explosiones, la mayoría de las unidades inyectan vapor de agua en la proporción necesaria para mantener la concentración de oxígeno por debajo del límite inferior de inflamabilidad (5-6% en volumen). En ciertas unidades, se inyecta una pequeña cantidad de agua en la salida del depósito de oxidación para reducir la temperatura de los vapores. Esto algunas veces se considera necesario para prevenir postcombustión en el sistema de cabeza, lo que conduciría a una severa formación de coque.

Los vapores de cabeza son primero pasados a través de un absorbedor para eliminar aceite y otros productos de oxidación. En casi todos los casos se utiliza gasoil en un absorbedor líquido de un solo paso. El gas venteado del absorbedor se enfría a continuación para condensar los hidrocarburos ligeros y agua ácida, a veces mediante contacto con inyección de agua o absorción.

El gas residual, consistente principalmente en hidrocarburos ligeros, N_2 , O_2 , CO_2 y SO_2 se quema a elevada temperatura (mayor de 800 °C) para asegurar la destrucción completa de componentes residuales tales como H_2S , aldehídos, ácidos orgánicos y fenoles, que tienen un desagradable olor muy pronunciado.

La mayoría de las unidades de soplado producen los mejores grados de betún (impermeabilización de tejados y tuberías) y comúnmente operan sin interrupción a lo largo del año. Las unidades de oxidación utilizadas en la elaboración de betunes para carretera operan solamente cuando la demanda para esta aplicación es alta.

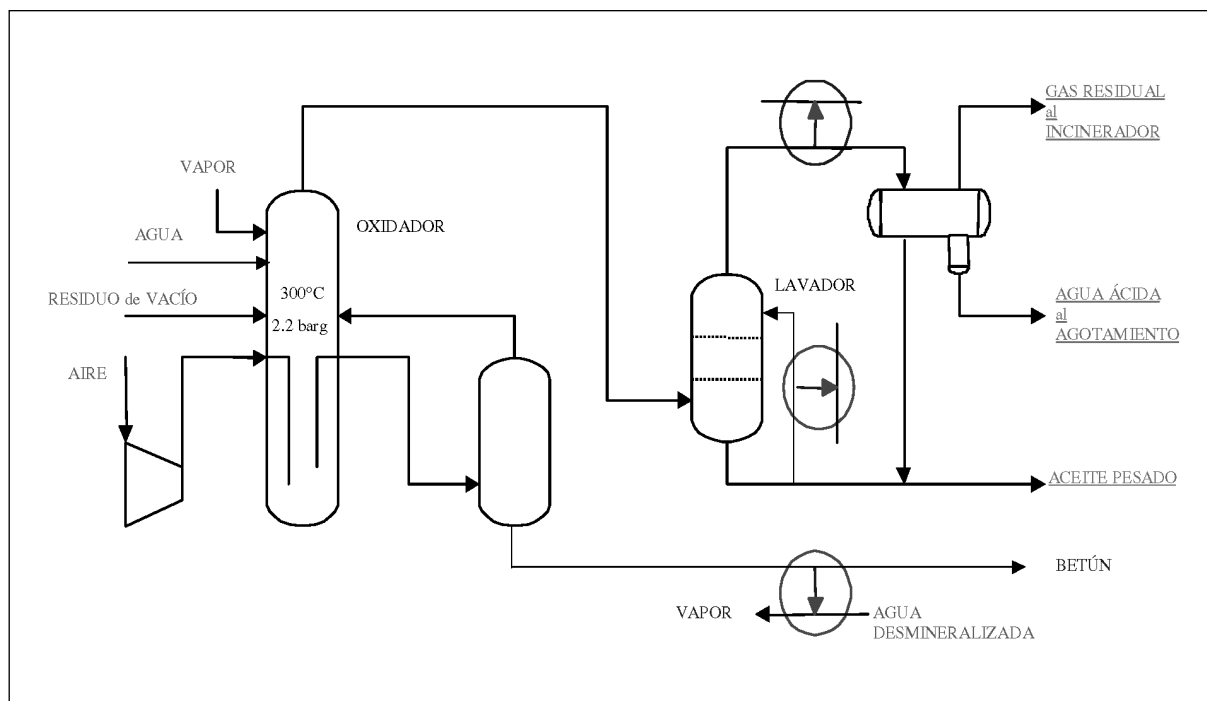


Figura 27

3.3.17. Petroquímica. Producción de aromáticos

La producción de aromáticos por cualquiera de las técnicas que se describirán posteriormente está ampliamente cubierto en el BREF sobre producción de compuestos orgánicos^{ix}, al cual remitimos para mayor información.

Con frecuencia, las refinerías de petróleo integran unidades de petroquímica primaria, donde se obtiene benceno, tolueno y xilenos (BTX). En España, 4 refinerías cuentan con este tipo de producción especializada.

Propósito y principios

El término «aromáticos» se utiliza para designar a una corriente formada por concentraciones variables de benceno, tolueno y xilenos (orto-, meta- y para-) también conocida por el acrónimo BTX. La producción comercial de BTX se realiza a partir de tres fuentes principales¹⁶:

1. Nafta Reformada.
2. Coproducto de las olefinas ligeras en la pirólisis con vapor de hidrocarburos (Gasolina de Pirólisis-PYGAS).
3. Benzol, obtenido en la fabricación de coque metalúrgico a partir del carbón (muy pequeña y en regresión).

Todos los métodos para obtener BTX son muy poco selectivos y el producto obtenido tiene que ser purificado de otros hidrocarburos no aromáticos y posteriormente separados los diversos componentes. Por este motivo trataremos aparte la producción (dos procesos) y la purificación, que básicamente es común en ambos casos.

Materias primas y productos

Las materias primas difieren sustancialmente según el proceso de obtención:

- **Producción a partir de nafta reformada:** Si el objetivo del reformado es la producción de aromáticos se trabaja a elevada severidad para favorecer las reacciones de aromatización.
- **Producción a partir de gasolina de pirólisis:** La materia prima inmediata es la fracción líquida que destila en el rango 70-180 °C obtenida durante la pirólisis con vapor de hidrocarburos ligeros.
A su vez, para obtener gasolina de pirólisis, dependiendo de las condiciones locales, se utiliza etano procedente del gas natural (Estados Unidos, Rusia y otros países productores) o naftas del crudo de petróleo (Europa).

Los aromáticos obtenidos en ambos casos son una mezcla de BTX cuyas proporciones relativas varían según el origen. Algunas veces, la refinería solamente produce benceno; en este supuesto, el tolueno y los xilenos se transforman en benceno, mediante un proceso conocido como «hidrodesalquilación», que consiste en una pirólisis controlada en atmósfera de hidrógeno.

¹⁶ Nuevamente tenemos que hacer mención al programa AUTO-OIL I de la UE. La limitación en el contenido en benceno de las gasolinas al 1% ha obligado a separar este componente del reformado donde se genera al tratar las naftas pesadas para mejorar el Índice de Octano (vease sección III.3.3).

Todas las refinerías, aún sin estar especializadas en petroquímica, tienen el potencial de comercializar una corriente de benceno de diferentes grados de pureza; algunas lo llevan a cabo mientras que otras hidrogenan el benceno a ciclohexano y lo devuelven a la formulación de gasolinas.

^{ix} Reference Document on *Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry*, febrero de 2002, EIPPCB.

Los dos sistemas, nafta reformada o gasolina de pirólisis, proporcionan la materia prima bruta —corriente de BTX impura— que una vez purificada da origen a diversas variantes según los productos deseados. Algunas de las combinaciones más frecuentes son: benceno, ciclohexano, benceno/tolueno, benceno/xilenos, etc.

- El procedente de nafta reformada está acompañado de hidrocarburos saturados.
- La gasolina de pirólisis abunda en olefinas y diolefinas.

Una vez aislada la fracción aromática —BTX puro— los métodos de separación de los diferentes constituyentes se asemejan notablemente.

El reformado se produce en las refinerías por hidrotratamiento de naftas con rango de ebullición aproximado 70-180 °C, con lo que se eliminan los contaminantes (azufre, nitrógeno, metales) y saturan las posibles olefinas presentes. A continuación pasa por los reactores de reformado, que con fines petroquímicos operan a la mayor severidad posible; entre las reacciones de reformado es particularmente importante la formación de anillos aromáticos (véase la sección III.3.3). Posteriormente, los distintos procesos aplican esquemas específicos de acuerdo a los productos finales deseados. Como ejemplo se muestran dos diagramas representativos.

DIAGRAMA DE PRODUCCION PLANTA PETROLQUIMICA

PRODUCCIONES TÍPICAS	
	Tm/año
GASES	18.000
PROPANO-BUTANO	38.000
NAFTAS LIGERAS	135.000
BENCENO	28.000
CICLOHEXANO	150.000

◆ Ministerio de Medio Ambiente ◆ 105

La Figura 28 corresponde al esquema de fabricación seguido en una refinería española. El proceso completo puede descomponerse en tres secciones fundamentales:

1. Producción de la nafta reformada, según se indicó en el párrafo anterior.
2. Producción de benceno grado petroquímico.
 - Extracción de los aromáticos mediante solventes selectivos (Sulfolane).
 - Separación de los componentes aromáticos en tres fracciones impuras (C_6 , C_7 y C_8/C_9).
 - Hidrodesalquilación de C_7 (Tolueno) y eventualmente C_8/C_9 .
 - Purificación por destilación del benceno.
3. Hidrogenación del benceno a ciclohexano.

Fabricación de benceno-p-xileno

La Figura 29 es un diagrama de bloques del caso particular de producción de benceno y p-xileno. Se comprueba que obedece a una filosofía común a la expuesta en el caso anterior, lo mismo puede afirmarse respecto a otras posibles variantes de compuestos finales.

1. Fraccionamiento del reformado en cuatro cortes C_6 - C_7 , C_8 , C_9 - C_{10} , pesados.
2. Extracción con disolvente, o destilación extractiva, del benceno/tolueno contenido en la fracción C_6 - C_7 .
 - La corriente no aromática se envía a gasolinas.
 - Benceno y tolueno se separan por destilación.
3. El corte C_9 - C_{10} se mezcla con tolueno y se somete a un proceso de transalquilación, donde es convertido a C_8 y benceno. Este último se recicla para purificarlo junto a la corriente principal.
4. La fracción C_8 original, junto a la obtenida en el paso anterior, sirven de fuente de xilenos. Los isómeros, de punto de ebullición muy parecidos (138-144 °C), no pueden separarse por destilación, recurriendo a la adsorción o cristalización. Existen procedimientos de isomerización para optimizar el rendimiento de un determinado isómero

Ya se ha advertido que esta configuración normalizada común es modificable para obtener otros programas de producción:

- La mezcla de tolueno y xilenos (ya agotados) se someten a hidrodesalquilación para generar benceno adicional.
- El tolueno puede tratarse, por desproporción, obteniendo más benceno y xilenos.
- El o-xileno se extrae y comercializarlo puro.

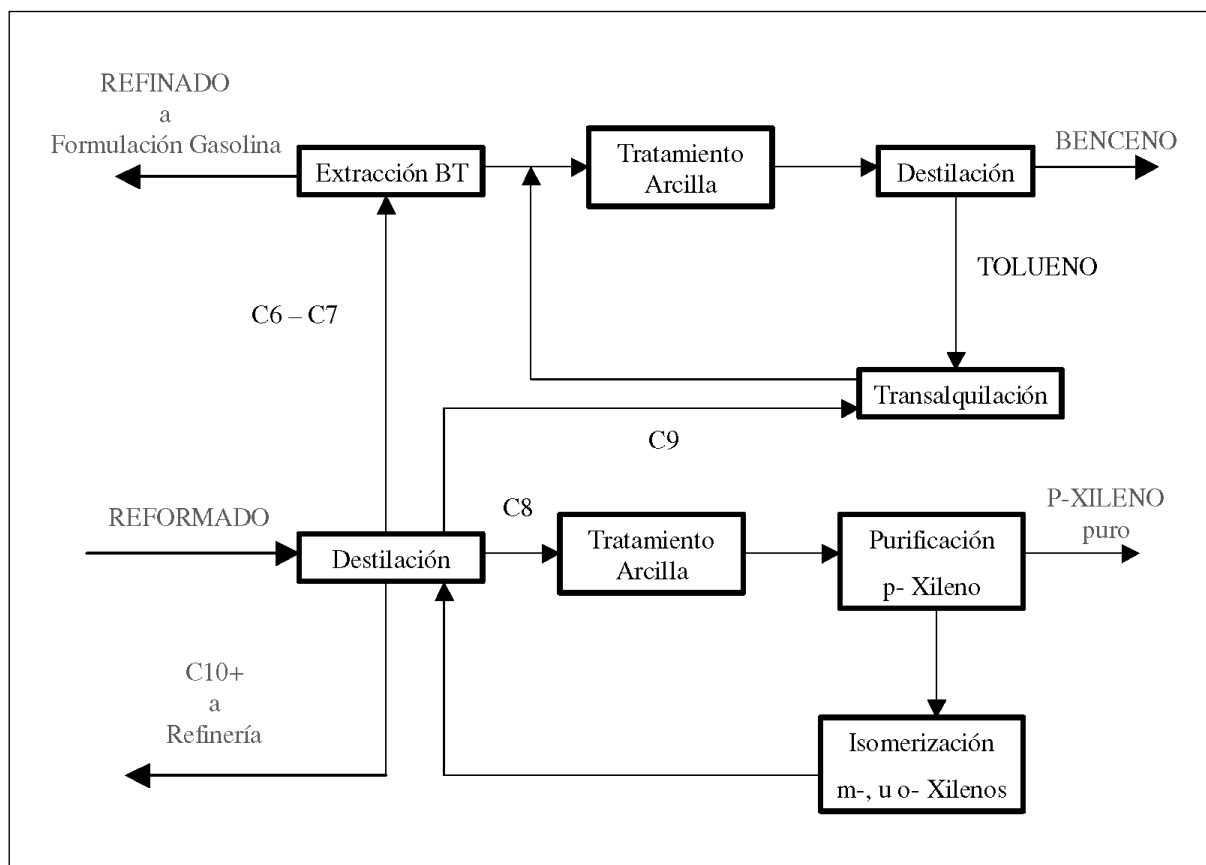


Figura 29. Producción de benceno y p-xileno a partir de naftas reformadas.

Producción a partir de gasolina de pirólisis

De acuerdo a la severidad de la pirólisis (función compleja de la temperatura y tiempo medio de la reacción), la gasolina de pirólisis contiene:

- Benceno: 20-40%.
- Tolueno: 16-20%.
- C_8 aromáticos: 10-13%.
- Olefinas y diolefinas: Cierre de balance.

La Figura 30 corresponde a un diagrama de bloques para la estructura común del proceso:

1. Primera etapa: Hidrogenación de los insaturados. Se realiza en dos fases:
 - *Diolefinas*: Hidrogenación a moderada temperatura con catalizadores selectivos, seguida de destilación para fraccionar ligeros y pesados formados.
 - *Monoolefinas*: Hidrogenación en condiciones más severas de temperatura y presión (300 °C, >20 bar) que también elimina la pequeña contaminación por azufre, nuevamente son separados ligeros y pesados.
2. Segunda etapa: Aislamiento o transformación de los diferentes aromáticos: Sigue unas pautas comunes a las contempladas en el anterior apartado.

De la misma forma que en el caso de las naftas reformada, es factible cualquier combinación de procesos para la obtención de los productos finales deseados.

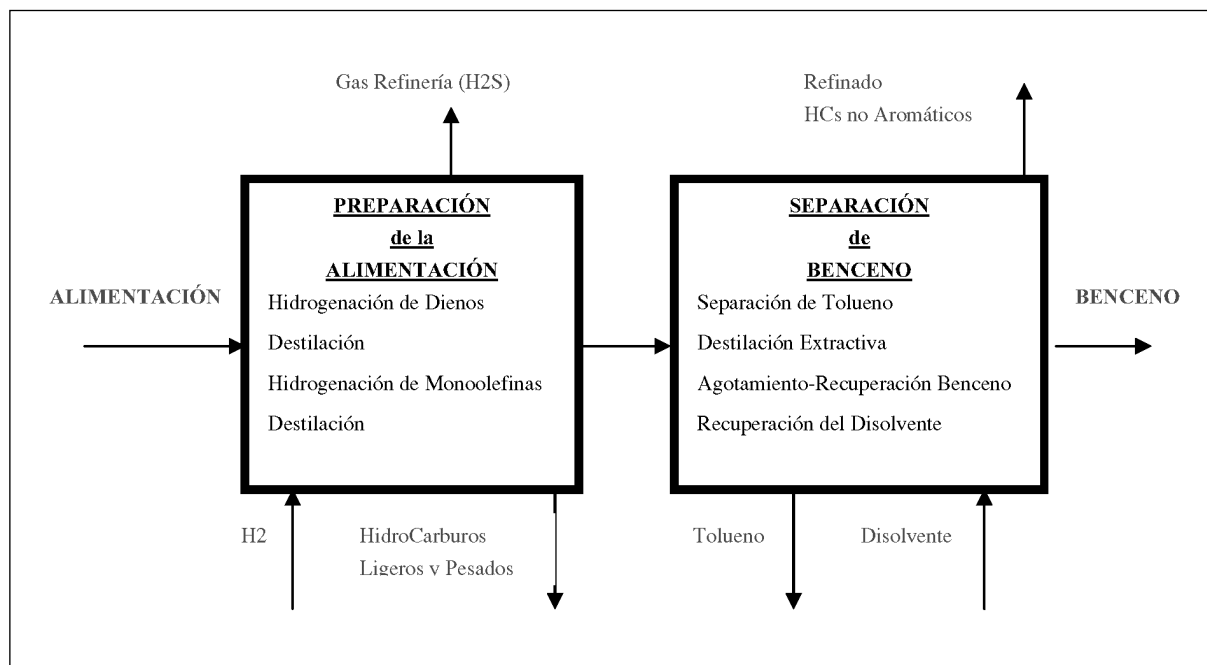


Figura 30. Producción de benceno y tolueno a partir de gasolina de pirólisis.

3.3.18. Petroquímica. Producción de olefinas ligeras

Aunque es posible que las unidades de pirólisis con vapor funcionen de manera totalmente independiente a la refinería; de hecho, de las tres existentes en España, una lo hace de esta manera, es muy frecuente el caso contrario: la refinería y la planta de olefinas están integradas, lo que se traduce en una serie de sinergias —energías, aprovechamiento de corrientes intermedias, etc.— favorables a la rentabilidad conjunta de la operación.

Propósito y principios

La práctica totalidad de la demanda mundial de etileno y butadieno y la mayor parte del propileno¹⁷ y aromáticos inferiores¹⁸ (benceno, tolueno y xileno) se obtienen por el proceso denominado «pirólisis con vapor» (*steam cracking*). En este método, hidrocarburos apropiados se calientan durante muy breve tiempo a temperatura del orden de 850 °C en presencia de gran cantidad de vapor de agua (20-50% de la fase orgánica) con lo que las moléculas saturadas se convierten en una mezcla compleja de olefinas ligeras y aromáticos inferiores. También produce cantidades variables de H₂, CH₄ e hidrocarburos pesados (C10+).

Materias primas y producciones

La materia prima utilizada por una planta de olefinas está fuertemente condicionada por las características específicas de la misma. Se conoce con bastante precisión el comportamiento de los diferentes hidrocarburos ante la pirólisis con vapor:

- El rendimiento en olefinas ligeras es máximo para las *n*-parafinas y mínimo en los aromáticos.

¹⁷ Cantidades significativas de propileno se obtienen del FCC.

¹⁸ En la anterior sección se ha estudiado la producción de aromáticos a partir de naftas reformadas.

- El rendimiento en etileno es mayor con las *n*-parafinas que con las cadenas ramificadas.
- Al aumentar el peso molecular de la alimentación se favorece la tendencia a la pirólisis y la facilidad para la formación de coque.

El diseño se optimiza para un relativamente estrecho rango de alimentaciones; apartarse de las especificaciones, en el mejor de los casos conlleva una fuerte penalización económica, o sencillamente resulta inviable.

En países con gran producción de gas natural (Estados Unidos, Rusia, etc.), el etano o propano obtenido a partir de esta materia prima es la carga favorita. En Europa es común alimentar los hornos con un amplio espectro de productos —distinto para cada unidad— que van desde nafta ligera de destilación directa (LSR) o producida en los hidrotratamientos hasta gasóleo ligero, sin olvidar algunos residuos de refinería como gas del FCC, butenos residuales de la alquilación, residuos del hidrocrackeo, etc. Precisamente la disponibilidad de corrientes de reducido valor en refinería es una de las sinergias de la integración.

La Tabla 13 ofrece las producciones representativas obtenidas por diferentes materias primas al pasar por el horno de pirólisis. Como posteriormente se dirá, el etano producido (o no convertido) se recicla a hornos especiales, mientras que propadieno y casi siempre acetileno, después de ser hidrogenados, se suman a la alimentación, con lo que el rendimiento final del proceso varía ligeramente del conseguido por la pirólisis directa.

TABLA 13
Alimentación a hornos de pirólisis; producciones en un solo paso (% en peso)

Producto	Alimentación				
	Etano	Propano	Butano	Nafta	Gasóleo
Hidrógeno	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metano	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Acetileno	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etileno	56,0	40,9	40,4	28,4	20,6
Etano	30,0	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadieno	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propileno	1,0	11,5	14,4	16,5	14,0
Propano	0,2	5,0	0,1	0,5	0,8
Butadieno	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Butenos	0,2	1,0	1,3	5,2	3,9
Butano	0,2	0,1	2,0	1,0	0,1
C ₅ /C ₆	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C ₇ + no aromáticos	0,0	0,0	0,0	1,2	2,1
Aromáticos	0,0	0,0	0,0	10,5	12,5
< 430 °C	0,0	0,0	0,0	5,2	2,6
> 430 °C	0,0	0,0	0,0	3,4	19,7
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Descripción del proceso

La tecnología de las plantas de pirólisis está concentrada en un pequeño número de ingenierías. Aunque los principios generales son sobradamente conocidos, los distintos diseños varían en detalles menores (en especial los hornos) que se adaptan mejor a las especiales condiciones locales de las unidades: integración energética, disponibilidad de materias primas y espectro de productos, son las más importantes.

Según lo expuesto, todos los diseños presentan muchos caracteres comunes que se representan

en forma de diagrama de bloques en la Figura 31. Convencionalmente se consideran tres secciones principales:

1. Sección de pirólisis (hornos) y calderas complementarias.
2. Compresión del gas de pirólisis y fraccionamiento primario.
3. Separación de productos (criogénico).

En los siguientes párrafos se realiza una sucinta descripción de las características más relevantes.

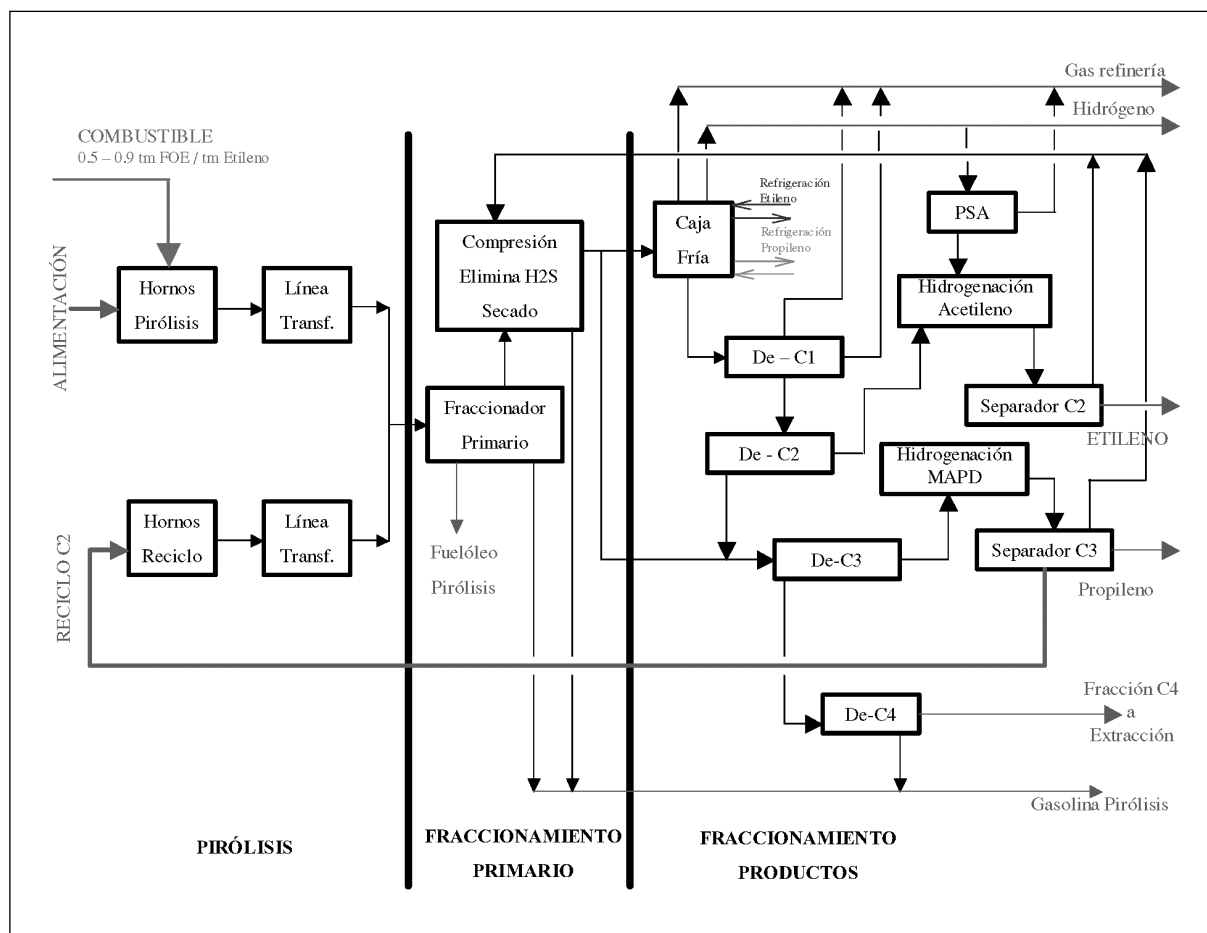


Figura 31. Diagrama de bloques de una planta de pirólisis con vapor de agua.

Sección de pirólisis (hornos) y calderas complementarias

La alimentación de hidrocarburos se precalienta en intercambiadores de proceso. En la sección convectiva del horno se mezcla con vapor recalentado; vaporiza totalmente antes de pasar a la radiante donde ocurren las reacciones de pirólisis fuertemente endotérmicas.

Los hornos son de diseño particular, en especial la cámara radiante (que en realidad es un reactor). El serpentín consta de una sola hilera de tubos, largos (50-200 m) y relativamente angostos (25-125 mm de diámetro), contruidos en aleación Cr/Ni y situados en el centro de la zona radiante; allí se calienta lo mas uniformemente posible mediante gran número de quemadores que utilizan gas combustible; de esta manera, la mezcla hidrocarburos/vapor alcanza temperaturas de 850 °C en un tiempo extremadamente breve (inferior a 1 segundo) y se lleva a cabo la descomposición térmica, cuyos resultados dependen de una forma muy compleja de la clase de alimentación, presión parcial

de los hidrocarburos (presión total y proporción de vapor de agua), temperatura, tiempo de residencia y perfil de temperaturas.

Desde la perspectiva medioambiental tiene cierta importancia considerar la necesidad de que la carga contenga pequeñas cantidades de azufre —que pasiva las paredes de los tubos, evitando de esta forma que actúen como catalizadores en la formación de CO (reacción de gas de síntesis)— por lo que si la alimentación está exenta de azufre se añade algún compuesto sulfurado (DMS) en cantidad controlada.

El gas que abandona la sección radiante a 850-900 °C es muy inestable. Para evitar reacciones de polimerización, se tiene que enfriar rápidamente, por lo común en dos etapas:

- A. Desde 875 °C hasta 500 °C en intercambiadores tubulares (TLE), donde generan vapor de agua saturado a 100 bar (que se recalienta en el mismo horno y sirve para accionamiento de las turbinas de los compresores).
- B. Entre 500 y 200 °C mediante inyección de una corriente de pesados que actúa como fluido térmico recirculante.

La mezcla gas de pirólisis/pesados enfriada, pasa al fraccionamiento primario.

Durante la operación, es inevitable la formación de coque en el interior de los hornos, así como un pronunciado ensuciamiento de las superficies de intercambio térmico, por lo que regularmente deben ser retirados de servicio y decoquizados mediante aire o vapor de agua.

Compresión del gas y fraccionamiento primario

En esta sección se acondiciona el gas para ulteriormente separar sus componentes mediante fraccionamiento criogénico. Comprende las siguientes operaciones.

- A. Fraccionamiento primario: Se realiza en una columna de destilación. Enfría el gas a la temperatura ambiente y separa groseramente todos los líquidos formados (fracción C₅+ y agua procedente del vapor de dilución). El fondo de la columna se recircula para recuperar calor y finalmente se inyecta en el gas de pirólisis a la salida de los hornos.
- B. Compresión del gas: El gas se comprime hasta 40 bar en máquinas centrífugas accionadas por turbinas. Para evitar temperaturas excesivas, la compresión se realiza en 4 ó 5 etapas, con refrigeración intermedia. Todos los líquidos separados se recirculan al fraccionador primario.
- C. Acondicionamiento del gas: En alguna etapa intermedia el gas se lava con aminas y sosa para eliminar totalmente los gases ácidos (H₂S y CO₂) formados en el horno. Finalmente es cuidadosamente secado mediante tamices moleculares o absorción en contracorriente con trietilenglicol.

Separación de productos

Como indica la Tabla 13, el gas comprimido y seco es una compleja mezcla de H₂ e hidrocarburos desde C₁ hasta C₅, con cantidades variables de CO formados en el horno.

Aunque cada ingeniería tiene su propio diseño, todas obedecen a los mismos principios generales, que consisten en:

- A. Enfriar el gas hasta temperaturas de -160 °C.
- B. Separar H₂ y CH₄ por destilación.
- C. A partir de aquí establecer una secuencia de fraccionamiento que separe etano/etileno, fracción C₃, fracción C₄ y gasolina de pirólisis.

El proceso se completa con hidrogenaciones selectivas de los componentes indeseables (CO y alquinos) y el aislamiento, dentro de cada fracción principal, de los compuestos comerciales (etileno,

propileno, etc.) acondicionando los coproductos (etano, que se recicla a los hornos de pirólisis especiales, propano y butano enviado a GLP, etc.).

3.4. Unidades auxiliares

3.4.1. Almacenaje y manipulación de productos de refinería

Para más información puede consultarse el BREF sobre este concepto. En esta sección solamente se cubren actividades relacionadas con la alimentación y mezcla de productos, redes de tuberías y otras pequeñas técnicas usadas para la manipulación de los materiales. El almacenamiento de productos específicos, tales como bases lubricantes, betún o coque de petróleo se incluye en las respectivas secciones de producción.

Propósitos y principios

El petróleo crudo, materias intermedias y derivados finales entran y salen de las refinerías a través de terminales marítimos, vía oleoductos o vehículos por carretera o ferrocarril. Entre esos movimientos, son almacenadas en tanques. Tanques de almacenamiento o cavernas se usan en todas las etapas de refino para guardar crudo, otras materias primas y alimentaciones intermedias a las unidades. Los productos acabados también permanecen en tanques de almacenamiento antes del transporte al exterior. Igualmente son necesarios depósitos para acomodar las corrientes procedentes de operaciones de las unidades de refino, o unir procesos continuos con otros discontinuos. Consecuentemente, el almacenamiento es una parte esencial de la refinería. Sistemas de mezcla también se utilizan en las refinerías para preparar corrientes de alimentación a las unidades y formular derivados acabados para la venta.

Descripción del proceso

El sistema de almacenamiento de crudo puede estar situado en un terminal separado o dentro del complejo industrial. Más del 50% de la superficie de la refinería está ocupado por las instalaciones de movimiento de crudo. La Figura 32 muestra un dibujo de los diferentes sistemas de almacenamiento encontrados en las refinerías.

Los recipientes para hidrocarburos pueden dividirse en cuatro grupos principales:

- **Depósitos presurizados:** Se usan normalmente para almacenar gases a alta presión (>91 kPa; ejemplo GLP).
- **Tanques de techo fijo:** Pueden estar abiertos a la atmósfera o presurizados, con diferentes categorías de diseño, desde 20 mbar(r) (baja presión) a 60 mbar(r) (alta presión). Los tanques presurizados están equipados con válvulas de seguridad de presión/vacío para prevenir explosiones e implosiones, el punto de consigna del vacío es -6 mbar(r).
- **Tanques de techo flotante:** Se construyen en tal forma que el techo flota sobre el líquido y se mueve según su nivel (>14 kPa <91kPa).
Los tanques de almacenamiento superficiales (AST) se utilizan en las refinerías para contener la materia prima (crudo de petróleo) o los productos finales generados por los procesos de refino (gasolina, gasóleo, fuelóleo, etc.).
Depósitos subterráneos se emplean con mucha menos frecuencia, principalmente para almacenar «in situ» combustible para calderas o vehículos, también para recoger líquidos en los puntos de drenaje de menor nivel.
- **Cavernas** para guardar crudo y productos se usan también en algunos países europeos.

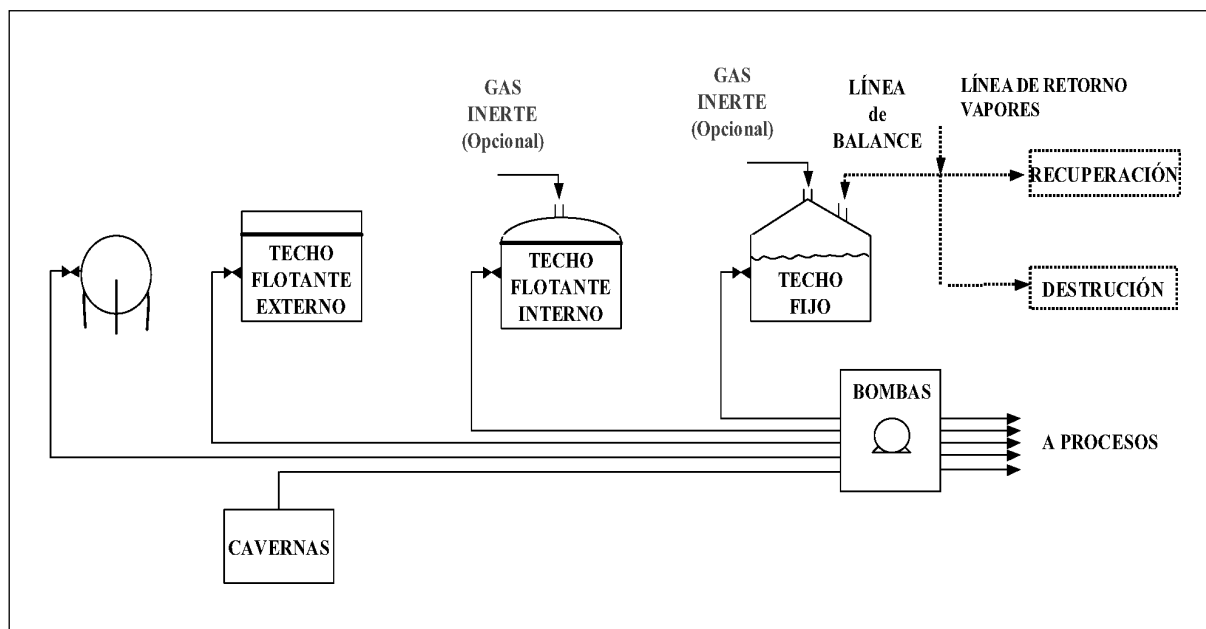


Figura 32

La formulación puede realizarse «en línea» o por lotes en tanques de mezclado. Un sistema de formulación en línea consiste en un conjunto de tuberías donde las corrientes individuales son mezcladas bajo control de caudal, y las proporciones son normalmente controladas y optimizadas vía informática. Cuando se planifica un cierto volumen de una calidad dada, el ordenador, por medio de modelos de programación lineal para optimizar la formulación, selecciona los componentes para conseguir el volumen requerido del producto especificado al menor coste. Para garantizar que la corriente producida respeta las restricciones deseadas, se insertan en línea analizadores para punto de inflamación, PVR, punto de ebullición, densidad, número de octano Research y Motor, azufre viscosidad, punto de enturbiamiento, etc. que suministran retroalimentación al ordenador, el cual si fuese necesario corrige las proporciones de cada corriente.

La formulación discontinua, por lotes, implica mezclar las corrientes en un tanque de mezcla del cual son alimentadas las unidades de procesos. Lo mismo se aplica a las corrientes de materias intermedias, las cuales son primero enviadas a depósitos de almacenamiento intermedio, desde los que posteriormente son dirigidas a los tanques de productos finales.

Aditivos y odorizantes. El odorizante es almacenado como líquido, normalmente en tanque fijo. El odorizante no se añade a la corriente de gas antes de la licuación sino mientras está siendo cargado a los vehículos de transporte, aunque también se practica la odorización dentro del tanque. Se debe considerar cualquier mercaptano residual ya presente en el GLP. La velocidad de la bomba de inyección es cuidadosamente controlada. En el caso de propano líquido, se puede añadir metanol con el agente odorizante para prevenir la formación de hidratos sólidos en los evaporadores de propano.

Gases, líquidos, y aún sólidos son transferidos por tubería entre unidades de operación. Las tuberías de proceso son generalmente aéreas, pero también hay algunas subterráneas.

El sistema de tanques y depósitos, junto con las tuberías que los unen, más toda clase de elementos accesorios (válvulas, bridas, venteos, purgas, recuperadores de vacío, etc.) forman un conjunto de gran importancia en las refinerías, siendo uno de los elementos a vigilar con mas cuidado debido a la relativamente elevada probabilidad de originar fugas.

3.4.2. Producción de hidrógeno

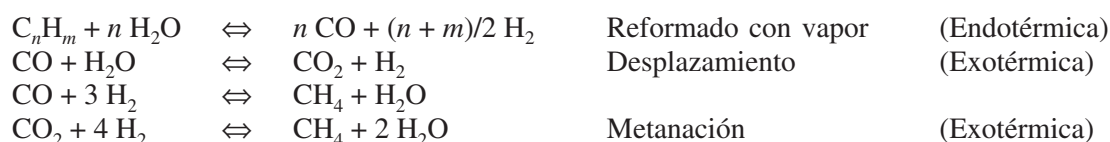
Propósito y principios

El propósito de la planta de hidrógeno es producir este elemento para utilizarlo en las unidades de hidrocrackeo y otros procesos consumidores (véase sección III.3.4). Muchas refinerías producen suficiente cantidad de H_2 en la operación de reformado (véase sección III.3.3) para hidrotratamiento. Refinerías más complejas con extensivas operaciones de hidrotratamiento e hidrocrackeo requerirán más cantidad que la producida en sus unidades de reformado catalítico. Este gas extra puede ser suministrado por uno de los siguientes procesos:

- Reformado con vapor de fracciones ligeras o gas natural.
- Oxidación parcial para gasificación de fracciones pesadas.
- Integración con GICC para producir energía eléctrica/ H_2 (véase sección VII.1.7.1).

La disponibilidad y fiabilidad de una planta de hidrógeno es crítica para los procesos consumidores del mismo. En esos procesos ocurren las siguientes reacciones:

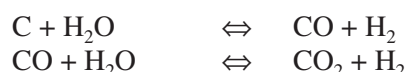
Proceso de reformado



Oxidación parcial



Gasificación



Materias primas y productos

La alimentación a la planta de hidrógeno consiste en hidrocarburos comprendidos entre gas natural a residuo pesado y coque. El reformado por vapor convencional produce una corriente de hidrógeno de pureza máxima 97-98% en volumen o si se purifica ulteriormente puede alcanzar 99,999% en volumen. En la oxidación parcial si se gasifica con oxígeno en lugar de aire se requiere conseguir aquel elemento por destilación criogénica de aire.

En el reformado con vapor los hidrocarburos ligeros reaccionan con vapor para formar hidrógeno. En principio, todas las corrientes de una refinería pueden ser utilizados como materia prima; no obstante, la opción más interesante desde un punto de vista económico es usar fracciones con un bajo valor de mercado. Algunas refinerías transforman los residuos a coque de petróleo y este es gasificado (véase sección VII.1.8.1) para generar gas de síntesis.

La principal producción es hidrógeno; en algunos casos, dependiendo del diseño y consideraciones comerciales, el CO_2 obtenido se purifica y vende como producto comercial.

Descripción del proceso

Reformado con vapor

Este es el método más comúnmente empleado para la producción de hidrógeno. Las mejores alimentaciones son ligeras, saturadas y bajas en azufre; esto incluye gas natural (el más generalizado) gas de refinería, GLP, y nafta ligera. Usualmente se combina con una purificación de hidrógeno para conseguir elevada concentración (mayor de 99% en volumen).

Un esquema simplificado del reformado por vapor se muestra en la Figura 33. El proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es muy sensible al envenenamiento, por lo que es necesario desulfurar la alimentación.

La reacción se realiza a 760-840 °C y presión de 20-30 bar sobre un lecho fijo de catalizador. Es práctica común operar con exceso de vapor para evitar la formación de carbón. El calor para la reacción endotérmica de reformado es suministrado por el horno. El gas reformado, mezcla de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 y H_2O se enfría hasta 350 °C generando vapor. A continuación, el CO del gas reacciona con H_2O para formar adicional H_2 (reacción de desplazamiento); esta reacción se lleva a cabo en un convertidor en dos etapas reduciendo el contenido de CO a menos de 0,4%. El gas, después de enfriado, pasa a continuación al absorbedor de CO_2 , que emplea MEA, carbonato potásico en caliente, o sulfinol, donde la concentración se rebaja a 0,1% v/v. El solvente enriquecido en CO_2 se regenera por arrastre con vapor. El CO y CO_2 residual en la cabeza del absorbedor se convierten en metano, con lo que el contenido en óxidos de carbono queda por debajo de 10 ppm. A diferencia del CO , una pequeña cantidad de CH_4 no es objetable para las posteriores aplicaciones del H_2 en hidrotratamientos.

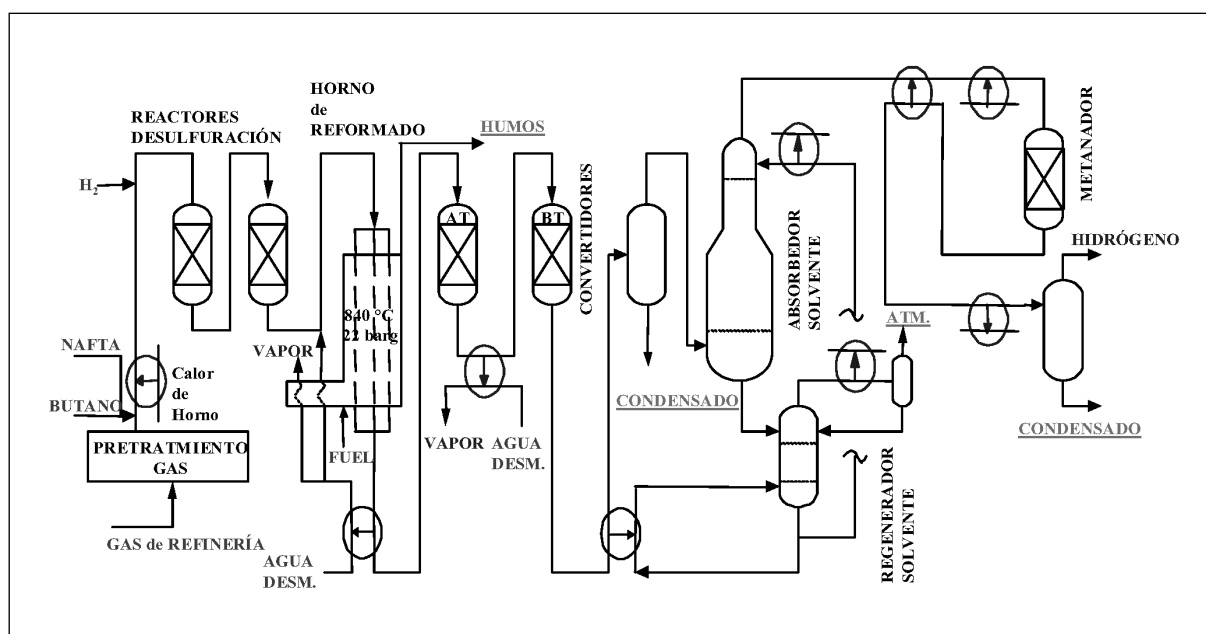


Figura 33. Producción de hidrógeno por reformado con vapor.

Purificación de hidrógeno

Existe una amplia variedad de procesos para purificar corrientes con H_2 . Puesto que las materias primas están disponibles a concentración, presión y caudales muy diferentes, el método de purificación será también distinto. Se utilizan:

- Absorción en húmedo.
- Sistemas de membrana.
- Separación criogénica.

— Adsorción con presión oscilante (PSA).

En el proceso PSA (el más extendido últimamente) la mayor parte de las impurezas pueden ser separadas hasta cualquier nivel deseado. Un adsorbente (tamices moleculares) separa metano y nitrógeno. Este gas, entre las impurezas comunes, es el más difícil de eliminar, y separarlo completamente requiere adsorbente adicional. Como el N_2 actúa principalmente como un diluyente, usualmente se deja en el producto siempre que el H_2 no vaya a ser utilizado en un sistema de presión muy alta, tal como el hidrocrackeo. Se utilizan varios lechos de adsorbente, con lo que se consigue riqueza en H_2 de 99,99-99,999% v/v. Los constituyentes residuales son sobre todo metano y CO (<10 ppm).

La corriente gaseosa se alterna periódicamente desde un depósito a otro para permitir la regeneración del adsorbente mediante reducción de la presión y purga que evacua los componentes indeseables, generalmente a un depósito acumulador y de aquí se pasan a la red de combustible gaseoso.

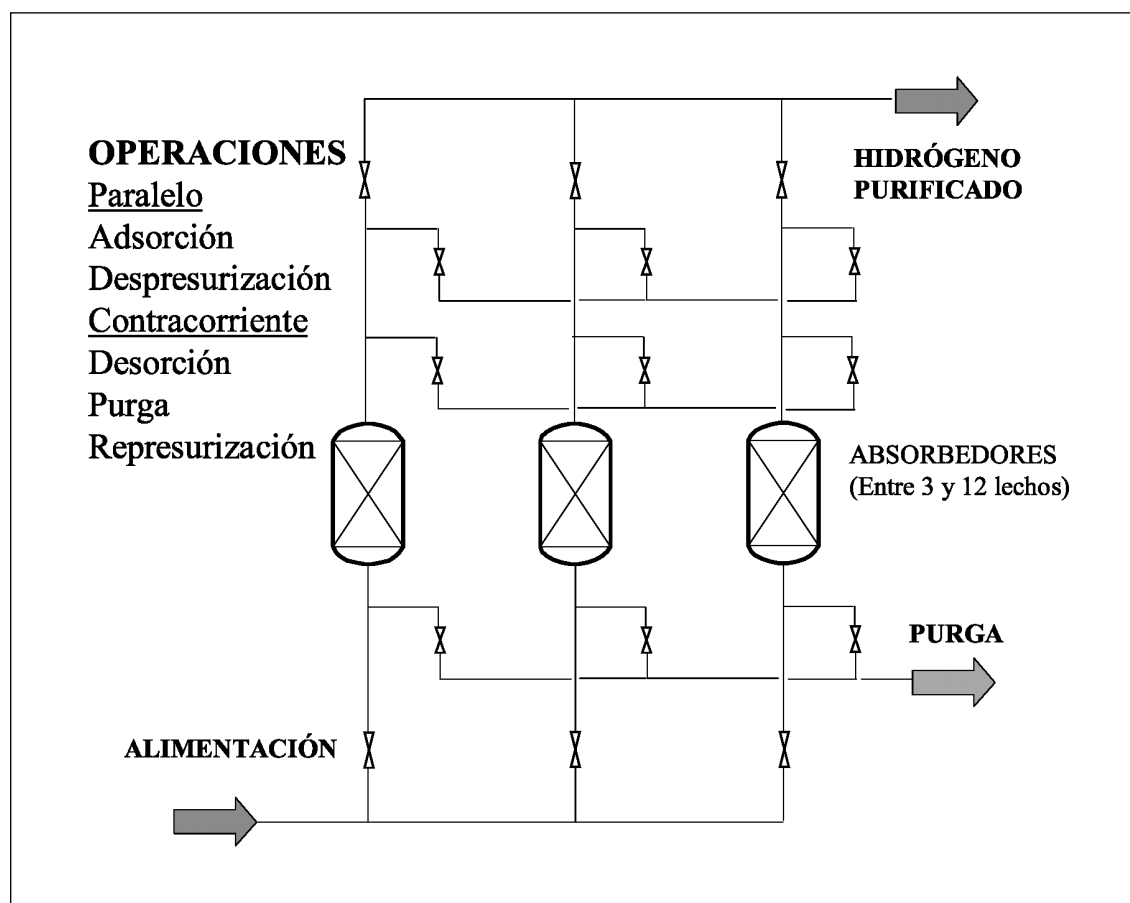


Figura 34. Sistema de purificación mediante PSA^{xiv}.

3.4.3. Sistemas de refrigeración

Dentro del proceso IPPC se ha producido un BREF horizontal sobre refrigeración industrial^{xv} que cubre muchas materias de relevancia en el sector refino. Otras fuentes de información sobre la contaminación producida por los sistemas de refrigeración son: OSPAR en el mar del Norte y HELCOM en el mar Báltico.

^{xiv} <http://www.esselinkbv.com/descr.html>.

^{xv} *Draft Reference Document on Cooling Systems*, EIPPC, adoptado formalmente en diciembre de 2001.

Propósito y principios

En una refinería, se requiere el enfriamiento de alimentaciones y productos para permitir que las operaciones y procesos se lleven a cabo a la temperatura correcta, así como almacenar los productos a la apropiada temperatura. Aunque la integración térmica de los procesos asegure que pueda conseguirse un significativo enfriamiento por intercambio térmico entre corrientes a ser enfriadas y calentadas, aún se precisará enfriamiento adicional. Esta refrigeración residual deberá ser proporcionada por un agente exterior: agua y/o aire.

Descripción del proceso

La selección de un sistema de refrigeración depende de la temperatura requerida, capacidad de enfriamiento, riesgo de contaminación (lazos de refrigeración primario o secundario) y circunstancias locales.

En las refinerías españolas de petróleo, se utilizan dos métodos de refrigeración: aerorefrigerantes y agua de refrigeración en circuito cerrado.

En la Figura 35 se presentan diagramas simplificados de las diversas técnicas de enfriamiento, y brevemente se describen a continuación.

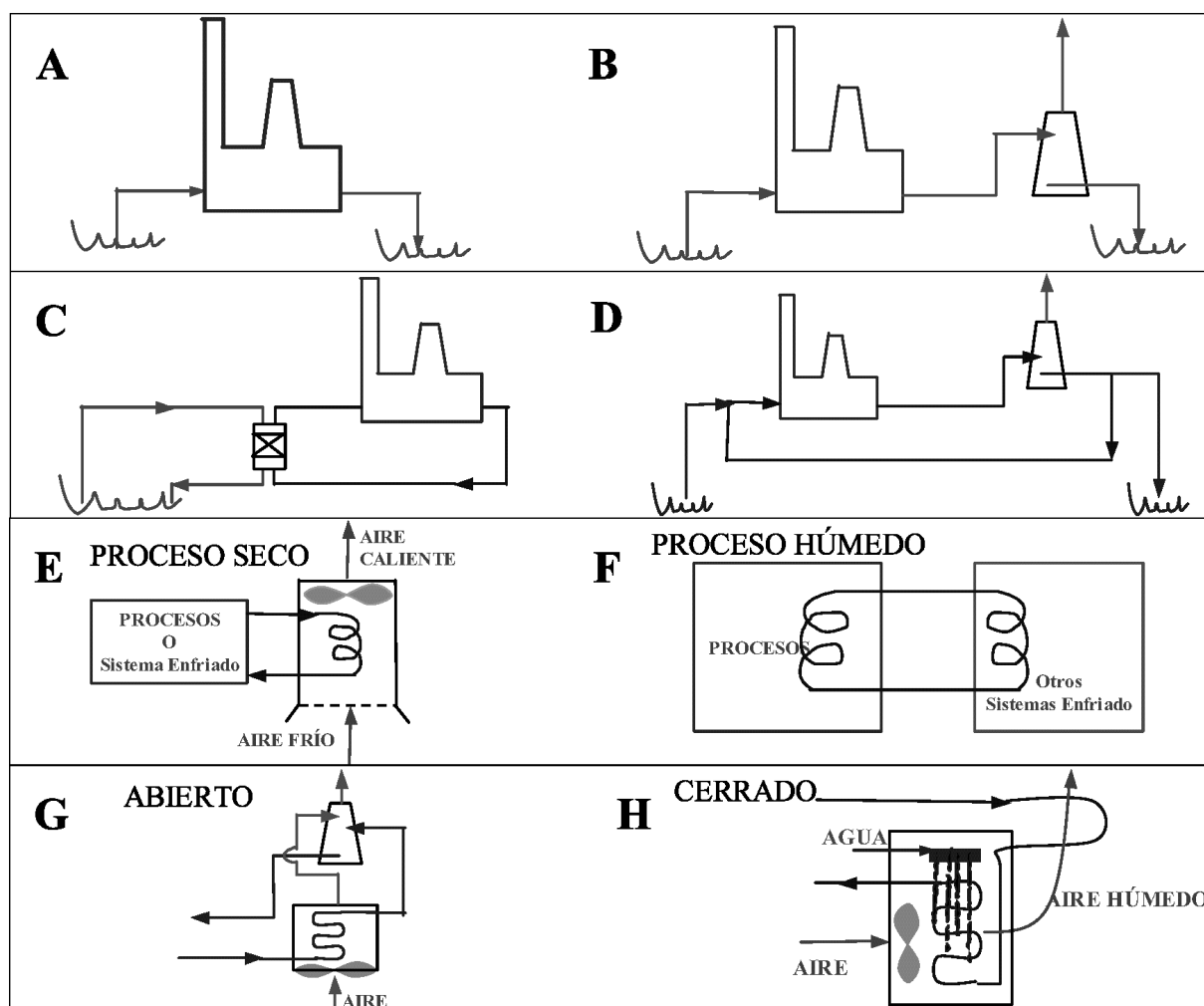


Figura 35

Refrigeración por aire

En un aerorefrigerante (de tiro forzado o inducido), la corriente de procesos dentro de los tubos es enfriada por medio de un flujo de aire producido por un ventilador. Un aerorefrigerante de tiro inducido se ilustra en la Figura 35.E.

Refrigeración por agua

Pueden encontrarse diferentes operaciones:

1. **Enfriamiento directo (quenching):** A causa del potencial contaminante de este tipo de enfriamiento, actualmente la inyección solamente se utiliza en coquizadores, gasificación y algunos incineradores de lodos.
2. **Sistemas de un solo paso (agua de mar o río, etc.):** En un típico sistema de un solo paso el agua es extraída de alguna fuente superficial, filtrada si es el caso y algunas veces tratada con biocidas para inhibir el crecimiento. De esta forma entra en la refinería donde pasa a través de una unidad de procesos solo una vez y después se descarga directamente sin otro tratamiento en la planta de aguas residuales. Hay diversas formas para utilizar el agua en el enfriamiento de un solo paso en refinerías que presenten un diferente riesgo de contaminación por las corrientes de procesos.
En sistemas no contaminantes, por ejemplo, en centrales térmicas. Un esquema de torre de refrigeración se aplica normalmente cuándo la carga térmica de las aguas superficiales es demasiado alta, Figura 35 A y B.
Intercambiadores de calor con una instalación de recirculación el cual enfría las corrientes de proceso, Figura 35.C.
Enfriamiento directo de las corrientes de proceso en intercambiadores de calor, Figura 35 A y B.
3. **Sistemas (agua atemperada y agua de refrigeración):** En este sistema la mayor parte del agua es recirculada repetidamente a través de torres de refrigeración que utilizan aire ambiente. Para controlar la concentración de contaminantes y el contenido de sólidos en el recirculante se utiliza una corriente de purga —la cual es enviada a la unidad de tratamiento de agua residual— que es repuesta con agua de alimentación. Una cierta cantidad sale del circuito a través de la evaporación.
4. **Sistemas cerrados en húmedo (normalmente agua):** Se utiliza agua atemperada cuando la corriente de procesos a enfriar no debe ser expuesta a la baja temperatura del agua de refrigeración, Figura 35.F.
5. **Sistemas híbridos:** En estos casos aire y agua son usados como medios de enfriamiento. Estos sistemas normalmente maximizan el uso de aire y el resto del enfriamiento es realizado por agua de refrigeración. Están disponibles dos tipos de circuitos según se muestran en la Figura 35, G y H.
6. **Sistemas criogénicos:** En casos específicos cuando la corriente de proceso tiene que ser enfriada por debajo de la temperatura ambiente se aplican equipos criogénicos. Estos pueden ser directos, esto es usando el fluido (propano o amoníaco) en el proceso, o indirectos que se valen de un sistema intermedio de circulación (salmuera, glicol) donde el fluido enfría al líquido circulante.

3.4.4. Sistemas de energía

Aunque las plantas de combustión son una parte integral y esencial de la mayor parte de los procesos/actividades de refino, los sistemas tienden a ser muy similares y por tanto, son tratados dentro de esta sección horizontal. Como consecuencia de esto, los problemas de gestión de la energía,

optimización de combustibles y técnicas de producción (calderas, hornos y turbinas de gas) y el manejo del vapor están incluidas en esta sección.

Propósito y principios

Se necesita calor y electricidad para el funcionamiento de la refinería. El intensivo requerimiento de calor puede suministrarse a las corrientes de proceso y unidades de operación directamente (hornos) o indirectamente (vapor), en ambos casos comúnmente obtenido por combustión. La energía eléctrica puede generarse en la refinería (cogeneración, turbinas de gas/vapor, GICC) y también puede ser comprada a la red. Es más, la energía (vapor y electricidad) es reconocida por las refinerías como otra línea de negocio que puede ser producida interiormente y vendida al exterior.

Combustibles y sistemas de combustibles

El combustible requerido para la producción de vapor y electricidad o para ser quemado en los hornos se fabrica «ex profeso» en la propia refinería, o es gas natural que se compra al exterior. Normalmente la mayoría de los combustibles líquidos o gaseosos utilizados son subproductos de los procesos de refino. La composición y cantidad de estos combustibles varía con el crudo tratado. Puede afirmarse que la mezcla de combustible de la refinería es un cuidadoso balance entre la energía requerida, tipo de crudo alimentado, límites de emisión y consideraciones económicas.

Gas de refinería (RFG en el acrónimo inglés)

Una parte sustancial del combustible utilizado en las refinerías es gaseoso (metano, etano y en menor proporción etileno e hidrógeno¹⁹) que se genera internamente en los diferentes procesos de refino y se recogen en el sistema de gas de la refinería, pero tienen que ser utilizados con rapidez y normalmente no pueden ser vendidos como un producto comercial.

El gas de refinería si se trata apropiadamente es un combustible poco contaminante. La mayor parte de los sistemas de gas de refinería tienen dos o tres fuentes alternativas de suministro: corrientes de proceso excedentes, importado (usualmente gas natural) y GLP. Estos gases pueden estar libres de azufre en el origen (reformado catalítico e isomerización) o pueden contener azufre (la mayoría de los otros procesos: destilación de crudo, FCC, hidrosulfuración, coquización etc.). En el último caso, la corriente gaseosa se trata en un absorbedor de aminas para eliminar H_2S antes de enviarlo al sistema de gas de refinería, si fuese necesario se eliminarían las partículas y convertiría el COS. El contenido de azufre en forma de H_2S normalmente es inferior a 200 mg/Nm^3 , pero niveles de $20\text{-}30 \text{ mg/Nm}^3$ son posibles si el absorbedor trabaja a alta presión (20 bar). El contenido en nitrógeno es despreciable.

La Figura 36 muestra un diagrama de un sistema típico de gas de refinería. En su mayor parte procede de las diferentes unidades de refino. Cuando contiene H_2S (por ejemplo, desulfuradoras) pasa primero por la correspondiente unidad de aminas.

En este diagrama, el posible déficit es cubierto por gas natural importado y GLP producido internamente, el cual se vaporiza y conduce al colector. La condensación de hidrocarburos pesados y agua es crítica para el circuito de gas combustible. Normalmente todas las unidades tienen su propio depósito separador de gas, en el cual se segrega todo el condensado formado en las redes de distribución. Las líneas de combustible a unidades necesitan ser acompañadas de vapor para evitar condensaciones en el suministro a los quemadores individuales. Los líquidos del depósito separador son reenviados al proceso principal para su procesamiento.

¹⁹ Pequeñas cantidades de etileno se producen en el FCC, no siendo rentable recuperarlos, salvo que la refinería cuente también con una planta de producción de olefinas.

El hidrógeno procede de las purgas y no siempre es posible o económica la purificación de estos residuos.

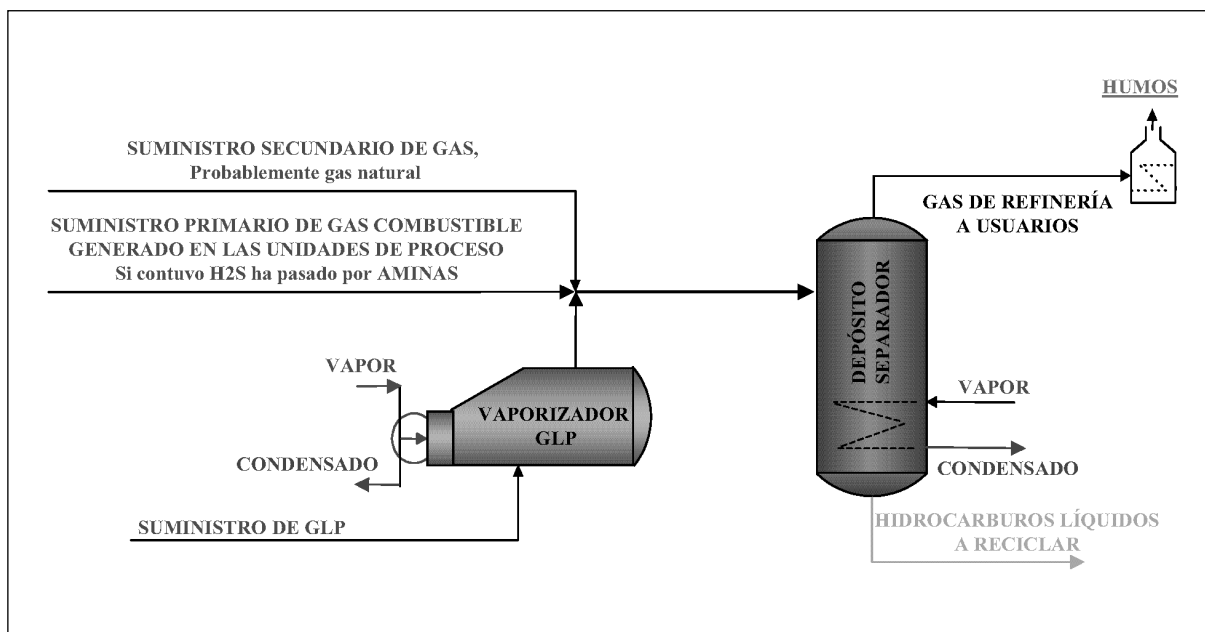


Figura 36. Esquema del circuito de gas de refinería.

Combustible líquido de refinería

Por lo común es una mezcla de fracciones líquidas procedente de las columnas atmosféricas y de vacío, junto a otras corrientes pesadas no destilables obtenidas en diferentes procesos (FCC, coquización, etc.). Si la refinería cuenta con instalación de viscorreducción, el fondo de la misma será probablemente la principal fuente. La refinería está en disposición de preparar varias calidades, siendo viscosidad y contenido en azufre las restricciones principales; cuanto menor sea el valor de estas propiedades, más caro resulta el combustible. Las calidades más viscosas requieren mayor temperatura de calentamiento para alcanzar las especificaciones de los quemadores.

Los combustibles líquidos contienen azufre (0,1-7%, aunque en España raramente han superado 4%), promotores de partículas (Ni, V) y nitrógeno (0,1-0,8%); al quemarse producen, en cantidades variables dependiendo de la calidad, emisiones de SO₂, NO_x y partículas.

Suponiendo que el crudo ha sido correctamente desalado, las cenizas originadas en la combustión están directamente relacionadas con el residuo sólido del combustible líquido, que a su vez es proporcional a la suma de Ni + V (0,03-0,15% dependiendo del origen del crudo y la fuente de las fracciones componentes). El contenido en metales de los hidrocarburos más pesados es del orden de 4-5 veces el del crudo. Aunque Ni y V representan la mayor concentración de metales en el fuelóleo residual, también pueden encontrarse otros metales. La Tabla 14 ofrece información sobre el particular.

Sistema del combustible líquido de refinería

Ya ha sido dicho que el fuelóleo de refinería está compuesto de corrientes pesadas que deben ser almacenados en un tanque separado, comúnmente a temperatura superior a la ambiente para reducir la alta viscosidad. Una instalación típica para el fuelóleo de refinería incluye un tanque de mezcla, bomba de circulación y calentador. El sistema descarga fuelóleo a una presión constante y a las condiciones de temperatura y viscosidad requeridas para que la atomización en los quemadores sea eficiente. Si el consumo de fuelóleo es bajo, el coste de instalar este circuito (tanque, líneas, bombeo, etc.) puede que no justifique el uso de combustible pesado especial, y se prefiere utilizar algún grado comercial.

En las puestas en marcha se acostumbra a usar combustible líquido.

TABLA 14
Contenido en metales del fuelóleo residual (ppm)

Metal	Rango	Medio	Metal	Rango	Medio
V	7-540	160,00	Cd	1,6-2,3	1,93
Ni	12-86	42,20	Cr	0,3-2,8	1,33
Pb	2-5	3,52	Mo	0,2-1,6	0,95
Cu	0,3-13	2,82	As	0,2-1,3	0,80
Co	0,3-13	2,11	Se	0,4-2	0,75

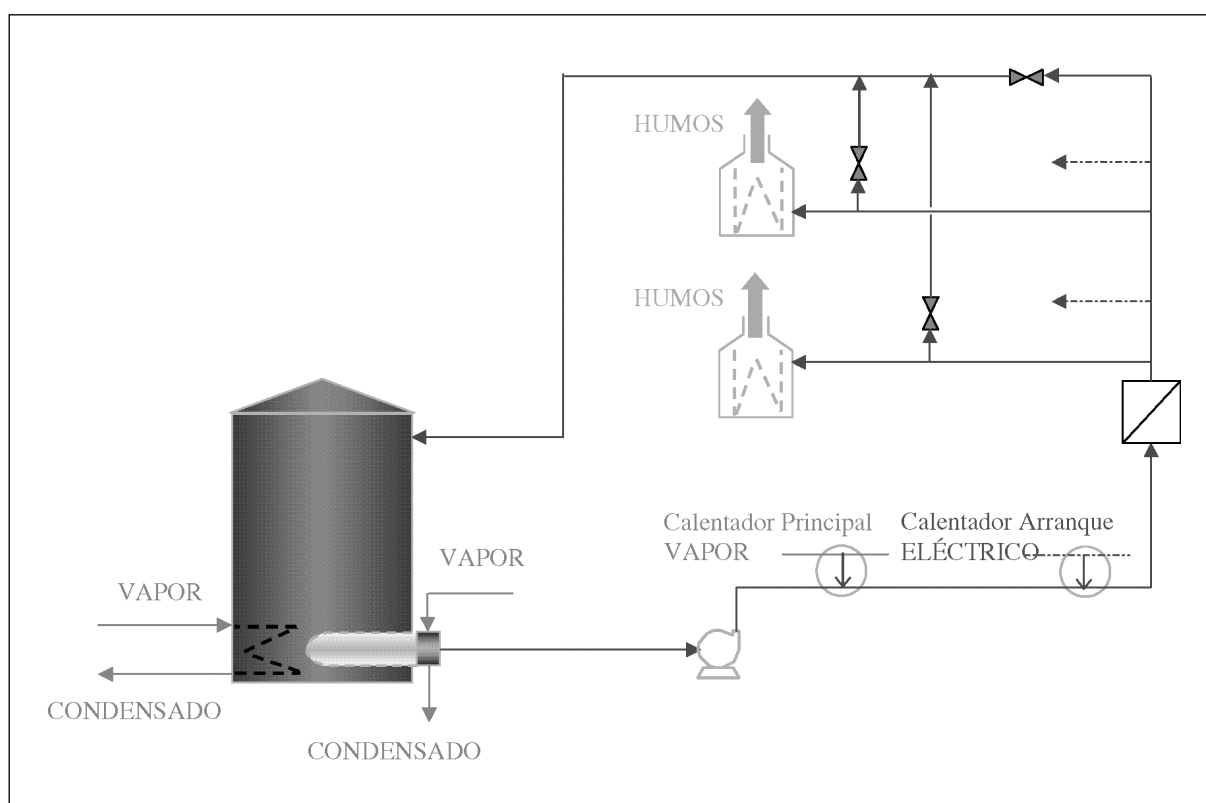


Figura 37. Sistema de combustible líquido de la refinería.

Combustibles sólidos

Carbón, como combustible importado, no se emplea en las refinerías europeas.

El coque de petróleo puede ser gasificado y usado como gas de refinería (Flexicoking o GICC). En el regenerador del FCC se quema el coque formado, y su calor de combustión es el principal aporte térmico a esta unidad. Asimismo, el calcinador del coque utiliza el calor de combustión de los volátiles contenidos en el coque verde.

También existe en refinerías (aunque no en España) instalaciones de cogeneración por combustión controlada de coque verde en calderas de lecho fluido^{xvi}.

^{xvi} José Andrés Martínez, *Petróleo Internacional*.

Técnicas de producción de energías

En esta sección solamente se ofrece un sucinto resumen de esta materia. Una información más detallada se encuentra en el BREF sobre «Grandes Instalaciones de Combustión».

Hornos y calderas

Muchos de las unidades de refino, así como los servicios auxiliares, queman combustibles (gas o líquido) en hornos y calderas especializados en el suministro del calor necesario para los procesos. En los hornos, el calor liberado en la combustión se transfiere directamente a las corrientes involucradas en el refino, mientras que las calderas generan vapor de agua, que será utilizado en diversas partes de la refinería como fluido térmico.

Las calderas pueden ser de dos tipos principales:

- Combustión directa.
- Recuperación de calor.

En las refinerías se usan muy distintas clases de hornos y calderas, en gran parte condicionados por las características requeridas para la transmisión del calor en un determinado proceso. Muchos hornos, pero no todos, son de alimentación dual (gas y líquido) para permitir flexibilidad en el sistema de combustible. Los hornos de refino son rectangulares o cilíndricos, con múltiples quemadores de baja intensidad unitaria. Las calderas, fijas o de lecho fluido son equipos normalizados de media o alta intensidad de liberación de calor. En la salida de humos de muchos hornos se encuentran calderas de recuperación de calor.

Los hornos y calderas suelen alcanzar eficiencias térmicas de 85%. Cada vez es más frecuente la incorporación de intercambiadores aire/humos. Enfriando los humos a temperaturas próximas a su punto de rocío se puede llegar al 93% de eficiencia.

Las calderas consumen alrededor del 10-20% del combustible total.

Turbinas de gas y vapor

- **Las turbinas de gas** obedecen al siguiente esquema: El compresor aspira el aire ambiente (a veces previo enfriamiento) y lo comprime, casi adiabáticamente, hasta (7-25 bar) elevando simultáneamente su temperatura (200-450 °C). Pasa a la cámara de combustión, donde se quema el combustible a presión constante; los humos alcanzan 1.000-1.200 °C y a continuación se expanden en la turbina hasta la presión atmosférica donde generan energía en cantidad mayor (el doble) que la consumida en la compresión, con lo que se obtiene una producción neta de energía mecánica.
- **Las turbinas de vapor** expanden vapor de alta presión hasta presiones inferiores, generando energía mecánica.
- **Ciclo combinado:** Como su nombre da a entender combina una turbina de gas con otra de vapor, obteniendo una mayor eficiencia (hasta 55%) que con los ciclos abiertos. Más información puede encontrarse en el BREF sobre Grandes Instalaciones de Combustión.

Plantas de cogeneración (CHP en el acrónimo inglés)

Son sistemas diseñados para producir simultáneamente electricidad y calor útil.

Pueden ser de tres tipos básicos:

1. **Turbina de gas y recuperación de calor:** Consisten en una turbina de gas seguida de un recuperador de calor en el que por lo común se genera vapor de agua. Pueden incorporar

una turbina de vapor complementaria. El combustible es usualmente gas (natural o de refinería) aunque también pueden utilizar combustibles líquidos, preferentemente de bajo contenido en azufre y metales para evitar corrosiones.

2. **Motores y recuperación de calor:** Un motor, de explosión o diesel acciona un alternador, y un recuperador de calor posterior enfría los gases de combustión generando vapor de agua de media o baja presión. Puede utilizar combustible gas o líquido de calidad media.
3. **Turbinas de vapor:** En calderas, convencionales o avanzadas, se genera vapor de agua a mayor presión y temperatura (40-100 bar, y 400-500 °C) que la requerida por los consumos en las unidades de proceso. El vapor se expande en turbinas de vapor hasta las condiciones de utilización, liberando energía mecánica. Puede utilizarse cualquier clase de combustible, función de la tecnología de la caldera.

Producciones de los sistemas de energía

Según se mencionó anteriormente, el propósito de estas instalaciones dentro de la refinería (o cualquier complejo industrial) es proporcionar el calor y la energía eléctrica necesaria para los procesos. A continuación se ofrece una breve descripción de las características más reseñables de ambos productos:

Vapor

El vapor se genera a partir de agua desmineralizada (o ablandada en los casos de baja presión) denominada «Agua de Alimentación a Calderas» (BFW en el acrónimo inglés).

Se suele clasificar el vapor usado en refinerías en tres categorías, con las siguientes características fundamentales:

- Alta Presión: >30 bar, 350-500 °C, 3.200 kJ/kg: Obtenido en calderas convencionales, calderas de recuperación de calor, u hornos de proceso. Es utilizado principalmente para accionar turbinas a contrapresión
- Media Presión: 7-30 bar, 200-350 °C, 3.000 kJ/kg. Es muy utilizado en la refinería para agotamiento, atomización, generación de vacío, y calentamiento (rehervidores y tanques)
- Baja Presión: 3,5-7 bar; 150-200 °C; 2.600 kJ/kg. Producido en intercambiadores de calor, o procedente de la contrapresión de las turbinas. Se utiliza para calentamiento, agotamiento y acompañamiento.

Para la distribución de vapor la refinería cuenta con una compleja red de líneas interconectadas a través de turbinas, depósitos de expansión, estaciones reductoras de presión y válvulas de seguridad. La optimización del funcionamiento de tamaña red es una fuente importante de economía.

A su vez cada nivel de presión en el vapor, implica una paralela red de condensados interconectadas entre sí a través de depósitos de expansión y que finalmente confluyen en el tanque de recogida de condensados, donde después de cierto tratamiento se incorporan al agua de alimentación a calderas.

El agua de reposición para las calderas puede ser comprada pero también preparada en la refinería usando agua potable, agua subterránea filtrada, agua de mar destilada, aguas superficiales o incluso el efluente reutilizado, al que se aplica una combinación de operaciones de tratamiento, tales como filtración sobre arena o microfiltración (para eliminar los sólidos en suspensión) y desmineralización que se consigue por intercambio en resinas catiónicas y aniónicas (ver zona punteada en Figura 38).

Osmosis inversa (para eliminar iones, coloides y grandes moléculas orgánicas). Se aplica este proceso en plantas nuevas y es seguido en algunos casos por intercambio iónico y filtración a través de carbón activo para el acabado final.

El tanque de condensado generalmente está equipado con un sistema de detección de aceite y algún mecanismo de desnatado de aceite. Para evitar corrosión en el sistema de vapor y condensado

se elimina en un desaireador el oxígeno y dióxido de carbono, añadiendo secuestradores de oxígeno e inhibidores de corrosión. Después del acondicionamiento el agua de alimentación se bombea a las calderas, donde los humos calientes y el agua fluyen en contracorriente; el agua es precalentada en el economizador, después vaporizada y finalmente el vapor es sobrecalentado. Los equipos de mayor capacidad cuentan con dos sobrecalentadores en serie; para mantener la concentración de compuestos disueltos y en suspensión, en el calderín se realiza una purga constante (con agua desmineralizada, 1-2%).

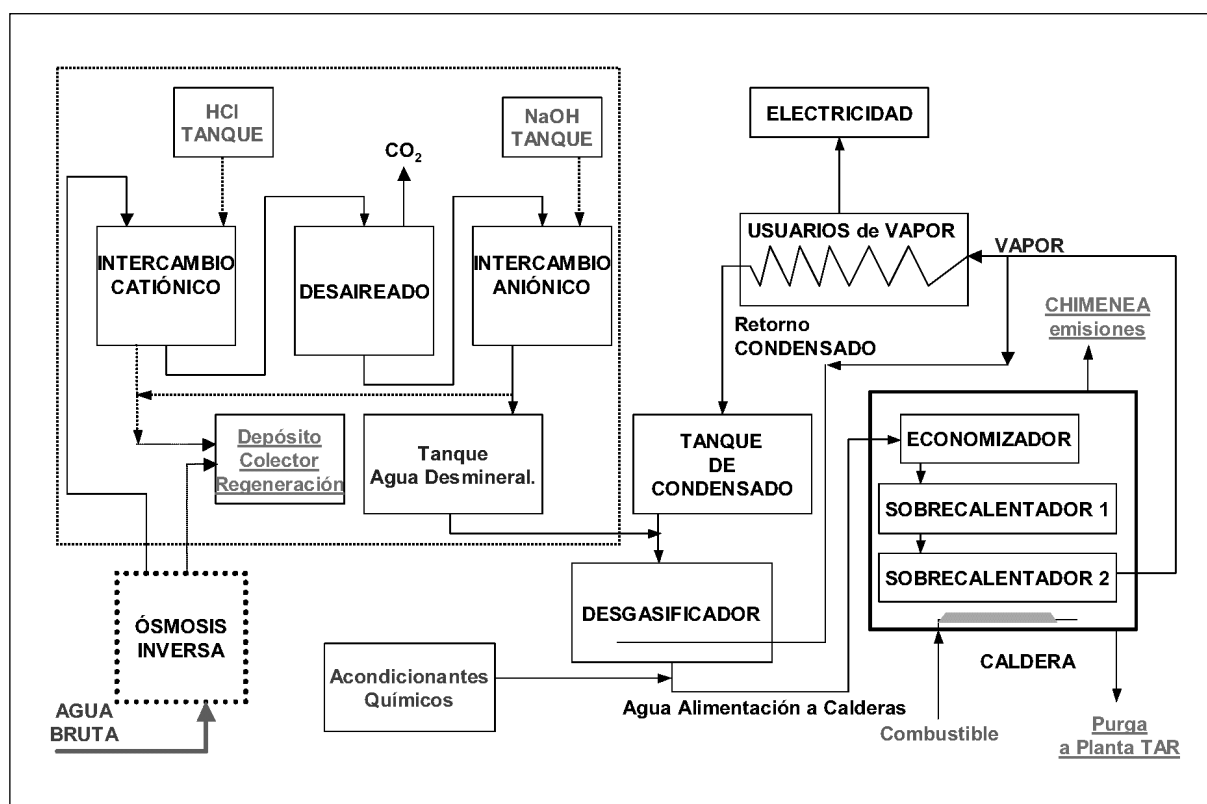


Figura 38

Energía eléctrica

Se genera mediante turbinas de vapor o turbinas de gas. En España, el sector refino acometió una decidida campaña a favor de la cogeneración; todas las refinerías cuentan con varias decenas de MW de potencia instalada (ASESA, en consonancia con su tamaño, solamente 1,8 MW), convirtiendo al sector refino, con más de 500 MW, en uno de los principales cogeneradores en España.

La electricidad se usa con tres fines:

- Alumbrado.
- Accionamiento de bombas, compresores, etc.
- Sistemas de control.

Gestión de la energía

En la sección II.6 se han mostrado algunos de los resultados conseguidos por el refino español en la mejora de la eficiencia energética. En esta ocasión se resumirán sucintamente los procedimientos seguidos para avanzar en la gestión de la energía:

1. Buen diseño y manejo de los sistemas de energía son aspectos importantes para minimizar el impacto medioambiental de una refinería, considerando la alta integración y la naturaleza interdependiente de los procesos. La eficiencia energética se aumenta no solamente mejorando la de los procesos individuales o de los sistemas auxiliares sino también optimizando la gestión, conservación, integración y recuperación de energía en el conjunto de la refinería.
2. Técnicas de gestión como los sistemas ISO 14000 o EMAS proporcionan un marco apropiado para desarrollar sistemas de gestión energética e incrementar la eficiencia energética de la refinería.
3. Apropiada planificación y optimización de la cantidad y calidad de los combustibles utilizados. El propósito normal es hacer coincidir continuamente las variables, producciones, consumos y combustibles en procesos y servicios auxiliares al menor coste económico y medioambiental.
4. Establecer un programa de control de la combustión en hornos y calderas. Estudiar la relación coste/efectividad en la reducción de la temperatura de salida de humos para todos los equipos de combustión.
5. Incrementar la temperatura de entrada a los hornos de las unidades de destilación.
6. Revisar la integración energética de la refinería (análisis del «pinzamiento»).
7. Instalar equipos de recuperación de calor y turbinas de gases, aumentar el aislamiento de edificios y unidades de procesos para reducir las pérdidas de calor.
8. La gestión de las redes de vapor ofrece buenas opciones para aumentar la eficiencia.
9. Una importante aportación del sector a la mejora de la eficiencia energética nacional ha sido la decidida implicación en la cogeneración (véase el capítulo 1).

3.5. Plantas para tratamiento de gases residuales

En esta sección se relacionan brevemente las principales unidades presentes en las refinerías y cuyo propósito principal es la reducción de los contaminantes a la atmósfera. Esto no significa que sean las únicas medidas adoptadas, sino que son plantas industriales de significativa entidad, y cuyo fin principal es mitigar las emisiones a la atmósfera.

— Reducción de las emisiones de azufre.

- Sistema de lavado con aminas.
- Unidad de recuperación de azufre.

— Reducción de las emisiones de COV.

- Plantas de recogida de vapores orgánicos.
- Sistema de antorchas.

3.5.1. Reducción de azufre

Propósito y principios

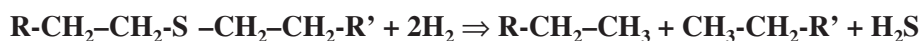
Una parte muy importante del azufre que entra en la refinería con el crudo se elimina durante el refino y es finalmente recuperado en forma de azufre elemental. Diversos procesos que transcurren en condiciones reductoras descomponen el azufre orgánico y lo transforman en H_2S ; pertenecen a dos grandes grupos:

- Unidades de conversión térmica donde una parte sustancial de los compuestos sulfurados que entran con la carga se descomponen produciendo H_2S . Uno de los esquemas posibles es el siguiente:



Como productos finales se obtiene H_2S y otras moléculas más cortas con un enlace olefínico. Las unidades de proceso más representativas en las que se producen estas reacciones son: FCC, viscorreducción y coquización.

- Unidades de hidrotreatmento, donde la carga se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador y condiciones apropiadas de presión y temperatura. El esquema de la reacción podría ser:



En estas reacciones, junto al H_2S se obtienen productos saturados.

En ambos casos, la secuencia completa de recuperación de azufre consta de dos fases:

1. **Separar el H_2S formado de la corriente hidrocarbonada.**
Puede realizarse con adsorbentes en seco, tal como tamices moleculares, carbón activo, esponja de hierro y óxido de zinc, pero lo más común es disolver el H_2S en un absorbente líquido, los más usados son aminas.
2. **Transformación del H_2S en azufre elemental.**
La corriente de H_2S de elevada concentración se envía a una unidad de oxidación, en refinerías, dado su elevado volumen, tipo Claus, donde se recupera la práctica totalidad del azufre en forma sólida.

Planta de absorción de H_2S por aminas

Las unidades de aminas depuran cualquier corriente gaseosa que contenga H_2S u otro gas de tipo ácido. Lo más usual es que el gas tratado sea hidrógeno, metano y etano, cuyo destino principal es el sistema de gas combustible de refinería.

Esquemáticamente consta de dos secciones: Torre de absorción y sistema de regeneración de la amina. El disolvente se bombea a una torre de absorción donde entra en contacto con los gases y el H_2S se disuelve. El gas limpio ($20\text{-}200 \text{ mg H}_2\text{S/Nm}^3$) se usa como combustible en hornos de procesos y otras operaciones de refinería. La disolución de H_2S en aminas se calienta y agota con vapor para eliminar el gas sulfhídrico, retornando a la torre después de enfriada. Por cabeza del regenerador sale una corriente de H_2S de elevada concentración, con algo de NH_3 y CO_2 , que se envía directamente a la unidad de recuperación de azufre. La parte superior de la Figura 39 muestra un diagrama simplificado del proceso de lavado con aminas.

Se utilizan diferentes aminas; la elección viene en gran parte motivada por la selectividad respecto a H_2S y CO_2 .

- A. MEA ha tenido un uso muy extendido, porque es poco costosa y altamente reactiva. Sin embargo, se degrada irreversiblemente por impurezas como COS, CS_2 y O_2 , por tanto, no se recomienda si hay gases de unidades de craqueo.
- B. DEA es más costosa que MEA, pero resiste la degradación por COS y CO_2 y ha obtenido una amplia difusión.
- C. DGA también resiste la degradación por COS y CS_2 pero es más cara que DEA y tiene la desventaja de también absorber hidrocarburos.
- D. DIPA usada en el proceso ADIP, licenciado por Shell. Elimina selectivamente H_2S en presencia de CO_2 , también efectiva en la eliminación de COS y CS_2 .

La mezcla de H_2S y SO_2 , junto con algo de CO_2 procedente de la combustión de los hidrocarburos que acompañaban al gas de aminas, pasan por los reactores Claus, donde el catalizador, formado por pequeñas esferas de alúmina activada, promueve la formación de S, que se recoge líquido en un depósito. Posteriormente se enfría, muele y almacena para venta.

La reacción Claus no transcurre de forma completa, por lo que una pequeña fracción del azufre, en forma de compuestos gaseosos sin reaccionar, se emiten con el denominado «gas de cola». Se minimiza este efecto situando varios reactores en serie. La Tabla 15 muestra los rendimientos de conversión típicosⁱ.

Las PRA no son equipos de combustión, sino reactores químicos con el propósito de controlar las emisiones al medioambiente; interesa que el rendimiento de eliminación del H_2S de su alimentación, altamente concentrada, sea elevado; y es lo que la normativa exige (en función de la capacidad de producción en toneladas de azufre/día).

TABLA 15

Número de reactores Claus	% de recuperación del azufre en la carga
1	90
2	95-97 ⁽¹⁾
3	97-98

⁽¹⁾ En el BREF sobre refino figura 96% como límite superior; quizá no se ha tenido en cuenta la edad de las plantas. En las refinerías españolas se consiguen los aquí reseñados.

En la sección V.6.2.1.3 se detallan las MTD existentes para, caso de ser necesario por razones legales o de especial protección al medioambiente, poder aumentar el rendimiento.

3.5.2. Reducción de la emisión de COV

Toda la refinería es un emisor potencial de COV, en su control juega un papel importante la correcta gestión integral de la misma: programas de detección y control de fugas, buenas prácticas de conservación y limpieza, etc. No obstante existen cuatro unidades críticas, donde, incluso con apropiada operación, se emiten hidrocarburos a la atmósfera, a menos de tomar medidas correctoras especialmente diseñadas para estas situaciones:

- Evaporación en parques de tanques (tratado en la sección III.4.1).
- Sistemas de trasvase, carga y descarga de productos ligeros.
- Planta de tratamiento de aguas residuales (tratado en la sección III.6.2).
- Situaciones de emergencia y escapes de válvulas de seguridad.

Eliminación COV en el trasvase de productos volátiles

La Directiva Europea 94/63/EC (fase I), transpuesta en el Real Decreto 2102/1996, prescribe una serie de medidas para evitar la emisión de COV en diferentes circunstancias de almacenado, trasvase, carga y descarga de productos ligeros. Con mucho las más importantes proceden de la gasolina, debido a la alta presión de vapor (>27,6 kPa), grandes cantidades y elevado número de trasvases por camión, ferrocarril o barco.

ⁱ Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. diciembre de 2001; Executive Summary, pág. IV.

Las mezclas gaseosas procedentes de las unidades de recuperación de vapores para reducir las emisiones en la carga no pueden ser emitidas directamente al aire, sino que han de pasar por alguna instalación de reducción del contenido en COV de forma tal que cuando salen a la atmósfera no sobrepasen 35 g/Nm³ ^{xvii}.

Descripción del proceso

El proceso completo de reducción de COV consta de dos etapas:

1. Todos los depósitos, cisternas, etc., se conectan apropiadamente para enviar el aire saturado de hidrocarburos a las unidades de recuperación/eliminación.
2. Los hidrocarburos son recuperados/eliminados.

Recuperación de hidrocarburos

Varias técnicas comerciales están disponibles para la recuperación de COV. Pueden dividirse en dos grandes grupos de acuerdo al tipo de separación:

1. La eliminación de COV del aire se realiza en unidades PSA (Pressure Switch Adsorption), carbón activo, absorción por lavado con nafta pesada o queroseno, o permeación con membranas selectivas.
 - a) **Absorción:** las moléculas de vapor se disuelven en un absorbente líquido apropiado (agua, álcalis débiles, glicoles o fracciones de aceite mineral tales como reformado).
 - b) **Adsorción:** las moléculas de vapor se fijan físicamente a los puntos activos sobre la superficie de materiales sólidos: carbón activo o zeolita.
 - c) **Membrana:** Las moléculas de vapor se disuelven en la membrana, y son impulsadas por difusión a través del material soporte hasta la otra cara donde se desorben a causa de la diferencia de presión parcial.
2. Los COV son separados por condensación a estado líquido. Incluye reabsorción en la gasolina o crudo, condensación y compresión.

Destrucción de vapores

A este respecto dos sistemas son relevantes:

1. **Combustión:** las moléculas de vapor se oxidan a CO₂ y H₂O, térmicamente a elevada temperatura, o catalizada a menor temperatura. La Directiva Europea 94/63/EC (fase I) solamente permite la oxidación en situaciones especiales, ej: cuando la energía es recuperada por un motor de gas. Se alcanza una conversión > 99% para la oxidación térmica y 95-99% en la catalítica.
2. **Oxidación Biológica:** La descomposición a CO₂ y H₂O es conseguida a temperatura ligeramente superior al ambiente por microorganismos situados en una masa sólida húmeda, a través de la cual se hace circular los gases. La eficiencia de conversión es 95-99%.

Este procedimiento es adecuado para el tratamiento de corrientes sin sensibles fluctuaciones en caudal o composición. Un problema de estos sistemas es la elevada sensibilidad al envenenamiento por contaminantes inesperados, por este motivo es preciso realizar un seguimiento continuo de la fórmula del gas entrante.

^{xvii} Real Decreto 2102/1996, anexo II, párrafo 2.

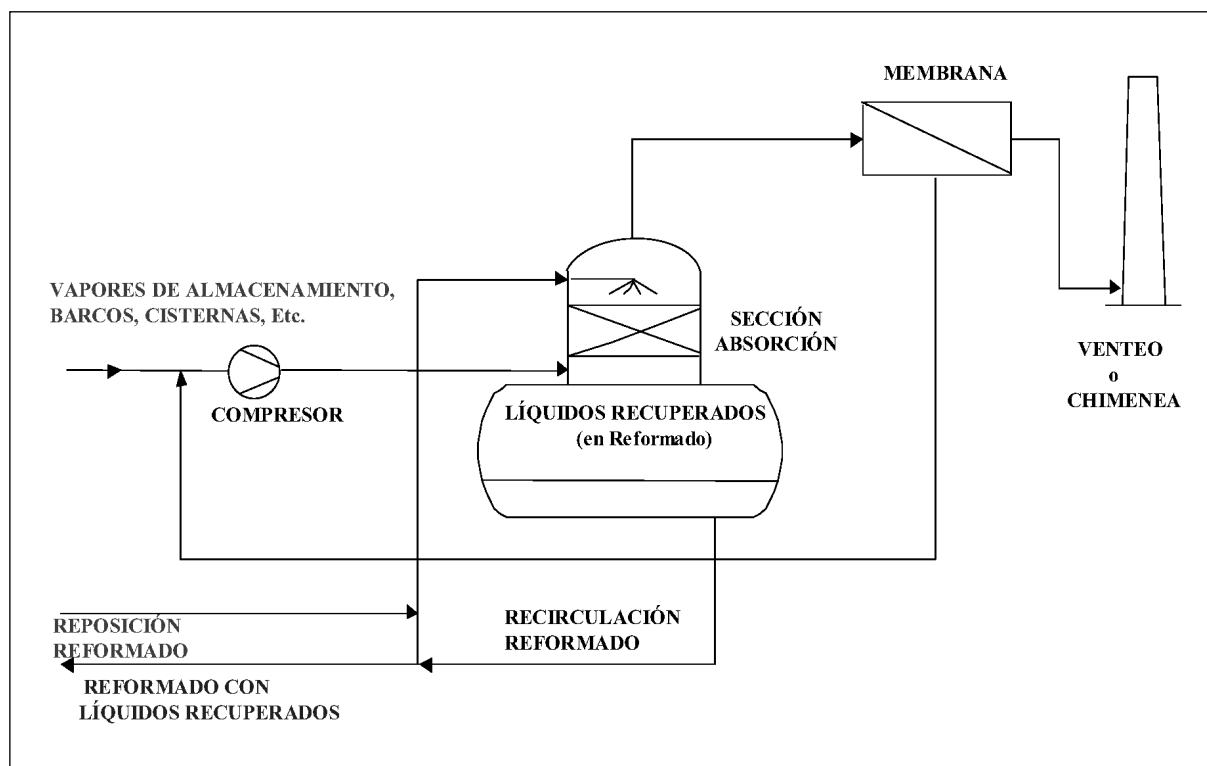


Figura 40. Esquema simplificado del proceso de una Unidad Recuperadora de Vapores. Tipo de Compresión/absorción/membrana.

3.5.3. Sistema de antorchas

Propósito y principios

En el BREF de refino se introduce a las antorchas como equipo de control de emisiones en un sentido indirecto, esto es: la evacuación de los equipos es inevitable, por tanto, hágase en condiciones seguras. Aun haciendo abstracción de las implicaciones de seguridad, desde la perspectiva medioambiental, sería peor emitir a la atmósfera los hidrocarburos que los productos de su combustión.

Las antorchas son, sobre todo, elementos para seguridad como sumidero de gases en situaciones de emergencia o incidentes e indirectamente control medioambiental de las descargas de combustibles, indeseados o excedentes.

Usualmente el diseño de las antorchas requiere que puedan trabajar sin humo para los flujos de gases que se esperan en la operación cotidiana normal, por lo común 15 o 20% del máximo flujo de diseño.

Entradas y salidas

Al sistema de antorcha entran todas las corrientes gaseosas que por diversos motivos —con diferencia el más importante, seguridad— deben ser eliminados rápidamente en condiciones fiables.

Para asegurar el mejor funcionamiento se inyecta vapor de agua (mejora la combustión) y gas de refinería en mecheros pilotos y para garantizar un flujo mínimo que impida la entrada accidental de aire al circuito.

La única salida del proceso son gases de combustión a la atmósfera. Las antorchas de refinería bien operadas obtienen una transformación de 98% a CO₂, 1,5% a productos de combustión parcial (casi todo CO) y 0,5% no convertido.

Descripción del sistema

Los sistemas de antorcha se dividen en dos secciones principales:

- a) El sistema de recogida de antorcha con un depósito separador de líquidos.
- b) La propia antorcha.

Cuando tratamos con grandes complejos refineros, pueden instalarse varios depósitos separadores en diferentes áreas de procesos con sistema de bloqueo para permitir mantenimiento durante la parada de dichas áreas.

Básicamente hay dos tipos de antorcha:

- Elevadas: Las más usuales por disponibilidad y economía para grandes descargas.
- De suelo: Presentan algunas ventajas: menor visibilidad de llama, emisiones y ruido; pero también inconvenientes: mayor coste para grandes equipos, y potencial de producir nubes de hidrocarburos en caso de mal funcionamiento.

Algunas veces la refinería tiene ambas, en cuyo caso la de suelo se utiliza para quemar pequeñas cantidades de venteos continuos y descargas menores de las válvulas de seguridad.

El gran número de válvulas conectadas al sistema de antorcha hace imposible garantizar la estanqueidad de todas ellas, por lo que además del flujo necesario para los quemadores piloto, siempre existe una corriente de gas «parásita» que se quema innecesariamente en la antorcha^{xviii}. Diversos estudios indican que una refinería *bien gestionada* no pueda evitar que alrededor de 0,8-1,0 t/h de diferentes hidrocarburos sean quemadas indeseablemente en la antorcha.

En los últimos tiempos, consideraciones económicas y medioambientales están promoviendo los sistemas de recuperación de estas corrientes sistemáticas de pérdidas; es de resaltar que no se trata de evitar las grandes avenidas en situaciones de emergencia (en cuyo momento hay que desear la rápida transformación de los gases), sino las moderadas pérdidas persistentes.

El incipiente despegue de las plantas de recuperación de gases de las antorchas se desarrolla con más detalle en la sección VII.

La Figura 41 muestra un diagrama simplificado de una instalación de antorcha. Se marca preferente a la antorcha elevada —la más común— y con la opción de incorporar una antorcha de suelo, que son menos difundidas.

^{xviii} A Two-Day Intensive Course. Refinery Loss Control, IBC UK Conferences, enero de 1998.

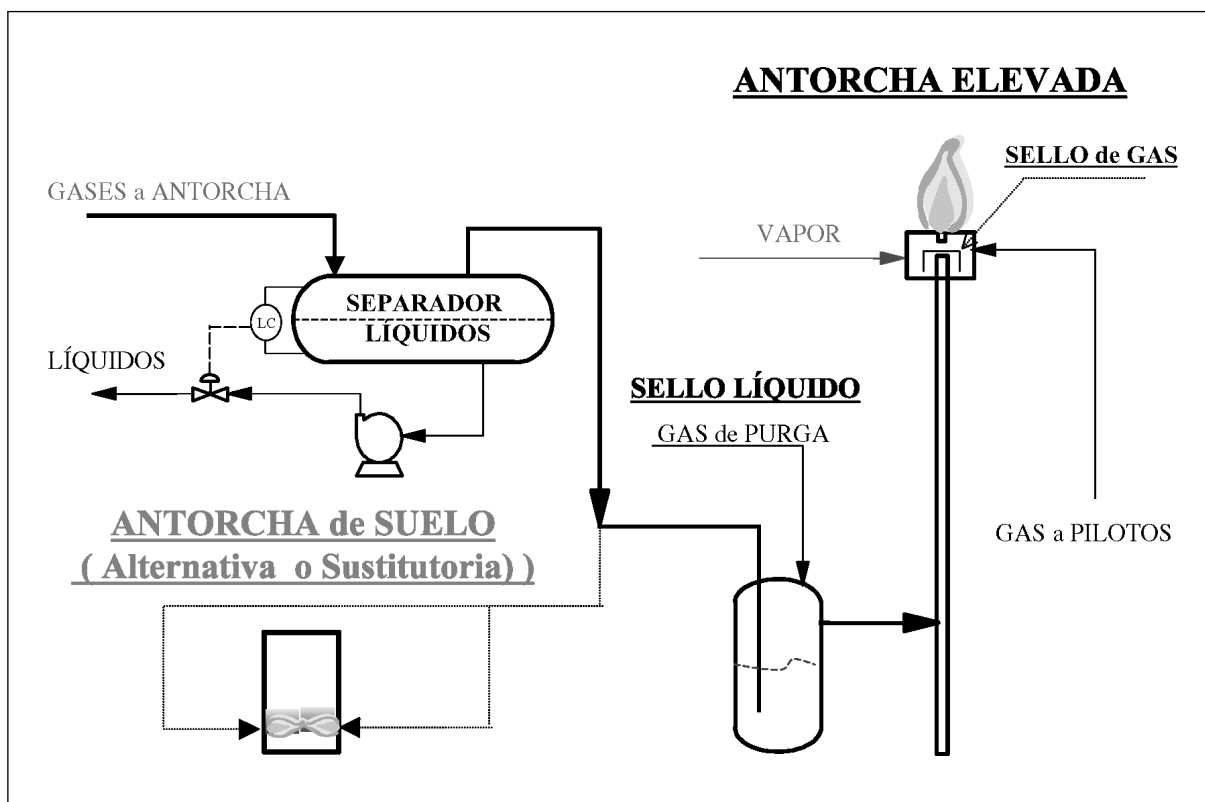


Figura 41. Diagrama de proceso simplificado del sistema de antorcha. Instalación de antorchas.

3.6. Plantas para tratamiento de agua residual

A diferencia de las emisiones a la atmósfera, que suelen contar con numerosos focos —chime-neas, antorchas, evaporativas, etc.— sin apenas conexión entre sí (exceptuando el combustible), todas las aguas residuales de la refinería son finalmente enviadas a una planta común de tratamiento, por lo que desde el punto de vista de las emisiones al medio líquido, la refinería funciona bajo el concepto «burbuja»²⁰.

No obstante, mejora mucho el funcionamiento y eficiencia final de la planta de tratamiento, si las diferentes corrientes son adecuadamente procesadas en el origen de la contaminación. Ejemplo de esta actuación son: neutralización de ácidos y bases procedentes de la regeneración de resinas intercambiadoras de iones, neutralización y decantación previa del cáustico gastado, reutilización del condensado de cabeza de la unidad de crudo en el desalador, tratamiento de aguas ácidas, etc.

De todos estos procesos, solamente el mencionado en último lugar, tratamiento de aguas ácidas, tiene entidad suficiente para considerarlo unidad individual de proceso.

3.6.1. Unidad de tratamiento de «aguas ácidas»

Propósito y principios

Casi todos los procesos de refino tienen sistemas de inyección de vapor para mejorar la destilación o separación de fracciones; cuando condensa, arrastra en disolución diversos contaminantes:

²⁰ El concepto «burbuja», que se discute con cierto detalle en el anexo al capítulo 5, en una primera aproximación puede considerarse que fija especificaciones para el conjunto de la refinería. Esto es, supone todas las instalaciones encerradas en una «burbuja» ambiental.

amoniaco y sulfuro de hidrógeno principalmente, con menores cantidades de cianuros, fenoles y otros hidrocarburos.

Una composición típica del agua ácida es 900 mg/l de sulfuro de hidrógeno, 2.000 mg/l de amoníaco, 200 mg/l de fenoles y 15 mg/l de ácido cianhídrico.

Antes de su reutilización (agua de lavado al desalador es el principal destino) o enviarla a la planta común de tratamiento, es necesario eliminar la mayor parte de los gases e hidrocarburos disueltos. Esto se consigue por agotamiento con arrastre por vapor en una o varias columnas especializadas.

Descripción del proceso

El proceso habitual consta de una etapa de agotamiento; en casos especiales, excepcionalmente elevada concentración de NH_3 o dificultades en las Plantas de Azufre para tratar este gas se recurre a dos etapas (véase sección VII.3.12.1) que evita el envío de NH_3 a la planta de azufre. La Figura 42 muestra un diagrama típico de la unidad.

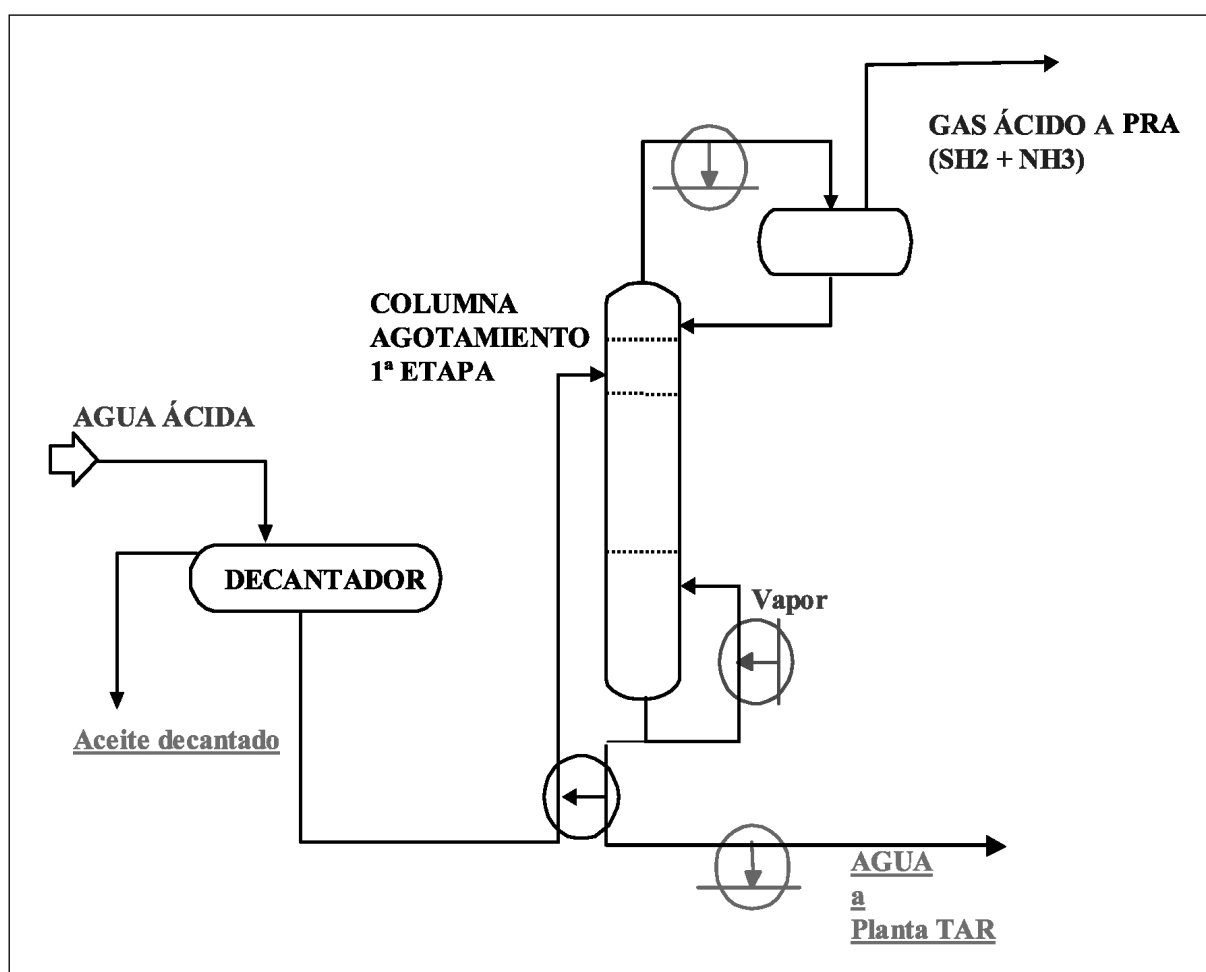


Figura 42. Diagrama simplificado del proceso en la unidad de aguas ácidas.

Las corrientes efluentes de las unidades de procesos son recogidas en un depósito, que tiene una doble misión: procurar reserva de la alimentación y actuar como un decantador donde se lleva a cabo separación de aceite. Desde el depósito el agua ácida se bombea vía un intercambiador carga/efluente, a la cabeza de la columna donde se agota en contracorriente con vapor, inyectado o generado en un rehervidor. La columna suele contar con reflujo de cabeza para reducir el contenido en agua del gas ácido.

La presión de operación en la columna varía entre 0,5-1,2 bar(r) dependiendo del destino del gas residual. Suele trabajar a pH ligeramente ácido para maximizar la eliminación de H_2S .

Los gases ácidos que salen de la columna pueden ser dirigidos o bien a una unidad de recuperación de azufre, a un mechero dedicado o a la antorcha ácida. Puesto que el gas enviado a quemar contribuye a la producción de SO_2 y NO_x , el destino a recuperación de azufre es preferido, y hoy día practica común. Normalmente el gas residual que abandona el depósito de reflujo contiene aproximadamente 30% v/v de agua.

3.6.2. Unidad de tratamiento de aguas residuales

Las aguas residuales de todo tipo: proceso, pluviales, sanitarias, purgas de torres de refrigeración, etc. se colectan y dirigen a la unidad de tratamiento de aguas residuales.

El caudal total de agua efluente depende en gran medida de dos circunstancias:

1. Condiciones climáticas.
2. Sistema de refrigeración.

Cuya influencia puede representar más de diez veces el volumen de proceso.

En el caso de refrigeración en circuito cerrado, el más corriente en España, dependiendo del grado de integración y calidad del agua bruta, la de proceso, idealmente, puede llegar a reducirse a 0,1-0,2 m^3/t crudo.

Además del agua de la refinería hay que considerar la procedente del deslastre de los petroleos que se descarga en las terminales marítimas, que siendo de relativa importancia tienen un tratamiento especial regulado por el convenio MARPOL.

Propósito y principios

Sin duda, el contaminante más significativo de las aguas de procesos esta formado por hidrocarburos, por lo que su eliminación es la función más característica de las Plantas TAR. La disminución de hidrocarburos va acompañada de un paralelo descenso de las últimas trazas de H_2S y sólidos en suspensión.

Las plantas son modulares, incorporando diferentes equipos según sean necesarios para alcanzar las especificaciones requeridas en la autorización de vertidos concedida a cada refinería, que no son necesariamente las mismas y vienen condicionadas en gran medida por las características especiales de la ubicación.

En algunas refinerías, donde existan problemas de eutrofización, la unidad se diseña para eliminar nitrógeno —amoniaco/nitratos— lo que además de encarecer el coste complica de manera importante la operación de la planta.

Las tradicionales instalaciones de tratamiento de aguas residuales son, a su vez, importantes focos de emisión de COV a la atmósfera y también los lodos formados constituyen la principal fuente de residuos sólidos.

Descripción del proceso

El proceso de tratamiento de las aguas residuales es muy similar en todas las refinerías²¹. Consiste de cuatro secciones principales²²:

²¹ Sería más exacto precisar «refinerías convencionales». En algunos casos debido generalmente a la relativa pequeña dimensión de la refinería o procesar aguas anormalmente bajas en contaminantes, se utilizan con éxito otros procedimientos más sencillos, tal como filtros percoladores. En España se produce esta situación en ASES.

²² Hay que señalar que no existe completo acuerdo en la denominación de los tratamientos. En España es frecuente encontrar que el aquí llamado Primario se conozca por Preliminar y los dos siguientes sean: Primario, flotación y Secundario, biológico. El criterio aquí seguido es seguido en el BREF sobre refino.

1. **Balsas de recogida.** Donde se gestiona la segregación y distribución del agua a tratar.
2. **Tratamiento primario.** Separa los hidrocarburos y sólidos en suspensión.
3. **Tratamiento secundario.** Elimina los hidrocarburos emulsionados y sólidos suspendidos de tamaño muy pequeño.
4. **Tratamiento terciario.** Elimina hidrocarburos disueltos, oxida el posible.

H₂S residual y en caso necesario realiza la nitrificación/desnitrificación.

En algunas refinerías se recurre a un último tratamiento con propósitos especiales que puede afectar al total o solamente una parte del agua efluente.

En la Figura 43 se muestra un esquema simplificado del sistema de recogida y tratamiento de las aguas.

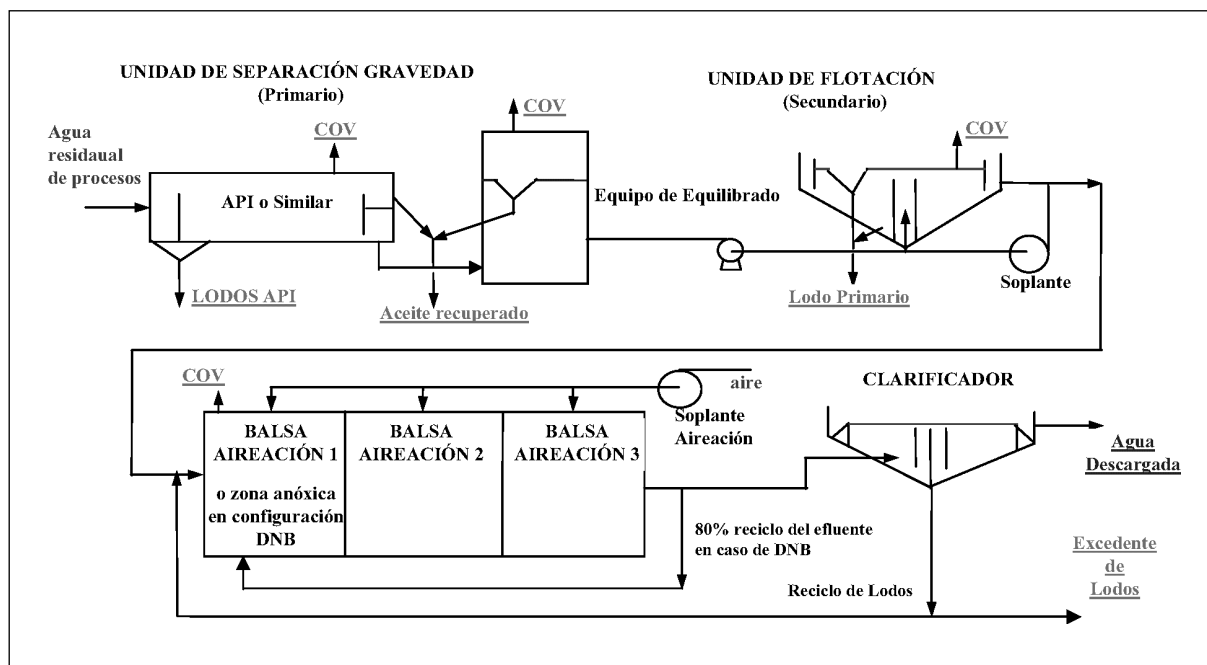


Figura 43. Esquema de planta de tratamiento de aguas residuales (esta configuración básica admite múltiples variantes).

4. Niveles actuales de emisiones y consumo de energía y materias primas

4.1. Metodología empleada en el presente capítulo

Este capítulo intenta informar sobre valores típicos de consumos y emisiones encontrados en las refinerías españolas. Aunque, siguiendo la metodología del BREF, ambas materias se incluyen dentro del mismo capítulo, existen importantes diferencias en la descripción y análisis de los dos conceptos.

- **Consumos.** Las refinerías conocen con suficiente precisión los valores del consumo energético de las diversas unidades de proceso por tratarse de un elemento esencial de la gestión. Al estudiar los datos de distintas refinerías debe procederse con cautela antes de establecer comparaciones (véanse las secciones II.1, II.6 y la posterior sección IV.3.4.1); factores tales como: fecha del diseño, accesibilidad a determinados combustibles (en diseño o actualmente), condiciones geográficas o climáticas (orografía, pluviosidad, temperaturas, régimen de vientos, etc.), mercados de crudos y productos, etc., pueden provocar desviaciones sensibles, sin por esto cuestionar su viabilidad técnica o económica.
- **Emisiones.** La disponibilidad de información individualizada para cada unidad no es general. El capítulo 7 del BREF de refino, «Conclusiones y recomendaciones», aclara:

La mayor parte de la información presentada por el GTT estaba centrada sobre técnicas genéricas de reducción. Se dispuso de muy poca información sobre las prestaciones de las técnicas de producción a considerar como MTD, y especialmente sobre los niveles de emisión y consumos alcanzados con esas técnicas de producción. Por lo común, estos datos proceden de los proveedores de tecnología o de la literatura en general.

En otras palabras, si bien es posible conocer con cierta precisión las prestaciones de un determinado equipo, por ejemplo: eficiencia de la absorción con aminas, es bastante más problemático pronunciarse sobre emisiones características de una planta de desulfuración de gasóleos.

Es importante recordar que no existe un rango preciso de emisiones asociado a una determinada tecnología. Por ejemplo: hornos y calderas pueden ser diseñados para quemar combustible gas o líquido a elección, el FCC funciona correctamente para un amplio rango de propiedades de la carga, etc.

No cabe duda que ciertas unidades tienen un determinado potencial contaminante: la alquilación con H_2SO_4 podría tener emisiones de este ácido, lo que no sucede con la de HF, y viceversa, pero esto no implica que correctamente operada y mantenida sea necesariamente un foco contaminante.

Para facilitar la consulta, se sigue el mismo orden de exposición que en el capítulo precedente:

- Unidades de proceso:
 - Refinería de «Hydroskimming».

- Refinería de conversión.
- Unidades optativas (lubricantes, petroquímica).
- Unidades auxiliares.
- Unidades características en la corrección de emisiones.

Se ha limitado la selección a tecnologías de uso generalizado, pasando al capítulo 7 las que no se encuentran en las refinerías españolas, que por lo común coinciden con las de escasa presencia en Europa. Por ejemplo: la gasificación del coque de petróleo es una tecnología aplicada en centrales térmicas, incluso en España, pero no se utilizan en el refino.

La diferente naturaleza y situación de consumos y emisiones ha inducido a realizar un tratamiento ligeramente distinto para cada una.

- **Consumos.** Básicamente se sigue la metodología del BREF de refino, incorporando una primera sección de información global sobre el sector español. Recoge el rango de los consumos energéticos totales de las refinerías: podría considerarse la extensión del «efecto burbuja»²³ a los consumos.

El BREF considera consumo de combustible y vapor por separado y en forma de rangos, lo que se presta a indeterminación: con frecuencia un valor fuera de rango en combustible consumido está en parte compensado por elevada producción de vapor (y viceversa). En menor medida también vapor y electricidad pueden ser sustitutorios.

- **Emisiones.** La situación española es fiel reflejo de la europea, recogido en el BREF de Refino²⁴: las refinerías ajustan sus métodos de control y análisis para el cumplimiento de la legislación vigente. Sólo se controlan individualmente aquellas plantas de proceso que tengan un tratamiento legislativo individualizado (FCC, PRA, Grandes Instalaciones de Combustión, Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, Unidades de Recuperación de Vapores) y obviamente la «burbuja» legal de la refinería.

Las emisiones de todas las unidades y técnicas de refino presentan aspectos comunes:

1. Las emisiones atmosféricas son, en su mayoría, procedentes de los combustibles utilizados en los hornos. En todos los casos, el volumen de humos es prácticamente proporcional a la cantidad de combustible consumida, y los potenciales contaminantes son fruto de su composición —SO₂—, condiciones de la combustión —CO—, o ambas —NO_x y partículas—, por lo que no puede hablarse de características de la tecnología. Consúltense las siguientes Secciones en esta GUÍA acerca de MTD en combustión:
 - Sección V.6.2.1, sobre SO₂.
 - Sección V.6.2.2, sobre CO.
 - Sección V.6.2.3, sobre NO_x.
 - Sección V.6.2.5, sobre partículas.
2. Todas las unidades y equipos presentan un potencial riesgo de emisiones por fugas, derrames, etc., compuestas esencialmente de hidrocarburos. Esta clase de incidentes pertenecen a dos categorías:
 - a) Fugas o escapes de pequeña magnitud: La minimización de este riesgo se consigue mediante la aplicación de las MTD sobre mantenimiento, conservación y buenas prácticas de operación que se desarrollan con más detalle en la sección V.6.1.2.

²³ El concepto «burbuja» fue introducido en el pie de página de la sección III.6 y será desarrollado con mayor amplitud en el capítulo 5.

²⁴ La escasa información cuantitativa aportada en el BREF procede en su mayor parte de solamente dos refinerías (sobre un total de 100), que además, por sus especiales circunstancias, distan mucho de poder ser consideradas representativas.

- b) Episodios de grandes derrames: Las actuaciones ante episodios de grandes derrames forman parte del Estudio de Seguridad y Plan de Emergencia Interior, que tiene autorización administrativa específica (Real Decreto 1254/1999), aunque la solicitud de AAI debe incorporar los aspectos relevantes a este respecto.
- 3. Las aguas residuales se envían siempre a tratamientos comunes: de Aguas Ácidas o de Aguas Residuales. Constituyen el ejemplo más claro de metodología «burbuja» en la aproximación MTD. Otro factor a tener en cuenta en las aguas residuales es el elevado grado de reciclo de la mayor parte de las corrientes, que dificulta la consideración individualizada de cada planta.
- 4. Los residuos sólidos son, en todo caso, de menor incidencia medioambiental, pero bien diferenciados según origen.

En síntesis: respetando la descripción por unidades de proceso establecida por el BREF (salvo las consumidoras de hidrógeno según se dijo en la sección III.3.4), se presentan los datos de forma diferente conforme se trate de consumos o emisiones.

— Información sobre consumos.

- Se ofrecen los rangos típicos encontrados en el refino español.

— Información sobre emisiones.

- Se presentan los rangos típicos en el refino español de manera acorde con lo exigido legalmente:
 - Individualmente: FCC, PRA, Grandes Instalaciones de Combustión, Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, Unidades de Recuperación de Vapores.
 - De forma conjunta la «burbuja» legal de la refinería.

En principio, todas las tecnologías tendrán en este capítulo un tratamiento común en cuanto a sus emisiones (combustión, evaporación de COV, generación de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos, etc.). En aquellas unidades que presenten características específicas, reales o potenciales, se incluirá en el vector correspondiente una explicación sobre las mismas.

4.2. Consumos totales de las refinerías

En esta sección se ofrecen los consumos globales de las refinerías españolas. Como puede advertirse los rangos son relativamente amplios, consecuencia directa de la distinta complejidad.

En particular, las refinerías que integran producción de etileno presentan una marcada discontinuidad, a causa del intensivo consumo energético, térmico y mecánico, de esta clase de unidades.

Puede observarse las relativamente elevadas exportaciones energéticas, fruto principal de la alta participación de la cogeneración.

TABLA 16
Rango «burbuja» en consumos de las refinerías españolas

	Valores absolutos			Valores relativos		
	Unidades	Mínimo	Máximo	Unidades	Mínimo	Máximo
Combustible	t FOE/año	250.000	1.000.000	t FOE/t carga	0,055	0,125
Vapor	t/año	0	-(865.000)	t/t carga	0	-(0,115)
Energía eléctrica	MWh/año	-(10)	-(600.000)	MWh/t carga	0	-(0,07)
Agua bruta	m³/año	1.200.000	11.000.000	m³/t carga	0,3	1,5

Esta Tabla no pretende ser un balance energético, sólo quiere mostrar la disparidad de valores que es posible encontrar, función de las variables repetidamente señaladas a lo largo del texto.

Debido a la singular estructura de ASES, no ha sido considerada en la comparación, si bien, cara a la evaluación de sus MTD, podrá utilizar como referencia los consumos específicos de las otras refinerías.

Todas las cifras son brutas, por lo que las exportaciones energéticas están consideradas en el consumo de combustible. Esta aclaración es particularmente válida para el vapor, el valor «0» significa que la refinería no importa vapor, en todo caso lo exporta.

4.3. Unidades de proceso

El consumo total de la refinería está normalmente dominado por unos pocos procesos. La destilación, atmosférica y al vacío, responde del 35-40% del total de la energía consumida en las unidades de proceso, seguida por los hidrotratamientos con 18-20%. El FCC suele ser autosuficiente, las necesidades térmicas se suministran a partir del coque quemado en el regenerador (aproximadamente 5% de la alimentación).

4.3.1. Unidades de destilación primaria

Consumos

A pesar del alto nivel de integración térmica normalmente aplicado, la destilación de crudo (atmosférico y vacío) está entre las mayores consumidoras de energía a causa del gran volumen de alimentación (2-12 Mt/a) y elevadas temperaturas del proceso (350-400 °C).

Varios procesos aguas abajo de la unidad atmosférica (por ejemplo, recuperación de gases) utilizan el calor a elevada temperatura contenido en diferentes extracciones laterales de la columna. El número de extracciones en la columna de vacío se elige para maximizar la integración térmica más bien que por el número de productos requeridos.

El consumo de servicios auxiliares en estas unidades se expresa en la Tabla 17.

TABLA 17

	Unidades	Atmosférico	Vacío
Combustible	(MJ/t)	400-690	400-800
Electricidad	(kWh/t)	4-7,6	1,5-4,5
Vapor de agua producido	(kg/t)	25-30	20-60
Agua de refrigeración	m³/t ($\Delta T = 17\text{ °C}$)	4,0	3-5

Nota: Reemplazar los eyectores de vapor por bombas de vacío reducirá el consumo de vapor y la generación de agua residual, pero incrementa el consumo eléctrico.

Emisiones

Atmosféricas

Humo de combustión en hornos: Su gran consumo implica elevado caudal.
Potenciales riesgos de fugas y derrames de hidrocarburos.
Los incondensables de los eyectores de vacío se envían a quemar en alguno horno.

Aguas residuales

(El principal productor, el desalador, ha sido descrito como unidad individual.)
Contienen NH_3 o NaOH procedente del control de corrosión en el sistema de cabeza.
La unidad de vacío genera aguas ácidas que se envían al apropiado tratamiento.

Residuos

Los más abundantes proceden del desalador que, como se ha dicho, se considera separadamente. En destilación primaria se generan durante la limpieza de las columnas; la cantidad depende del método de limpieza y contenido en agua y sólidos del crudo procesado.

4.3.2. Desalador

La cantidad de impurezas inorgánicas contenidas en el crudo depende tanto de su origen como de la manipulación que haya sufrido desde el pozo hasta la refinería.

Consumos

El agua usada en el desalador es a menudo bruta o parcialmente tratada cuando procede de otras fuentes en la refinería.

TABLA 18
Condiciones típicas de operación en los desaladores

Densidad de crudo kg/m^3 (a 15 °C)	< 825	825-875	> 875	Residuo atmosférico
Agua de lavado, % v/v	2-4	4-7	7-10	10
Temperatura (°C)	115-125	125-140	140-150	>150
Consumo eléctrico		0,075-0,15 kWh/t alimentación		

Emisiones

Atmosféricas

No se producen en cantidades significativas.

Agua residual

El desalador es un gran contribuyente al agua residual de procesos (30-100 l/t de carga). Genera un lodo aceitoso y una corriente de agua salada a alta temperatura (posiblemente la más contaminada de la refinería) que se envía a la planta TAR.

TABLA 19
Propiedades típicas del agua generada en el desalador

Variable	Unidades	Valor
Temperatura	°C	115-150
Sólidos en suspensión	mg/l	50-100
Aceite emulsionado	—	Alto
Hidrocarburos disueltos	mg/l	50-300
Fenoles	mg/l	5-30
Benceno	mg/l	30-100
DBO	—	Alto
DQO	mg/l	500-2.000
Amonio	mg/l	15-20
Nitrógeno total (N-Kj)	mg/l	50-100
Sulfuros (como H ₂ S)	mg/l	10

Residuos sólidos

La cantidad de lodos del desalador depende del contenido en sólidos del crudo, la eficiencia del separador y el modo y frecuencia de la limpieza. El lodo contiene metales, óxido de hierro, arcilla, arena, agua emulsionada (5-10%), aceite, parafina (20-50%).

4.3.3. Reformado catalítico

Consumos

TABLA 20
Consumos en las unidades de reformado españolas

	Unidad	Semirregenerativo	Continuo
Combustible	(MJ/t)	1.500-3.700	2.000
Energía eléctrica	(kWh/t)	5-40	5
Vapor generado AP	kg/t	750-(90)	500
Agua de refrigeración	(m ³ /t) $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1-20	5,5
Retorno de condensado	(t/kt)	20	—
Catalizador (contiene Pt)	t/(Mt/a)	Se regenera y recupera el Pt	

Algunas unidades incluyen el hidrotratamiento de la nafta.

En España existe un excedente de capacidad de reformado, por lo que las unidades menos eficientes solamente funcionan en puntas de producción.

Emisiones

Atmósfera

Humos de combustión en hornos: Son función directa del combustible empleado, según datos de la Tabla 20.

Humos de regeneración: La problemática es ligeramente distinta según se trate de unidades semirregenerativas o continuas. La principal diferencia estriba en el carácter permanente de las emisiones de los reformados continuos, mientras que en los semirregenerativos la operación se lleva a cabo en ciclos de seis meses a dos años.

Para evitar que pueda escapar a la atmósfera pequeña cantidad de polvo del catalizador y compuestos organoclorados procedentes del activador del catalizador (también se han detectado trazas de dioxinas y furanos) y mínimas cantidades de SO₂, los humos originados en la regeneración se purifican en un lavador con agua alcalinizada, permanente en el reformado en continuo mientras que el semirregenerativo puede tener instalación provisional.

La manipulación y almacenamiento de los cloruros orgánicos usados durante la regeneración tiene un relativamente bajo potencial de riesgo de escape.

Agua residual

El agua residual contiene altos niveles de aceites, sólidos en suspensión, DQO, y relativamente bajos niveles de sulfuros, cloruros, amoníaco y mercaptanos.

Residuos sólidos

En el reformado catalítico se emplea un catalizador que contiene platino, y se contrata con el suministrador la devolución del catalizador desactivado para la regeneración y recicló. El catalizador gastado es aproximadamente 20-25 t/año para una refinería de 5 Mt/año.

4.3.4. Hidrodesulfuración e hidrotratamiento

En esta sección se consideran los procesos de hidrogenación cuyo fin último es purificar la alimentación sin variar sustancialmente el peso molecular de los componentes.

Consumos

La Tabla 21 resume algunos consumos típicos de estos procesos.

TABLA 21

	Unidades	Nafta	Destilados	GOV
Combustible	MJ/t	200-1.130	127-500	300-800
Electricidad	kWh/t	5-18	10-46	10-30
Vapor	kg/t	10-60	60-150	60-150
Agua refrigeración	(m ³ /t, ΔT = 10 °C)	2-4,2	1,3-3	2-3
Agua lavado	kg/t	40-50	30-40	30-40
H ₂	kg/t	1-15	1-15	10-100

Emisiones

Atmosféricas

Emite los procedentes de los humos del horno de calentamiento: SO₂, NO_x, etc.

Existen los potenciales riesgos de fugas y derrames de hidrocarburos, siempre presentes en las unidades de las refinerías.

Hay que vigilar los escapes de polvo durante las operaciones de carga, descarga y presulfurado del catalizador.

Los incondensables de los eyectores se queman en algún horno o caldera.

Aguas residuales

Genera un caudal de 30-55 l/t de carga, que ha de ser enviada al tratamiento de aguas ácidas.

En las partes frías de los hidrotratamientos de destilados medios y pesados se forman depósitos de cloruro y sulfato amónicos que se eliminan por lavado con agua.

Residuos

Cuando los catalizadores han perdido cierto nivel de actividad preestablecido, se descargan y analizan para determinar la actividad potencial remanente. Si ésta es mayor del 70% original se envían a regenerar a una empresa especializada; en caso de resultar menor, se eliminan como residuo por medio de un gestor autorizado.

La cantidad suele ser 50-200 t/a para una refinería de 5 Mt/a.

También pueden aparecer volúmenes relativamente modestos de tamices moleculares, u otro de-secante, gastados.

4.3.5. Tratamiento de productos

En esta sección se reflejan datos sobre endulzamiento de productos ligeros. Las referencias al desparafinado catalítico están resumidas en sección VII.1.3.1.

Consumos

TABLA 22
Consumos en el «endulzamiento» de productos

	Unidades	Valor
Electricidad	(kWh/t)	1-10
Vapor consumido	(kg/t)	10-25
Cáustico	(kg/t)	0,02-0,15

Emisiones

Atmosféricas

No generan humos de combustión.

En las potenciales emisiones de COV por fugas y derrames, aquellos estarán contaminados con compuestos de azufre (por ejemplo, disulfuros).

La purga de aire en el separador de disulfuros (< 400 ppm de disulfuros) se quema en algún mechero dedicado.

Aguas residuales/residuos

En el proceso extractivo, una corriente residual de disulfuros abandona el separador, habitualmente se quema o envía al combustible líquido residual; también puede ser vendida o reciclada a hidrotratamiento.

La mayor parte de las refinerías regeneran el cáustico gastado, pero a veces se produce un exceso, principalmente en el prelavado, que debe ser eliminado. Usualmente, estas cantidades son pe-

queñas y pueden ser fácilmente tratadas: en el sistema de la propia refinería, reutilizadas en algún otro servicio o enviadas a eliminación externa. La cantidad de cáustico gastado generada varía entre 0,05-1,0 kg/t de alimentación, con un contenido en hidrocarburos superior a 50 g/l y presentando sulfuros y fenoles.

(Dependiendo de las refinerías, las corrientes anteriores son consideradas como parte de las aguas residuales y tratadas como tales, o como residuos, y se gestionan dentro del sistema de gestión de residuos que tengan establecido.)

4.3.6. Isomerización

Los consumos y emisiones de estas plantas dependen en gran medida de su configuración (las unidades de reciclo presentan valores 2-2,5 veces más elevados que las de un solo paso) y de las instalaciones para separar las normal e isoparafinas: adsorción/desorción o columna de isohexanizadora.

El proceso requiere atmósfera de hidrógeno para minimizar la deposición de coque, pero el consumo es prácticamente despreciable.

El ciclo del catalizador es entre dos y más de diez años, dependiendo de la operación. El catalizador promovido por cloruros — AlCl_3 conteniendo Pt—, requiere la adición de pequeñas cantidades de compuestos organoclorados.

Consumos

TABLA 23
Consumos específicos en el proceso de isomerización

	Unidades	Valor
Electricidad	(kWh/t)	20-30
Vapor de agua consumido	(kg/t)	300-1.100
Agua de refrigeración	(m ³ /t, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$)	1-15

Emisiones

Atmosféricas

Las procedentes de los humos generados en los hornos de calentamiento.

Además del potencial riesgo aleatorio de emisión de COV existe el derivado de la manipulación de los clorocarbonos utilizados para activar el catalizador.

El gas de refinería procedente de la columna estabilizadora es normalmente tratado con cáustico para eliminar el HCl.

Aguas residuales

Los potenciales contaminantes del agua son hidrocarburos procedentes del pote de agua del depósito de reflujo y los derrames. También puede haber fugas de hidróxido sódico originadas en el sistema de lavado. El agua residual de procesos contiene cloruros, lavados cáusticos, relativamente baja concentración de H_2S y NH_3 , y elevado pH. La salmuera del secador de la alimentación contiene CaCl_2 e hidrocarburos, y su caudal depende del contenido en humedad de la alimentación y comúnmente se purga a la planta de aguas residuales.

Residuos

El principal residuo originado en este proceso es lodo de CaCl_2 , u otros desecantes. Cuando se trata de tamices moleculares se eliminan como un residuo sólido no regenerable, cuyo caudal y composición son específicos de cada planta.

Los catalizadores suelen ser regenerados por los suministradores para recuperar el metal noble, por lo que no provocan residuo.

4.3.7. Viscorreducción

Consumos

TABLA 24

	Unidades	Valor
Combustible	(MJ/t)	400-800
Electricidad	(kWh/t)	3-15
Vapor de agua consumido	(kWh/t)	5-30
Agua de refrigeración	(m ³ /t, $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	2-10

La electricidad consumida se refiere a viscorreducción con «horno». El combustible quemado, 1,0-1,5% en peso, representa el 80% de los costes de operación. La viscorreducción en «soaker» reduce el gasto en aproximadamente 30-35%.

Emisiones

Atmosféricas

Los propios de los humos del horno de calentamiento.

Los escapes y fugas aleatorias que pueden contener H_2S y mercaptanos generados en la pirólisis de la carga.

El gas producido contiene H_2S y debe ser enviado a la planta de aminas.

También se emiten partículas durante el decoquizado del horno y las operaciones de limpieza, por lo general, dos veces al año.

Aguas residuales

Los vapores de cabeza del fraccionador son condensados parcialmente y acumulados en el depósito de reflujo, donde separan tres fases: la gaseosa de hidrocarburos, una fase líquida oleosa y el agua residual (alto pH); ésta se envía a la planta de tratamiento de aguas ácidas; el caudal es aproximadamente 1-3% sobre el volumen de alimentación.

TABLA 25

Características del agua residual de la unidad de viscorreducción

Propiedad	Concentración (mg/l)	Propiedad	Concentración (mg/l)
Aceite libre	50-100	H_2S	10-200
DQO	500-2.000	NH_3 (N-Kj)	15-50
HCN	10-300	Fenoles	5-30

Residuos

Los residuos generados en la viscorreducción proceden de la limpieza. Se generan discontinuamente a un ritmo de 20-25 t/año para una refinería de 5 Mt/año. Contiene entre 0-30% de lodo aceitoso.

4.3.8. Craqueo catalítico

Hoy día la inmensa mayoría de los FCC se alimentan con productos del tipo de GOV, GOCoque o aceite desasfaltado, y sólo de forma ocasional incorporan cantidades relativamente modestas de fondos de la columna de destilación atmosférica, por lo común de buena calidad.

Consumos

Virtualmente todo el calor requerido en la unidad de FCC se libera en el regenerador. El catalizador usado depende grandemente del tipo de producto requerido y puede ser de base sílice-alúmina incorporando tierras raras y/o metales preciosos o del tipo basado en zeolitas.

TABLA 26

	Unidades	FCC	RCC
Combustible	(MJ/t)	100-2.000	120-2.000
Electricidad	(kWh/t)	3,6-50	2-60
Vapor consumido	(kg/t)	30-475	50-300
Vapor producido	(kg/t)	40-60	100-170
Agua de refrigeración	(m ³ /t, $\Delta T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	5-20	10-20
Reposición de catalizador	(kg/t)	0,4-2,5	2-4

Emisiones

Atmosféricas

Dentro de la refinería una de las fuentes con mayor potencial de contaminación atmosférica es el FCC. Debido a este protagonismo, en la estrategia de combatir las emisiones atmosféricas, la legislación las excluye de la «burbuja» común, y se tratan con mayor detalle, divididas por contaminantes.

Proviene principalmente del regenerador y están formadas por CO, CO₂, NO_x, partículas (en especial finos del catalizador) y SO₂ (pueden llegar a representar 20-30% del total de SO₂ liberado en la refinería, 15-30% del NO_x, y 30-40% de partículas). Las emisiones del FCC son muy variables entre las distintas refinerías, reflejando la amplia dispersión de alimentaciones (contenido en nitrógeno, azufre y metales), junto a las desiguales condiciones de operación del regenerador y recuperación de calor.

- **CO₂:** El regenerador podría ser considerado un horno de proceso quemando combustible un tanto especial: residuo carbonoso cuyo contenido en azufre y nitrógeno es función principal de la proporción de estos elementos presentes en la alimentación. El volumen de residuo depositado sobre el catalizador depende en primer lugar de dos variables: características de la carga y severidad de la operación. Como valor puramente orientativo, se puede admitir que con las cargas medias de las refinerías españolas, el coque depositado es del orden de 4-6%

de la alimentación, lo que conduce a una producción de CO_2 en el entorno de 160-220 kg/t de carga.

- **CO:** En España las seis unidades de FCC existentes pertenecen a la variante de combustión completa, por lo que no requieren caldera de CO auxiliar. En estas condiciones, el contenido de CO en los humos del regenerador es sensiblemente inferior al límite actual de la legislación española, establecido en 500 mg/Nm^3 por el Real Decreto 833/75.
- **NO_x :** En los regeneradores de combustión completa la temperatura es inferior a 700°C (los regeneradores con calderas de CO pueden superar 1.000°C), por lo que la formación de NO_x por oxidación del nitrógeno del aire comburente es muy reducida. La mayor parte proviene de la oxidación de los compuestos nitrogenados fijados en el coque, cuya concentración es proporcional al contenido en nitrógeno de la carga. Esto da lugar a una gran variabilidad en la cantidad del NO_x formado. Por lo común, $50\text{-}500 \text{ mg/Nm}^3$.
- **Partículas:** Probablemente el aspecto más singular de las emisiones del FCC. Esta unidad suele ser la mayor fuente de partículas en las refinerías que cuentan con este tipo de instalaciones. Se forman a partir del catalizador por dos mecanismos:
 1. El de mayor importancia se presenta en los humos del regenerador: Como consecuencia del continuo movimiento del catalizador, es inevitable cierto grado de abrasión que genera partículas muy finas. Los sistemas de captación ofrecen menor eficiencia cuanto menor es el tamaño de la partícula a retener, por lo que alguna cantidad de estos finos escapa a la chimenea.
Con las actuales medidas de control se alcanzan niveles inferiores a 150 mg/Nm^3 .
 2. La manipulación del catalizador, con la purga y reposición prácticamente continua, puede dar lugar a pérdidas y vertidos. Para reducir en lo posible esta potencial fuente de emisión se aplican las MTD sobre conservación, reseñadas en la sección V.6.1.2.

La composición del catalizador fresco, silicatos complejos de aluminio y magnesio, no es particularmente nociva para la salud, pero el catalizador gastado contiene Ni y V depositados a partir del contenido en la carga.

- **SO_2 :** En las reacciones de pirólisis catalizada, características del FCC, el azufre presente en la carga se distribuye de la siguiente manera:
 1. Una parte importante pasa a la forma de H_2S , y como tal es separado en la absorción con aminas y finalmente recuperado como azufre elemental.
 2. Los productos de la reacción presentan un contenido en azufre proporcional al de la alimentación.
 3. Parte del azufre está combinado con los hidrocarburos pesados que forman el coque depositado sobre el catalizador. Este residuo al quemarse en el regenerador libera el azufre en forma de SO_2 que sale con los humos de la combustión.

La concentración es muy variable, depende evidentemente del azufre que entre con la alimentación. El límite legal está establecido en $2.500\text{-}3.400 \text{ mg/Nm}^3$ que las refinerías alcanzan mediante la selección de carga a la unidad con el apropiado contenido en azufre.

Aguas residuales

Genera un caudal de agua ácida de 60-90 l/t de carga; la Tabla 27 muestra algunas de sus características. Desde el punto de vista medioambiental no tienen excesiva trascendencia puesto que invariablemente son dirigidas a la planta de tratamiento de Aguas Ácidas y desde allí, en su práctica totalidad, recirculadas, con preferencia al desalador.

TABLA 27
Características típicas de las aguas ácidas procedente del FCC

Fuente de agua ácida	Parámetro	Unidad	Valor	
Vapor usado en purga y regeneración del catalizador	Impurezas metálicas procedentes de la alimentación	ppm	n.d.	
Depósito de reflujo cabeza fraccionador			S.T.	D.T.
	Proporción s/alimentación	% v/v	7-10	13
	Volumen	m ³ /h	20-40	15
	H ₂ S	ppm	10-200	35
	HCN	ppm	1-300	1,2
	DQO	ppm	500-2.000	8
	N-Kj	ppm	15-50	n.d.
	NH ₃	ppm	n.a.	11
	Fenoles	ppm	5-30	35
	Aceite libre	ppm	50-100	n.d.
Lavado cáustico de hidrocarburos	Caudal m ³ /h Fenatos y ácidos cresílicos	128 n.d.		

ST: Datos del BREF sobre la calidad del agua condensada Sin Tratamiento.

DT: Valores típicos de refinerías españolas Después del Tratamiento en aguas ácidas.

Residuos

El gran volumen de catalizador empleado de forma continua propicia que pueda encontrarse en el pavimento de la unidad, bien por factores fortuitos, pero con cierta asiduidad (derrames, arrastres por el viento, etc.), o sistemáticos (manipulación de la purga intermitente/continua del catalizador gastado). La Tabla 28 tomada del BREF de refino muestra algunas características de los residuos sólidos generados en el FCC.

TABLA 28
Residuos sólidos generados en el FCC

Fuente	Cantidad	Composición
Reemplazamiento del catalizador durante el mantenimiento general	Regenerador 50 t/4 años	Sólido pulverulento consistente en SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , carbón, refractario y metales
Finos del catalizador	Cabeza de regenerador, ciclones, Precipitador Electrostático	Polvo conteniendo altos niveles de Ni, V (Sb)
Lodos del tanque de <i>slurry</i>	Según sistema de filtración	10-30% de aceite (depende del drenaje), PAH

4.3.9. Coquización retardada

Consumos

La cantidad de agua de reposición requerida depende de las pérdidas por evaporación y la purga al desalador; con este fin puede usarse el efluente tratado.

El agua utilizada en el corte del sólido durante el decoquizado de los depósitos está altamente contaminada con hidrocarburos insaturados y partículas de coque.

TABLA 29

	Unidades	Valores
Combustible	(MJ/t)	800-1.200
Electricidad	(kWh/t)	20-30
Vapor de agua consumido	(kg/t)	50-60
Vapor de agua producido	(kg/t)	50-125
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	6-10

Emisiones

Desde el punto de vista medioambiental, la característica distintiva de este proceso es el tratamiento dado a los finos de coque.

Atmosféricas

Incluyen los humos del horno y fugas aleatorias. Además la retirada del coque de los depósitos (coquización retardada) puede producir escapes de partículas e hidrocarburos residuales a la atmósfera. Los principales contaminantes son:

- Compuestos de azufre: (H_2S y mercaptanos) pueden escapar a la atmósfera desde la corriente de aguas ácidas en el condensador de cabeza.
- Hidrocarburos: pueden emitirse a través de válvulas de seguridad de depósitos de reflujo, enfriamiento, operaciones de almacenamiento y manipulación, derrames y descargas de agua y residuos.
- Partículas: almacenamiento, trituración y manipulación del coque verde se realizan en húmedo prácticamente sin emisiones al aire.

Aguas residuales

El agua residual se genera en la retirada del coque, purgas en la manipulación, agua ácida en la cabeza de la columna fraccionadora, operaciones de enfriamiento y en la inyección de vapor, debiendo ser tratadas.

La cantidad de agua residual generada en la coquización es alrededor de 25 litros por tonelada de alimentación. Contiene H_2S , NH_3 , sólidos en suspensión (finos de coque con alto contenido en metales), DQO, alto pH, partículas, hidrocarburos, compuestos de azufre, cianuros y fenoles.

No existen análisis detallados de la contaminación de este agua porque es transferida directamente a la planta de Aguas Residuales de la refinería.

Residuos

Los residuos sólidos generados en la coquización son polvo de coque (partículas de carbón con hidrocarburos) y lodos conteniendo hidrocarburos y coque.

4.3.10. Calcinación de coque

Consumos

TABLA 30

	Unidades	Valor
Electricidad	(kWh/t)	13,2
Gas de refinería	(kg/t)	0,03
Vapor de agua producido	(kg/t)	0,1
Vapor de agua consumido	(kg/t)	2,4

Emisiones

El coque de petróleo destinado a calidades calcinadas, tiene un bajo nivel de contaminantes, por lo que, a pesar de que la mayor parte del calor necesario para la calcinación se genera por combustión de los volátiles de la propia materia prima, las emisiones de SO₂ son muy reducidas.

En España solamente existe una instalación para calcinación, de tecnología «horno circular con solera giratoria».

Desde la salida del enfriador rotativo hasta los silos de calcinado hay un sistema de captación del polvo, con la finalidad de aspirar de la parte superior de las cintas transportadoras, los finos de coque en suspensión y separarlos mediante filtración, con el fin de evitar contaminación ambiental.

El aire conteniendo finos de coque en suspensión pasa por un equipo de filtración (filtro de mangas) formado por mangas de lona, las cuales están soportadas por un armazón metálico que evita su deformación por efecto de la depresión interior. El aire ya filtrado que pasa por el interior de las mangas, es aspirado por soplantes y se envía limpio a la atmósfera.

4.3.11 Hidrocraqueo

Consumos

En la Tabla 31 se presentan algunos valores sobre estos consumos.

TABLA 31
Consumo de Servicios Auxiliares en las unidades de Hidrocraqueo

	Unidades	Valores	
		Hidrocraqueo	Hidroconversión
Combustible	MJ/t	400-1.200	600-1.000
Electricidad	(kWh/t)	20-150	50-110
Vapor de agua producido	(kg/t)	30-300	200-300
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	10-300	82-10*

* (DT = 10 °C).

Emisiones

Atmosféricas

Emite los procedentes de humos del horno de calentamiento: SO₂, NO_x, etc.

Existen los potenciales riesgos de fugas y derrames de hidrocarburos, siempre presentes en las unidades de las refinerías.

Durante la maniobra se forma sobre el catalizador un recubrimiento carbonoso que lo desactiva, por lo que es preciso eliminarlo periódicamente, lo que se realiza por quemado en ciclos de 1 a 4 años. En las operaciones de regeneración, carga y descarga podría escapar polvo de catalizador

Los incondensables de los eyectores se queman en mecheros preparados para tal fin.

Aguas residuales

Genera un caudal de agua ácida de 50-110 l/t de carga, que ha de ser enviada al tratamiento de agotado por vapor.

Las características distintivas de esta corriente son: alta DQO combinada con relativamente baja DBO, elevada concentración de amoníaco y excepcionalmente puede contener trazas de catalizador contaminado con Ni/V.

Residuos

Se trata de un proceso exotérmico, que utiliza catalizadores de Co, Ni, Mo, o W soportados en una matriz de alúmina; asimismo se encuentran catalizadores de alúmina fluorada, arcillas activadas, sílice-alúmina o zeolitas. También se emplean tamices moleculares u otro desecante para quitar el agua que pueda contener la carga.

Tiene el problema común a la eliminación todos los catalizadores usados, que en hidrocrackeo se renuevan cada <1-4 años. La cantidad suele ser 50-200 t/a para una refinería de 5 Mt/a.

4.3.12. Alquilación

En España, todas las unidades existentes son de HF por lo que limitaremos el tratamiento de las emisiones a esta tecnología.

Consumos

TABLA 32

Consumo por t de alquilato producido		Tecnología	
Servicios auxiliares	Unidades	Ácido sulfúrico	Ácido fluorhídrico
Electricidad	(kWh)	4	20-65
Combustible	(MJ)	n.a.	1.000-3.000
Vapor	(kg)	830	100-1.000
Agua de refrigeración	(m ³) ($\Delta T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$)	72	62
Agua bruta	(m ³)	0,08	n.d.
Productos químicos			
Ácido fresco	(kg)	78-120	0,2-1,15
Cáustico	kg, NaOH 100%	0,41	0,57
Cal	n.d.	n.d.	

NOTA: El consumo de AlCl_3 y CaCl_2 anhidro depende de las condiciones de operación (contenido en agua de la alimentación y reacciones colaterales).

Emisiones

Una característica de las unidades de alquilación es el extremo rigor en las medidas que afectan a seguridad y medioambiente, sin duda alguna las más severas en las refinerías. Al solicitar el permiso de instalación es necesario acompañar el estudio de seguridad, y eventualmente el Análisis Cuantitativo de Riesgos, según la legislación aplicable.

Atmosféricas

Por una parte emite los clásicos de humos del horno de calentamiento: SO_2 , NO_x , etc.

Como siempre, está latente riesgo de fugas y derrames accidentales de hidrocarburos.

El potencial escape de HF se contempla en el estudio de seguridad.

Durante paradas, operaciones de limpieza, etc., pueden liberarse compuestos organofluorados de penetrante olor.

Aguas residuales

Genera agua ácida, que se envía al tratamiento de agotado por vapor.

Como características distintivas de esta corriente:

Lleva ácido gastado y haluros disueltos o en suspensión.

La concentración de F después del tratamiento con cal es de 10-40 ppm.

Residuos

Produce 7-70 kg de lodos por kg de HF usado (contenido en sólidos de 3-30%).

Los lodos de alquilación por HF son muy característicos: los forman hidrocarburos y productos de polimerización disueltos, cloruros y fluoruros inorgánicos, así como CaF_2 .

4.3.13. Producción de éteres

Consumos

La reacción de eterificación es exotérmica, por lo que es crítico refrigerar para mantener la temperatura adecuada para obtener la eficiencia de conversión óptima.

TABLA 33

	Unidades	Valores
Electricidad	(kWh/t éter)	12-53,4
Vapor de agua consumido	(kg/t éter)	1.000-2.000
Agua de refrigeración	m ³ /t, ($\Delta T = 10\text{ }^\circ\text{C}$)	2-30

Emisiones

Atmosféricas

Estos procesos no requieren equipos de combustión, por lo que no existen humos

Al igual que en todas las unidades de proceso, está latente el riesgo de emisiones de COV por las válvulas de seguridad, venteos, etc.

Aguas residuales

Posible contaminación por fugas y derrames de hidrocarburos, metanol y éteres en las purgas de la recuperación del alcohol.

La purga de agua tiene un caudal de 1-2 m³/t. A diferencia de otras corrientes de refinería, contiene componentes oxigenados. Se han encontrado los siguientes rangos típicos:

- DQO: 50-200 mg/l.
- N-Kj: 5-20 mg/l.
- Otros contaminantes: alcoholes, éteres y ácidos (fórmico o acético).

Residuos

Catalizador gastado, sin posibilidad de regeneración. Cada dos años debe ser cambiado, purgando con vapor a la antorcha antes del reciclado para la recuperación de su contenido en paladio. El grado de contaminación por hidrocarburos es muy bajo.

Algunos esfuerzos para reciclar las resinas no han tenido éxito.

4.3.14. Procesos de separación de gases

Consumos

TABLA 34

	Unidades	Valores
Electricidad	(kWh/t)	15-20
Vapor de agua consumido	(kg/t)	300-400
Agua de refrigeración	m ³ /t, ($\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1-2

Emisiones

Atmosféricas

Las unidades de recuperación de gases trabajan a baja temperatura, por lo que existen diseños que no tienen equipos de combustión; caso de tenerlos son de pequeña potencia, por lo que las emisiones por esta vía son muy escasas.

El principal potencial contaminante es por COV a partir de hidrocarburos ligeros procedentes de diversos equipos: depósitos y válvulas de seguridad, venteos de gas durante la regeneración de los tamices moleculares, gas de refinería (C₁/C₂), fugas del sistema de refrigeración, operaciones de almacenamiento y manipulación.

De manera excepcional, en algunas alimentaciones a las refinerías se ha encontrado mercurio, que se concentra en las secciones de cabeza, particularmente enfriadores, en especial de ligeros, GLP y naftas. Al vaporizar los equipos es necesario comprobar si se ha dado este caso.

El proceso final en la preparación de GLP es la incorporación de algún odorizante²⁵, que suelen ser mercaptanos y sulfuros volátiles. Las potenciales salidas a la atmósfera incluyen fugas o derrames de estos compuestos, o en el desplazamiento de gases de los depósitos, bien durante el lle-

²⁵ La peculiar estructura comercial que existía en España, donde el GLP era expedido al público por «BUTANO S.A.» conllevaba que en muchas refinerías no se incorporase el odorizante, responsabilidad final de la comercializadora. Actualmente existe una práctica mixta.

nado o por expansión térmica. También se emiten los productos formados en la combustión de estos vapores, incluyendo algo de SO₂ formado.

Aguas residuales

Prácticamente inexistente. Siempre es posible la presencia de fugas accidentales.

Residuos

Existe el riesgo potencial de escapes al terreno de hidrocarburos procedentes de tamices moleculares gastados, y durante la adición del odorizante.

4.3.15. Producción de bases lubricantes

Los consumos y emisiones característicos de las refinerías europeas se expresan para cada proceso.

Desasfaltado

El desasfaltado por extracción con disolventes es un proceso intensivo de energía, a causa de la gran cantidad de calor requerida para evaporar el disolvente, del cual se pierde aproximadamente el 1% en función de la extensión de la recuperación. La siguiente tabla presenta los rangos típicos de esta clase de unidades.

Consumos

TABLA 35

Por 1.000 t de carga		Valores
Combustible	MJ	130-150
Energía eléctrica	MWh	12,2-21
Vapor de agua	t	166-900
Agua de refrigeración		Nulo (máxima refrigeración aérea)

Emisiones

Atmosféricas

Se pueden emitir COV de los disolventes desde los tanques de almacenamiento. También se producen las emisiones debidas a los humos de hornos.

Agua residual

En la etapa de recuperación del disolvente, se deben tomar precauciones para evitar que éste contamine el agua u ocasionar la fuga de componentes aceitosos.

Residuos sólidos

Hay escasa o nula producción de residuos.

Extracción de aromáticos

Consumos

TABLA 36
Servicios auxiliares, típicos por m³ de carga

Combustible	MJ	862
Electricidad	kWh	5
Vapor de agua	kg	8
Agua de refrigeración	m ³ ($\Delta T = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$)	12,5

Emisiones

Atmosféricas

Se producen las emisiones típicas de los hornos de proceso de la unidad.

Existe la posibilidad de escapes de COV generados por los disolventes desde los tanques de almacenamiento.

No es un proceso en que se originen emisiones significativas.

Agua residual

Se genera un caudal de 2-4 m³/t de producto, conteniendo 15-25 ppm de furfural o 10-15 ppm de NMP.

Residuos sólidos

La producción de residuos es escasa o nula.

Unidad de hidrogenación a alta presión

TABLA 37
Servicios auxiliares, típicos por kt de carga

Combustible	t	11,5
Electricidad	kWh	26
Consumo neto de vapor(*)	t	200
Agua de refrigeración	m ³ ($\Delta T = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$)	110

* (50% se recupera como condensado).

Emisiones

Atmosféricas

Se producen las emisiones típicas de los hornos de proceso de la unidad.

No se dan circunstancias relevantes de proceso que deriven en emisiones significativas.

Agua residual

Se genera agua de lavado de los intercambiadores en cantidad variable, dependiente del tipo de carga, que se envía al sistema de tratamiento de efluentes líquidos de la refinería.

Residuos

Periódicamente (típicamente, cada dos años) se renueva el catalizador por agotamiento de su actividad, y debe gestionarse como residuo peligroso. Es un catalizador convencional de Co/Mo o de Ni/Mo similar a los de otras unidades de hidrotratamiento.

Desparafinado por disolventes

Consumos

TABLA 38

	Unidades	Valores (desparafinado)
Combustible	(MJ/t)	50-1.300
Electricidad	(kWh/t)	55-160
Vapor de agua consumido	(kg/t)	300-800
Agua de refrigeración	(m ³ /t, $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$)	0-10

Datos calculados a partir de los originales del BREF, donde figuran agrupados con la extracción de aromáticos.

Emisiones

Atmosféricas

Puede haber fugas y emisiones de los filtros de parafina, y evaporación de disolventes en los tanques de almacenamiento. Y las emisiones típicas de los humos de los hornos.

Agua residual

El agua de proceso suele contener 1-3 ppm de metil-etil cetona/Tolueno.

Residuos sólidos

Escasa o nula generación de residuos.

Hidroacabado

Consumos

TABLA 39

	Unidades	Valores (desparafinado)
Combustible	(MJ/t)	300-550
Electricidad	(kWh/t)	25-40
Vapor de agua consumido	(kg/t)	100-150
Agua de refrigeración	(m ³ /t, $\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	5-15

Emisiones

Atmosféricas

Fuga de COV en válvulas de seguridad, recuperación de disolvente, bridas, sellos, etc.

Agua residual

Fugas por bridas, sellos, etc.

Residuos sólidos

No se generan residuos.

4.3.16. Producción de betunes por oxidación

El soplado de betunes es un proceso poco consumidor de servicios auxiliares.

Consumos

TABLA 40

	Unidades	Valores
Electricidad	kWh/t	15-35
Vapor de agua (producción)	kg/t	—(100-200)
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Nula (supone máxima refrigeración por aire)

Emisiones

Atmosféricas

Se producen las emisiones propias de los hornos de proceso.

También se emiten los vapores de cabeza del oxidador, con un caudal de de 0,07-0,3 Nm³ aire/t carga, que están formados por hidrocarburos ligeros, N₂, O₂, CO₂ y SO₂, que se queman a más de 800 °C para asegurar su completa destrucción.

Pueden producirse fugas accidentales en los sistemas de cabeza arrastrando hidrocarburos y H₂S. En los tanques de carga superior se forman aerosoles.

Agua residual

Se produce agua ácida en cabeza del oxidador. Puede tener un flujo de hasta 5 m³/h, y contiene partículas, H₂S y H₂SO₄, compuestos aromáticos, HPA, productos de oxidación, etc.

Residuos sólidos

Se forman emulsiones de aceite ligero, agua y partículas.

4.3.17. Petroquímica. Producción de aromáticos

La complejidad y variedad de productos obtenidos afectan al consumo de energía que, además de otros factores, depende del contenido en aromáticos de la alimentación, la extensión del intercambio térmico y de la tecnología. Las reacciones para obtener aromáticos pueden ser exotérmicas —hidrotratamientos— o intensivas en energía —destilaciones— por lo que existen múltiples oportunidades de integración térmica, que son aprovechados en el diseño de las unidades más modernas, o implantados mediante modificaciones en las existentes.

Consumos

TABLA 41
Producción de Aromáticos; consumos típicos y rendimientos de productos^{xix}

	Configuración del proceso		
	Gasolina de Pirólisis ⁽¹⁾	HidroDesAlquilación ⁽²⁾	Reformado ⁽³⁾
Consumos (por t de alimentación)			
Gas de refinería	3 ⁽⁴⁾ -35 kg	Producción neta = 8 GJ ⁽⁵⁾	3-10 kg
Vapor (t)	0,5-1	< 0,1	0,5-1,5
Electricidad (MWh)	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Producción (t/t alimentación)			
Benceno	0,2-0,35	0,83	0,12-0,24 ⁽⁶⁾
Tolueno	—	—	0-0,030 ⁽⁷⁾
Paraxileno	—	—	0,23-0,48
Ortoxileno	—	—	0-0,25 ⁽⁸⁾

⁽¹⁾ Basado en una unidad con fraccionamiento, hidrogenación y extracción (líquido-líquido o destilación extractiva), pero excluyendo el tratamiento de TX y más pesados (fracción C₇+).

⁽²⁾ Basado en una unidad con hidrodesalquilación de TX, la siguiente eliminación de productos ligeros y pesados y recuperación de benceno.

⁽³⁾ Basado en una planta alimentada con reformado (rico en aromáticos) y produciendo benceno puro, tolueno puro (o desproporción de tolueno), paraxileno puro y ortoxileno puro (o isomerización de o-xileno) pero excluyendo el reformado de la nafta.

⁽⁴⁾ Puede ser 0 en algunas unidades sin horno de calentamiento.

⁽⁵⁾ Por cada tonelada de alimentación los procesos consumen 2,0 GJ de combustible, pero también genera 10,0 GJ, resultando en un exceso de combustible gaseoso de 8,0 GJ por tonelada.

⁽⁶⁾ Son posibles mayores producciones usando hidrodesalquilación extensiva de tolueno en lugar de desproporción o transalquilación.

⁽⁷⁾ El máximo no corresponde a la configuración usual de las plantas de aromáticos, en las cuales todo o parte del tolueno es revalorizado a una mezcla de xilenos y/o benceno.

⁽⁸⁾ La combinación «máximo ortoxileno/mínimo paraxileno» es improbable, pues las necesidades del mercado de paraxileno son mucho mayores que las de ortoxileno.

^{xix} [CEFIC, 2000 #113], Referenciado LVOC_BREF_FINAL, sección 8.3.2.

Emisiones

Las emisiones en las plantas de aromáticos son debidas, en su mayor parte, al consumo de servicios auxiliares: combustibles, agua de refrigeración, vapor, etc. No existen especiales circunstancias que conduzcan a emisiones específicas.

Atmosféricas

Las principales emisiones al aire se muestran en la Tabla 42^{xx}.

TABLA 42

Fuente	Contaminante				
	NO _x	SO ₂	CO/CO ₂	COV	Partículas
Combustión en hornos	X	X	X	X	
Fuentes accidentales					
Venteos de tanques, tomas de muestra, equipo rotativo, etc.	X	X	X	X	X
Operaciones de mantenimiento				X	
Fugas				X	
Hornos para regeneración	X	X	X	X	

Aguas residuales

En la producción de aromáticos el caudal de aguas residuales es muy pequeño o nulo, dependiendo la cantidad de la exacta configuración de cada planta. En todos los casos, la principal fuente es el agua recuperada en los acumuladores de cabeza de las torres, por condensación del vapor utilizado para agotamiento y arrastre, o el procedente de eyectores. Estas corrientes contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos (emulsionados o disueltos) y son recirculados a la refinería o enviadas a la planta de tratamiento de aguas residuales para su depuración.

Algunos procesos emiten mínimas cantidades de cáustico gastado que contiene sulfuros y DQO, que se envían al sistema de drenajes.

Finalmente, como en todas las unidades, está presente el riesgo de fugas, purgas de tanques, aguas de lavado y pluviales, etc., en este caso contaminadas por hidrocarburos aromáticos.

Residuos

Durante el funcionamiento normal, no existe prácticamente generación de residuos.

De manera intermitente se producen:

- **Catalizadores gastados:** Generalmente recuperados por el suministrador.
- **Adsorbentes:** Arcillas, alúmina o tamices moleculares. Después de regenerados para eliminar hidrocarburos se envían a vertedero.
- **Lodos y material polimerizado:** Recuperado del equipo durante las operaciones de mantenimiento. Según las disponibilidades de cada unidad se elimina por reciclado (a coquización, fuelóleo, etc.), incineración o envío a vertedero controlado.

^{xx} [CEFIC, 2000 #113], Referenciado LVOC_BREF_FINAL, sección 8.3.3.

4.3.18. Petroquímica. Producción de olefinas ligeras

El proceso de pirólisis con vapor es marcadamente endotérmico y requiere grandes cantidades de energía a alta temperatura ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) para conseguir la conversión de la alimentación en los hornos de diseño especial. El gas procedente de los hornos se enfría rápidamente y comprime a más de 35 bar. La separación y purificación de los productos formados se realiza a muy baja temperatura ($< -150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Todo ello conduce a que los requerimientos de energía —térmica y mecánica— sean muy importantes.

Para optimizar los consumos, todos los diseños están muy integrados, intentando recuperar el máximo de energía, en particular la procedente de los gases efluentes de los hornos, que debido a su alta temperatura pueden aportar gran parte de la potencia necesaria en compresión, lo que usualmente se lleva a cabo generando vapor de agua a elevada presión y temperatura, $> 100\text{ bar}$ y sobre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, que acciona las turbinas de los compresores.

Consumos

El consumo energético es con mucho el principal coste de operación de las unidades de olefinas; existe bastante dificultad para conseguir y publicar este tipo de información, que las compañías suelen considerar confidencial. No obstante se ha realizado una encuesta en 42 unidades europeas, que después de depurar los datos ha mostrado los resultados registrados en la Tabla 43 donde se han utilizado dos referencias, «etileno» e «hidrocarburos de alto valor», como término de comparación.

TABLA 43

Producción de olefinas ligeras; consumo energético con diferentes alimentaciones

Alimentación	GJ/t de Etileno	GJ/t de hidrocarburos de alto valor
Etano	15-25	12,5-21
Nafta	25-40	14-22
Gasóleo	—	18-23

El consumo de energía de las unidades de pirólisis se muestra en la Figura 44, pero como no se ha tenido en cuenta el tamaño, antigüedad, localización o alimentación, hay una clara ausencia de correlación. No obstante, el análisis muestra que el rango se reduce de 25-40 GJ/t al referirlo a «tonelada de etileno» a 15-20 GJ/t si la referencia es «toneladas de productos de alto valor».

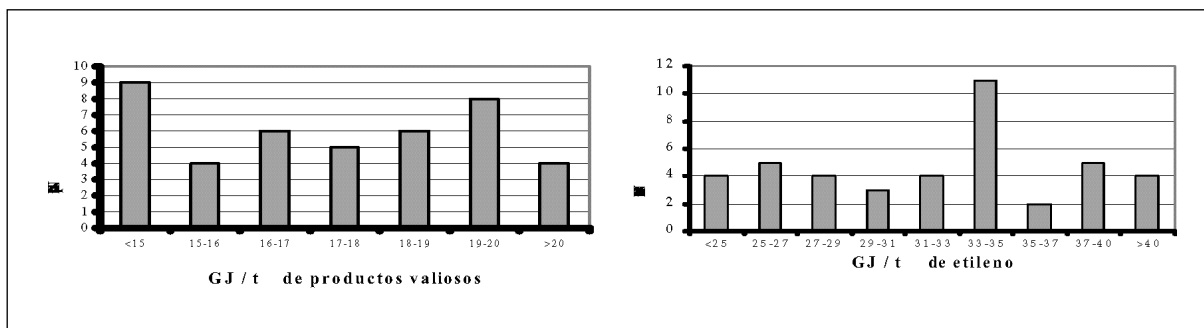


Figura 44. Plantas de pirólisis: consumo energético.

Emisiones

Atmosféricas

La Tabla 44 resume los principales contaminantes junto a los orígenes y rangos de los niveles encontrados en la mayoría de las plantas europeas^{xxi}. Las emisiones de COV en fuentes puntuales no son significativas en unidades bien operadas.

TABLA 44

Fuente	NO _x	SO ₂	CO/CO ₂	COV	Partículas
Hornos principales	X	X	X	X	
Turbinas de gas ⁽¹⁾	X	X	X	X	
Calderas fuelóleo ⁽²⁾	X	X	X	X	X
Fuentes puntuales ⁽³⁾	X	X	X	X	X
Actividades Mantenimiento				X	
Emisiones fugitivas				X	
Decoquizado hornos	X	X	X	X	
Eliminación de gas ácido		X			
Hornos para regeneración	X	X	X	X	
Factor de emisión (kg/t)	1,0-2,8	0,01-3,3 ⁽¹⁾	0,2-1,0	0,03-6,0	0,05-1,5 ⁽²⁾

⁽¹⁾ Incluye unidades consumiendo gasóleo y GOV hasta 1% de azufre.

⁽²⁾ Incluye unidades que consumen el fuelóleo de pirólisis en las calderas auxiliares.

⁽³⁾ Venteos atmosféricos, puntos de muestra, antorchas, almacenamiento intermedio.

Aguas residuales

Al igual que en la práctica totalidad de las plantas de procesos, existen corrientes de: agua de refrigeración, purgas de calderas, y superficiales (lluvia o limpieza). Además, las plantas de pirólisis emiten tres corrientes características:

- Agua de procesos.
- Cáustico gastado.
- Agua de inyección en el decoquizado (cuando se usa esta técnica).

Los principales contaminantes encontrados son los clásicos en refinerías: hidrocarburos, sales inorgánicas disueltas y partículas sólidas. La Tabla 45 resume las singularidades de estas instalaciones. Cuando las unidades de pirólisis están integradas con refinerías, las aguas residuales se envían al tratamiento común (planta TAR) por lo que son muy escasos los problemas adicionales que pueden plantear.

TABLA 45

Contaminante	Fuente
Aromáticos monocíclicos, naftaleno, fenol y otros hidrocarburos, sulfatos	Condensado (vapor de dilución), agua de enfriado o lavado, decoquizado
Cáustico gastado, sulfato y tiosulfato sódicos	Lavado cáustico, derrames de coque, pesados y aceites, muestreo
«Green Oil» (polimerización de C ₂)	Hidrogenación de acetileno
Coque en agua	Sistema de decoquizado en húmedo
Fosfatos, aminas	Sistema de purgas en calderas y hornos

Debido a la importante magnitud del calor a disipar, las plantas de olefinas suelen tener su propio sistema de agua de refrigeración, donde aparece la problemática habitual en estas unidades auxiliares. La marcada insaturación de los productos les hace muy propenso a la polimerización.

^{xxi} [CEFIC, 2000 #110], Referenciado LVOC_BREF_FINAL, sección 7.3.2.

Residuos

Las plantas de olefinas generan escasa cantidad y variedad de residuos cuando se alimentan con gases o nafta, siendo algo más elevada si emplean gasoil (que no es el caso español). Los residuos con mayor importancia relativa son:

- **Lodos orgánicos:** Formados principalmente por material polimerizado. Se presenta en las operaciones de parada y puesta en marcha, limpieza habitual de la planta, purga y limpieza de filtros en bombas, limpieza de cambiadores, etc.
- **Coque:** Separado en los sistemas de purificado de gases durante las operaciones de decoquizado de los hornos.
- **Catalizadores gastados:** Los catalizadores utilizados en estas plantas, fundamentalmente para hidrogenación de acetilenos y gasolinas, suelen tener una vida útil de alrededor de cinco años. Por lo común, con los suministradores existen contratos de retirada del catalizador gastado.
- **Adsorbentes:** Alúmina y tamices moleculares se emplean como desecantes del gas. Suelen renovarse cada 3-4 años. Se envían a vertedero después de regenerarlos para eliminar hidrocarburos.
- **Purgas de disolventes:** para eliminar H_2S y CO_2 en el gas, se instalan columnas de aminas y lavado cáustico. A pesar de que las aminas son regeneradas, se produce degradación en pequeña escala. Para controlar la calidad del disolvente se realizan purgas periódicas que arrastran cierta cantidad de producto sólido formado por la polimerización del gas.

4.4. Unidades auxiliares

4.4.1. Almacenado y manipulación de productos en refinerías

Consumos

Se requiere un pequeño gasto de electricidad para mezcladores (tanques de crudo), y sistemas de bombeo.

Los productos viscosos consumen cantidades proporcionalmente moderadas de vapor para calentamiento de productos y acompañamiento de líneas.

Emisiones

Atmosféricas

La emisión más característica durante el almacenamiento y manipulación de crudo de petróleo y sus derivados son los COV. En hidrocarburos líquidos se producen por evaporación durante el almacenamiento y como resultado de cambios en el nivel, por llenado y vaciado de los tanques. Aún equipados con techo flotante, se producen considerables salidas de COV.

Realmente, las pérdidas en los parques de tanques se deben principalmente al sellado imperfecto o a través de los accesorios, en particular en los depósitos de gasolina. En esta área cobra particular importancia la aplicación de las MTD descritas en el capítulo 5.

Las emisiones de COV desde los tanques representan más del 40% del total de la refinería. Se ha podido comprobar que las estimaciones de pérdidas según la última revisión API están en razonable acuerdo con otros procedimientos, siempre que en todos los casos los análisis se realicen durante un período de tiempo suficientemente largo.

Cuando se transfieren líquidos a recipientes a la presión atmosférica, la fase vapor en el depósito receptor es a menudo desalojada al exterior. También al formular los productos se emite desde los tanques de mezclado, válvulas, bombas y durante la propia operación de mezcla.

Emisiones al agua

Las fugas de válvulas y bridas contaminan las aguas pluviales, en cantidad que depende de la calidad del mantenimiento. Los fondos de los tanques (básicamente emulsiones de agua y aceite) son purgados periódicamente; con frecuencia la concentración de aceite es de hasta 5 g/l. Por supuesto, si el purgado no se controla adecuadamente se pueden escapar hidrocarburos con el agua.

Residuos y contaminación del suelo

Los residuos procedentes de los tanques están constituidos por los lodos extraídos de los fondos durante las inspecciones periódicas. También se generan por pérdida de producto durante operaciones tales como drenaje del agua, o por vertidos causados por fallos en el tanque o tuberías, o por rebose accidental del tanque. Los derrames pueden contaminar el suelo durante la manipulación, especialmente en el proceso de carga, por lo general debido a errores humanos.

Los lodos de los fondos de tanque contienen óxidos de hierro, arcilla, arena, agua, hidrocarburos líquidos y parafinas emulsionadas, fenoles y metales.

4.4.2. Producción de hidrógeno

Véase también la sección VII.1.8. sobre producción de hidrógeno por gasificación de residuos. Al no estar presente esta tecnología en el refino español y solo muy escasamente en el europeo se ha considerado dentro de la categoría «Tecnologías Emergentes».

Reformado con vapor

Es la única tecnología para producir hidrógeno presente en las refinerías españolas.

La reacción de reformado con vapor necesita gran cantidad de calor a alta temperatura, del que una parte importante se pierde con los humos.

Estas unidades están entre las más importantes usuarias de catalizador, que consiste en 25-40% de óxido de níquel depositado sobre una matriz refractaria de bajo contenido en sílice. No es regenerable y se reemplaza cada cuatro o cinco años.

Consumos

TABLA 46

Consumos del reformado con vapor utilizando gas natural como alimentación

	Unidades/t H ₂	Valores
Combustible	MJ	35.000-80.000
Electricidad	kWh	90-800
Vapor de agua consumido	kg	2.000-8.000
Agua de refrigeración	m ³ ($\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	10-300

Emisiones

Atmosféricas

Sólo se producen las emisiones típicas de los humos de la combustión, principalmente NO_x. Los óxidos de azufre son mínimos porque usualmente se utiliza combustible de bajo azufre. La elección

del sistema de recuperación de calor tendrá un mayor efecto sobre la producción de NO_x , puesto que afecta tanto a la cantidad de combustible quemado como a la temperatura de llama.

Las emisiones de NO_x de una unidad de reformado por vapor usando gas o nafta ligera como combustibles y utilizando quemadores de bajo NO_x (es una de las MTD en combustión) son 25-40 mg/MJ (100-140 mg/Nm³, 3% O_2).

Agua residual

Prácticamente no se producen aguas residuales.

Residuos

El único residuo reseñable es el catalizador gastado, formado por níquel absorbido sobre una matriz de alúmina, por lo que su problemática es la común a los restantes catalizadores.

4.4.3. Sistemas de refrigeración

En el proceso IPPC se ha editado un BREF horizontal sobre refrigeración industrial. Para mayor información se aconseja consultar este documento^{xv}.

Los requerimientos de energía para enfriamiento dependerán del sistema de enfriado elegido junto con la estrategia aplicada.

Consumos

En los procedimientos de refrigeración por agua, se consume energía eléctrica por las bombas de recirculación del agua y los ventiladores, mientras que los aerorrefrigerantes utilizan electricidad sólo en los ventiladores.

Las torres de refrigeración consumen agua (por evaporación y arrastres) en el rango del 5% del caudal recirculado, lo que viene a representar 0,23 m³ de agua por tonelada de crudo procesado. Se precisan productos químicos para controlar la corrosión, incrustación, microorganismos, etc.

Emisiones

La principal «contaminación» generada por los sistemas de refrigeración es el calor, aumentando la temperatura del fluido refrigerante. En refinerías, el incremento de temperaturas en el agua suele ser 10-15 °C.

Atmosféricas

En circuito cerrado puede haber emisiones de hidrocarburos, presentes en el agua a causa de fugas, que son arrastrados a la atmósfera por el aire de enfriamiento. Se han encontrado valores de entre 0,5-85 gramos de hidrocarburo por m³ de caudal recirculante.

El enfriamiento por inyección directa (solamente utilizado en la coquización retardada) genera gran cantidad de vapores.

^{xv} *Draft Reference Document on Cooling Systems*, EIPPCE, adoptado formalmente en diciembre de 2001.

Aguas residuales

Los consumos de agua y energía, y la contaminación de las aguas, son los problemas medioambientales fundamentales en los sistemas de enfriado. Otros efectos relacionados con el medio ambiente incluyen la generación de ruidos (97-105 dB(A) en el origen) y formación de penacho en las torres de refrigeración.

Los principales contaminantes a considerar en el enfriamiento por agua son los aditivos antiensuciantes conteniendo cloruro y/o bromuro, y los productos anticorrosión conteniendo zinc, cromo, molibdeno, etc. Se debe poner atención especial en el uso de aditivos dispersantes en los sistemas cerrados de agua de refrigeración, particularmente cuando la purga se envía a la separación de aceite en la planta TAR donde pueden interferir el proceso de decantación.

El enfriamiento por inyección directa en la coquización retardada utiliza gran cantidad de agua con severa contaminación, pero es corregida «in situ».

Residuos

La operación del agua de refrigeración (especialmente en las grandes instalaciones) es automática y en muchos casos los aditivos, almacenados en contenedores, son manipulados, aplicados y transportados por los suministradores. El mismo tratamiento tienen los posibles lodos retirados de las balsas durante las operaciones de limpieza, que también realizan las compañías especializadas. Por tanto, la generación y retirada de los residuos no es un problema destacable en los sistemas de refrigeración^{xv}.

4.4.4. Sistemas de energía

Los sistemas de energía son probablemente la actividad más importante desde la perspectiva del medio ambiente atmosférico. La incidencia sobre el medio hídrico o de generación de residuos es proporcionalmente mucho menor.

La energía (térmica y mecánica) necesaria para transformar las materias primas en productos es proporcionada por la combustión de hidrocarburos que generan emisiones principalmente a la atmósfera.

Capacidad y consumo energético

Capacidad de los sistemas de energía: individualmente las plantas de combustión varían ampliamente desde menos de 10 a más de 200 MWt. El consumo energético de las plantas de combustión se mueve entre 200 y más de 17.000 TJ/año. El consumo de las refinerías de conversión profunda (hasta casi 10% del crudo) es más de tres veces superior a las de simple «Hydroskimming» (3% del crudo).

Combustibles de la refinería: La relación entre combustibles líquidos y gaseosos es una función de varios factores, entre los cuales destacan: tamaño, grado de complejidad, eficiencia en la recuperación de GLP y la extensión en la que el gas de refinería es procesado para obtener otros productos (por ejemplo olefinas) o exportado a plantas químicas adyacentes. La relación gas/líquido varía desde 80/20 en una refinería moderadamente simple a 40/60 en una altamente compleja. Existe una gran diferencia en las características de los combustibles líquidos utilizados en las refinerías europeas

Generación de vapor: La generación de vapor requiere 2.700-3.200 MJ por tonelada de producción. Al agua de alimentación se le dosifican productos químicos para el acondicionamiento de los circuitos de agua, vapor y condensado.

^{xv} *Draft Reference Document on Cooling Systems*, EIPPC, adoptado formalmente en diciembre de 2001.

Aproximadamente, la generación de 100 t/hora de vapor requiere 1,5-3 t/año de inhibidores de corrosión y 2-4 t/año de agentes antiincrustantes.

Plantas de gasificación: Al no existir en las refinerías de España instalaciones GICC, estas plantas se tratan en el Capítulo VII sobre tecnologías emergentes.

Emisiones típicas de los sistemas de energía

Las siguientes Tablas 46 a 51 ofrecen una panorámica de las emisiones que puede esperarse en los principales sistemas de combustión, hornos y calderas, y en algunas ocasiones motores de gas.

TABLA 47
Emisiones de CO con óptimos quemadores y diseño (mg/Nm³)

	Gas	Combustible líquido de refinería
Hornos de proceso	5-80	20-100
Calderas	5-80	20-100
Motores	10-150	

TABLA 48
Emisiones de CO₂ con óptimos quemadores y diseño (kg/kg combustible)

	Gas	Combustible líquido de refinería
Hornos de proceso	2,6-3	3,2-3,3
Calderas	2,6-3	3,2-3,3

TABLA 49
Emisiones de NO_x con óptimos quemadores y diseño (mg/Nm³)

	Gas	Combustible líquido de refinería	
		0,3% N	0,8% N
Hornos de proceso ⁽¹⁾	70-150	280-450	330-600
Calderas	100-300	300-450	350-600
Motores	250-400		

NOTA: El precalentamiento del aire de combustión, al aumentar la temperatura de llama favorece la producción de NO_x en todos los casos.

⁽¹⁾ En instalaciones modernas, con quemadores optimizados para producir bajas emisiones de partículas, aún con combustibles de bajo contenido en nitrógeno, el nivel de NO_x se sitúa en el entorno de 650 mg/Nm³.

TABLA 50
Emisiones de partículas con óptimos quemadores y diseño (mg/Nm³)

	Gas	Combustible líquido de refinería
Hornos de proceso	< 5	20-250
Calderas	< 5	20-250

TABLA 51
Emisiones de metales con óptimos quemadores y diseño (mg/Nm³)

Metales (As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, V y compuestos) dados como la suma de todos los elementos	Gas	Combustible líquido interno de refinería
Hornos de proceso	0	5-10
Calderas	0	5-10

TABLA 52
Emisiones de SO_x con óptimos quemadores y diseño (mg/Nm³)

	Gas	Combustible líquido de refinería		
		0,2% S	1% S	3% S
Hornos de proceso	5-100	350	1.700	5.000
Calderas	5-100	350	1.700	5.000

Gestión energética

En la actualidad se utilizan tres metodologías para establecer un índice de eficiencia energética. A continuación se describen brevemente:

- Consumo específico de energía (SEC en el acrónimo inglés). Es el más simple: no toma en consideración la complejidad de la refinería; representa la relación entre la energía consumida y las toneladas de carga procesadas. En las refinerías europeas varía entre 1 a más de 4 GJ/t de carga.
- Método de los productos^{xxii}. Este procedimiento considera la energía interna de los productos generados en la refinería, calculando un índice de consumo específico de energía por tonelada de energía interna de los productos generados. La suma de cada índice individual por la respectiva cantidad de producto proporciona el índice de consumo energético para el total de la refinería. Algunos cálculos indican que idealmente este valor debería ser entre 2,4 y 2,9 GJ por tonelada, mientras que en la realidad varían entre 1 y 4,8.
- Índice de intensidad energética (EII en el acrónimo inglés). Es una medida usada para comparar los consumos energéticos en refinerías, que sí refleja los tipos y capacidades de las unidades existentes. La norma se basa sobre el consumo energético de aproximadamente 300 refinerías en todo el mundo. El valor medio obtenido para todo el mundo fue 92 con un rango entre 62 a 165.

4.5. Plantas para tratamiento de gases residuales

4.5.1. Reducción de azufre

El azufre, presente en muchas corrientes de proceso, termina en forma de H₂S mezclado con otros gases. La eliminación del ácido sulfhídrico se logra convirtiéndolo en azufre elemental, que se comercializa.

La transformación se realiza en dos fases:

^{xxii} 318, Philipsen, Blok y al., 1998.

1. Aislamiento del H_2S de los restantes componentes gaseosos.
2. Reacción del H_2S previamente separado para obtener azufre sólido.

En los siguientes apartados se ofrece alguna información sobre consumos y emisiones en ambas etapas del proceso.

Unidad de absorción de H_2S por Aminas

Consumos

TABLA 53
Consumos de servicios auxiliares en tratamiento con aminas (por t de H_2S recuperado)^{xxiii}

	Unidades	Valores
Electricidad	(kWh/t)	70-80
Vapor de agua consumido	(kg/t)	1.500-3.000
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	25-35

Emisiones

Todas las corrientes que salen de la unidad de aminas son tratadas aguas abajo.

Atmosféricas

Los poco probables episodios que puedan sobrevenir en esta planta han tenido que ser considerados con detalle en el estudio de seguridad del permiso de funcionamiento.

Agua residual

Las corrientes de aminas se regeneran de manera continua para mantener la pureza de la solución, pues existe una leve degradación. En una refinería de 5 Mt/a de capacidad de crudo suele reponerse entre 10 y 50 t/año. Como consecuencia, se genera un equivalente de flujo de agua residual, que no ofrece problemas para ser tratado en la unidad TAR.

Residuos

No existe generación apreciable de residuos sólidos.

Plantas de azufre

Las reacciones Claus son exotérmicas, lo que se refleja en la producción de vapor, pero a veces, cuando la concentración de H_2S es muy baja, es necesario consumir algo de combustible en quemadores piloto para mantener la reacción.

^{xxiii} BREF Refino, sección 4.23.5.1, «Tratamiento con aminas».

Consumos

TABLA 54
Consumos de servicios auxiliares en la unidad Claus
(por t de S recuperado)^{xxiv}

	Unidades	Valores
Combustible	(MJ/t)	1.000-1.600
Electricidad	(kWh/t)	60-75
Vapor de agua producido	(kg/t)	(1.500-2.000)
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	0-20

La incorporación de un sistema de tratamiento del gas residual, aumenta ligeramente los consumos, no existiendo datos precisos sobre la cuantía del incremento, posiblemente debido a la escasa incidencia de la subida.

Emisiones

Las principales emisiones de las plantas de recuperación de azufre son, sin duda alguna, las atmosféricas, debidas en su mayor parte a razones termodinámicas —el equilibrio de la reacción no se desplaza completamente hacia la formación de azufre— por lo que las unidades tradicionales Claus alcanzan los rendimientos de conversión que se muestran en la Tabla 15.

Atmosféricas

El gas de cola, conteniendo SO_2 , H_2S y cantidades variables de NO_x , procedentes tanto del aire comburente, como de algo de amoníaco presente en los gases efluentes de la torre de agotamiento de agua ácida, se envían a una antorcha, por lo general de diseño especial para combatir la corrosividad de los gases (a esta antorcha también se dirige toda la corriente gaseosa en caso de emergencia en la planta).

Agua residual

Genera una reducida corriente que contiene H_2S , NH_3 , y ocasionalmente trazas de aminas.

Residuos

El único residuo a considerar es la pequeña cantidad de catalizador gastado, que en el caso de las unidades Claus tradicionales, sin tratamiento de «gas de cola», se compone exclusivamente de Al_2O_3 . Los catalizadores SuperClaus o EuroClaus (véase sección V.6.2.1.3) son de Co/Mo por lo que no ofrecen problemas especiales, siendo gestionados de la forma usual en cada refinería.

^{xxiv} BREF Refino, sección 4.23.5.2.1, «Proceso Claus».

4.5.2. Reducción de la emisión de COV

Eliminación COV en el trasvase de productos volátiles

No existe información cuantitativa precisa sobre los consumos de estas unidades. De manera aproximada puede establecerse:

- **Oxidación convencional:** Pueden llegar a generar calor neto a causa de la naturaleza exotérmica.
- **Oxidación en biofiltros:** Apenas requieren consumo de servicios auxiliares.
- **Recuperación:** Provocan consumos (compensados con la recuperación de componentes), pero no se dispone de datos representativos.

Sistema de antorchas

Los sistemas de antorchas durante la operación normal de la refinería utilizan algunos servicios auxiliares, pero en cantidades virtualmente inapreciables. Los consumos son:

- Gas de refinería: Purga de circuitos y pilotos.
- Nitrógeno: Purga de circuitos.
- Vapor M.P.: Reducción de humos en la combustión.

Emisiones

Las antorchas son, ante todo, elementos esenciales de la seguridad. La única contaminación relevante es la atmosférica.

Atmosféricas.

Forzosamente hay que distinguir entre la operación normal y las incidencias:

- **Operación normal:** Aparte de los pilotos, accede a la antorcha algún caudal ocasional, procedente de la evacuación o limpieza controlada de equipos, más las fugas que de forma aleatoria puedan producirse en el gran número de accesorios conectados a esta red. Si la combustión no está bien regulada, puede generar cantidades relativamente grandes de partículas (humos), CO y en ocasiones H₂S.
- **Durante las incidencias:** En un lapso relativamente breve se queman grandes volúmenes de hidrocarburos, emitiendo CO, CO₂ y NO_x, partículas y quizá SO_x, cuyas proporciones dependen del producto que está siendo quemado y de la eficiencia de la combustión en el cabezal de la antorcha.

Al tratarse de equipos cuyo caudal fluctúa enormemente no se dispone de datos cuantitativos del volumen de contaminantes.

4.6. Plantas para tratamiento de agua residual

4.6.1. Unidad de tratamiento de «aguas ácidas»

Consumos

TABLA 55
Consumos de servicios auxiliares en una unidad de una etapa

	Unidades/t H ₂	Valores
Electricidad	(kWh/t)	1,1-3
Vapor de agua consumido	(kg/t)	100-222
Ácido y cáustico		n.d.

Las unidades de dos etapas aumentan ligeramente los consumos tanto energéticos como de productos químicos.

Emisiones

Son poco probables e indirectas; caso de producirse un escape accidental de agua sin tratar, los vapores de ésta irían acompañados en mayor o menor medida según los casos de H₂S, NH₃, y COV.

4.6.2. Unidad de tratamiento de aguas residuales (TAR)

Consumos

Los consumos de las plantas de Tratamiento de Aguas Residuales son relativamente modestos. Los más importantes son energía eléctrica para las turbinas de aireación o para las soplantes del tratamiento biológico, junto con los productos químicos utilizados como floculantes.

Emisiones

Atmosféricas

Son importantes y proceden de los numerosos tanques, balsas, drenajes con superficie abierta al aire. Se componen de hidrocarburos, benceno, H₂S, y mercaptanos fundamentalmente, pudiendo ser fuentes de malos olores.

También se emiten COV durante la inyección de aire en la flotación y el biotratamiento.

Las emisiones de hidrocarburos pueden ser evaluadas aproximadamente en función del área expuesta a la atmósfera según la siguiente tabla:

- Separadores de aceite descubiertos: 20 gr/m² por hora.
- Separadores de aceite cubiertos: 2 gr/m² por hora.
- Flotación: 2 gr/m² por hora.
- Tratamiento biológico: 0,2 gr/m² por hora.

Debe advertirse que al utilizar solamente la superficie expuesta como parámetro de cálculo, omitiendo otros factores importantes: temperatura, composición de la fase orgánica, los resultados han de tomarse necesariamente como una primera aproximación.

Contaminación del agua

La potencial contaminación proviene de sustancias residuales que han escapado al tratamiento. En una unidad funcionando correctamente los principales contaminantes son los hidrocarburos, sulfuros, amoníaco, nitratos y fenoles (y en consecuencia, DQO y DBO).

Residuos

Las plantas de TAR son una importante fuente de residuos sólidos, generados en todas las etapas del tratamiento.

- **Tratamiento Preliminar, Separadores gravimétricos (API, TPI, CPI, etc.):** Produce lodos que contienen residuos inorgánicos, hasta 10% de aceite y pueden arrastrar metales y fenoles.
- **Tratamiento Primario, Flotación:** Separa por gravedad los últimos restos de lodo (0,5% de aceites) y aísla el material orgánico flotado por las burbujas de aire, que llevan gran parte de los anticoagulantes y hasta 30% de aceite.
- **Tratamiento Secundario, Biotratamiento:** Genera biomasa con gran proporción de agua y pequeñas cantidades de aceite (< 0,5%).

Existen diversos procedimientos para eliminar estos residuos según la configuración de la refinería. Los procedentes de los separadores por gravedad se recirculan como materia prima. Los generados en flotación y biotratamiento se envían a coquización, como agua de enfriamiento, o se tratan biológicamente (aeróbica o anaeróbicamente), o se deshidratan y envían a vertedero, etc.

5. *Las mejores técnicas disponibles en el sector del refino*

5.1. Concepto de MTD

La Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación proporciona las definiciones siguientes:

i) **«Contaminación»:** la introducción directa o indirecta, mediante la actividad humana, de sustancias, vibraciones, calor o ruido en la atmósfera, el agua o el suelo, que puedan tener efectos perjudiciales para la salud humana o la calidad del medio ambiente, o que puedan causar daños a los bienes materiales o deteriorar o perjudicar el disfrute u otras utilidades legítimas del medio ambiente.

ñ) **«Mejores técnicas disponibles»:** la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando ello no sea posible, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente y de la salud de las personas. Para su determinación se deberán tomar en consideración los aspectos que se enumeran en el anejo 4 de esta Ley.

A estos efectos, se entenderá por:

- «Técnicas»: la tecnología utilizada, junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada o paralizada.
- «Disponibles»: las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del correspondiente sector industrial, en condiciones económicas y técnicamente viables, tomando en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en España, como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables.
- «Mejores»; las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto y de la salud de las personas.

La Figura 45 ayudará a visualizar la relación de la MTD con el conjunto de técnicas utilizadas en el sector^{xxv}.

- **Técnicas existentes:** Si clasificásemos las tecnologías existentes en función de las emisiones asociadas a las mismas, obtendríamos una curva de distribución de frecuencias similar a la correspondiente a la denominada «Distribución BETA».
- **Emisiones actuales:** Cubren todo el campo de estudio; están provocadas por la totalidad de las tecnologías existentes.
- **Técnicas a considerar:** Son aquellas que se consideran plenamente vigentes desde un punto de vista técnico-económico, o dicho de otra forma no comprende aquellas tecnologías que se consideran obsoletas. La experiencia demuestra que presentan emisio-

^{xxv} Carmen Canales, Reunión BREF de la Química 20-02-2003. MIMAM, Madrid.

nes más reducidas, e incluyen la moda de la distribución. Es de notar que no alcanzan el cero de emisiones.

- **MTD:** Forman un subconjunto más restringido que las anteriores. Obsérvese que no tienen necesariamente que comprender el límite inferior de emisiones técnicamente alcanzable, que no tiene por qué estar justificado en todas las situaciones.

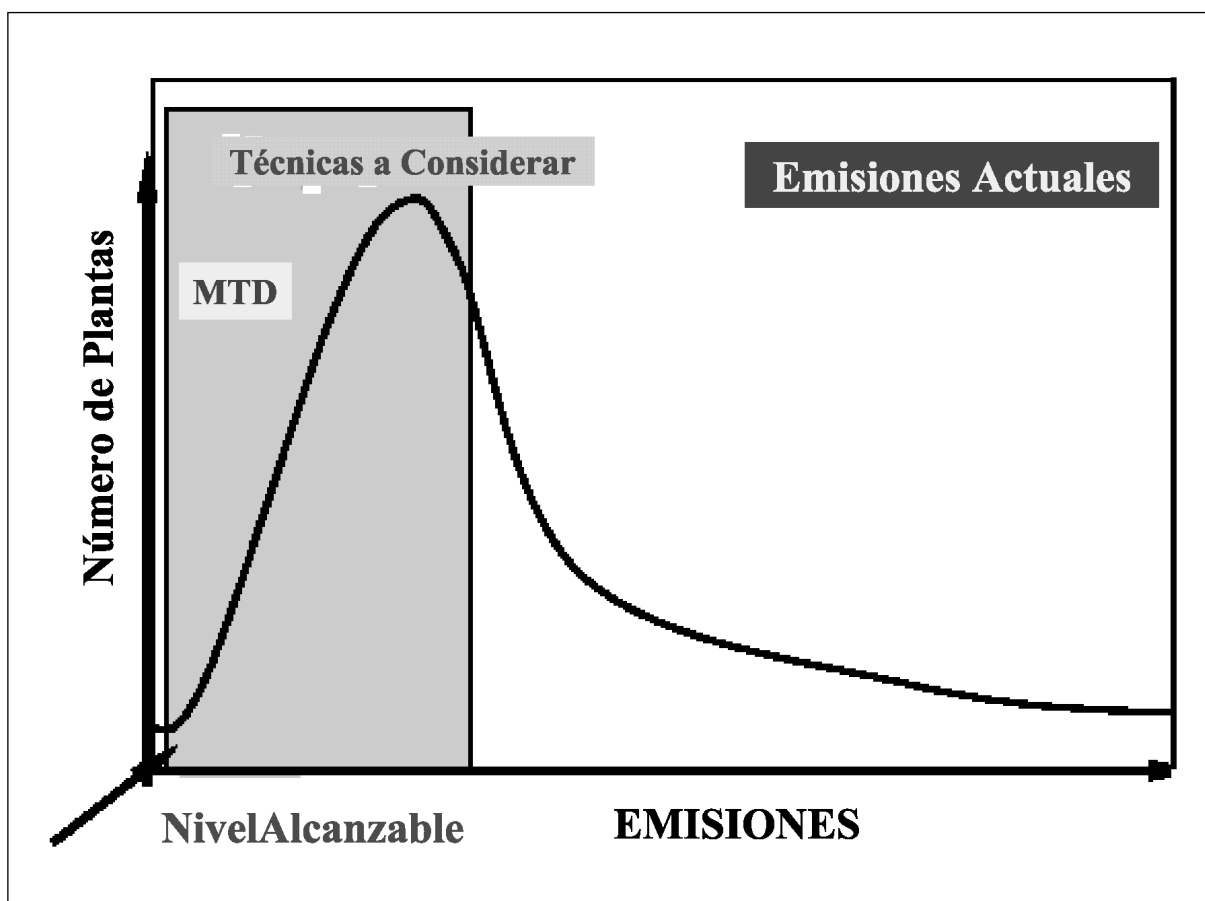


Figura 45. Concepto de MTD en el marco de la tecnología actual.

5.2. Concepto del BREF

Un BREF es un documento de referencia de las MTD, con el que se pretende aportar información acerca de los niveles de emisión y consumo alcanzables cuando se usan las técnicas especificadas. Con ello se espera ayudar a los responsables de establecer límites a las instalaciones que requieren una Autorización Ambiental Integrada (AAI); también sirve como referencia a las industrias afectadas y documentación para el público en general.

Las cuatro restricciones que se indican a continuación marcan claramente el límite y alcance de un documento BREF^{xxv}.

- Un BREF no interpreta la directiva.
- Un BREF no define las emisiones legales.
- Un BREF no contiene Valores Límite de Emisión.
- Un BREF no contiene consideraciones locales.

^{xxv} Carmen Canales, Reunión BREF de la Química 20-02-2003. MIMAM, Madrid.

Conforme a lo expuesto, en el capítulo V del BREF sobre refino se establece claramente: *Para determinar los apropiados Valores Límite Legales en cualquier situación específica, es necesario tomar en consideración los objetivos de la Ley IPPC junto a las consideraciones locales.*

5.3. Implantación de Mejores Técnicas Disponibles

Es poco probable que en Europa se construyan nuevas refinerías en un corto plazo, por lo que la aplicación del concepto MTD es más relevante en las refinerías actuales en cualquiera de los tres supuestos:

1. Al solicitar la Autorización Ambiental Integrada para nuevas unidades de procesos.
2. En la remodelación y puesta al día de las existentes.
3. Con ocasión del plazo límite para solicitar la Autorización Ambiental Integrada para las instalaciones existentes el año 2007 y en las sucesivas renovaciones de la autorización cada ocho años.

Hasta el momento, las refinerías españolas han estado aplicando las necesarias MTD conforme las Normas, nacionales, autonómicas o locales, así lo requerían: limitación en el azufre a combustibles, modificaciones de las Plantas de Recuperación de Azufre, método de trabajo en las TAR, regulación de residuos, etc., adoptando aquellas variantes que, alcanzando el objetivo medioambiental perseguido, mejor se adaptaban a sus necesidades. En el futuro, implantar nuevos conceptos o técnicas relacionados a MTD en las instalaciones existentes probablemente será más difícil, por lo que la flexibilidad en la elección de técnicas adquiere mayor relevancia.

El Grupo Técnico de Trabajo que participó en la redacción del BREF de refino reconoció que la implantación de MTD en cada refinería necesita ser estudiada individualmente y que existen múltiples soluciones técnicas posibles. Esta es la razón por la que las técnicas de prevención y control se ofrecen en el BREF como un grupo de posibilidades, entre las que habrá de seleccionarse las más apropiadas a cada situación individual.

Como señala CONCAWE en su aportación a la redacción del BREF de refino^{xxvi}:

«Es el impacto que los contaminantes emitidos tienen sobre el medio ambiente en el que descargan, y no la simple disponibilidad de técnicas o tecnologías para controlar sus límites, lo que debe dictar el nivel de control requerido como MTD.»

5.3.1. Metodología en la determinación de los valores límite

En la Tabla 56 se ha realizado un resumen de las tres filosofías seguidas para expresar los Valores Límites de Emisión para un determinado contaminante a cumplir por cualquier instalación industrial compleja, de las cuales, la refinería de petróleo quizá constituya el caso extremo.

Contempladas en su totalidad, para las refinerías posiblemente sea más razonable el sistema que aquí hemos denominado «MIXTO»; las grandes diferencias en el medio, contaminantes, disponibilidad de medidas correctoras, etc., seguramente obligan a esta elección.

Como ejemplo de aplicación de las distintas metodologías tenemos los siguientes:

1. **Emisiones al medio acuático:** El procedimiento denominado «CONJUNTO» o «burbuja», ha sido la herramienta empleada por la práctica totalidad de las Administraciones.
1. **En la atmósfera:** También predomina la «burbuja». En algunos casos —el refino entre ellos— que presenten singularidades notables, se ha optado preferentemente por el sistema que hemos denominado «MIXTO», como se describe a continuación en dos ejemplos significativos:

^{xxvi} *Best Available techniques to reduce emissions from refineries.* CONCAWE, mayo de 1999.

- Azufre: El Decreto 833/75 regulaba las emisiones de azufre a la atmósfera estableciendo una doble regulación: Por una parte emisiones de cada chimenea y por otra una «burbuja» que comprendía el conjunto de la refinería. Posteriormente, para mejor adaptarse al drástico incremento en complejidad que experimentó el refino español en la década de los 80, se opta, Real Decreto 1800/1995, por un criterio mixto: una «burbuja» para el conjunto de las instalaciones de combustión, individualizando el tratamiento de dos instalaciones singulares, que por sus características o finalidades no pueden ser consideradas en la forma general: Plantas de recuperación de Azufre y Regenerador del FCC.
 - COV: Se legislan medidas individuales para equipos o unidades que pudiesen presentar emisiones continuas. Parques de almacenamiento, estaciones de carga de cisternas, etc. El carácter errático de los vertidos accidentales, hace recomendable que su control se incluya dentro de las denominadas «buenas prácticas».
3. **Residuos sólidos:** Se aplica el método individualizado. Regulación específica, conforme a la legislación general.

TABLA 56
Principales metodologías para expresar los valores límites de emisión

	Método		
	Conjunto o «burbuja»	Individualizado	Mixto
Características	Considera la instalación como un solo conjunto.	Analiza unidad por unidad.	Hay una matriz «conjunta», que agrupa la mayoría de las instalaciones, y un tratamiento individualizado para otras instalaciones específicas.
Ventajas	Sencillo de establecer y controlar. Flexible.	Muy riguroso. Considera todas las unidades.	Aúna las mejores características de los dos.
Inconvenientes	Ignora plantas singulares.	Poco flexible. Difícil de establecer.	Ninguno en la práctica.

5.4. El concepto «burbuja»

5.4.1. Descripción

El concepto denominado «burbuja», es una herramienta reguladora aplicada en diversos países de la UE; comúnmente se refiere a las emisiones atmosféricas de SO₂, pero también puede ser aplicado a otros contaminantes. Como se representa en la Figura 46, el enfoque «burbuja» para las emisiones al aire consideran una «única chimenea virtual» para la conjunto de la refinería.

El tratamiento del agua residual en la refinería se hace habitualmente en una sola unidad (por razones técnicas y económicas) y conceptualmente puede ser considerada como una perspectiva similar a la del «concepto burbuja» para el aire.

¿Porqué se aplica a las refinerías?

Las refinerías satisfacen sus necesidades energéticas con una variedad de combustibles gaseosos y líquidos que mayoritariamente son subproductos de diversos procesos (recientemente están in-

corporando, al menos en España, gas natural importado). Por el contrario, otras industrias tienen parte de sus emisiones reguladas en origen, ya que deben adquirir externamente todos sus combustibles que, a su vez, cumplen con unas especificaciones legales.



Figura 46. El concepto burbuja.

El elevado volumen de combustible que consume el refino, en España más de 4 Mt/a, lo coloca en destacado primer lugar entre los costes de operación, por lo que la flexibilidad en los consumos es una herramienta de primera magnitud para la alcanzar la competitividad de la actividad.

De las diferentes formas de regular las emisiones atmosféricas, en gran medida asociadas a las propiedades del combustible, el concepto «burbuja» es el que conjuga la necesaria flexibilidad con el rigor en el seguimiento y control. El BREF de refino destaca las siguientes justificaciones para su implantación:

- **Justificación técnica:** A causa de la complejidad de la instalación; dado el elevado número de puntos de emisión, y la creciente interrelación —técnica y económica— entre alimentación, tipos de proceso y variación en las diferentes condiciones de operación, en aras a conseguir un espectro de productos con sus especificaciones de calidad, resulta más coherente controlar la refinería como un conjunto más que como una serie de instalaciones independientes
- **Justificación económica:** Al poder utilizar la refinería, en diferentes plantas y distintas ocasiones, los varios combustibles que se producen internamente, se está permitiendo al operador:
 - Elegir el punto o unidad de actuación más efectivo económicamente.
 - Responder a oportunidades en el mercado de crudo y a las situaciones de oferta y demanda para los productos petrolíferos.
 - Operar efectivamente en un entorno competitivo.
- **Justificación medioambiental:** Se debe facultar a las autoridades para definir las condiciones de emisión en línea con sus objetivos sobre calidad del aire mientras se permite a los responsables de la refinería flexibilidad en la operación de sus unidades de procesos y en la

selección de las diversas opciones técnicas y económicas que cumplen los requerimientos de energía en condiciones de mercado competitivo. Además facilita la comparación de las presiones entre refinerías (véase sección V.6.1.1).

5.4.2. Definición y aplicabilidad

Para la aplicación del concepto «burbuja» es preciso definir con precisión todos los conceptos involucrados. En especial:

1. El contaminante implicado.
2. Delimitar las fronteras de la instalación: En ciertas situaciones las refinerías están física o logísticamente conectadas a una planta química cercana; siendo necesario marcar con precisión los límites de la refinería a efectos de la burbuja.

Esto no debe confundirse con la situación existente en refinerías que tienen integradas dentro de sus procesos unidades de petroquímica primaria —aromáticos u olefinas monómeras—, que sí forman parte de la propia refinería y deben considerarse integrantes de la misma «burbuja».

3. Plantas de producción incluidas en la «burbuja». Se procura que sean de problemática y comportamiento homogéneo, por ejemplo: todas las unidades de combustión.
4. Compatibilidad con normas complementarias a la «burbuja»: En algunas ocasiones, la regulación mediante «burbuja» necesita algún tipo de norma complementaria

En ningún caso la aplicación de la «burbuja» debe suponer un relajamiento en el control de la contaminación, por lo que el legislador debe cuidar el cumplimiento de las Normas de Calidad de Aire, por ejemplo: exigiendo que los humos de los combustibles más contaminantes sean descargados en las chimeneas más altas.

5. El enfoque utilizado para definir la «burbuja»: «burbuja-concentración» o «burbuja-carga». Ambos criterios se definen en la siguiente forma:

— **«burbuja-carga»:** Cantidad total de contaminante emitido por determinada unidad de tiempo, ponderado por tonelada de crudo procesada, que puede ser combinada con el factor de complejidad (índice Nelson).

Fue el criterio de regulación preferido cuando las instalaciones de refino eran relativamente simples²⁶. Su principal inconveniente estriba en la falta de flexibilidad, tanto para el refinador como para la autoridad reguladora, al no adaptarse a esquemas complejos o regímenes de funcionamiento relativamente irregulares. Con la corrección por «Factor de Complejidad» pierde su principal atractivo aparente, la simplicidad, sin superar totalmente sus limitaciones.

— **«burbuja-concentración»:** En unidades de concentración de los humos emitidos, donde la complejidad de la refinería está reflejada en el consumo energético.

Es la preferida actualmente, por dotar de mayor flexibilidad a la refinería y permitir un seguimiento y control instantáneo relativamente sencillo. Además las mejoras por incremento de la eficiencia energética se reflejan automáticamente sobre la reducción de emisiones.

6. Establecer con claridad los mecanismos de seguimiento. Por ejemplo²⁷:

Si el control de los límites se realiza a través de analizadores en continuo, realizar la contabilidad por percentiles de valores semihorarios, en forma similar a la siguiente:

- Percentil 97 < 120% del límite correspondiente.
- Percentil 100 < 200% límite correspondiente.

²⁶ Las razones de su abandono se expresan con total claridad en el sumario del Real Decreto 1800/1995.

²⁷ El presente ejemplo está tomado de la legislación en Cataluña.

Con medidas de este tipo se concilia la necesidad de disminuir la carga contaminante absoluta, con la probable ocurrencia de episodios puntuales sin práctica incidencia sobre la cantidad total vertida.

7. En la misma línea del punto anterior, conceder cierta flexibilidad adicional para paradas, cambios de alimentación y otros problemas técnicos, pudiendo compensar los valores más altos en el periodo considerado con otros más bajos, una vez normalizada la operación.
8. Evitar sobredefiniciones: Se debe tener especial cuidado en no introducir complejidad adicional en el sistema regulador, porque de esta forma se pierde parte del atractivo del concepto burbuja.

Esta situación puede darse si se define la «burbuja carga», o se establece un límite superior absoluto (t/año), superpuesto a valores de emisión en términos de concentración.

Se termina esta sección sobre la «burbuja» reproduciendo las conclusiones del BREF de refino^{xxvii}.

- a) Definiendo los valores de emisión en la «burbuja» de forma que respeten la necesaria flexibilidad de operación, la autoridad que conceda los permisos puede apoyar las decisiones de inversión más apropiadas para el medioambiente.
- b) El «Concepto Burbuja» proporciona un control general sobre el régimen de emisiones, tanto para la Autoridad Reguladora como para la refinería, con la ventaja de dotar al sistema de suficiente flexibilidad para hacer frente a episodios medioambientales en un marco que permite al refinador adoptar en cada momento la estrategia más adecuada para cumplir las restricciones legales en la manera más efectiva posible.

5.5. Rango de los «valores burbuja» asociados a MTD

Una de las cuestiones de la mayor importancia es determinar con exactitud qué se debe entender por «Mejor» dentro del amplio abanico de las «Técnicas Disponibles». A pesar del alto grado de consenso logrado durante la prolongada elaboración del BREF, éste fue uno de los puntos donde las discrepancias se mantuvieron hasta el final. La Tabla 57 resume el estado actual en España para los principales contaminantes atmosféricos:

TABLA 57
Metodología «burbuja»: valores extremos del rango

Burbuja-Concentración (mg/Nm ³)	Límite inferior	Límite superior ⁽¹⁾
SO ₂		1.700 ⁽³⁾
NO _x		600
Partículas	Véase nota 2	180
CO (ppm)		1.500

⁽¹⁾ El límite superior está marcado por la legislación española aplicable en las distintas refinerías.

⁽²⁾ El límite inferior será un compromiso entre la tecnología y los requerimientos medioambientales locales en cada momento. Los factores a considerar son:

- Calidad ambiental local.
- Definición de las áreas medioambientales prioritarias.
- Tecnologías aplicables (árbol de decisión).
- Experiencia previa sobre la relación causa/efecto (medidas adoptadas/resultados obtenidos).
- Proporcionalidad de la relación esfuerzo/efectividad.

⁽³⁾ Referido a hornos y calderas, instalaciones de combustión según la definición del RD 646/1991.

^{xxvii} BREF Refino, sección 4.15.2, «The bubble concept».

Para intentar aportar luz en este punto, se ha propuesto el siguiente razonamiento que justifica los criterios por los que debe regirse la fijación de límites a la «burbuja», que además sean consecuentes con el principio MTD^{xxviii}:

- a) Está claro que todas las instalaciones han de cumplir la Ley, pues aún en el supuesto de que no contribuyesen significativamente a las inmisiones en un área determinada, tienen que respetar los límites máximos de emisión establecidos por las distintas Directivas Europeas trasplantadas a la Normativa Estatal, y en su caso a la Autonómica, lo que determina claramente el valor superior del rango, es decir la concentración máxima admisible en cualquier circunstancia. La legislación medioambiental ha evolucionado de modo considerable en los últimos años, con especial incidencia en el sector refino, por lo que ya se ha producido una mejora de las técnicas implantadas para conseguir cumplir con estos requerimientos.
- b) El límite inferior es más impreciso, aunque podría ser definido como «la menor emisión alcanzable con las tecnologías existentes comercialmente probadas». Sólo una detallada evaluación de las condiciones locales podrá determinar cuál será la menor concentración alcanzable con las MTD a establecer en cada situación.

Cada situación dará origen a un estudio específico, que deberá resolverse por medio de un procedimiento iterativo, cuyos principales fundamentos se esquematizan en la siguiente sección, en forma de un «Árbol de Decisión», que es una herramienta sobradamente conocida produciendo satisfactorios resultados en gran parte de los complejos problemas de elección entre diferentes opciones.

5.5.1. «Árbol de decisión» al seleccionar estrategia

La selección de la estrategia más apropiada para resolver una determinada situación suele presentarse como un conglomerado de posibilidades de naturaleza y efectos muy diferentes. Además, en numerosas ocasiones se producen interacciones con otras unidades, en principio ajenas al problema original, que es preciso analizar conjuntamente. El concepto de «Árbol de Decisión» es una herramienta extremadamente útil, simultáneamente potente e intuitiva, que en la actualidad se considera homologada entre los métodos de análisis en la Teoría de la Decisión.

En la Figura 47 se ha dibujado un esquema que simboliza el proceso de toma de decisión que debe llevar a cabo una refinería para la selección tecnológica encaminada a cumplir los requisitos medioambientales aplicables por la Administración con la mejor efectividad posible.

Las Tecnologías a que se hace mención en el diagrama de decisión será alguna (o una combinación) de las mostradas en las Tablas 58 y 59.

El procedimiento lógico esquematizado por el «Árbol» tiene que realizarse para cada parámetro y vector una vez conocidos los requisitos medioambientales de cada localización.

^{xxviii} A CONCAWE Perspective on Issues to be Considered in Establishing AELVs /Refinery Bubble Limits Consistent with the BAT Concept of the IPPC Directive, octubre de 2001.

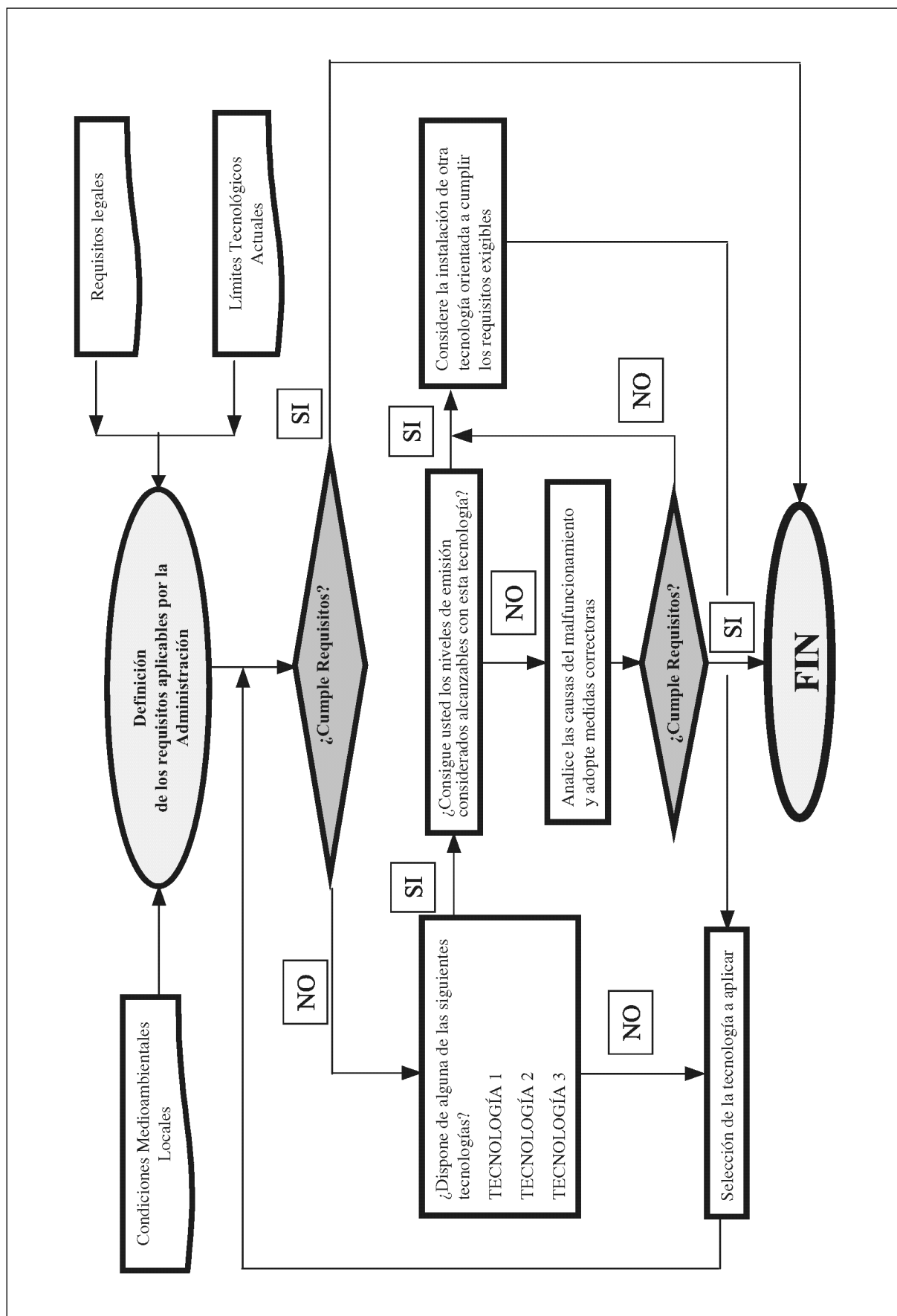


Figura 47. Árbol de decisiones para la elección de la Tecnología más apropiada a cada situación.

Ejemplo de aplicación del «árbol de decisión»

«Una refinería solicita la Autorización Ambiental Integrada en una zona en la que la calidad del aire se ve afectada habitualmente por una concentración importante de partículas».

Para determinar la mejor estrategia a seguir, las actuaciones de las partes se ciñen a la siguiente secuencia.

A. La Autoridad Ambiental

Define los requisitos aplicables (en definitiva, entre otros, los límites de emisión de partículas exigibles a sus instalaciones de combustión, FCC, etc., que deberá cumplir la refinería a partir de ese momento). Para ello tiene en cuenta:

1. Condiciones medioambientales locales:
 - Concentración en inmisión.
 - Número de episodios en que se superan los límites exigidos por calidad del aire.
 - Principales fuentes emisoras del entorno.
 - Participación relativa de la refinería en las concentraciones locales de contaminantes.
 - Antigüedad de las instalaciones.
2. Legislación vigente.
3. Límites alcanzables con la tecnología actual.

B. Por la refinería

1. ¿Cumple los requisitos impuestos por la Autoridad? ¿Está exenta de antagonismos?
 - En caso afirmativo: se comunica a la Administración. FINALIZA.
 - Si la respuesta es negativa: investiga su actual instalación.
2. ¿Cuenta con tecnologías (MTD) apropiadas para alcanzar los requisitos exigidos?
 - En caso afirmativo: investiga las causas por las que no se alcanzan los objetivos propuestos.
 - Mal funcionamiento del equipo o métodos: Actuaciones correctoras
 - Una vez realizadas las correcciones: ¿Se alcanzan los objetivos?
 - Afirmativo: Se comunica a la Administración. FINALIZA.
 - Negativo: Equipamiento insuficiente: SIGUE EN PUNTO 3.
 - En caso negativo: seleccionar la MTD más apropiada. SIGUE EN PUNTO 3.
3. Selección de nueva MTD a incorporar:

Atención a los antagonismos: determinadas tecnologías que son efectivas para corregir un problema medioambiental pueden generar otro diferente). Considerar, entre otras:....».

 - Origen de las partículas en la refinería.
 - Combustión.
 - Regenerador de FCC.
 - Regenerador de Reformado Catalítico Continuo.

- Grado de reducción alcanzable en cada caso.
- Facilidad de instalación.
- Rapidez de los efectos.
- Relación coste/efectividad.

4. RETORNA A PUNTO B.1

5.6. Estrategias para reducir las emisiones

Forma parte de la cultura del sector refino el hecho de que la reducción de las emisiones no se limita a la instalación de unidades, en el mejor de los casos diseñadas con especial cuidado hacia el entorno, si no que tiene que ser fruto de una filosofía de trabajo orientada en su conjunto hacia el medio ambiente. Este punto de vista coincide plenamente con el expuesto por la LEY 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación al definir:

Técnicas: la tecnología utilizada, junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada o paralizada.

En efecto, la reducción del impacto medioambiental de las refinerías se apoya en tres tipos de actuaciones:

1. Gestión Integrada de la Refinería: por ejemplo la adhesión a Sistemas de Gestión Medioambiental, o establecer programas de seguimiento y control de fugas.
2. Reducción en origen de contaminantes y caudal de corrientes portadoras: desulfurando la carga al FCC o aumentando la eficiencia energética.
3. Eliminación final de los contaminantes: la planta de Tratamiento de Aguas Residuales o la Planta de Recuperación de Azufre.

Aunque se presentan excepciones, podemos afirmar que el orden de prelación en las actuaciones, es el anteriormente indicado. Con gran probabilidad, las medidas de primer nivel actuarán favorablemente sobre los siguientes niveles.

Otro tanto se puede decir de la interrelación entre los tres medios (atmósfera, líquidos y residuos). Con mucha frecuencia las acciones llevadas a cabo para corregir una determinada situación influyen, también favorablemente, sobre otras clases de vertidos. Por ejemplo las prácticas de limpieza de terreno y equipos eliminan contaminaciones de acuíferos y de emisión de hidrocarburos volátiles.

5.6.1. Herramientas de Gestión Ambiental Integrada

El Grupo Técnico de Trabajo (GTT) que colaboró en la redacción del BREF sobre Refino, ha identificado Normas de Conducta aplicables a todas las refinerías, cuya observación garantiza un proceso continuo de mejora medioambiental.

Implantar un Sistema de Gestión Medioambiental (SIGMA)

La implantación y adhesión a un sistema aceptado internacionalmente tales como ISO 14000 o EMAS asegura el avance continuo, formación en el tratamiento de las reclamaciones, información sobre las prestaciones, control de procesos, planes de mejoras, etc. El SIGMA no está aislado de los otros sistemas (seguridad, mantenimiento, financiación, etc.) sino que se integrará cuando resulte relevante y beneficioso. Más específicamente, los sistemas de gestión para energía y medioambiente estarán combinados, lo que está en línea con el hecho de que la reducción en el consumo de energía significa progreso en las prestaciones medioambientales.

Algunas de las actividades asociadas a la implantación del SIGMA y que el GTT ha identificado como MTD para el conjunto de la gestión en la refinería han sido:

- Publicar un informe anual de las prestaciones energéticas. Tal informe también permite la diseminación de las mejoras al exterior (autoridades, vecindario, etc.) y será un vehículo para el intercambio de conocimientos.
- Proporcionar a los accionistas un plan anual de los avances en las prestaciones medioambientales. Tal plan asegura un progreso continuo.
- Perfeccionar los controles, por ejemplo, mediante auditorías (externas o internas), y certificación.
- Realizar evaluación del impacto ambiental para las nuevas actividades relevantes.
- Balance de masa de las entradas de azufre y salidas vía emisiones y productos (incluyendo productos fuera de especificación con su posterior uso y destino), para ser publicados anualmente.
- Es una metodología común, en la búsqueda del progreso continuo, comparar la situación propia con las de los competidores en el mismo sector, e identificar «las mejores prácticas» actuales. Adoptar y aplicar las «mejores prácticas» ajenas, conduce al avance en los resultados medioambientales. Hay disponibles sistemas para comparar el rendimiento propio con el de otros, para energía, eficiencia, mantenimiento, etc. En éstos, las prestaciones de refinerías con diferentes capacidades y complejidad se normalizan (por ejemplo, capacidad y destilación equivalente). Esta técnica de medida del rendimiento, comparación con otros e identificación de las «mejores prácticas» y la adopción en nuestro propio trabajo es también llamada «benchmarking». Esta técnica ofrece posibilidades para ser también aplicada en diversas áreas de desarrollo en el rendimiento medioambiental.
- Practicar «benchmarking» sobre una base continua incluyendo actividades de eficiencia y conservación energética, emisiones al aire (SO₂, NO_x, COV y partículas), descargas al agua y generación de residuos. Esta práctica para eficiencia energética implica un sistema interno para el avance, o ejercicios de comparación sobre eficiencia energética intra- e inter-compañías pretendiendo el avance continuo y aprender lecciones.

Buena conservación

Lo que en el pasado fue considerado «Buena conservación» hoy parece evidente, con el tiempo se han incorporado a la rutina cotidiana nuevas medidas basadas en la experiencia acumulada. «Buena conservación» es a menudo utilizado en el más amplio contexto de buena gestión y conducta en las empresas. Gran número de parámetros sobre prestaciones en la empresa, tales como: seguridad, mantenimiento, eficiencia (energía y mano de obra), calidad de producción, información, disponibilidad de unidades y equipos, recursos humanos y financieros, requieren enfoques incluidos en el concepto «Buena conservación».

En las refinerías, la seguridad proporciona numerosos ejemplos de este enfoque; a menudo agrupados bajo el título «Gestión de seguridad». De forma similar «Gestión de la calidad» se refiere a una actividad bien definida y desarrollada que pretende asegurar la satisfacción del cliente. Y «Gestión de mantenimiento» para aumentar la disponibilidad de las unidades, periodos de funcionamiento y efectividad del mantenimiento. También existen sistemas para los otros parámetros empresariales que pretenden asegurar la adopción de prácticas correctas, y que la experiencia se refleja en ellos (ejemplo, ISO 9000 e ISO 14001).

En el sector, las siguientes técnicas y modos de trabajo se consideran buenas prácticas medioambientales:

- Planificación y ejecución del mantenimiento.
 - Todas las plantas y equipo deben estar sujetas regularmente a programas de, mantenimiento preventivo, de acuerdo con los requerimientos de operación, para asegurar continuamente el rendimiento óptimo.

- Limpieza regular del equipo y las instalaciones de la refinería.
 - Purgar al máximo los equipos, agotar lodos en tanques previo a la limpieza, hacer pretratamientos «in situ», por ejemplo, agotar y vaporizar el material filtrante (arcillas absorbentes, desecantes, etc) antes de desecharlas.
 - Minimizar y reutilizar los productos de limpieza. Limpiar con agua a alta presión mejor que detergentes o productos químicos. Reciclar el agua de lavado gastada.
 - Siempre que sea posible dirigir directamente a antorcha los venteos y vaporizado de los depósitos.
 - Al desobstruir con agua a presión los tubos de los intercambiadores se provocan pérdidas de líquido e introducen sólidos en el sistema de tratamiento de aguas residuales, que según avanza a través de la red de purgas, pueden atrapar aceite, producir sólidos más finos y emulsiones estables difíciles de romper. Los sólidos pueden ser evitados en el lugar de limpieza de los cambiadores rodeándolo con algún tipo de canal decantador o cubriendo los drenajes con un tamiz. Otra forma para reducir la generación de sólidos es utilizando antiensuciantes en los haces del cambiador para prevenir las incrustaciones y limpiando con productos químicos reutilizables que también permitan la fácil recuperación del aceite arrastrado.
- Implantación de perfeccionamientos operacionales en los nuevos diseños.
- Otras técnicas:
 - Aplicar control avanzado de proceso que puede incluir la medida continua en línea de las prestaciones (equipos y procesos), y contraste con los objetivos.
 - Implantar control avanzado de procesos en planeamiento y control de las operaciones, así como en la optimización del consumo de energía.
 - Evitar la contaminación del suelo previniendo los derrames de hidrocarburos.
 - Detección y reparación de fugas (LDAR).

Formación

La formación del personal juega un papel protagonista en la prevención de la contaminación. Algunos aspectos importantes son:

- Incluir aspectos y problemas concernientes al medio ambiente en la formación del personal de la refinería, aumentando la mentalización y sensibilización para las actuaciones referentes a emisiones y vertidos.
- Instruir al personal para reducir la entrada de sólidos en el sistema del alcantarillado. Esto disminuye los lodos generados en la planta TAR.

Planeamiento y control de la producción

Algunas técnicas a considerar a este respecto son:

- Mejorar la disponibilidad de los equipos y aumentar el grado de utilización. Reducir las puestas en marcha y paradas al mínimo.
- Durante paradas y puestas en marcha, el equipo de control de la contaminación debe funcionar tanto tiempo como sea necesario para asegurar el cumplimiento de las autorizaciones, siempre que no haya otras consideraciones de seguridad u operación para prevenirla.

Gestión de la seguridad

Las medidas medioambientales tienen una importante interacción con la seguridad, que es necesario analizar en la misma forma que cualquier otra modificación. Como ejemplo de este tipo de comportamiento sobre la seguridad podemos citar:

- *Influencia positiva.* El muestreo en lazo cerrado minimiza las pérdidas accidentales de material.
- *Sin efecto.* El reciclado de agua a los desaladores no tiene relevante impacto sobre la seguridad.
- *Influencia negativa.* Los sistemas de recuperación de gases pueden formar atmósferas explosivas en lugares donde los gases sin tratar estaban fuera de los límites de explosividad.

En relación con la Gestión de Seguridad, se considera MTD el desarrollo y aplicación de un Sistema de Gestión que garantice que la explotación de las actividades industriales es segura estando el riesgo minimizado y adecuadamente gestionado.

En este sentido, es conveniente relacionar y desarrollar los contenidos mínimos que debe tener un Sistema de Gestión de la Seguridad.

- Organización y personal.
- Identificación y evaluación de riesgos de Accidentes Graves.
- Control de la explotación.
- Adaptación de la Modificaciones.
- Planificación ante situaciones de emergencia.
- Seguimiento de los objetivos fijados.
- Auditoría y revisión.

Organización y personal

Función y responsabilidad de la estructura organizativa con detalle de los métodos de trabajo que afecten a la seguridad de las instalaciones y procesos productivos.

Identificación y evaluación de los riesgos de accidentes graves

Establecer métodos para identificar y evaluar los riesgos de accidentes graves y sus consecuencias para las personas y el medio ambiente, en todas las etapas de funcionamiento de la actividad, según las indicaciones de la Nueva Directriz Básica de Protección Civil para el Control y Planificación ante Riesgos de Accidentes Graves en los que intervienen sustancias peligrosas (RD 1196/2003 de 19 de Septiembre, *BOE* de 9 de octubre) que desarrolla la aplicación del RD 1254/1999, y de las Guías Técnicas de Análisis de Riesgos, editadas por la Dirección General de Protección Civil.

Control de la explotación

Procedimientos e instrucciones necesarias con el fin de asegurar un diseño y funcionamiento seguros de las instalaciones, los procesos, equipos y paradas temporales.

Adaptación de modificaciones

Procedimientos que sean necesarios para la planificación y seguimiento de los cambios que afecten al establecimiento, tanto de las personas como de las instalaciones, y considerando las circunstancias externas que puedan afectar al control de riesgos de accidentes graves.

Planificación de las actuaciones en situaciones de emergencia

Definición de la organización y los medios necesarios, para luchar contra los acontecimientos que puedan suponer una situación de riesgo sobre la vida, el medio ambiente y/o la propiedad.

Seguimiento de objetivos fijados

Procedimientos para la supervisión de funcionamiento de la seguridad y para la comprobación de los objetivos de seguridad establecidos.

Auditoria y revisión

Mecanismos que aseguren que la organización, los procesos y procedimientos establecidos son consistentes con el Sistema de Gestión de Seguridad.

Un sistema dotado de los componentes detallados garantiza los principios para la gestión de los riesgos de una manera objetiva y directa. En este contexto, es preciso el uso de avanzados métodos de análisis y evaluación de riesgos, que permitan establecer de manera directa, sistemática y objetiva una valoración del riesgo, y que proporcionen la información necesaria de qué aspectos deben gestionarse a fin de evitar un posible accidente o incidente.

5.6.2. Estrategia sobre las emisiones a la atmósfera

En una refinería correctamente gestionada la incidencia sobre el medio atmosférico es, con gran diferencia, el principal problema medioambiental. Esto es así debido, entre otras causas, al empleo intensivo de combustibles durante los procesos de refinado, que indefectiblemente se traduce en el vertido de humos, más o menos cargados de sustancias contaminantes, a la atmósfera.

El consumo de combustible de las refinerías es muy diferente en función de las características de las mismas. Probablemente las causas que mayor incidencia tienen sobre el consumo energético sean:

- Tamaño.
- Complejidad.
- Intensidad del refinado. Nuevas especificaciones de productos acabados.
- Diseño.
- Eficiencia energética.

La práctica totalidad de las tecnologías de refinado conllevan la utilización de hornos de proceso, así como vapor de agua previamente generado en las unidades de servicios auxiliares. Por esta razón, todas las tecnologías son responsables directos de emisiones a la atmósfera a través de los humos de combustión.

En el presente análisis, donde se pretende analizar las MTD en las unidades de proceso, el efecto de la combustión en hornos y calderas se ha agrupado bajo el nombre genérico de «Gestión de la Combustión» y con este nombre aparece en la Tabla 59.

Precisamente, en las Tablas 58 y 59^{xxix} se han resumido las principales fuentes de contaminación atmosférica, clasificadas según se trate de unidades de proceso claramente definidas, o por el contrario sean operaciones comunes a todas o casi todas las plantas de proceso. Las denominadas «Unidades específicas» (Tabla 58) corresponden las cuatro unidades de proceso cuyo sistema de trabajo tiene implicaciones medioambientales.

^{xxix} *Technical note on the Best Available technologies to reduce emission of pollutants into the air from the refining industry.* Commission of the European Communities, DG XI A3, septiembre de 1991.

TABLA 58
Tecnologías más importantes implicadas en las emisiones a la atmósfera

Unidades específicas				
	SO _x	CO	NO _x	COV
Plantas de azufre	Reactor 3.º Nuevo diseño UTGC			Partículas
Unidades específicas	FCC	Catalizador Des-SO _x Desulfurar la carga Desulfuración húmeda Lavador en húmedo	Optimización CO/NO _x RSC Des-NO _x térmica	Ciclones 3.º Multiciclones PEE Lavado en húmedo
	Coquización Calcinación			Ciclones o multiciclones PEE Filtros de mangas Lavado en húmedo
Almacenaje Manipulación				Techo flotante Cubiertas

* En España no existen calderas de CO.

TABLA 59
Tecnologías más importantes implicadas en las emisiones a la atmósfera

Prácticas genéricas				
	SO _x	CO	NO _x	COV
Gestión combustión	Desulfurar humos; simple o regenerativa Combustible bajo S	Regulación combustión Regular mecheros: aire, vapor atomización, etc.	Optimizar combustión Quemadores bajo NO _x RSC Des-NO _x térmica	Optimizar combustión Cambio combustible Regular mecheros: aire, vapor atomización, etc.
Gestión catalizadores		Vigilar regeneración Conducir gases a antorcha		Se pueden emitir durante la manipulación y regeneración*
Operación diseño				Seguimiento y control Mantenimiento
TAR				Cubiertas flotantes Depósitos cerrados

* Cuando se regenera en continuo (FCC, RCC) existe mayor riesgo.

- Unidad de Recuperación de Azufre (PRA).
- Unidad de Craqueo catalítico en lecho fluido (FCC).
- Coquización.
- Sistema de almacenamiento y carga/descarga de crudos y productos.

Por «Prácticas genéricas» (Tabla 59) se debe entender operaciones usuales en la refinería que todas las plantas de proceso realizan en mayor o menor grado, por tanto, sus emisiones no pueden ser asignadas a una sola unidad.

El propósito principal de la Tabla 58 es mostrar, con la mayor claridad posible, que la manera de actuar para conseguir reducir las emisiones de un determinado contaminante es un proceso complejo, con posibilidades de actuación sobre distintas unidades, y dentro de cada unidad, existen a su vez diferentes técnicas correctoras.

De acuerdo con esta información, para reducir las emisiones atmosféricas se cuenta con el siguiente abanico de técnicas:

- Emisiones de óxidos de azufre (SO_x genérico): 7 Técnicas.
- Emisiones de NO_x : 4 técnicas.
- Emisión de partículas: 7 técnicas (4 + 3).
- Emisión de COV: 4 técnicas.
- Emisiones de CO: 5 técnicas.

Pero si además tenemos en cuenta dos circunstancias adicionales:

1. Dentro de cada grupo los efectos son aditivos.
2. Muchas tecnologías afectan a varios contaminantes simultáneamente, es fácil comprender la complejidad del proceso, donde algunas consideraciones adicionales vienen a dificultar aún más las posibles soluciones:
 - Cada refinería, debido a las condiciones medioambientales de su entorno, necesita un tratamiento específico en aras a actuar prioritariamente en aquellos campos más críticos y de mayor beneficio social.
 - En plantas existentes, las disponibilidades de espacio pueden resultar críticas.
 - En cada refinería, los recursos de equipos o materias primas, conducirán, por lo común, a inversiones muy dispares entre sí, haciendo difícil generalizar las soluciones.
 - Existe un amplio número de unidades de combustión de diverso tamaño y habitualmente dispersas que dificultan la adopción de determinadas técnicas que requieren una economía de escala mínima para ser viables.

La conclusión de estas consideraciones es la necesidad de estudiar en cada caso concreto la mejor solución tendente a la consecución de un determinado objetivo medioambiental.

Reducción de las emisiones de SO_2

La Tabla 58 mostraba que las emisiones de óxidos de azufre tienen tres orígenes principales:

1. Combustión en hornos y calderas.
2. Regenerador del craqueo catalítico, FCC (podría considerarse un caso particular de combustible).
3. Gas residual de las Plantas de Recuperación de Azufre.

La proporción relativa de las tres fuentes es muy variable; no solo entre las distintas refinerías (el esquema de «hydroskimming» —aún con presencia importante— ni siquiera cuenta con FCC), sino que a lo largo del tiempo, según los distintos programas de producción, la misma refinería pue-

de variar notablemente las emisiones. Como una orientación aproximada, la Tabla 60 muestra el resultado de una encuesta realizada por CONCAWE^{xxx} en el refino europeo.

TABLA 60
SO₂ descargado a la atmósfera en el conjunto de 70 refinerías europeas

	SO ₂ descargado expresado como S (kt/año)	% de las emisiones de SO ₂
Combustible	257	59,4
FCC	58	13,5
Unidades de recuperación de azufre	46	10,7
Antorchas	22	5,0
Misceláneos e incontrolados	49	11,4
Total	432	100,0

El seguimiento del azufre en la refinería es un balance de masa cuya realización resulta relativamente sencilla, y constituye una excelente forma de controlar su flujo.

- Origen: los compuestos sulfurados presentes en la materia prima, fundamentalmente los crudos de petróleo.
- Salidas: Están controladas con relativa precisión: productos, azufre elemental y emisiones a la atmósfera.

El BREF sobre refino lo considera explícitamente MTD para este contaminante.

La Tabla 61 es una muestra del realizado en una refinería española.

Puede observarse que en el mes del ejemplo la cantidad de azufre incontrolado es inferior al 5% de las entradas. La diferencia no es importante y debe ser achacada más a imprecisiones en las entradas (no resulta sencillo evaluar con precisión la proporción de cada crudo procesado) que a las salidas, muy controladas por tener que respetar límites legales.

Reducción del SO₂: actuación sobre el combustible

Como el combustible es la principal fuente de emisiones de SO₂, las estrategias para su reducción deben contemplar necesariamente, en primer lugar, este consumo. Además del azufre, la combustión es en gran medida responsable de las emisiones de NO_x, CO y partículas, por lo que su influencia se extiende a la práctica totalidad de las emisiones atmosféricas.

Obviamente existen tres formas de reducir las emisiones de SO₂ a través del combustible²⁸:

- a) Mejora de la eficiencia energética.
- b) Reducir el contenido en azufre del combustible.
- c) Desulfurar los humos de combustión.

²⁸ No se ha considerado la simple reducción en el consumo, porque las medidas razonables están incluidas en la mejora de la eficiencia energética. Por otra parte, la tendencia a endurecer las especificaciones en combustibles y carburantes, tendrán el efecto de aumentar los consumos energéticos.

^{xxx} CONCAWE (1998), *Sulphur dioxide emissions from oil refineries and combustion of oil products in Western Europe and Hungary* (1995). Report No. 3/98 Brussels: CONCAWE.

TABLA 61
Balance de azufre en una refinería con elevada conversión

Balance de azufre en refinería avanzada							
Entradas	Tm/mes	% de S	Tm S/mes	Producciones	Tm/mes	% de S	Tm S/mes
Crudo A	83.000	0,88	730,4	Azufre recuperado	5.573	100,00	5.573,0
Crudo B	184.770	1,91	3.529,1	Salidas como azufre	5.573		5.573,0
Crudo C	6.034	0,19	11,5				
Crudo D	17.000	1,74	295,8	Coque de petróleo	29.140	5,700	1.661,0
Crudo E	191.282	3,31	6.331,4	Asfalto	22.000	5,000	1.100,0
Crudo F	187.881	0,08	150,3	Fuelóleo 2	9.816	3,450	338,7
Crudo G	12.000	0,04	4,8	Fuelóleo 1	15.091	2,650	399,9
Condensado A	32	1,50	0,5	Fuelóleo B/A	10.053	1,000	100,5
Varios	681.999		11.053,8	Lubricantes	10.520	1,200	126,2
Total entradas de crudo				Extractos	2.098	4,800	100,7
GOV	15.000	1,78	267,0	Parafinas	811	0,600	4,9
Naftas	20.000	0,01	2,0	Disolventes	0		0,0
Res. atmosférico	10.000	4,27	427,0	Salidas combustibles y pesados	99.529		3.831,9
Gas natural	2.833	0,00	0,0				
Metanol	1.945	0,00	0,0	Gasóleo A	161.749	0,032	51,8
Componente aromático	4.895	0,00	0,0	Gasóleo B	27.748	0,180	49,9
T.E.L.	17	0,00	0,0	Gasóleo C	39.812	0,180	71,7
Varios	516	0,00	0,0	keroseno	97.782	0,002	2,0
Total entradas varios	55.206		696,0	Gasolina Extra 98	5.701	0,012	0,7
Total entradas	737.205		11.749,8	Gasolina Súper 97	37.638	0,042	16,0
Pérdidas unidad de azufre	205	0,00	0,0	Gasolina Eurosuper	76.142	0,013	9,9
Mermas de crudo	3.128	1,62	50,7	Butano	4.000	0,000	0,0
Pérdidas unidad de H2	1.800	0,00	0,0	Propano	6.121	0,000	0,0
Pérdidas unidad de coque	908	4,19	38,0	Naftas	2.000	0,010	0,2
Pérdidas unidad de olefinas	988	—	20,0	Salidas carburantes y GLP	458.693		202,1
Total pérdidas	7.029		108,7				
Diferencia	730.176		11.641,0	Hidrógeno	414	0	0
				Etileno	21.600	0	0
				Propileno	13.330	0	0
				Butadieno	3.132	0	0
				Benceno	10.410	0	0
				Salidas petroquímica	48.886		0,0
				Gas de refinería	35.039	0,34	119,1
				Fuelóleo consumo refinería	41.263	1,70	701,5
				Fuelóleo consumo central	13.199	1,80	237,6
				GOV	22.740	0,46	104,6
				Coque regenerador FCC	6.014	4,92	295,9
				Gas de cola unidades azufre	152	94,00	142,9
				Total emisiones	118.407		1.601,6
Desbalance	-912		541,2	Total salidas	731.088		11.208,5
				Energía eléctrica	14,6 Gwh/mes		
				Vapor de agua	80.000		

NOTA: la proporción entre los distintos combustibles se ajusta para conseguir el límite legal de emisiones de SO₂.

Mejora de la eficiencia energética

Sin duda alguna, la opción óptima, sus efectos beneficiosos tienen mucho más alcance que la simple reducción del azufre emitido —también afecta favorablemente a NO_x y partículas— sin olvidar que el consumo de combustible es el principal componente de los costes variables.

No obstante, a pesar de los esfuerzos que realizan las refinerías para mejorar este apartado, existen dos clases de limitaciones que afectan de forma importante al alcance:

- Diseño: Por lo común el diseño original de las unidades condiciona las posibilidades de mejora.
- Económicas: Fuertemente relacionada con la anterior, pero influida por otras variables externas (intereses de mercado, nivel de precios de los combustibles, etc.) cuyo valor se modifica con el tiempo.

En este sentido, la actual política para comercializar los derechos de emisión de gases con efecto invernadero, puede significar el relanzamiento de proyectos de mejora que hasta el momento permanecían abandonados.

En síntesis, la conjunción de los dos efectos señalados anteriormente conduce a que, a partir de cierto nivel —cambiante con el tiempo— otras medidas de reducción tengan una mejor relación de efectividad a coste.

Reducir el contenido en azufre del combustible

La medida ofrece dos variantes:

- Sustituir combustibles líquidos por gaseosos: gas natural, en la práctica exento de azufre, o gas de refinería de relativamente fácil desulfuración.
- Utilizar combustibles líquidos con menor contenido en azufre.

Ambas actuaciones son posibles, constituyendo, después de la mejora de la eficiencia energética, la vía preferente de actuación.

A pesar de su aparente simplicidad, debe considerarse que tiene importantes repercusiones sobre la gestión de la operación. La adecuada elección de crudos y combustibles es una herramienta poderosa que permite a la refinería adaptar sus emisiones, foco a foco, y en función de la incidencia en el entorno de cada uno de ellos, para cumplir de un lado el valor «burbuja» de SO₂ específico de cada instalación y de otro la repercusión sobre la calidad del aire que sea fijada de común acuerdo con la Autoridad Competente.

Desulfurar los humos de combustión

Las refinerías, de manera distinta a la práctica totalidad de restantes usuarios de hidrocarburos líquidos disponen de procedimientos y técnicas (lavado con aminas de gas combustible, empleo de gas natural, eventual HDS de cortes) que permiten no tener que recurrir a esta vía excepto en casos muy excepcionales (solamente existe una instalación en Europa, implantada a principios de la década de los ochenta, sin disponibilidad, en aquella época de gas natural).

A diferencia de las centrales térmicas —donde el lavado de gases es la técnica más ampliamente difundida— las refinerías tienen varios puntos de emisión (chimeneas), en algunos casos muy numerosos. Esta dispersión de fuentes complicaría, si no imposibilita totalmente, la adopción de este tipo de medida.

Por último, en las refinerías la desulfuración por vía húmeda de gases de combustión tiene unos efectos cruzados sobre otros medios receptores no despreciables:

- Consumo de agua bruta.

- Consumo de reactivo alcalino para cuya extracción, preparación y transporte se habrá requerido consumo de energía y emisiones de CO₂ (entre otros).
- Producción de un residuo sólido de difícil mercado en nuestro país, con necesidad de eliminación controlada.
- Pérdida de eficiencia energética global de la refinería (entre el 3 y el 5% de la potencia térmica desulfurada).

Reducción del SO₂: actuación en el FCC

El SO₂ se produce en el regenerador del FCC. La conversión es en realidad una pirólisis catalizada; como subproducto de la reacción se deposita algo de «coque» sobre el catalizador —aproximadamente 4-6% de la carga— que tiende a desactivarlo. Para recuperar el catalizador contaminado, este se envía al regenerador, donde se inyecta aire que oxida al «coque» depositado restaurando la capacidad catalítica (véase sección III.3.9.3).

Las emisiones se generan porque una parte del azufre presente en la carga, entra a formar parte de la estructura del «coque», con lo que éste tiene un elevado contenido en azufre, aproximadamente dos o tres veces la proporción que existía en la alimentación, y durante la combustión, se oxida a SO₂ que finalmente sale a la atmósfera con los humos.

Para evitar esta contaminación existen tres mecanismos fundamentales:

- Utilizar alimentación con bajo contenido en azufre.
- Incorporar, junto al catalizador de craqueo, otro catalizador, denominado Des-SO_x, cuyo mecanismo no es obvio y se explicará más adelante.
- Desulfurar los humos de combustión.

Al igual que en el caso del combustible, las tres estrategias son buenas y por las mismas razones allí expuestas, la elección dependerá de consideraciones locales tales como:

- ¿Qué nivel de emisión se intenta conseguir? Obviamente los requisitos legales —en la actualidad (año 2003) en España el Decreto 833/75 regula la regeneración de catalizadores— serán siempre el límite superior.
- ¿Se actúa en esta unidad o en otros orígenes de SO₂?
- Inversiones necesarias. Variables según espacio disponible, nivel de eliminación, etc.
- Calidad de las alimentaciones utilizables.
- Sinergias en la fabricación: rendimientos y calidad de productos.

Utilizar alimentación con bajo contenido en azufre

En un principio parece la más evidente: Si no se alimenta azufre, no saldrá SO₂. Además produce otras ventajas adicionales tal como: mejores rendimientos en productos de alto valor añadido, las corrientes producidas estarán libres de azufre, probablemente menor desactivación del catalizador de FCC.

Por el contrario no está exenta de algunos efectos desfavorables:

- a) Hidrodesulfurar la alimentación del FCC requiere una unidad específica que consume H₂. La obtención de H₂ implica de manera inevitable mayores emisiones de CO₂ (de 7,5 a 12 t/h). Las emisiones totales de SO₂ resultantes de este proceso serán función del azufre del combustible y de la materia prima para la producción de H₂. Los efectos causados son pues dignos de ser considerados y pueden incluso arrojar un balance medioambientalmente desfavorable.
- b) Utilizar cargas con menor contenido en azufre afecta al balance económico del proceso de refino. El término «Disponible» en MTD incluye la aplicación de las técnicas en con-

diciones económicamente viables por lo que, habrá que identificar qué combinación de soluciones permite alcanzar los valores de SO_2 requeridos, tanto específicamente para la unidad FCC como para la «burbuja» global de refinería, y ello habrá de analizarse caso a caso.

Aditivo catalítico Des- SO_x

El SO_2 en los humos del regenerador del FCC puede reducirse por medio de un catalizador —óxido metálico (ejemplo, Al/Mg-Ce)— que transfiere al reactor una significativa proporción del azufre asociado con el coque depositado sobre el catalizador. En el reactor es liberado como H_2S saliendo con los vapores de los productos formados, y es capturado en el sistema de lavado con aminas, por tanto, convertido en azufre en la PRA. Des- SO_x es un proceso en tres etapas:

- a) Oxidación de SO_2 a SO_3 catalizada por el cerio.
- b) Adsorción del SO_3 producido en el regenerador para formar un sulfato, que retorna al reactor.
- c) Reversión a óxido con producción de H_2S que sale con los gases de productos hacia la recuperación.

El total de SO_x eliminado depende de la cantidad de aditivo Des- SO_x añadido a la unidad, pero los valores típicos de eficiencia son 20-60% en el modo de combustión completa. En el modo de combustión parcial, por este procedimiento puede eliminarse hasta el 30% del SO_x .

Los factores desfavorables de esta opción son los siguientes:

- a) Existe un extracoste por empleo de este aditivo, y ligera disminución del rendimiento energético, pero a cambio no requiere ninguna inversión adicional en la unidad FCC.
- b) Posible empobrecimiento de los rendimientos de productos del FCC junto a menor flexibilidad de operación del FCC.
- c) El lavado con aminas del gas de refinería así como la planta de azufre deberán disponer de capacidad suficiente, caso de optar por esta solución, evaluando su componente económico. También debe considerarse, si la eficacia de recuperación —por supuesto, según límites legales— se mantiene constante, mayor carga a la unidad de azufre significa mayor emisión del gas de cola.
- d) Algunas referencias bibliográficas hacen mención a que los promotores de oxidación como el cerio no son lo suficientemente selectivos en la conversión de SO_2 a SO_3 , por lo que eventualmente podría incrementarse la emisión del NO_x del regenerador de FCC, lo que supone una interacción también a indicar.

Desulfurar los humos de combustión

En síntesis es la misma solución que la descrita en la sección V.6.2.1.1 C al tratar de la reducción del SO_2 emitido con los humos de combustión en hornos y calderas. En principio presenta idénticas ventajas e inconvenientes que los allí expuestos, quizá con el aspecto positivo adicional de remediar simultáneamente el problema de la emisión de partículas, característico este último, del FCC.

No obstante, en el FCC, otras opciones, en particular la desulfuración de la carga, ofrecen ventajas adicionales por lo que se considera poco probable que sea adoptada la desulfuración de humos. También juega en contra de esta solución la, por lo general escasa, disposición de espacio existente en las unidades ya construidas.

Reducción del SO₂: actuación sobre la Unidad de Azufre

En la sección III.5.1.3 se describían brevemente las plantas de recuperación de azufre existentes en las refinerías de toda Europa, que por efecto de las grandes capacidades involucradas pertenecían en su práctica totalidad a la tecnología Claus.

Consideraciones termodinámicas impiden que la reacción Claus se desplace totalmente hacia la formación de azufre y en consecuencia el denominado «gas de cola» siempre contiene cantidades significativas de los reactivos H₂S y SO₂, además de pequeñas proporciones de otros subproductos sulfurosos, como S₂C, SOC, etc.

El Real Decreto 1800/1995, que modifica al RD 646/1991 establece condiciones para el control de los límites de emisión de SO₂ en el refino de petróleo (artículo 2.5):

Para limitar las emisiones de SO₂ en las plantas de recuperación de azufre existentes en las refinerías, se aplicará en lo sucesivo la regulación específica siguiente:

El rendimiento de las plantas de recuperación de azufre, en condiciones óptimas de funcionamiento, no deberá ser inferior a:

- a) *Desde la fecha de entrada en vigor del presente Real Decreto: 94%.*
- b) *A partir del 1 de enero de 1998, según la capacidad de producción a:*
 1. *95,5% si la capacidad es inferior o igual a 20 t/día.*
 2. *96,5% capacidad superior a 20 t/día y menor de 50 t/día.*
 3. *97,5% si la capacidad es superior a 50 t/día.*

El rendimiento típico de las plantas Claus existentes se ha señalado en la Tabla 15. Si fuese necesario aumentar las eficiencias reales, por circunstancias específicas del emplazamiento, existen una serie de procedimientos que, actuando sobre el gas residual o empleando catalizadores más selectivos, alcanzan eficiencias de conversión (referidas al azufre que entra en la unidad) superiores; en alguna oportunidad las refinerías españolas ya han recurrido a estas tecnologías. Tanto las plantas Claus convencionales como las que incrementan su rendimiento por alguna de las tecnologías mencionadas, se pueden considerar MTD según sean las condiciones ambientales locales.

De la misma manera que sucede con las unidades primarias, las tecnologías disponibles para eliminar azufre del gas residual se agrupan en dos grandes clases²⁹:

— Procesos REDOX en fase líquida, por ejemplo:

- Lo-Cat.
- Sulfreen.

— Oxidación catalítica en fase gas:

- Proceso SCOT (Hidrogenación de SO₂; separación y reciclado del H₂S).
- Plantas Claus con oxígeno puro.
- Plantas SuperClaus con aire.
- Plantas EuroClaus con aire.

En las modificaciones ya instaladas, las refinerías españolas se han inclinado por la oxidación catalítica, primeramente en SuperClaus, y los últimos proyectos están basados en la tecnología EuroClaus.

A continuación se describen brevemente las características más sobresalientes de los procesos más utilizados.

²⁹ Otras técnicas avanzadas en fase experimental, como la descomposición directa del H₂S se comentan en el Capítulo VII dentro de las «Tecnologías Emergentes».

Proceso SCOT

De cierta extensión en las refinerías USA. Según puede apreciarse en el esquema de la Figura 48 primero quema el gas residual, lo que además de elevar la temperatura destruye compuestos como SC_2 y COS . Posteriormente reduce todo el SO_2 a H_2S , que finalmente separa y recicla.

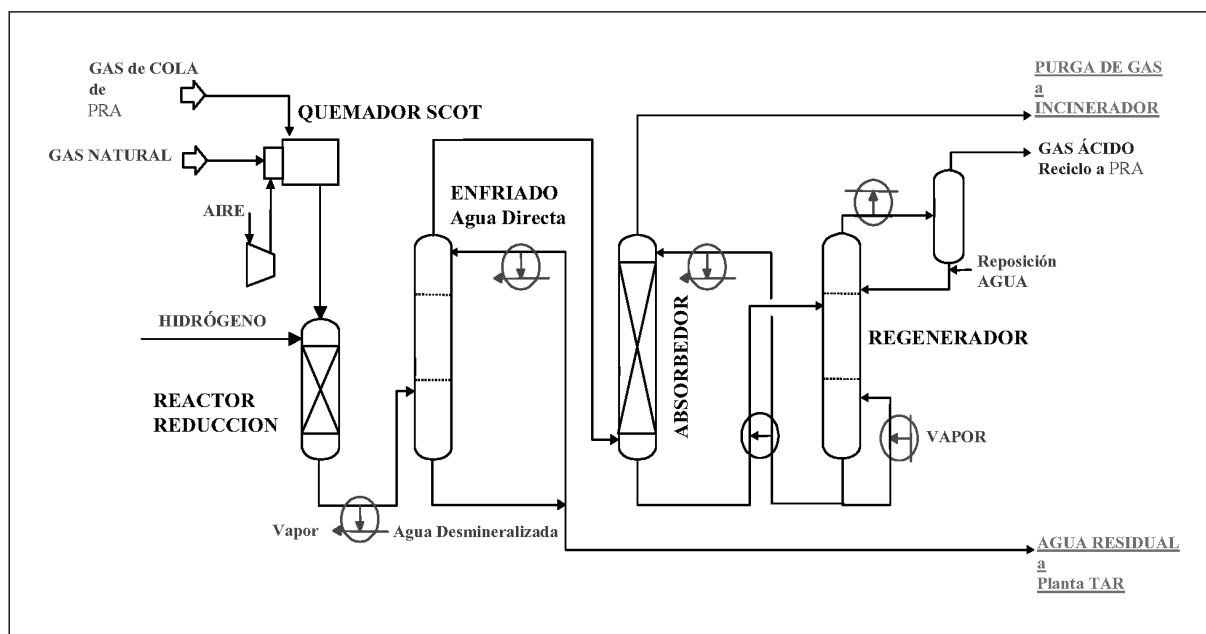


Figura 48. Unidad de tratamiento del Gas de Cola (SCOT).

Proceso SuperClaus

Se trata de añadir un reactor en serie, cargado con un especial catalizador de oxidación selectiva del H_2S a azufre elemental, a continuación del proceso Claus normal.

La planta Claus se opera de manera que haya exceso de H_2S , para conseguir que el gas de cola esté prácticamente exento de SO_2 . Alternativamente puede introducirse un reactor de reducción, pero es menos deseable.

Todo el azufre, en forma de H_2S , contenido en el gas residual se oxida a azufre que se incorpora al depósito de producto fundido.

Proceso EuroClaus

Asegura que el gas que llegue al reactor SuperClaus esté exento de SO_2 .

En el fondo del segundo convertidor, y antes por tanto de la etapa SuperClaus se instala una capa de catalizador de HDS (Co/Mo) en sustitución del catalizador tradicional (por ejemplo, alúmina CR-21), lo que permite conseguir 0,5% más de conversión en el SuperClaus.

Reducción de las emisiones de CO

En principio la emisión de CO es un riesgo potencial en cualquier instalación industrial donde se realice la combustión de hidrocarburos. En las refinerías de petróleo, se encuentran numerosos equipos de esta clase:

- Hornos y calderas.
- Eliminación, por combustión controlada, del coque depositado sobre los catalizadores al realizar la regeneración «in situ». FCC (ya comentada ampliamente en secciones anteriores) y Reformado Catalítico —continuo de forma permanente o semirregenerativo intermitente— son las principales.
- Limpieza de serpentines de hornos de proceso mediante combustión controlada del coque depositado en las paredes interiores.
- Calcinador de coque (cuando proceda).

Por lo que podía pensarse en que el riesgo de emisión es elevado. No obstante, por lo que supone de pérdida energética, se aplica un cuidadoso control de las variables que influyen en la formación de CO, por lo que no se considera en la práctica un problema medioambiental relevante.

Al redactar el BREF sobre refino se han identificado las siguientes MTD para el control del CO:

Hornos y calderas

- Optimizar la operación mediante control avanzado de la relación aire/combustible, que evite pérdidas de combustión por formación de inquemados o de calor sensible por exceso de humos.
- Seguimiento continuo de la temperatura y concentración de oxígeno en los humos. Considerar el seguimiento de CO.
- Programación rigurosa del mantenimiento de quemadores.
- Vigilancia sobre la relación aire primario a secundario.
- En combustible líquido:
 - Presión de combustible correcta.
 - Temperatura especificada en la llegada a mecheros.
 - Apropiaada inyección del fluido de atomización.
- Buena mezcla de los humos.
- Postcombustión catalítica (No es necesario en circunstancias normales).

Regenerador del FCC

Las instalaciones existentes en España son todas del tipo «Combustión completa», por lo que limitaremos nuestro interés a este diseño. El adecuado control del aire (2% de O₂ libre es un valor típico) y temperatura de combustión (superior a 700-750 °C) son suficientes para garantizar que las emisiones de CO se mantendrán en el rango de <35 a 250 mg /Nm³ (Valores de emisión promedio de 30 minutos, alcanzables en operación continua).

Solo cuando las condiciones locales presenten un nivel de afección ambiental que implique un riesgo no aceptable, y pueda demostrarse que la situación ambiental se pueda mejorar con la aplicación de las tecnologías de reducción de emisiones de CO en el FCC, cabe estudiar la aplicación de las siguientes técnicas de reducción.

- **Catalizador Des-CO:** Se añade en el regenerador, y aunque es efectivo en la disminución del CO residual, tiene la importante contrapartida de promover la formación de NO_x.
- **Oxidación catalítica.** No se justifica la instalación solamente para eliminar CO, pero puede ser una opción a considerar el tratamiento conjunto del CO y los NO_x.

Reformado catalítico

La cantidad de carbón quemado es de escaso volumen, por lo que en ningún caso podría constituir un problema remarcable. No obstante también se considera MTD la manipulación rigurosa de estas corrientes.

Tanto en el caso del reformado continuo como el semirregenerativo la estrategia es la misma: lavar los humos procedentes de la combustión del coque, separar la mezcla gas/líquido y dirigir cada una de las corrientes a los destinos apropiados.

Calcinación de coque

La escasa entidad cuantitativa de este proceso (en España solo existe una unidad, de 170 kt/año de capacidad) no la hacen particularmente relevante. En cualquier caso, la temperatura se autoregula por las características del coque, por lo que solamente es necesario asegurar suficiente aporte de aire para la combustión de los volátiles.

Reducción de las emisiones de NO_x

Durante la combustión con aire como comburente se forma una mezcla de óxidos de nitrógeno, conocidos genéricamente como NO_x , compuesta por 90-95% de NO y el resto por NO_2 . La cantidad final de NO_x está gobernada por cuatro mecanismos cinéticos, tres de producción más uno de descomposición del NO_x previamente generado^{xxxi}:

— Formación de NO_x .

- NO_x Térmico: La más importante en términos relativos para combustibles gaseosos y líquidos. Generado por oxidación directa del nitrógeno atmosférico a las altas temperaturas de la llama. La participación de este mecanismo está directamente relacionada con la temperatura de llama y se favorece con el exceso de aire (mezclas pobres).
- NO_x del Combustible: Se produce a partir del nitrógeno molecular contenido en el combustible. Su importancia es proporcional al contenido en nitrógeno en el combustible (líquidos y sólidos generalmente).
- NO_x Subito (Prompt): Solamente está presente en la combustión de hidrocarburos, pues se realiza a través de la formación de CNH intermedio. Se favorece con mezclas ricas y temperaturas moderadas. Suele representar aproximadamente 5% del total.

— Descomposición de NO_x .

- Postcombustión: El NO_x previamente formado puede reaccionar con el combustible. Se ha detectado a temperatura de llama superior a 1.600 °C. Es la menos estudiada, siendo su participación relativamente modesta.

Atendiendo a los anteriores mecanismos, la combustión en las refinerías puede clasificarse en tres categorías:

- Hornos y calderas convencionales: presente en múltiples lugares a lo ancho de toda la refinería. Temperatura de llama 1.700 °C; 10-30% de exceso de aire y combustible gas o líquido.
- Combustión en turbinas de gas: refinerías con cogeneración. Temperatura de llama alrededor de 1.000-1.200 °C; 500% de exceso de aire y combustible gas, lo más frecuente, o líquido no residual.

^{xxxi} http://www.mech.ed.ac.uk/~george/fluent_docs/fluent6/help/html/ug/node578.htm.

- Combustión en lecho fluido: solamente en refinerías con FCC —muy frecuente— o Reformado Catalítico Continuo —poco implantado—; temperatura del orden de 700 °C; 10-20% de exceso de aire y combustible sólido residual.

MTD en la reducción de NO_x

Para determinar las MTD aplicables a la reducción de NO_x conviene dividir el problema según sus fuentes de origen. Así consideraremos dos categorías especiales³⁰, de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 58.

- Combustión en hornos, calderas y turbinas de gas.
- Combustión en el FCC.

Combustión en hornos, calderas y turbinas de gas

El mecanismo predominante de formación de NO_x es el denominado «NO_x Térmico», con presencia variable del «NO_x del Combustible» a causa de la amplia dispersión en la formulación de los combustibles utilizados.

Las MTD disponibles pertenecen a tres diferentes mecanismos de actuación:

1. Antes de la combustión.

Consisten básicamente en utilizar combustibles con bajo contenido en nitrógeno. Ofrece poco margen práctico en combustibles gaseosos y líquidos.

2. Durante la combustión.

Pasa por optimizar la combustión, en la misma línea que para mejora de eficiencia, adopción de configuraciones especiales y sustitución de quemadores convencionales por otros especiales denominados de «bajo NO_x»³¹, aparentemente sencilla; al ser los nuevos quemadores de dimensiones sensiblemente superiores a los convencionales sustituidos, puede impedir la ubicación en la solera del horno.

En el caso especial de las turbinas de gas, a pesar de que la producción específica de NO_x (mg NO_x/MW generado) es sensiblemente inferior a la obtenida en el convencional ciclo Rankine, aún puede reducirse la misma mediante la inyección de agua o vapor de agua en la cámara de combustión.

En resumen; existen técnicas aplicables, en términos generales, pero que han de ser estudiadas caso a caso, según importancia de cada foco emisor, que recordemos son numerosos y de tamaño variable.

3. Posterior a la combustión.

Instalar una RSNC o RSC. La primera requiere unas ventanas específicas de temperatura y unos tiempos de residencia para conseguir la reducción de NO_x en ausencia de catalizador. Según las configuraciones de los hornos y calderas, la factibilidad habrá de examinarse para cada unidad, pero es posible adelantar que dadas las configuraciones la factibilidad será difícil.

La RSC, tiene asociadas economías de escala derivadas del empleo de un sistema catalítico y de la instalación de una planta de almacenamiento, revaporización o inyección del reactivo reductor (NH₃, solución acuosa de éste, solución de urea...). La aplicación a nu-

³⁰ No se analiza el Reformado Catalítico Continuo, porque además de su escaso desarrollo, la baja temperatura y reducida concentración de nitrógeno en el coque, consecuencia directa de la calidad de la nafta pesada hidrotratada, hacen a esta unidad poco significativa en la emisión de NO_x.

³¹ Los quemadores denominados de «Bajo NO_x» son de tamaño mucho mayor que los quemadores tradicionales. Debido a esta circunstancia, por lo común presentan serios problemas de sustitución en hornos o calderas ya existentes.

merosos focos, distantes entre sí, y con tamaño unitario reducido implica una problemática compleja a examinar también de forma individualizada, y en función de las necesidades locales y los niveles alcanzables con las técnicas tipo 2, durante la combustión.

Combustión en el regenerador del FCC

El mecanismo predominante de formación es el denominado «NO_x del Combustible» y en menor medida el «NO_x Puntual»; la relativamente baja temperatura de combustión y el control del exceso de aire no favorecen el «NO_x Térmico».

Las MTD disponibles pertenecen a los mismos tres grupos que en el caso anterior.

1. Antes de la combustión.

El diseño del regenerador puede jugar un papel relativamente relevante. Se ha comprobado que en los regeneradores en contracorriente, el mecanismo de descomposición del NO_x formado, puede alcanzar sensible importancia, especialmente cuando se emplean cargas ricas en nitrógeno. El problema es que en unidades ya construídas no es posible modificar el sistema de regeneración.

La otra opción disponible consiste en utilizar combustibles con bajo contenido en nitrógeno. La selección de materia prima bruta está condicionada por la disponibilidad de crudos. El hidrotratamiento de cargas, con múltiples efectos beneficiosos, puede reducir notablemente las emisiones.

2. Durante la combustión.

En los últimos tiempos se están ensayando catalizadores que disminuyen la formación de NO_x. Aunque no existe una comprobada experiencia comercial, las últimas noticias^{xxxii} apuntan a reducciones entre 10% y 60% utilizando proporciones de catalizador de 0,3% a 2,5% sobre el peso del catalizador normal de FCC.

3. Posterior a la combustión.

Al igual que en la combustión convencional, las MTD disponibles se basan en la Reducción Selectiva, bien sea Catalítica o No Catalítica^{xxxiii}, pudiéndose aplicar todo lo allí expuesto, con la salvedad de que en el FCC el problema es ligeramente más complicado debido a la posible interferencia de las partículas de catalizador.

Aunque no está muy extendido en FCC (el BREF de refino cita dos refinerías en Europa y cuatro en el resto del mundo), la tecnología ha sido extensamente probada en otras industrias, como la fabricación de fertilizantes nitrogenados, o incluso en las mismas refinerías pero en el área de servicios auxiliares (calderas de vapor).

Resulta arriesgado hacer pronósticos en campo tan poco desarrollado como el control de NO_x en FCC, no obstante, la tendencia más probable parece apuntar en el sentido de:

- Utilizando las cargas «naturales» —diversas clases de GOV— el control se realizará de una manera «natural» por medio de la mejora paulatina de las cargas, que debido a las restricciones de origen medioambiental sobre el contenido de azufre en carburantes y combustibles, serán paulatinamente hidrotratadas.
- Solamente si se desarrolla en paralelo el FCC para residuos —con mayor concentración de nitrógeno y serias dificultades para ser hidrogenados con catalizadores— el control de los NO_x se realizaría por alguna de las otras tecnologías aquí expuestas.

^{xxxii} NO_x Reduction Technologies Commercialized. *Davison Catalysts*, núm. 89, 2001.

^{xxxiii} *Optimize FCC flue-gas emission control*. Partes I y II. P. K. Niccum et col., Hydrocarbon Processing, septiembre de 2002.

Reducción de los COV

Las emisiones de COV en las refinerías tienen cuatro orígenes principales:

1. Fugas y derrames de la extensa red de tuberías y depósitos.
2. Emisiones procedentes del sistema de aguas residuales.
3. Pérdidas evaporativas en los tanques de almacenamiento.
4. Vapores procedentes de las estaciones de carga y trasiego.

A causa de su ubicuidad han sido estudiados en diferentes partes de este documento, pero parece conveniente hacer aquí un resumen de las principales características, junto con una referencia de las secciones donde han sido contemplados adicionalmente.

Fugas y derrames de la red de tuberías y depósitos

En la sección V.6.1.2 al exponer las «Buenas Prácticas» sobre Mantenimiento y Conservación se presentaron numerosos ejemplos de actuaciones tendentes a reducir las fugas y escapes. Lo allí expuesto puede resumirse agrupado en tres epígrafes:

1. Elección de válvulas y accesorios de probada calidad y bajo nivel de fugas.
2. Establecer un programa LDAR.
3. Eliminar venteos y purgas a la atmósfera, enviándolas al sistema de antorcha.

Emisiones procedentes del sistema de aguas residuales

En la sección V.6.3.2 al exponer la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales, se manifiesta repetidamente que una implicación medioambiental asociada a las mismas es la liberación de COV procedentes de los hidrocarburos arrastrados con la corriente principal de agua. Esta emisión debería ser objeto de un cuidadoso seguimiento ya que será de origen y composición muy variada y a temperatura moderadamente elevada.

Al igual que se hizo en el apartado precedente, pueden resumirse las acciones consideradas MTD en los siguientes puntos:

- Reducir en lo posible el volumen y grado de contaminación de las aguas residuales.
- Acondicionar la red de recogida con sellos sifónicos en los drenajes.
- Instalar cubiertas en las cajas de unión del sistema de drenaje.
- Minimizar el tiempo de exposición al aire de los hidrocarburos separados en decantadores y otros medios de separación (véase sección V.6.3.2).
- Poner cubiertas móviles a las balsas de separación, cuidando en particular la generación de atmósferas explosivas.
- Recurrir a técnicas de tratamiento emergentes (véase sección VII.1.12.2).

Pérdidas evaporativas en los tanques de almacenamiento

En las secciones III.4.1 y IV.4.1 al exponer características y propiedades de los parques de almacenamiento ya se han contemplado la mayoría de los aspectos relacionados con la problemática de emisiones intrínseca a ellos. De igual manera que en los anteriores apartados sobre COV, resumimos aquí los procedimientos que son considerados MTD en esta parte de la refinería.

- Clase de tanque apropiada al producto (materia legislada).
- Instalación de dobles sellos en los tanques con lecho flotante (materia legislada).

- Minimizar el número de accesorios en los tanques.
- Incluir los parques de tanques en el programa LDAR.
- Vigilar el método de toma de muestras.

Vapores procedentes de las estaciones de carga y trasiego

La legislación española, recogiendo la comunitaria, regula el sistema de trasiegos en las redes de distribución de gasolinas, que a causa de su elevada volatilidad sería el producto más contaminante.

Se consideran MTD en este apartado a las siguientes:

- Recuperar en lo posible los vapores según alguna de las tecnologías expuestas en la sección III.5.2.
- Carga y descarga de los tanques por el fondo.
- Conectar líneas de balance de vapores en los tanques de carga.

Reducción de la emisión de partículas

Las partículas emitidas por las refinerías se clasifican en dos grandes grupos:

1. Producidas durante la combustión en hornos y calderas.
2. Resultado de la manipulación de sólidos más o menos pulverulentos. A su vez, dentro de este apartado pueden distinguirse varios géneros:
 - a) Finos de catalizador, emitidos desde el regenerador del FCC (cuando existe esta unidad, sin duda alguna los más importantes) y otros procesos catalíticos.
 - b) Manipulación de coque, finos de coque.
 - c) Cenizas producidas si se incinerasen los lodos.

Las partículas generadas en las refinerías contienen metales, por lo que reducir la producción de aquellas, implica la automática disminución de las emisiones de estos últimos. Existen en una gran dispersión de tamaños, desde grandes moléculas midiendo unas pocas decenas de nanómetros, al polvo grueso procedente de la abrasión del catalizador. Generalmente se hace distinción entre aerosoles, <1-3 mm, y otras de mayor tamaño, polvo. La eliminación de las más finas, <10 µm (PM₁₀), es especialmente importante por motivos de salud.

Los procesos disponibles para eliminar partículas difieren totalmente según el grupo al que pertenecen:

1. **Humos de combustión.** Actuando sobre las condiciones de la combustión.
2. **Procedentes de la manipulación de sólidos.** Existen diversas posibilidades tecnológicas, que deben ser evaluadas cuidadosamente en el momento de la implantación.
 - a) Secos:
 - ⇒ Ciclones.
 - ⇒ Electrofiltros.
 - ⇒ Filtración.
 - b) Húmedos:
 - ⇒ Lavadores.

Partículas en combustión

Durante la combustión pueden formarse partículas sólidas que pertenecen a cuatro tipos^{xxxiv}:

- **Cenizas.** A partir de la materia mineral. De tamaño inferior a una micra.
- **Cenoesferas:** Originadas a relativamente baja temperatura (< 700 °C) a partir de gotitas de combustible líquido pesado.
- **Coque:** Formadas por descomposición del combustible a alta temperatura (> 700 °C). El tamaño de partícula está comprendido entre 1-10 micras.
- **Partículas finas**³²: (< 0,01 micras). Formadas por condensación de radicales activos. Son más propias de motores diesel. En combustión, su contribución a la emisión total es prácticamente despreciable.

Una baja emisión de partículas requiere una combustión optimizada, en la que se suministren caudales adecuados y en condiciones idóneas de combustible y aire comburente, acompañado del correspondiente seguimiento y control.

Es importante resaltar que esa actuación puede afectar de manera positiva a la fracción más numerosa de partículas, que en funcionamiento normal consisten principalmente en coque con algunas cenoesferas, dependiendo de las condiciones de combustión, aunque la emisión total tiene un «fondo» de unos 30-50 mg/Nm³ en función de las cenizas del combustible.

Una actuación en el sentido descrito, además de actuar sobre las partículas, también tiene reduce de manera significativa la emisión de CO.

Partículas producidas a partir de los sólidos manejados

La manipulación de catalizadores, en especial del FCC, caso de existir, y los finos de coque, verde y calcinado son las mayores fuentes de emisión de partículas sólidas. Para separar partículas sólidas de las corrientes gaseosas los equipos habituales en refino son ciclones y multiciclones, que junto a filtros, electrofiltros y lavado constituyen el conjunto de MTD disponibles.

Ciclones

El principio de la separación por ciclones está basado en la fuerza centrífuga, por medio de la cual la partícula es separada del gas portador. Se puede ampliar esta información en el BREF de gas residual^{xxxv}.

Los ciclones pueden ser diseñados para operar a alta temperatura y presión. El equipo para la recogida de polvo por lo común es simple de operar y completamente automatizado. Para la separación en seco no son necesarios servicios auxiliares. Algunas veces el polvo recuperado necesita humedecerse para evitar su dispersión durante la manipulación.

Los ciclones se usan para reducir la concentración de polvo al rango de 100-500 mg/Nm³. Los multiciclones empleados en FCC y coquización no pueden eliminar PM₁₀, por tanto, son principalmente usados como una etapa de preseparación.

³² No está normalizada la denominación de las diferentes clases de partículas por lo que es fácil que se originen confusiones. La solución de referir solo el tamaño, PM₁₀, PM_{2,5}, etc., adolece de ignorar el origen.

^{xxxiv} *Best Available techniques to reduce emissions from refineries*. CONCAWE, mayo de 1999, Sección II.6.

^{xxxv} *Common wastewater/waste gas treatment/management systems in chemical sector*.

Electrofiltros (PEE)

El principio básico de operación de los electrofiltros, PEE (ESP en el acrónimo inglés), es simple. El gas se ioniza al pasar entre dos electrodos, uno de alto voltaje y el otro conectado a tierra; las partículas de polvo se cargan eléctricamente y son atraídas sobre el electrodo de tierra. El polvo precipitado es eliminado mecánicamente de los electrodos, usualmente por vibración, o por lavado en los denominados electrofiltros húmedos.

Los electrofiltros son capaces de separar, con alta eficiencia, grandes cantidades de polvo, incluyendo partículas muy finas < 2 micras. Los PPE pueden alcanzar valores de $5\text{-}50 \text{ mg/Nm}^3$ (95% de reducción o más alta solamente con mayor concentración de entrada).

Se ha señalado que los precipitadores electrostáticos presentan problemas de eficiencia al recoger finos de coque; su relativamente elevada conductividad interfiere con el campo electrostático, fenómeno más acusado con el coque calcinado (grafitización del material).

El alto voltaje del electrofiltro puede introducir un nuevo riesgo de seguridad en las refinerías. La retirada de polvo genera un problema de gestión de residuos, que en algunos casos favorables se ha solventando encontrado aplicación comercial al mismo.

Filtración

Suelen usarse para bajos caudales, hasta aproximadamente $50.000 \text{ Nm}^3/\text{hora}$.

Se circulan los humos a través de tejido filtrante, por lo común mangas en equipos con ciclos automáticos de limpieza del gas y recogida del polvo separado. La vida del material filtrante es limitada (1-2 años); la retirada genera residuos que se gestionan de forma usual.

Los tejidos filtrantes son muy efectivos excepto en aplicaciones con polvos adherentes o a temperaturas superiores a 240°C .

Torres de lavado en húmedo.

En las torres de lavado en húmedo, el polvo se elimina por arrastre en contracorriente con un líquido, generalmente agua, y los sólidos se retiran en suspensión. Venturis y lavadores de orificio son formas simples de lavadores en húmedo, reducen 85-95% de las partículas y consiguen concentraciones $< 30\text{-}50 \text{ mg/Nm}^3$. Las Partículas menores de $< 0,5$ micras pueden ser eliminadas en equipos bien diseñados.

Además de separar sólidos, los lavadores pueden simultáneamente enfriar el gas y neutralizar cualquier constituyente corrosivo. La eficiencia colectora se mejora por el uso de platos o rellenos, pero hay que asumir alta pérdida de carga.

5.6.3. Estrategia sobre las emisiones al agua

A continuación de las emisiones a la atmósfera, el segundo capítulo en importancia lo ocupan las emisiones al medio acuoso.

Durante el completo proceso de tratamiento del crudo, se utiliza agua en grandes cantidades y de una u otra forma en la práctica totalidad de las unidades de procesos.

El agua consumida o vertida por las diferentes refinerías es muy variable. En este apartado, las condiciones climáticas son particularmente relevantes. Como guía general se considera el siguiente rango de valores.

- a) Cuando la refrigeración es en circuito cerrado, se genera de $0,1\text{-}5 \text{ m}^3$ de agua residual (procesos, purgas de refrigeración y sanitaria) por tonelada de crudo.
- b) El agua de procesos generada es $0,1$ a $0,2 \text{ m}^3$ por tonelada de crudo alimentado.

En la Tabla 62 se realiza un resumen de los contaminantes típicos emitidos al agua efluente de las unidades más significativas.

TABLA 62

	Aceite	Sulfhídrico (mercaptanos)	NH ₃ NH ₄ ⁺	Fenoles	DBO DQO	Cianuros (CNS-)	TSS
Destilación	XX	XX	XX	X	XX	—	XX
Hidrotratamiento	XX	XX(X)	XX(X)	—	X(X)	—	—
Viscorreducción	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
FCC	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
Hidrocrackeo	XX	XXX	XXX	—	X	—	—
Lubricantes	XX	X	X	—	XX	—	—
Álcali gastado	X	XX	—	XXX	XXX	X	X
Deslastre	X	—	—	—	X	X	X
Lluvia	-(X)	—	—	—	X	—	—
Sanitaria	—	—	—	—	X	—	XX

Clave: X = < 50 mg/l; XX = 50-500 mg/l; XXX = > 500 mg/l.

Combatir la contaminación de los vertidos acuosos tiene un procedimiento totalmente distinto que el seguido para la atmósfera. A diferencia de los gases, las corrientes acuosas más o menos contaminadas generadas en cualquier punto de la refinería, nunca se envían directamente a los cauces públicos, sino que todas ellas son recogidas en una unidad de depuración común —la planta de Tratamiento de Aguas Residuales— que tiene como finalidad acondicionar el vertido total de la refinería para adecuarlo a las especificaciones medioambientales.

A efectos de la reglamentación medioambiental, los vertidos acuosos de la refinería se tratan con el criterio «burbuja».

En algunos casos está vigente una autorización que incluye aguas de deslastres y que fija las condiciones a cumplir.

Gestión Integral de las aguas residuales

La planta de Tratamiento de Aguas Residuales tiene una importancia decisiva en el acondicionado final de los vertidos, pero las actuaciones no se limitan a garantizar su correcto funcionamiento. Una gestión apropiada de todas las corrientes de aguas residuales antes de su envío a la depuradora final, producirá varios efectos deseables.

- Reducción del caudal final vertido. Disminuye el tamaño de la planta de tratamiento de efluentes, el consumo de energía y productos químicos usados y la cantidad de contaminantes descargados al medio ambiente.
- Menor consumo de agua fresca. Particularmente la de alta calidad, es un recurso valioso que en muchas partes de Europa se está convirtiendo en escaso. Donde se emplea agua de menor calidad, el tratamiento hasta normas aceptables requiere consumir energía y productos químicos.
- Mejor funcionamiento de la planta TAR.

Se debe diseñar un «Plan maestro de agua» específico para cada situación que aplique el concepto de sistema integrado de aguas. Tendrá en cuenta los elementos propios de cada localización tales como clima/pluviosidad, río/mar, segregación existente, disponibilidad de los desaladores/agotamiento de aguas ácidas, unidades específicas de la refinería, coste del agua fresca, estado de corrientes subterráneas, etc.

El objetivo final de reducción de consumo/vertido de agua puede alcanzarse a través de diferentes actuaciones, la mayor parte de ellas complementarias y de efecto aditivo:

1. Diseñar un apropiado sistema de drenajes.
2. Gestión del agua de lluvia.
3. Reduciendo el consumo de agua fresca de los equipos.
4. Reutilizando en lo posible aguas usadas (Integración).
5. Gestión de aguas sanitarias.
6. Apropiado tratamiento del agua de deslastre.
7. Alimentar las aguas contra incendios con agua tratada reciclada de calidad contrastada.
8. Minimizar las aguas purgadas.

Sistema de agua y drenaje

Las corrientes de agua residual de refinería necesitan ser segregadas apropiadamente para asegurar el tratamiento más efectivo o la reutilización. Lo ideal para un sistema de agua y drenaje es crear la flexibilidad capaz de hacer frente a circunstancias cambiantes tales como lluvias repentinas, incidencias o cambios en los procesos, plantas adicionales, ampliación de la capacidad y nueva legislación. Un esquema típico de segregación para una refinería de petróleo puede consistir:

- a) Circuito de «agua limpia».
- b) Red de aguas aceitosas.
- c) Sistema de agua altamente contaminada.

Agua de lluvia

La extensión de la separación de las aguas de procesos y pluviales varía de refinería a refinería (por diseño o reforma). Si existe, esas corrientes son dirigidas a sistemas de tratamiento separados y específicos. Algunas técnicas aplicables al agua de lluvia son:

- a) El agua de lluvia puede ser segregada como accidental o continuamente contaminada. Esos efluentes pueden requerir tratamiento.
- b) Varias refinerías siguen el principio de «primer lavado», donde el primer agua de lluvia sobre superficies contaminadas origina efluentes que serán tratados en CPI/API. Posteriormente se supone que el agua ya está prácticamente limpia y es segregada en balsas específicas.
- c) En situaciones específicas el agua de lluvia puede ser una útil fuente de agua bruta para la preparación de agua de procesos, alimentación a calderas y refrigeración.

En todo caso las condiciones geográficas y locales serán prioritarias para el diseño de la planta de tratamiento de agua.

Reducción de los consumos de agua

1. Estudiar el reemplazo de enfriadores/condensadores con agua por aerorefrigerantes.
2. La relativamente moderna implantación de la tecnología de «Ósmosis Inversa» ha representado un avance sustancial en la reducción de consumos.
3. Usar bombas de anillo líquido en lugar de eyectores de vapor. Aplicar técnicas de vacío sin consumo de agua (recirculación de agua) si de otra forma sustancias peligrosas pudiesen ser transferidas al medio ambiente.

4. Reduciendo las purgas de agua de refrigeración.
5. Seleccionando procesos de hidrocrackeo e hidrotreatmento que generen menos agua residual que los antiguos procesos.
6. La utilización de métodos avanzados de secado, endulzamiento y acabado para minimizar la generación de ácido y cáustico gastado, así como agua de lavado y sólidos de los filtros.

Integración de corrientes acuosas

El propósito de la integración de corrientes acuosas es minimizar el agua de procesos enviada al tratamiento final, previo a la descarga, para ahorrar costes de operación. La reutilización del agua es importante por dos motivos principales:

1. Reducir el consumo de agua fresca: un bien que tiende a ser escaso.
2. Reduce las descargas: implica dimensión mas reducida de la planta TAR, menores costes de tratamiento, etc.

La Figura 49 muestra el elevado grado de integración que puede alcanzarse:

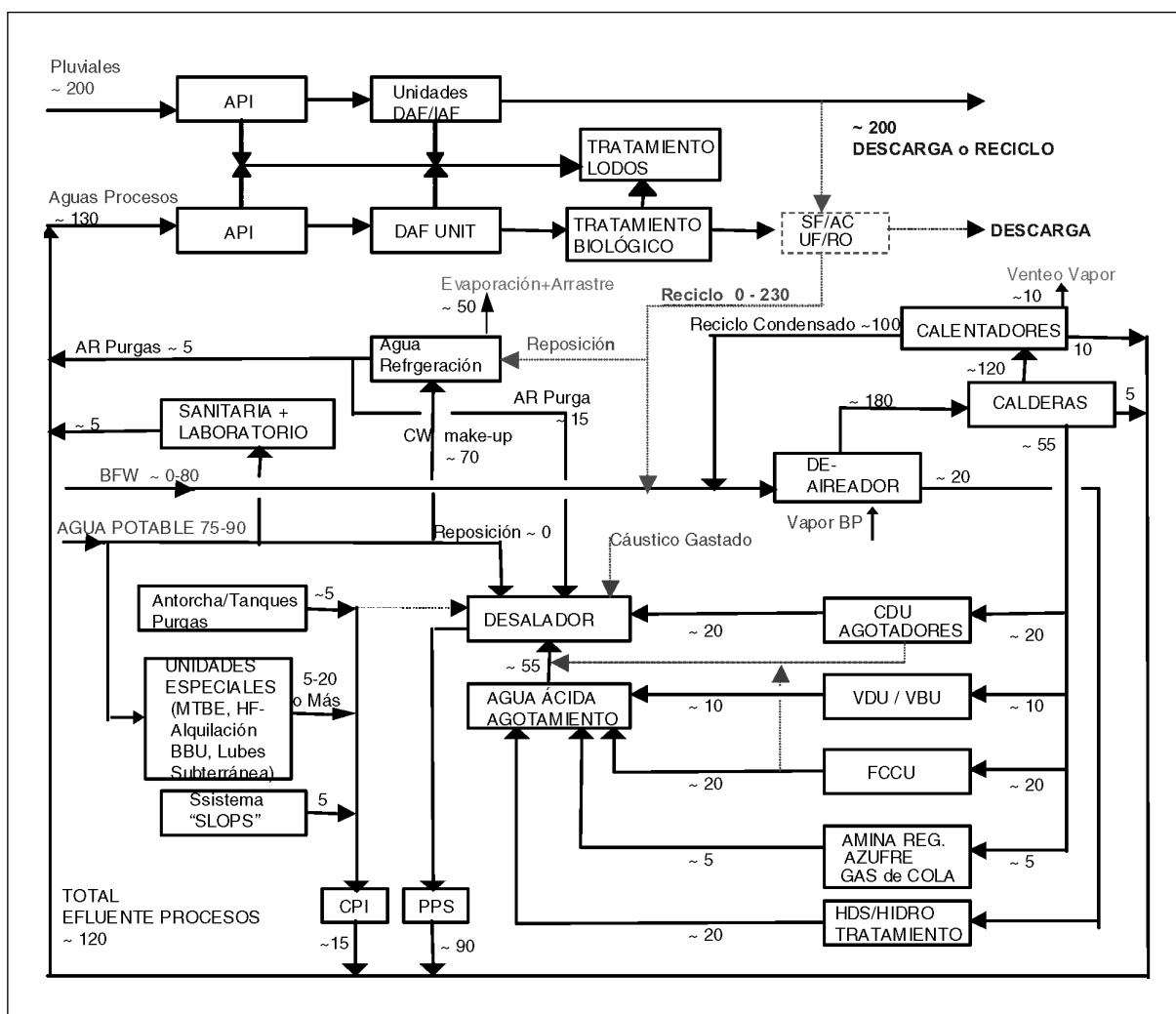


Figura 49. Esquema de integración de agua. Refinería de 10 Mt/año y configuración FCC (t/h). Las líneas rojas indican posibilidad de reciclo del agua tratada (pluviales o proceso).

La integración de corrientes acuosas depende de la configuración de la refinería, propiedades del crudo, nivel de desalación requerido, el coste del agua potable, disponibilidad de lluvias y calidad de agua de refrigeración. En gran número de refinerías diversas opciones han sido ya implantadas en alguna extensión, en el diseño original o por reforma:

1. Estudiar la optimización del agua o la tecnología del «pinzamiento» (PINCH Technology en la literatura en inglés).
2. En la refinería se generan diversas corrientes de condensado limpio a partir de vapor que no haya estado en contacto con productos. Esos condensados son apropiados para la reutilización directa como alimentación a calderas.
3. Tratando el agua residual que pueda ser reutilizada para emplearla en algunos procesos, refrigeración de bombas, lavado de planta y contra incendios.
4. Todo estudio de integración acuosa comienza por enviar al desalador diferentes corrientes presentes en toda refinería. El consumo de este equipo es de 5-10% del crudo, dependiendo de la calidad del mismo y el nivel de desalación requerido.
 - a) En la cabeza de la torre de crudo, el agua aceitosa, producida al condensar el vapor de arrastre, representa 2-3% del crudo alimentado. Esta corriente no requiere agotamiento, por lo que puede ser enviada directamente al desalador.
 - b) La reutilización en el desalador de residuos cáusticos fenólicos, procedentes de la neutralización y subsiguiente extracción del agua agotada, permite la reincorporación de los fenoles al crudo.
 - c) La unidad de FCC genera una cantidad significativa de agua residual, 5-10% de la alimentación (puede reducirse a 2-4% reutilizando el agua de lavado en cascada) en su mayor parte «Agua ácida». Después del tratamiento en la unidad de agotamiento se convierte en apta para el desalador.

Gestión del agua sanitaria

En algunas refinerías se ha utilizado el efluente de la planta TAR como agua sanitaria. En este caso, por motivos de seguridad, hay que asegurar la calidad del agua potable, quizá limitándola a bombonas controladas sanitariamente.

Los efluentes pueden recogerse en una fosa séptica, o siendo esta corriente pequeña comparada con el total del agua residual de la refinería, y contiene suficientes nutrientes (micro nutrientes y fósforo) necesarios en el biotratamiento industrial, puede combinarse satisfactoriamente con el agua de procesos en una DAF o biotratamiento.

Agua de deslastre

El agua de deslastre se descarga habitualmente con gran rapidez provocando la generación de puntas de alto volumen de agua residual que contiene elevada concentración salina (agua de mar), y está fuertemente contaminada con aceite. Fácilmente puede provocar incidentes en los sistemas de tratamiento existentes. Por tanto, el uso de tanques para el agua de deslastre es una importante herramienta de equilibrio para alimentar en forma controlada a los sistemas de aguas de procesos o COC (Continuously Oil Contaminated), si la DQO es menor a 100 ppm. Por esto (y debido a que los amortiguamientos son a menudo remotos) el agua de deslastre suele tratarse en una planta especializada separada. Según los barcos para productos petrolíferos están siendo equipados con doble casco, los problemas del agua de deslastre van reduciéndose lentamente.

Agua contra incendios

Algunas técnicas a considerar son:

1. El sistema contra incendios es con frecuencia un sumidero para reutilizar agua, por lo que debe contarse con esta posibilidad en los estudios de integración.
2. Se debe tener prevista la forma de recoger el agua contra incendios en una laguna o balsa apropiada. Se ha causado seria contaminación por liberarse agua contra incendios en emergencias. Se puede encontrar diseños de sistemas de contención para evitar el ensuciamiento del agua a causa de accidentes industriales^{xxxvi}.

Reciclo de las purgas

1. La purga de calderas debe ser expansionada en depósitos apropiados para aprovechar el re-vaporizado. La reutilización de la fase líquida dependerá de la concentración salina; de no reciclarse al desalador requiere biotratamiento a causa de los agentes antiespumantes e inhibidores de corrosión.
2. La mejor opción para la gestión del agua de refrigeración es aumentar la recirculación interna en todo lo posible. En estas condiciones, el nivel salino de las purgas no ofrece muchas posibilidades de utilización posterior.
3. El agua de lluvia convenientemente gestionada, purgando las correspondientes al «primer lavado» y otras medidas similares, puede alimentar directamente a torres de refrigeración.

Depuración final. Planta Tratamiento Aguas Residuales

Finalmente, los efluentes acuosos se recogen en la planta de Tratamiento de Aguas Residuales.

En la sección III.6.2 se hizo una descripción somera de los elementos principales que componen los tratamientos tradicionales, ampliándose aquí sus características, especialmente desde el punto de vista del impacto ambiental de la propia instalación.

En la sección VII.1.12.2 se contempla, dentro de las técnicas emergentes, un nuevo concepto de esta instalación, diseñado para reducir en todo lo posible la emisión de COV.

Las unidades de tratamiento de efluentes son diseñadas de forma que sin necesitar extrema vigilancia por parte de los operadores se controlen continuamente los parámetros claves (sólidos suspendidos, hidrocarburos, DQO y DBO). La operación será más segura, si se adoptan suficientes medidas de gestión aguas arriba para proporcionar adecuada constancia en calidad y volumen del flujo. Los hidrocarburos y la DQO pueden ser analizados continuamente mientras la DBO necesita varios días para el análisis.

La planta TAR suele ocupar un espacio significativo en las refinerías, en particular el biotratamiento debido al relativamente lento proceso de biodegradación. Para ahorrar espacio es aconsejable integrar los principios de la gestión de agua en el diseño, que conduce a unidades más compactas. La planta TAR completa ocupa un espacio de una hectárea, no incluyendo unas balsas de acumulación, que muchas refinerías han montado como última línea de defensa. La cantidad de agua de lluvia depende de las condiciones climáticas locales y el tamaño y disposición de la refinería.

Tratamientos primarios

Se ha estimado que dependiendo de la complejidad de la refinería, entre 0,5-4% del crudo procesado podría salir en el agua residual antes de cualquier tratamiento. Por este motivo, el efluente tiene que pasar primero un separador agua/aceite (CPI, PPI o API) para la eliminación de sólidos y aceite libre y una balsa o tanque de homogeneización donde algunas veces puede realizarse adicional desnatado del aceite.

Las prestaciones de CPI y API con respecto a la separación de aceite son tales que se alcanzan de 50 a 100 ppm en la salida.

^{xxxvi} «Construction Industry Research and Informatio Association Report 164», 1996.

Habitualmente emiten COV, que con cierta frecuencia pueden contener benceno, compuestos malolientes, H_2S y mercaptanos, cuya presencia no siempre pueden ser controlados por acciones aguas arriba.

En la sección IV.6.2.1.2.A se proporciona una cuantificación grosera de la cantidad de COV emitidos por las plantas TAR. Advertimos nuevamente sobre lo allí expuesto acerca de la escasa precisión del método que solo puede servir como una primera aproximación.

Los mecanismos para reducir la emisión de gases desde las balsas de decantación se agrupan en dos clases:

- Aislar la superficie de la atmósfera (cubiertas, fijas o móviles).
- Reducir el tiempo de permanencia en la superficie de los hidrocarburos separados (discos oleofílicos u otros sistemas automáticos de recogida).

Los primeros son, por lo común, más eficientes, pudiendo reducirse a 3 gr/m^3 las emisiones de NMCOV. A cambio, son más difíciles de instalar y con algunos efectos secundarios que no deben despreciarse, el más importante es la explosividad de las mezclas COV/aire, que aconseja dotarlas también de tratamiento del efluente gaseoso: combustión en antorcha o mecheros apropiados, biofiltro o reinyección en la balsa de aireación.

Otras medidas para evitar la emisión de COV consiste en instalar sellos de agua en alcantari-llado y drenajes y cubiertas a prueba de gas en las cajas de unión del sistema.

Tratamientos secundarios

La siguiente etapa después de la decantación es la retirada, mediante flotación con aire, del aceite emulsionado y sólidos finamente dispersados, donde con la ayuda de polielectrolitos se forman flóculos que los capturan. El lodo así formado es elevado a la superficie debido a que pequeñas burbujas de aire son también atrapadas por los flóculos de lodo. La fase aceitosa es desnatada, y el agua enviada a biotratamiento. Algunas veces se utiliza un filtro de arena para esta tarea.

El proceso de flotación y floculación puede ser operado mediante aire disuelto o inducido (DAF o IAF respectivamente).

Las unidades de flotación alcanzan 10 -20 ppm de aceite en el agua efluente.

Aunque en menor medida, se puede trasladar aquí todo lo dicho sobre emisiones de COV al explicar los tratamientos primarios. Debido al menor volumen de hidrocarburos presentes, la actuación es menos crítica y solamente se considera la posibilidad de cubrir (fijo o móvil) las superficies expuestas al aire.

Otras técnicas a considerar son:

- Tratar los lodos por separado, mejor que enviar al sistema de «slops».
- Filtrado continuo de una parte de la corriente para eliminar los productos de degradación de las aminas.
- Centrifugación de lodos para recuperar agua, aceites, con la posibilidad de transformar el lodo residual en producto valorizado como combustible de cementeras.

La utilización de productos químicos incluye ácido y/o álcali para la corrección del pH, polielectrolito o $FeSO_4$ o $FeCl_2$, que son los floculantes utilizados en esta instalación. En la práctica el ajuste del pH y dosificación de polielectrolitos a la unidad de flotación necesita atención diaria y preciso ajuste. Los requerimientos energéticos para la planta son relativamente bajos, el mayor consumidor es el compresor de aireación.

Tratamiento terciario

Después que el aceite es desnatado en el proceso de flotación, el agua se dirige a un biotratamiento, usualmente lodos activados o filtro percolador. Las bacterias consumen casi todos los hidro-

carburos y otras materias orgánicas disueltas. En caso de requerir eliminación profunda del nitrógeno, una opción es la desnitrificación en el biotratamiento. Las bacterias aeróbicas son capaces de convertir amoníaco en nitrato, y en otra etapa del biotratamiento llamada anóxica (sin aireación), otras bacterias convierten el nitrato en nitrógeno atmosférico que escapa como burbujas. La biomasa generada, o lodo biológico, se decanta en un clarificador y la mayor parte se recicla al biotratamiento. El lodo primario procedente de la unidad de floculación y el exceso de lodo biológico son usualmente enviadas a un espesador anterior a la deshidratación y retirada.

Otras técnicas a considerar son:

- **Desnitrificación heterotrófica combinada con oxidación autotrófica de sulfuros:** El potencial reductor de los sulfuros se aprovecha para eliminar el nitrógeno vía desnitrificación, simultáneamente los sulfuros se oxidan, así que su precipitación en unidades posteriores de tratamiento biológico es innecesario.
- **Carbón activo granulado (CAG).** Los contaminantes se absorben y tratan biológicamente en una atmósfera rica en oxígeno. (DQO obtenible < 100 mg/litro).
- **Carbón activo pulverizado (CAP).** Similar a CAG.
- **Cubrir la planta de tratamiento de agua residual.** También aquí se puede trasladar lo dicho sobre emisiones de COV al explicar los tratamientos primarios y secundarios aunque en mucha menor medida, hasta el punto de que solamente suele considerarse el control de malos olores mediante el cubrimiento (fijo o móvil) de las superficies expuestas al aire, prefiriendo las móviles por el efecto de formación de atmósfera explosivas.

El biotratamiento, en condiciones normales de operación, puede eliminar 80-90% del aceite disuelto, así como 90-98% de DQO y DBO. De forma natural, la unidad de lodos activados reduce aproximadamente el 10% de nitrógeno, llegando al 70-80% si está dotada de mecanismo de nitrificación/desnitrificación, mientras que la desnitrificación terciaria alcanza hasta 90%. Para MAH/fenol se puede conseguir más del 95% de efectividad en un sistema biológico bien adaptado. Utilizar oxígeno en las plantas de lodos activados puede ser hasta un 50% más eficiente que la operación con aire.

Si se aplica un biotratamiento de desnitrificación, la energía de bombeo es relativamente alta. Si se utiliza un tratamiento terciario para la eliminación de amoníaco mediante nitrificación biológica tienen que usarse metanol en la etapa subsiguiente de desnitrificación como aporte de oxígeno para las bacterias desnitrificantes. En algunas refinerías se dosifica carbón activo en los biotratamientos para conseguir las especificaciones de descarga. La sensibilidad de un biotratamiento contra avalanchas de compuestos tóxicos (por ejemplo, Sulfolane, MTBE, fenol, cianuros o sulfuros) es relativamente grande y debe evitarse previniendo los escapes, buena conservación y equilibrado en un tanque pulmón.

Tratamiento cuaternario

En ciertas circunstancias locales singulares —extremada carencia de agua fresca o especial sensibilidad a los vertidos— que afortunadamente aún no se han dado en las refinerías españolas, a continuación del tratamiento biológico, el agua puede sufrir ulteriores procesos con objeto de desalinizarla o para respetar los requisitos que se impongan con el objeto de alcanzar, donde no se alcancen, los objetivos de calidad definidos para las aguas receptoras.

En la sección VII.1.12.1 de Tecnologías emergentes, se resume alguna información adicional sobre la materia.

Niveles alcanzables

En la Tabla 63 se ofrece el rango de niveles de emisión considerado alcanzable en los parámetros claves utilizados para caracterizar las descargas al agua usando una buena combinación de las técnicas descritas en esta sección.

TABLA 63
Concentración de las emisiones encontradas en España

Parámetro	Unidades	Límite superior
pH	—	5,5-9,5
Temperatura	°C	30
Sólidos en suspensión	mg/l	90
DBO ₅	mg O ₂ /l	40
DQO	mg O ₂ /l	200
Sulfuros	mg/l	1
NH ₃	mg/l	80
N-NO ₃	mg/l	10
Fósforo total	mg/l	10
Aceites y grasas	mg/l	25
Hidrocarburos	mg/l	10
Fluoruros	mg/l	6
Fenoles	mg/l	1,5
Cianuros	mg/l	0,5
Cromo (VI)	mg/l	0,2
Plomo	mg/l	0,2
Cobre	mg/l	0,2
Cinc	mg/l	3,5
Vanadio	mg/l	2
Toxicidad	U.T.	2

5.6.4. Estrategia sobre residuos sólidos

La gestión de residuos ha sido minuciosamente regulada por la legislación española. El texto fundamental es la Ley 10/1998, que define los residuos como:

Cualquier sustancia u objeto perteneciente a alguna de las categorías que figuran en el anejo de esta Ley, del cual su poseedor se desprenda o del que tenga la intención u obligación de desprenderse. En todo caso, tendrán esta consideración los que figuren en el Catálogo Europeo de Residuos (CER), aprobado por las Instituciones Comunitarias.

La generación de residuos es una consecuencia inevitable del funcionamiento cotidiano de la planta industrial. La Tabla 64 resume los residuos típicos generados anualmente en el conjunto de 90 refinerías europeas, incluidas las españolas.

Puede afirmarse que la cantidad de residuos producidos en las refinerías es relativamente modesta (aunque en volumen absoluto pueda parecer una cifra importante), con la especial circunstancia de que los mayores volúmenes no son típicos de refino.

A efectos de gestión, los residuos pueden ser de dos grandes tipos:

- a) Residuos no peligrosos; por ejemplo, restos de demolición o basura doméstica.
- b) Residuos peligrosos; por ejemplo, catalizadores con metales pesados, lodos aceitosos.

La inclusión en una u otra categoría es competencia de la Administración. Aunque la clasificación debe estar justificada por sus propiedades objetivas, según se recoge en el anexo III de la Directiva 91/689/CEE, es posible encontrar algunas diferencias entre refinerías, a causa de distintas interpretaciones de las condiciones legales.

En la Tabla 65 han sido reseñadas los cifras correspondientes al año 2002, para el caso español. Entre las distintas refinerías se producen ligeras variaciones achacables a las distintas configuraciones.

TABLA 64
Residuos generados en 90 refinerías europeas (Fuente: Concawe)

Origen del residuo	Clase Cantidad	Porcentaje
Lodos pretratados (50% agua) Lodos sin pretratamiento (90% agua)	Lodos TAR 452.492 t	45,63%
FCC; reformado; desulfuración; otros	Catalizadores 55.885 t	5,64%
Arcillas gastadas; Ab/dsorbentes; cascarillas de tanques; residuo asfáltico ácido; productos químicos agotados; residuos aceitosos varios; otros residuos	Típicos de refino 92.962 t	7,90%
Tierras contaminadas	Tierras 53.136 t	5,36%
Residuos de refinería atípicos	Atípicos 351.695 t	35,47%
Total	951.567 t	100,00%

TABLA 65
Residuos generados por las refinerías españolas en 2002

Clase de residuo	Cantidad (t)
Peligrosos	47.133
No peligrosos ⁽¹⁾	74.758
Total	121.891
Crudo procesado ⁽²⁾	55.946.000
Kg residuo/t crudo	2,2

(1) Una importante proporción de los residuos «no peligrosos» está formada por residuos atípicos al refino: chatarra y escombros principalmente.

(2) <http://www.aop.es/Informes/informes/CEE2003BEP-WEB.pdf>.

Implantación de un programa de gestión de residuos

La implantación de un sistema de gestión medioambiental (sección V.6.1.1) debe contener elementos para reducir la formación de residuos y algunas técnicas de prevención que ayuden a evitar la contaminación del suelo y aguas subterráneas.

La gestión de los residuos en refinería comprende diversas operaciones:

1. Minimizar la generación.
2. Almacenamiento.
3. Pretratamiento.
4. Eliminación.
5. Precisa documentación e identificación.

Minimizar la generación de residuos

Se entiende por minimización la reducción, hasta extremos económicamente factibles, de los residuos generados en la refinería y que tienen que ser ulteriormente eliminados.

Para conseguir este objetivo existen diferentes estrategias:

- Minimización en origen.
- Reciclado de los residuos producidos.
- Reducción del consumo de sustancias generadoras.
- Buenas prácticas de conservación.
- Correcta manipulación.
- Especial consideración de los cáusticos gastados.

Almacenamiento

Los residuos en espera de retirada deben ser guardados en forma medioambientalmente aceptable, aprobada por las autoridades locales de control. El almacenamiento no debe dar lugar a problemas secundarios tales como olores o contaminación de las aguas subterráneas debido a la precolación de las aguas de lluvia. Se deberán aislar en depósitos cerrados, contenedores o sacos, en un lugar cercado y con apropiado sistema de drenaje.

Los materiales pirofóricos requieren precauciones especiales para prevenir el riesgo de incendios; deben ser conservados húmedos, sellados o protegidos con gas inerte.

Pretratamiento

Entre los procedimientos más utilizados se encuentran:

- Reducción del contenido en aceite y agua de los lodos.
Esta operación mediante decantación, filtros o centrífugas reduce sustancialmente la cantidad de lodos a eliminar, recuperando simultáneamente hidrocarburos de valor comercial.
- Solidificación, estabilización y encapsulamiento.
Son tratamientos diseñados para facilitar la manipulación, mejorar las características físicas, reducir la superficie a través de la cual los contaminantes puedan ser extraídos, o limitar la solubilidad de los constituyentes peligrosos. Comúnmente se utilizan las siguientes definiciones:
 - Solidificación: proceso por el que se añaden materiales al residuo para producir un sólido. Puede implicar un agente solidificante que físicamente rodea al contaminante (cemento, cal), o utilizar un proceso de fijación química (sorbentes), el residuo resultante suele ser más fácilmente manipulable y con menor solubilidad.
 - Estabilización: la conversión de un residuo a una forma químicamente estable que resista la solubilización, en muchos casos acompañada por un ajuste de pH. La estabilización generalmente resulta en alguna clase de solidificación (sólido monolítico o granular seco).
 - Encapsulado: recubrimiento o aislamiento completo con una nueva sustancia impermeable.

Métodos de eliminación de residuos

La eliminación debe ser realizada por un gestor autorizado. En el supuesto de incineración, recuperación o reprocesamiento, los contratistas deben justificar que los residuos secundarios genera-

dos por esos procesos sean también eliminados por un gestor autorizado. A título informativo se relacionan algunos de los procedimientos más utilizados para el vertido final:

- Vertedero. El más utilizado por el refino español.
- Almacenamiento subterráneo.
- Incineración.
- Pirólisis.
- Biodegradación de los residuos.

Documentación e identificación de residuos

La legislación española sobre residuos, Ley 10/1998, de 21 de abril, sobre Residuos recoge detalladamente los aspectos normativos aplicables.

Eliminación del catalizador gastado

La refinería hace uso extensivo de catalizadores de las clases más variadas. Su apropiada gestión constituye un capítulo importante dentro de la generalidad de los residuos; por este motivo merece que se le dedique una sección especial, por muy resumida que ella sea.

Es posible distinguir cuatro clases de catalizadores usados (tres específicas y una genérica). En especial las instalaciones de FCC, al regular el nivel medio de Ni + V mediante la purga del catalizador circulante, producen un residuo continuo, en cantidad variable según tamaño, calidad de la alimentación y características del catalizador, pero que puede alcanzar la cifra de 2 kt/a.

Los catalizadores de refinería consisten, típicamente en metales depositados sobre un soporte inerte tal como alúmina, sílice o carbón activo, los metales pueden ser preciosos, como platino o renio en el reformado catalítico, o metales pesados como níquel, molibdeno, cobalto, wolframio y vanadio. Algunas veces también se utilizan catalizadores no metálicos.

Los catalizadores gastados, además del metal característico, pueden contener otros metales, como plomo, arsénico, níquel y vanadio, no metales como azufre y carbón y cantidades significativas de productos hidrocarbonados y residuos.

Según el tipo, los catalizadores gastados tienen un ciclo diferente:

- Catalizadores con metal noble (por ejemplo, Pt en catalizador de reformado).
 - Hasta donde es posible se regeneran en la propia refinería (continuo o discontinuo). Al final, se envían al suministrador para recuperar el metal valioso.
- Otros catalizadores: En la actualidad, existe una creciente tendencia a que los catalizadores gastados sean retirados por los propios suministradores del producto fresco. En caso contrario siguen el proceso normal de eliminación de residuos de refinería.
 - Catalizadores de hidrotratamiento: Cuando pierden su actividad se retiran del reactor, enviándose al suministrador quien mide la posibilidad de reactivarlos. Si la respuesta es positiva (cuando la actividad es superior aproximadamente al 70% de la original) se regeneran y reenvían a la refinería. En caso contrario los elimina definitivamente, intentando previamente la recuperación del metal valioso, Ni, Co, etc..
 - Catalizadores varios: se envían a un gestor de residuos, quien analiza la posibilidad de recuperar el metal activo si es valioso o, en caso contrario, procede a su eliminación en un vertedero controlado.

Los soportes inorgánicos también se envían a gestores de residuos que procuran su reciclado o

revalorización, fabricando productos cerámicos, o como componentes en la manufactura de cementos o combinados con asfalto para la construcción de carreteras, etc.

Es conveniente reseñar que en caso de retirada por el fabricante o por un gestor, el destino final del catalizador, tanto metal activo como soporte, queda fuera del ámbito de decisión de la refinería. Es el fabricante o el gestor quienes deciden la opción final.

6. *Medición y control de emisiones*

6.1. Introducción

El presente capítulo se ha preparado con el fin de proporcionar una metodología de aplicación sistemática a la hora de determinar y cuantificar las diversas emisiones de contaminantes procedentes de las operaciones propias del sector del refino de petróleo.

Dada la distinta naturaleza de las emisiones al medio hídrico y al medio atmosférico caracterizadas las primeras por la existencia de un número concreto de puntos de emisión frente al gran número de focos (tanto puntuales como fugitivos) de las segundas, se plantea como estructura más apropiada para este capítulo el tratamiento por separado de ambos tipos de emisiones. Por ello, la estructura dada al presente apartado trata en primer lugar de la cuantificación de la carga contaminante a la atmósfera y en segundo lugar, al medio hídrico.

6.2. Medio atmosférico

6.2.1. Aspectos generales

Métodos y criterios de cuantificación

En los apartados V.5 y V.6.2 de este documento, principalmente, se ha puesto de manifiesto que los contaminantes más importantes emitidos por una refinería son SO₂, NO_x, partículas, CO (todos con límites legales de emisión anteriores a la Ley IPPC), además de los compuestos orgánicos volátiles, COV.

Para dichos contaminantes, se ha procedido a realizar un proceso de búsqueda de las metodologías de cuantificación más usuales, ya sea, bien mediante sistemas de determinación analítica (medidas en continuo o puntuales), bien mediante sistemas de cálculo diversos (empleo de balances de materia, de factores de emisión o incluso de estimaciones).

Como resultado del trabajo anterior, se dispone de una serie de procedimientos, que recogen para cada contaminante en cuestión y para las diversas fuentes de emisión donde puede originarse, los distintos métodos propuestos para su cuantificación. Cada procedimiento incorpora un código (M: medida, C: cálculo, E: Estimación), con el siguiente significado:

- **El código M** se emplea cuando el método utiliza datos obtenidos por observación directa de los procesos que se evalúan, en función de mediciones reales de las concentraciones de contaminantes existentes en una determinada vía de descarga. La letra M indica que los datos son resultado de técnicas de medición (continua) normalizadas o aceptadas. Esta letra también se utiliza si el cálculo de las emisiones se fundamenta en los resultados de mediciones discontinuas y de corta duración.
- **El código C** se usa cuando la sistemática se basa en cálculos realizados con datos de la actividad (combustible utilizado, producción, etc.) y factores de emisión. También se adopta en ocasiones en que se emplean procedimientos de cálculo más complicados. Otro caso de aplicación de este código son los cálculos realizados por balance de materia. Además, se utiliza este código si el método de cálculo de emisiones se fundamenta en referencias publicadas.

- **El código E** se basa en estimaciones no normalizadas, fundamentadas en hipótesis óptimas o en pronósticos de expertos, no en referencias de acceso público. Esta categoría también se aplica si se utilizan previsiones por falta de metodologías de evaluación reconocidas o directrices de buenas prácticas.

En cualquier caso, las cuantificaciones, habida cuenta los criterios de la Decisión 2000/479/CE de la Comisión Europea relativa al Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER), se realizan sobre una base ponderal.

Debe aclararse que ni el orden con el que se han presentado los diversos procedimientos (para un mismo contaminante y fuente de emisión) ni el código que las acompaña hacen referencia a la precisión del método, al no existir una relación uniforme entre la metodología y la precisión de la cifra de emisiones resultantes. No obstante, se incluyen cuando resulta posible indicaciones sobre el índice de confianza del método propuesto o las precauciones a tener en cuenta para que el resultado de la sistemática a aplicar sea de la máxima fiabilidad (véase VI.2.7.). Es muy importante destacar que los procedimientos presentados no son únicos ni excluyentes. En cuanto al concepto de exclusión, los diversos métodos preparados para un mismo contaminante y origen de emisión no han de entenderse necesariamente como alternativas incompatibles sino que en muchas ocasiones se podrán combinar entre sí para cubrir la totalidad de focos con un origen común.

Cálculo de caudales

Referencias a cálculos de caudales

Existen diversos procedimientos en los que se hace referencia al cálculo del volumen de humos, citándose:

- Combustión: «Orden de 26 de diciembre de 1995».
- Cracking catalítico: «el caudal de humos ($Q \text{ Nm}^3/\text{h}$) se determina mediante el empleo de correlaciones».

En ambos casos, la evaluación del volumen de humos se realiza a través de unos cálculos que seguidamente se reproducen:

- Orden de 26 de diciembre de 1995:

$$V_{eh} = 0,314396 \cdot \%H + 0,088931 \cdot \%C + 0,033172 \cdot \%S + 0,007997 \cdot \%N - 0,026424 \cdot \%O + 0,012113 \cdot \%H_2O$$

$$V_{es} = 0,209723 \cdot \%H + 0,088931 \cdot \%C + 0,033172 \cdot \%S + 0,007997 \cdot \%N - 0,026424 \cdot \%O$$

$$h_D = 1 - 1/20,92 \times [V_{es}/V_{eh} \times (20,9 (1 - h_a) - \%O_{seco} + \%O_{seco})]$$

$$V_g = V_{es} \times 20,9/(20,9 - \%O_{seco})$$

$$V_{gh} = V_{es} \times 20,9/(20,9 - \%O_{seco}) \times 1/(1 - h_D)$$

donde:

V_{eh} = Volumen estequiométrico de gases húmedos (Nm^3/kg combustible).

V_{es} = Volumen estequiométrico de gases secos (Nm^3/kg combustible).

h_D = Humedad media de los gases (tanto por 1).

h_a = Humedad absoluta del aire (moles agua/moles aire seco, tanto por 1).

$\%O_{seco}$ = Porcentaje de oxígeno en gases de combustión (seco).

$\%H$, $\%C$, $\%N$, $\%O$, $\%H_2O$ = Porcentajes en peso, sobre bruto, de la composición del combustible consumido.

V_g = Volumen de gases secos (Nm³/kg) para las condiciones %O_{seco}.
 V_{gh} = Volumen de gases reales (Nm³/kg) para las condiciones %O_{seco} y h_D .

b) Determinación de caudal de humos en cracking catalítico:

$$Q = \frac{0,79 \times Q_1}{100 - \%O_2 - \%CO - \%CO_2 - \%SO_2}$$

donde:

Q = Caudal de humos efluentes de la unidad, en base seca (Nm³/h).

Q_1 = caudal de aire a la entrada de la unidad, en base seca (Nm³/h). Se asume una composición del 79% (v) de N₂ y 21% (v) de O₂.

%O₂ = Porcentaje de O₂ en volumen en humos efluentes de la unidad.

%CO = Porcentaje de CO en volumen en humos efluentes de la unidad.

%CO₂ = Porcentaje de CO₂ en volumen en humos efluentes de la unidad.

%SO₂ = Porcentaje de SO₂ en volumen en humos efluentes de la unidad.

NOTA: Todos los parámetros en las mismas condiciones de referencia.

Factores de emisión

A efectos de los factores de emisión utilizados, las siguientes son las referencias más relevantes:

- Factor Information Retrieval Data System. U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA).
- National Atmospheric Emissions Inventory. U.K. Department for Environmental, Foods and Rural Affairs.
- Australian National Pollutant Inventory. Australian Department of the Environment and Heritage.
- Best Available Techniques to Reduce Emission from Refineries. CONCAWE Document 99/01.
- EMEP/CORINAIR. Atmospheric Emission Inventory Guidebook. European Environment Agency.
- Compilation of Air Pollutant Emission Factors AP-42. Environmental Protection Agency (U.S. EPA).

6.2.2. Partículas

El Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER) establece un umbral para información al público sobre partículas menores de 10 µm, PM₁₀. Es por ello que este apartado proporciona los métodos para obtener los valores correspondientes. En cualquier caso, varios de los procedimientos detallados a continuación se basan en la obtención de las emisiones de partículas totales (con límites legales de aplicación) a las que se aplica el factor de corrección adecuado.

Combustiones

Procedimiento 1(M)

Determinación de PM₁₀ a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien autocontroles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores

de concentración (C , mg/Nm³) y caudales de humos (Q , Nm³/h, secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Este criterio de cuantificación debe aplicarse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas.

Procedimiento 2(M)

Determinación de PM totales a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien autocontroles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm³) y caudales de humos (Q , Nm³/h, secos), ambos al oxígeno de emisión. Posteriormente, se afectan por el ratio PM10/PM TOTALES en función del combustible empleado:

- Ratio para fueloil = 7,4/12 U.S. EPA.
- Ratio para fuelgas = 1 U.S. EPA.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores, el índice de confianza es alto. El índice de confianza para los factores de emisión de donde se ha obtenido el ratio PM10/PM TOTALES es U para fueloil y B para fuelgas (véase apartado VI.2.7).

Procedimiento 3(M)

Determinación de PM10 a partir de medidas en continuo (como correlación extinción-concentración de PM10). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm³). El caudal de humos (Q , Nm³/h) se determina mediante análisis de la composición del combustible y a partir de éste, a través de la aplicación de la Orden de 26 de diciembre de 1995.

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 4(M)

Determinación de PM TOTALES a partir de medidas en continuo (como correlaciones extinción-concentración). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm³). El caudal de humos (Q , Nm³/h) se determina mediante análisis de la composición del combustible y a partir de éste, a través de la aplicación de la Orden de 26 de diciembre de 1995. El resultado final se afecta del ratio PM10/PM TOTALES en función del combustible empleado:

- Ratio para fueloil = 7,4/12 U.S. EPA.
- Ratio para fuelgas = 1 U.S. EPA.

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

El índice de confianza para los factores de emisión de donde se ha obtenido el ratio PM10/PMTOTALES es U para fueloil y B para fuelgas (véase apartado VI.2.7).

Procedimiento 5 (C)

Empleo de factores de emisión basados en combustible consumido.

1. Fueloil: $7,4 \times \%S(lb/10^3 \text{ gal})$ U.S. EPA.
2. Fuelgas: $3lb/10^6 \text{ ft}^3$ U.S. EPA.

El índice de confianza para el factor de fueloil es U, mientras que para el fuelgas es B.

Cracking catalítico en lecho fluido

Procedimiento 1(M)

Véase procedimiento 1 en apartado VI.2.2.1.

Procedimiento 2(M)

Determinación de PM TOTALES a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien autocontroles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³) y caudales de humos (Q, Nm³/h, secos), ambos al oxígeno de emisión. Posteriormente, se afectan por el ratio PM10/PMTOT = 0,549/0,695 (Australian National Pollutant Inventory para PM10 y U.S. EPA para PMTOT).

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Este criterio de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. El índice de confianza para el valor referenciado como emisión de partículas totales (0,695 kg/m³ de alimentación a la unidad, U.S. EPA) es B.

Procedimiento 3(M)

Véase procedimiento 3 en apartado VI.2.2.1.

Procedimiento 4 (M)

Determinación de PM TOTALES a partir de medidas en continuo (como correlaciones extinción-concentración). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³). El caudal de humos (Q, Nm³/h) se determina mediante el empleo de correlaciones (véase apartado VI.2.1.2). El resultado final se afecta del ratio PM10/PM TOTALES = 0,549/0,695 (Australian National Pollutant Inventory para PM10 y U.S. EPA para PMTOT).

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa. El índice de confianza para el valor referenciado como emisión de partículas totales (0,695 kg/m³ de alimentación a la unidad, U.S. EPA) es B.

Procedimiento 5 (C)

Empleo de factores de emisión basados en alimentación a la unidad.

Factor: 0,549 kg/m³ (PM10). Australian National Pollutant Inventory. Sin precipitador electros-tático ni caldera auxiliar de CO.

6.2.3. Dióxido de azufre

Combustiones

Procedimiento 1 (M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³). El caudal de humos (Q, Nm³/h) se calcula mediante análisis de la composición del combustible y a partir de éste, a través de la aplicación de la Orden de 26 de diciembre de 1995.

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 2 (C)

Determinación de SO₂ por balance estequiométrico, a partir de combustibles empleados y contenido en azufre de los mismos. Se asume que el 100% del azufre contenido en la alimentación está presente en humos de combustión como SO₂.

Se considera de una gran fiabilidad siempre y cuando el contenido de azufre sea lo suficientemente preciso. Debe recordarse que este parámetro está sujeto a variaciones destacables principalmente en el fuelgas.

Plantas de recuperación de azufre

Procedimiento 1(C)

Determinación de SO₂ en base al rendimiento real de las plantas y azufre elemental recuperado en las mismas, mediante cuantificación basada en:

$$\text{kg emitidos} = \frac{100 - \text{Rendimiento (\%)}}{\text{Rendimiento (\%)}} \times \text{kg azufre recuperado} \times 2$$

La fiabilidad de la determinación está asociada de manera directa a la de los parámetros empleados en el cálculo.

Antorchas

Procedimiento 1(M)

Determinación analítica en continuo (monitorización) de valores tanto de caudal (Q, Nm³/h) como de contenido en ácido sulfhídrico (C, mg/Nm³) de gas a antorcha, aplicando el algoritmo:

$$\text{kg emitidos} = Q \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \right) \times C \left(\frac{\text{mg}}{\text{Nm}^3} \right) \times \text{Número de horas} \times 10^{-6} \times \frac{64}{34}$$

La fiabilidad de este método, al igual que la de todos aquellos que implican medidas, se encuentra directamente relacionada con la metodología y sistemática seguidas en la determinación. Debe destacarse la naturaleza de las combustiones llevadas a cabo en las redes de antorchas, caracterizadas por frecuentes variaciones tanto cuantitativas como cualitativas en el gas incinerado.

Procedimiento 2(C)

Empleo de factores de emisión basados en el crudo procesado.

— Factor: $26,9lb/10^3$ barril: U.S. EPA.

A pesar de la generalidad del factor, el índice de confianza del mismo es elevado (B).

Cracking catalítico en lecho fluido*Procedimiento 1(M)*

Determinación a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien auto-controles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm^3) y caudales de humos (Q , Nm^3/h , secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores el índice de confianza se considera alto.

Procedimiento 2(M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados así obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm^3). El caudal de humos (Q , Nm^3/h) se evalúa mediante el empleo de correlaciones (véase apartado VI.2.1.2.).

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 3(M)

Empleo de factores de emisión basados en alimentación a la unidad.

— Factor = $493lb/10^3$ barriles alimentados: U.S. EPA.

Sin precipitador electrostático ni caldera auxiliar de CO .

El índice de confianza para el factor ofrecido es B.

6.2.4. Óxidos de nitrógeno**Combustión***Procedimiento 1(M)*

Determinación a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien auto-controles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C , mg/Nm^3) y caudales de humos (Q , Nm^3/h , secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores el índice de confianza se considera alto.

Procedimiento 2(M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³). El caudal de humos (Q, Nm³/h) se calcula mediante análisis de la composición del combustible y a partir de éste a través de la aplicación de la Orden de 26 de diciembre de 1995.

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 3(C)

Empleo de factores de emisión basados en combustibles consumidos.

1. Fueloil = $2,31 \cdot 10^3 lb/10^3$ barriles. U.S. EPA.
2. Fueloil = 190 / 150 g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.
3. Fuelgas = $140 lb/10^6 ft^3$. U.S. EPA.
4. Fuelgas = 140 / 100 g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.

El índice de confianza de (1) es sólo U, mientras que en (3) es A. Para (2) y (4) no se han localizado índices en la bibliografía.

Antorchas

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión en base al crudo procesado en Refinería.

— Factor = $18,9 lb/10^3$ barriles crudo. U.S. EPA.

Se considera un índice de confianza C, debiendo tenerse en cuenta la generalidad del factor al partir de la capacidad de procesamiento de crudo.

Cracking catalítico en lecho fluido

Procedimiento 1(M)

Determinación a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien auto-controles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³) y caudales de humos (Q, Nm³/h, secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores el índice de confianza se considera alto.

Procedimiento 2(M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados así obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm³). El caudal de humos (Q, Nm³/h) se calcula a partir de correlaciones (véase apartado VI.2.1.2).

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 3(C)

Empleo de factores de emisión basados en la alimentación a la unidad.

— Factor = $71\text{ lb}/10^3$ barriles alimentados. U.S. EPA.

Sin precipitador electrostático ni caldera auxiliar de CO.

El factor ofrecido presenta un índice de confianza B.

6.2.5. Monóxido de carbono

Combustión

Procedimiento 1(M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm^3). El caudal de humos (Q, Nm^3/h) se calcula mediante análisis de la composición del combustible y a partir de éste, a través de la aplicación de la orden de 26 diciembre de 1995.

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 2(M)

Determinación a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien autocontroles propios de la Refinería. Los resultados así obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm^3) y caudales de humos (Q, Nm^3/h , secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores el índice de confianza se considera alto.

Procedimiento 3(C)

Empleo de factores de emisión basados en el combustible consumido.

1. Fueloil = $5\text{ lb}/10^3$ gal. U.S. EPA.
2. Fueloil = 15 g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.
3. Fuelgas = $35\text{ lb}/10^6\text{ ft}^3$. U.S. EPA.
4. Fuelgas = 15 g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.

El índice de confianza para (1) y (3) es, A, mientras que para (2) y (4) no aparece en la bibliografía.

Antorchas

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión, basados en la cantidad de crudo procesado.

— Factor: $4,3lb/10^3$ barriles. U.S. EPA.

A pesar de ser un factor muy general, el índice de confianza ofrecido por U.S. EPA es B.

Cracking catalítico en lecho fluido

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión basados en la alimentación a la unidad.

— Factor: $1,37 \cdot 10^4 lb/10^3$ barriles alimentados. U.S. EPA (sin precipitador electrostático ni caldera de CO auxiliar).

La fiabilidad del factor se corresponde con la categoría B.

Procedimiento 2(E)

Empleo de factores de emisión basados en la información facilitadas por determinadas refinerías con combustión completa de CO.

— Factor: 20 g/t alimentación, Informe Corine-Aire 1997-2000.

La fiabilidad del método viene muy determinada por la calidad de la medida de los valores de CO en emisiones.

Procedimiento 3(M)

Determinación a partir de medidas en continuo (monitorización). Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm^3). El caudal de humos (Q, Nm^3/h) se calcula mediante el empleo de correlaciones (véase apartado VI.2.1).

El índice de confianza del valor suministrado se considera muy elevado, siempre y cuando se constate la calidad de la calibración y la estimación del caudal sea suficientemente precisa.

Procedimiento 4(M)

Determinación a partir de medidas periódicas efectuadas por Entidad Acreditada o bien autocontroles propios de la Refinería. Los resultados obtenidos se corresponden con valores de concentración (C, mg/Nm^3) y caudales de humos (Q, Nm^3/h secos), ambos al oxígeno de emisión.

El índice de confianza del valor suministrado se encuentra en relación directa con el método y sistemática empleados para la determinación. Esta técnica de cuantificación debe emplearse en focos cuyas condiciones de operación no estén sometidas a variaciones significativas. En los supuestos anteriores el índice de confianza se considera alto.

6.2.6. Compuestos orgánicos volátiles, COV

Combustión

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión basados en combustibles consumidos.

1. Fueloil: $1,28lb/10^3$ gal. EPA SCC 10200401.
2. Fueloil: $7,25/10,7$ g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.
3. Fuelgas: $5/25$ g/GJ. Libro Guía EMEP/CORINAIR, capítulo 111.

El índice de confianza de (1) es A. No se han localizado en la bibliografía analizada índices para (2) y (3).

Antorchas

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión para el cálculo de COV's totales basados en el crudo procesado en Refinería.

— Factor: $0,8lb/10^3$ barriles crudo. U.S. EPA

El índice de confianza para el factor de emisión es B.

Cracking Catalítico en Lecho Fluido

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión para el cálculo de COV's totales basados en la alimentación a la unidad.

— Factor: $220lb/10^3$ barriles. U.S. EPA.

El factor inicial para COV totales tiene un índice de confianza B.

Destilación a vacío

Procedimiento 1(C)

Empleo de factores de emisión para el cálculo de COV's totales basados en la alimentación a la unidad.

— Factor: $50lb/10^3$ barriles. U.S. EPA.

El factor para COV totales tiene un índice de confianza C.

Planta de tratamiento de efluentes líquidos

Procedimiento 1(C)

Empleo de la ecuación de Litchfield para determinar COV totales. La ecuación de Litchfield expresa la emisión como porcentaje del total de aceites que entran a la planta de tratamiento:

$$\% \text{ pérdidas} = -6,6339 + 0,0319 \times (T_{\text{amb}} \text{ } ^\circ\text{F}) - 0,0286 \times (10\% \text{ Dist. Point } ^\circ\text{F}) + 0,2145 \times (T_{\text{agua}} \text{ } ^\circ\text{F})$$

Valores típicos

- 10% dist. point = 250 °F.
- Concentración aceites en agua a tratar = 2.000 mg/l.

FUENTE: CONCAWE, report núm. 87/52. «Cost-effectiveness of hydrocarbon emission controls in Refineries from crude oil receipt to product dispatch».

Esta ecuación no considera la existencia de balsas cubiertas y/o sistemas de recuperación de vapor. En caso de que existan estas medidas de control, debe considerarse aplicar el ratio 0,024/0,6 según se indica en U.S. EPA AP-42.

No existen índices de confianza en la bibliografía manejada para el cálculo de COV totales.

Procedimiento 2(C) (véase VI.6.2.1)

Empleo de factores de emisión basados en áreas de balsas existentes para determinar COV totales.

— Factores:

- 20 g/m²/h para separadores de aceite sin cubrir.
- 2 g/m²/h para separadores de aceite cubiertos.
- 2 g/m²/h para flotación.
- 0,2 g/m²/h para tratamientos biológicos.

FUENTE: *Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries*. EIPPC Bureau. IPTS.

La bibliografía utilizada no aporta índices de confianza para los coeficientes suministrados. Debe destacarse cómo estos factores son de una gran generalidad, sin tener en cuenta las condiciones climáticas del emplazamiento de la Planta, entre otros, como ya se ha indicado.

Emisiones fugitivas (procesos)

Procedimiento 1(E)

Empleo de correlaciones de emisiones generales, basadas en la cantidad de crudo procesado. Así, CONCAWE en su informe número 87/52 («Cost-effectiveness of hydrocarbon emission controls in refineries from crude oil receipt to product dispatch»), recoge que «probablemente, las pérdidas por emisiones fugitivas están alrededor del 0,025% del total del crudo procesado».

No se recogen índices de confianza, pero no obstante, se considera un método de fiabilidad relativa al no considerar la complejidad de la Refinería.

Parque de almacenamiento

Procedimiento 1(C)

Empleo del software «TANKS». TANKS es un procedimiento de cálculo desarrollado por U.S. EPA que calcula las emisiones totales procedentes de tanques a partir del sistema de cálculo detallado en AP-42, sección 7.1, «Organic liquid storage tanks».

En función del tipo de tanque, sus dimensiones, naturaleza del producto y movimiento del mis-

mo, características climatológicas de la zona, etc., se obtiene la emisión correspondiente a cada tanque en kg/año.

Se considera como el método más preciso a la hora de evaluar las pérdidas en el parque de almacenamiento.

Procedimiento 2(E)

Obtención de factores de emisión basados en datos reales y en CORINAIR (fuente: *Informe Corine-Aire*, 1997-2000).

Se parte de la información sobre factores de emisión para el almacenamiento de gasolina aplicando a los distintos derivados almacenados unos coeficientes de conversión medios de acuerdo con su volatilidad (valores medios obtenidos mediante estimación a partir de los datos facilitados por refineras, al existir rangos de variación para un mismo producto incluso en una misma refinera), tomando la volatilidad de la gasolina como 1 y calculando el índice relativo para las restantes fracciones. CORINAIR distingue adicionalmente entre tanques de techo externo flotante (simple/doble), techo interno flotante y techo fijo.

La fiabilidad del método es muy inferior a la de la metodología anterior («TANKS»), al ser una estimación que no requiere conocimiento de la meteorología de la zona, el movimiento de productos, así como numerosas características constructivas de los tanques analizados.

Índices de confianza. Análisis de la incertidumbre

En los procedimientos anteriores se denota en ocasiones con una letra el índice de confianza o fiabilidad para el empleo del factor de emisión propuesto. En concreto, para los factores procedentes de U.S. EPA, el significado de los índices es el siguiente:

TABLA 66
Índices de confianza para factores U.S. EPA

Índice	Calidad	Descripción
A	Excelente	El factor se desarrolla en base a estudios ⁽¹⁾ (A y B) realizados en numerosas instalaciones del sector.
B	Sobre la media	Se desarrolla en base a un razonable número de estudios (A y B) en instalaciones. No se constata si las instalaciones estudiadas representan una muestra aleatoria del sector.
C	Media	El factor se desarrolla en base a un razonable número de estudios (A, B y/o C) en instalaciones. No se constata si las instalaciones estudiadas representan una muestra aleatoria del sector.
D	Bajo la media	Se desarrolla en base a una pequeña cantidad de estudios (A, B y/o C) en instalaciones. Posiblemente, las instalaciones estudiadas no constituyen una muestra aleatoria del sector.
E	Pobre	El factor se desarrolla en base a estudios C y D. Posiblemente, las instalaciones estudiadas no constituyen una muestra aleatoria del sector.
U*	Sin determinar	Se desarrolla a partir de hipótesis no apoyadas en documentación que permita adjudicar un índice de los vistos anteriormente.

⁽¹⁾ El tipo de estudio (tests) también lleva un índice de confianza aparejado. Véase tabla 2.

* No aparece en la referencia anterior, pero sí en numerosas publicaciones EPA, por ejemplo, documentos «Locating and Estimating» o FIRE (Factor Information Retrieval Data System).

FUENTE: Capítulo 4. Evaluating the Uncertainty of Emission Estimates. Emission Inventory Improvement Program (U.S. EPA, 1996).

En la tabla anterior se mencionan índices para el tipo de estudio realizado para el desarrollo del factor. En la Tabla 67 se presenta el significado de los mismos.

TABLA 67
Índices de confianza para estudios de desarrollo de factores de emisión (EPA)

Índice	Descripción
A	Tests desarrollados a través de metodologías bien fundadas y suficientemente detalladas para una adecuada validación.
B	Tests desarrollados a través de metodologías generales, pero sin suficiente detalle para una adecuada validación.
C	Tests desarrollados en base a metodologías nuevas o no contrastadas, o con carencias significativas de información.
D	Tests desarrollados en base a métodos generalmente no aceptados, pero que sí pueden proporcionar un orden de magnitud para la emisión considerada.

FUENTE: Capítulo 4. Evaluating the Uncertainty of Emission Estimates. Emission Inventory Improvement Program (U.S. EPA, 1996).

En cuanto a los factores de emisión cuya fuente bibliográfica ha sido el «Libro Guía EMEP/CORINAIR», aparecen en esta referencia únicamente índices de confianza para determinados contaminantes, tal y como se muestra en la Tabla 3, en la que se detallan exclusivamente las categorías SNAP directamente relacionadas con los contaminantes tratados.

TABLA 68
Índices de confianza para factores EMEP/CORINAIR

Categoría SNAP	SO ₂	NO _x	VOC	CO
Instalaciones de combustión de centrales térmicas, cogeneración...	A	B	C	B
Combustión industrial	A	B	C	B
Procesos industriales	B	C	C	C

FUENTE: Apartado 4.3.3. »Default uncertainty ranges«. Good Practice Guidance for CLRTAP Emission Inventories (Draft chapter for the UNECE Corinair Guidebook on Emission Inventories (ETC-ACC) (EUROPEAN TOPIC CENTRE ON AIR AND CLIMATE CHANGE) 2001.

Por último, en la Tabla 69 se definen por defecto los rangos de incertidumbre asociados a cada rango cualitativo (letra). Los rangos de incertidumbre se han obtenido de la «EU Guidance Report on Supplementary Assessment under EC Air Quality Directives», en donde se han definido para aplicaciones en métodos de calidad del aire.

TABLA 69
Definición índices de confianza EMEP/CORINAIR

Puntuación	Definición	Rango de error típico
A	Estimación basada en un gran número de mediciones hechas a lo largo de un gran número de instalaciones, de forma que son totalmente representativas del sector.	10-30%
B	Estimación basada en un gran número de mediciones efectuadas a un gran número de instalaciones, de forma que representan a una gran parte del sector.	20-60%
C	Estimación basada en las mediciones efectuadas a un número reducido de instalaciones representativas, o juicio de ingenieros expertos basados en un número de hechos relevantes.	50-150%
D	Estimación basada en mediciones individuales o en cálculos de ingeniería derivados de un número de hechos relevantes.	100-300%
E	Estimación basada en círculos de ingeniería derivados simplemente de una serie de hipótesis.	Otro orden de magnitud

FUENTE: Apartado 4.3.3. »Default uncertainty ranges«. Good Practice Guidance for CLRTAP Emission Inventories (Draft chapter for the UNECE Corinair Guidebook on Emission Inventories (ETC-ACC) (EUROPEAN TOPIC CENTRE ON AIR AND CLIMATE CHANGE) 2001.

6.2.7. Otros contaminantes

El Documento Guía de orientación para la realización del Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER), publicado por la Comisión Europea a raíz de la Decisión 2000/479/CE, incorpora sublistas sectoriales específicas para todas las actividades que figuran en el Anexo I de la Directiva 96/61/CE. En las sublistas mencionadas se contienen los umbrales para información al público sobre todos los contaminantes que presumiblemente pueden ser emitidos por las instalaciones industriales afectadas.

Estas listas tienen carácter indicativo (según aparece en su título en el Documento EPER) y deben considerarse como listas de control para la notificación.

En el caso de las categorías IPPC de actividades que se desarrollan en las refinerías de petróleo españolas, los contaminantes adicionales a los detallados en los apartados anteriores son CH₄, CO₂, N₂O, As, Cd, Cr, Cn, Hg, Ni, Pb, Zn, Benceno, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y compuestos inorgánicos de Cloro y Fluor. Adicionalmente se incluyen los siguientes contaminantes: tricloroetileno, triclorobencenos, tetraclorometano, tetracloroetileno, pentaclorofenol, hexaclorociclohexano, hexaclorobenceno, diclorometano, 1,2 dicloroetano, hexafluoruro de azufre, PFC y HFC. De acuerdo con la bibliografía especializada consultada, estos últimos contaminantes no se originan en las operaciones realizadas en las refinerías españolas.

6.3. Medio hídrico

6.3.1. Consideraciones generales

Existen dos características diferenciales con las emisiones a la atmósfera. En primer término, los vertidos se realizan usualmente a través de muy pocos puntos, perfectamente determinados y concretos, sujetos adicionalmente a supervisión analítica continua o discontinua para un cierto número de parámetros. En segundo lugar, la disponibilidad en la bibliografía de factores de emisión relacio-

nados con las características de las plantas no es tan extensa como en el caso de las emisiones atmosféricas.

Por todo lo anterior, se considera que el procedimiento más adecuado para la obtención de la carga contaminante ponderal de las distintas refinerías españolas pasa por la utilización de concentraciones efectivamente medidas en los diferentes efluentes de las instalaciones, afectadas del caudal de vertido correspondiente, también preferiblemente medido. La expresión a aplicar, extraordinariamente simple, es:

$$\text{Emisión (kg)} = \text{Concentración (mg/l)} \times \text{Caudal (m}^3/\text{año)} \times 10^{-3}$$

En el apartado V.6.3.3, Tabla 63, se relacionaron los parámetros más frecuentemente medidos en los vertidos de las refinerías españolas. Las sublistas indicativas aplicables a las actividades realizadas en las refinerías españolas incluyen, además, Ni, compuestos orgánicos halogenados (AOX), BTEX, COT y Cloruros. Adicionalmente, las categorías 4.1 (a) y 4.1 (b) correspondientes a la fabricación de orgánicos de base incluyen diversos compuestos halogenados de forma diferenciada, para algunos de los cuales el apartado siguiente proporciona coeficientes de emisión (1,2 dicloroetano y hexaclorobenceno).

6.3.2. Factores de emisión

Seguidamente se exponen los diversos factores encontrados en la bibliografía analizada para la determinación por cálculo de contaminantes en el vertido procedente de actividades de refino. La cuantificación así realizada se corresponde pues con el código C, valor obtenido a partir de cálculos apoyados en factores.

TABLA 70
Factores de emisión para contaminantes orgánicos

Compuesto	% sobre carbono orgánico disuelto (COD)
Benceno	$9,1 \cdot 10^{-4}$
Tolueno	$9,2 \cdot 10^{-4}$
Etilbenceno	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Xileno	$1,4 \cdot 10^{-3}$
BTEX	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Fenol	$3,35 \cdot 10^{-4}$
1,2 Dicloroetano	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Hexaclorobenceno	$4,4 \cdot 10^{-6}$
HPA	$1,6 \cdot 10^{-3}$

NOTA: En ausencia de determinaciones específicas, puede asumirse un ratio COD/DQO = 0,267.

FUENTE: Australian National Pollutant Inventory.

TABLA 71
Factores de emisión para contaminantes inorgánicos

Compuesto	Kg/m ³
Zinc	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Fósforo	$4,1 \cdot 10^{-7}$
Arsénico	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Cromo (VI)	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Níquel	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Cobre	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Mercurio	$1,1 \cdot 10^{-8}$
Cadmio	$3,3 \cdot 10^{-7}$
Plomo	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Cianuros	$7,6 \cdot 10^{-9}$

FUENTE: Australian National Pollutant Inventory. Los metales incluyen compuestos.

7. *Técnicas emergentes y en desuso*

7.1. Introducción

A lo largo de su historia el sector refino ha desarrollado continuamente mejores procesos en respuesta a cambios en la calidad, espectro de la demanda, nuevos productos y especificaciones así como requerimientos económicos y medioambientales.

Para poder explicar la estructura actual de una determinada refinería es necesario conocer la evolución histórica del mercado donde ella actuaba. Si ceñimos nuestro interés al caso español, no podemos olvidar que de acuerdo a lo que se decía en el capítulo 1 del presente documento, en 1978 (segunda crisis energética) la demanda española de petróleo era de 48 Mt (80% del actual); en aquella fecha, el principal derivado español era fuelóleo (con un contenido medio de azufre superior al 3%), más de 20 Mt. En el año 2001 el consumo de fuelóleo fue 6,5 Mt (con un contenido medio en azufre inferior a 1,5%).

En consecuencia, la capacidad de destilación de crudo es prácticamente la misma en 1978 que hoy día, pero la complejidad e intensidad del refinado han aumentado extraordinariamente. La forma en que el refino español se ha adaptado a la nueva situación ha sido instalando las unidades de conversión o de reducción del impacto ambiental que fueron consideradas necesarias pero respetando en todo lo posible la estructura preexistente.

Debido a las anteriores razones, algunas unidades que cierta literatura pueda considerar como MTD para la mayoría de las refinerías europeas (España incluida) sea mas bien una tecnología emergente, que se ha ido incorporando a la práctica comercial según se ha hecho sentir su necesidad, en muchos casos coexistiendo con las tecnologías «clásicas»; si ha sido necesario, se han realizado las modificaciones precisas para mejorar sus prestaciones, bien sea en rendimientos o en comportamiento medioambiental. Entre la multitud de ejemplos de esta actuación podemos citar:

- Integración de las unidades de destilación atmosférica y de vacío.
- Preparación de bases lubricantes.
- Reformado catalítico semirregenerativo frente al continuo.
- Sustitución de calderas de vapor convencionales por cogeneración con turbina de gas.

Por estos motivos, en este documento el término de «técnica emergente» tiene un doble sentido:

1. Una técnica, que habiendo sido desarrollada comercialmente en fechas recientes, aún no ha tenido una divulgación universal, pero se admite generalmente que las nuevas unidades que se implanten en un futuro predecible incorporarán esta tecnología.
2. Nueva técnica que aún no ha sido aplicada en el sector industrial sobre bases comerciales.

Las técnicas emergentes abarcan a la práctica totalidad de las áreas de refino. Las que se están implantando de forma paulatina, sustituyendo o complementando a las actuales unidades, no pueden considerarse revolucionarios, se trata más bien de mejoras —quizá importantes— de las tecnologías existentes. Entre otros, este sería el caso de:

- Destilación progresiva.

— Nuevos disolventes en la preparación de bases lubricantes.

De las que están en fase de desarrollo, aunque la mayoría responden a principios ya conocidos, algunas introducen cambios muy profundos en los esquemas de producción hasta el punto de poder calificarlos en la práctica como decisivos. Podemos citar:

- Alquilación con catalizador sólido.
- Craqueo indiscriminado de residuos pesados.
- Biorrefinado.

7.1.1. Unidad de destilación progresiva

Entre los principales consumidores energéticos de la refinería destaca la destilación (atmosférica y vacío). La suma de ambas pueden representar, según el grado de integración térmica existente, 18-23 t FOE/kt crudo^{xxxvii}.

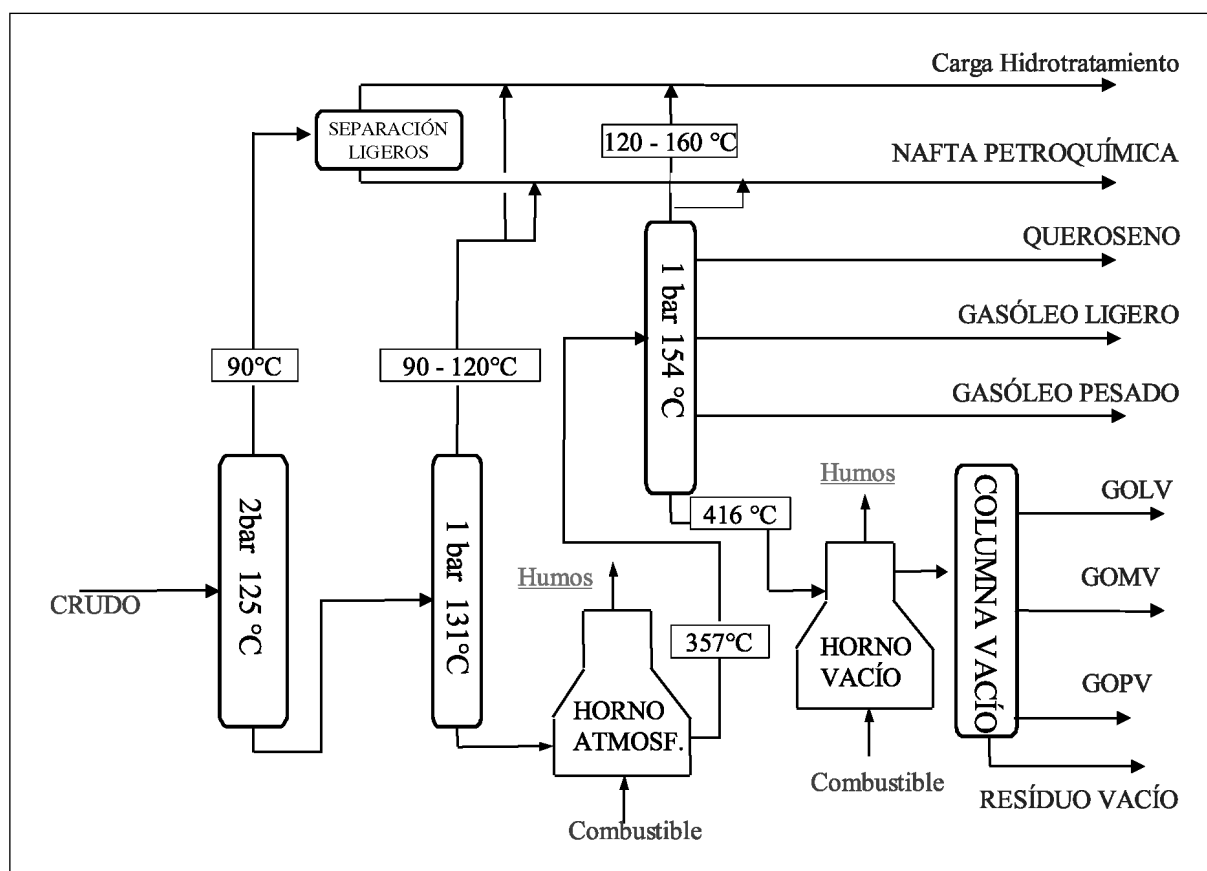


Figura 50. Diagrama de proceso de una Unidad de Destilación Progresiva.

La mayor parte de las plantas de destilación existentes tienen diseño anterior a 1970; en aquella época la demanda de productos petrolíferos era muy distinta de la actual, el número y capacidad de las unidades de vacío eran muy inferiores a las hoy existentes, que se han ido implantando a medida de las crecientes necesidades.

^{xxxvii} 195, The world refining association, 1999; 212, Hydrocarbon processing, 1998, 247, UBA Austria, 1998.

Este diseño escalonado de las unidades ha originado que el grado de integración entre destilación atmosférica y vacío no sea lo intenso que cabía esperar de dos plantas de consumo intensivo. Pero, sucedió otro fenómeno paralelo en el tiempo, aunque de sentido opuesto; las unidades de destilación originales han ampliado su capacidad, y el procedimiento prácticamente normalizado seguido consiste en instalar una torre, denominada «preflash» antes de la entrada del horno, simultáneamente se reconfigura en la medida de lo posible el tren de precalentamiento del crudo. Estas modificaciones, ya realizadas, o en curso, están precisamente en la línea de ahorro que marca la Destilación Progresiva; lógicamente, los rendimientos alcanzados, aunque significativos, no llegan al teóricamente posible.

La Destilación Progresiva no introduce ningún concepto nuevo, pero por los motivos antedichos no ha sido una norma de diseño. La principal ventaja que introduce es una sensible economía de combustible y agua de refrigeración. Las cifras que se comparan son las siguientes:

— Unidad bien integrada según concepto tradicional:

- Combustible: 17-20 t FOE/kt crudo.
- Agua de refrigeración: 5-7 m³/t crudo.

— Destilación progresiva:

- Combustible: 11,5 t FOE/kt crudo.
- Agua de refrigeración: 1,5-3 m³/t crudo.

7.1.2. Alquilación

La mayor parte de los problemas sobre seguridad y medio ambiente está relacionada con el potencial para provocar una gran fuga de HF o H₂SO₄. Un catalizador ácido sólido podría evitar la mayor parte de las dificultades asociadas con sistemas de catalizadores ácidos líquidos y abriría nuevas áreas de mercados para la alquilación. Numerosas compañías están haciendo un gran esfuerzo en I+D para el desarrollo de un nuevo catalizador sólido para el proceso de alquilación.

Los licenciadores de tecnología afirman que las siguientes técnicas estarán disponibles en el mercado dentro de uno o dos años (61, Decroq, 1997; 330, Hommeltoft, 2000).

Catalizador	Tecnología
BF ₃ /Al ₂ O ₃	Grignard
SbF ₅ /SiO ₂	Lecho circulante + Lavado
Zeolita-H/b	Grignard
CF ₃ SO ₃ H fijado sobre una matriz porosa (SiO ₂)	Haldor Topsøe A/S

7.1.3. Producción de bases lubricantes

Desparafinado catalítico

El hidrocrqueo selectivo (Hydrofiner), es un proceso conocido, donde uno o dos catalizadores de zeolita se utilizan para romper selectivamente las parafinas solidificables (con estructura predominante de *n*-parafina).

Se utiliza en países del norte de Europa para el desparafinado de destilados medios que pueden ser formulados a productos bajo extremas condiciones atmosféricas invernales.

Una variación de este proceso es el uso de «isodesparafinado catalítico» que isomeriza las n-parafinas sólidas a moléculas isoparafínicas deseables como lubricantes, mientras coproduce gasóleo de automoción de baja calidad. El diseño y operación de esta unidad es similar al de un hidrotratamiento normal.

Este proceso, puesto a punto comercialmente en Estados Unidos hace aproximadamente 10 años ha tenido un desarrollo bastante limitado. En Europa no se han instalado nuevas unidades para lubricantes desde hace bastante tiempo, y el desparafinado clásico con disolventes es suficiente para las actuales necesidades, técnicas y comerciales.

Consumos

El catalizador del desparafinado catalítico dura unos 6 u 8 años, con regeneraciones intermedias en ciclos de 2-4 años.

Una nueva tecnología recientemente publicada consiste en la aplicación de membranas para la recuperación de disolventes en el proceso de desparafinado. El interés se centra en la reducción del consumo energético (259, Dekkers, 2000).

7.1.4. Reformado catalítico

Se espera que continúe la actual corriente de aplicar catalizadores continuamente mejorados (suministrados por los fabricantes de catalizadores).

7.1.5. Craqueo catalítico

Algunas líneas de investigación prometedoras para la reducción de las implicaciones medioambientales del FCC son:

- Capacidad de procesar alimentaciones más pesadas, conteniendo mayor concentración de contaminantes como V y Ni (desactivador del catalizador) y Residuo Carbón Conradson (CCR) elevado; reduce la producción de residuo y aumenta la eficiencia (por ejemplo, eliminando la destilación vacío). Se investiga en:
 - Catalizadores más activos.
 - Regeneración más efectiva (por ejemplo, en dos etapas).
- Aditivos Des-NO_x. En la sección V.6.2.3 se han mencionado los aditivos para reducir NO_x. Son una tecnología emergente que puede tener futura aplicabilidad para el control de NO_x procedente de los regeneradores del FCC. Se incorporan al regenerador de FCC para promover la destrucción de NO_x por la reacción de los óxidos de nitrógeno con monóxido de carbono o coque. A menudo son aditivos para la eliminación de SO_x especialmente mejorados, poseyendo la habilidad para reducir simultáneamente la emisión de NO_x y SO_x. Han sido investigados a escala de laboratorio, pero no con escasa demostración comercial. Esta opción es atractiva por no implicar inversión de capital, aunque el coste de operación para reemplazar el aditivo se espera que sea grande. Algunos ensayos en USA han alcanzado reducción del 50% en NO_x.
- Podrían incorporarse filtros cerámicos para tratar los humos en caliente a la salida de ciclones terciarios. Actualmente, los filtros cerámicos se aplican raramente, siempre en circunstancias especiales.
- El modelo Venturi electro-dinámico (EDV), es un desarrollo reciente que reduce la emisión de polvo a 5 mg/Nm³, combina Venturi con acción electrostática; se ha utilizado en algunas instalaciones de combustión e incineradores.

- Mejora de la separación del catalizador por el uso de campos magnéticos que discriminen las partículas con mayor contenido en níquel (paramagnético)^{xxxviii}.
- Otros sistemas para la desulfuración de humos incluye el sistema CanSolv de absorción por aminas. No existen aplicaciones comercialmente probadas en FCC, pero el proceso aparenta muy prometedor y de alto coste-efectividad, en especial con altos contenido de azufre.

7.1.6. «Flexicoking»

Convierte 84-88% en peso de la carga a productos líquidos o gases. Virtualmente, todos los metales de la alimentación se concentran en el 2% de sólidos purgados. Es un proceso muy robusto en el que coquización y gasificación están integradas. En términos de operación y mano de obra es avanzado con relación a la coquización retardada.

Utiliza tres depósitos: reactor, calentador y gasificador. Como auxiliares, el proceso incluye la refrigeración de los gases de cabeza del calentador, el sistema de eliminación de finos, recuperación de azufre y absorbedor de la salida del reactor. La Figura 51 muestra un esquema de la unidad.

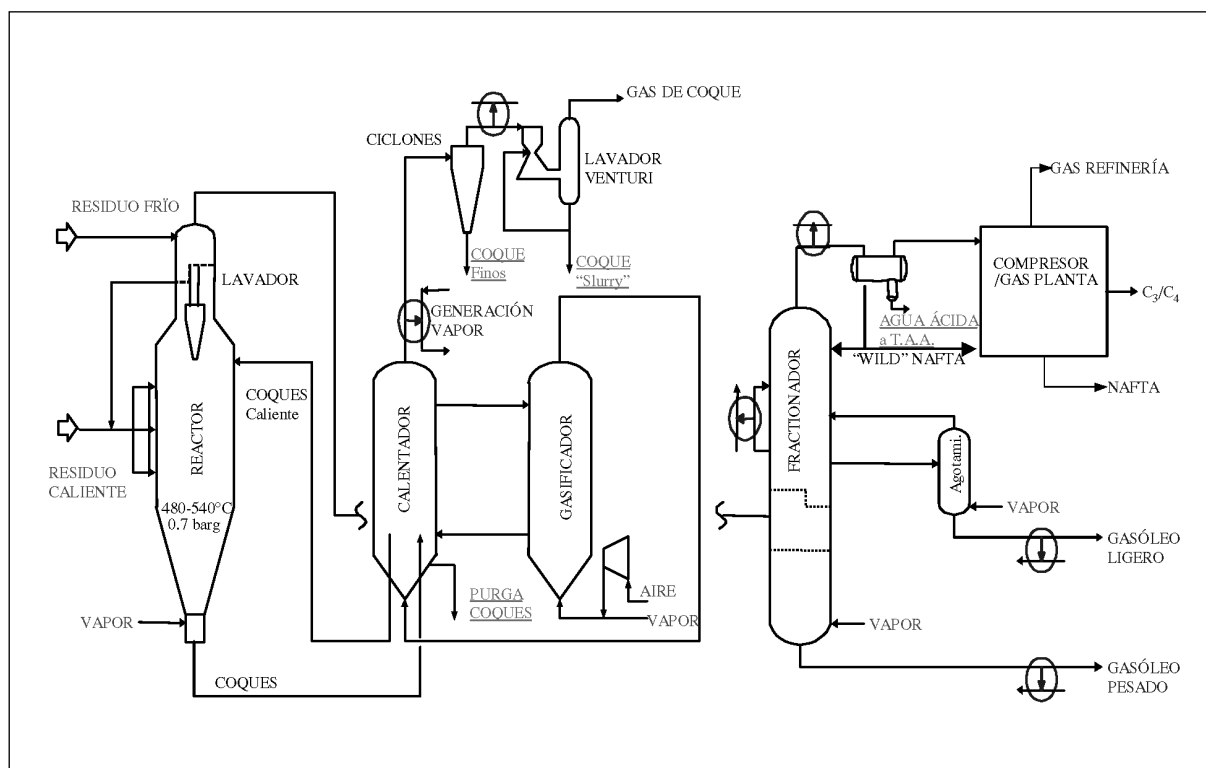


Figura 51. Esquema de «Flexicoking».

El residuo de vacío precalentado a 510-540 °C se inyecta atomizado en el reactor donde se descompone térmicamente, y el coque recientemente formado se deposita sobre la superficie de las partículas recirculadas. En el gasificador el coque reacciona con aire y vapor de agua a alta temperatura, 850-1.000 °C, generando gas de coque, una mezcla de N_2 , H_2O , CO , CO_2 más H_2S , COS y NH_3 obtenido cuantitativamente a partir del azufre y nitrógeno presentes en la carga. Como la gasificación se realiza con aire los gases contienen una elevada proporción de N_2 que se traduce en un bajo poder calorífico.

^{xxxviii} State of the art in the refining industry with regard to IPPC directive. UBA, Austria, 1998.

Los vapores formados en el reactor pasan a través de ciclones para eliminar las partículas de coque y se enfrían rápidamente en una sección de absorción situada en la parte superior del reactor. Los hidrocarburos con punto de ebullición superior a 510-520 °C se condensan y reciclan al reactor, los pesados se dirigen a la sección de fraccionamiento. A partir de aquí, el tratamiento es muy parecido al de la coquización retardada.

Consumos

TABLA 72

	Unidades	Valor
Electricidad	(kWh/t)	60-140
Vapor de agua consumido	(kg/t)	300-500 (MP)
Vapor de agua producido	(kg/t)	500-600 (AP)
Agua de refrigeración	m ³ /t ($\Delta T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	20-40

7.1.7. Sistemas de energía

Algunas prometedoras líneas de investigación para mejora de las prestaciones medioambientales en los sistemas de energía son las técnicas de reducción de CO₂ (más información en tratamiento de gas residual) otras son la integración térmica. La investigación para ulteriores avances energéticos es continua, en la actualidad focalizadas sobre atractivas oportunidades de cogeneración e integración de calor más compleja.

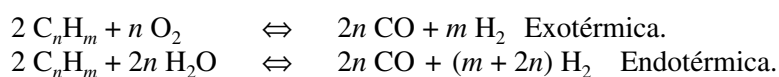
Dentro de esta tendencia merece especial atención la Gasificación Integrada con Ciclo Combinado (GICC). En un reducido número de refinerías europeas ya se está llevando a cabo con éxito este proceso, cuyo interés no se deriva de consideraciones puramente energéticas; por el contrario, puede constituir una excelente forma de eliminar los residuos pesados, que tendrán serias dificultades para comercializarse dado la contracción de la demanda junto con mayores exigencias de calidad. La sinergia entre ambos efectos puede ser determinante en la rentabilidad. Por su interés, le dedicamos mayor atención en los siguientes apartados³³.

Gasificación Integrada con Ciclo Combinado (GICC)

Es una técnica para producir vapor, hidrógeno (opcional) y energía eléctrica a partir de gran variedad de combustibles de baja calidad, con muy alta eficiencia de conversión. En la gasificación del combustible con oxígeno/aire se obtiene «gas de síntesis» que después de purificado se utiliza como combustible en un ciclo combinado.

La Figura 52 es un esquema del complejo GICC.

El principio es la descomposición (sin catálisis) del combustible a alta temperatura y presión en condiciones de oxidación parcial (ambiente reductor) y utilizando vapor de agua como moderador de la reacción:



³³ Quizá convenga advertir que en España, aún no gasificando residuo en las refinerías, existe una central térmica de gasificación, ELCOGAS, con potencia de 320 MW aproximadamente, en la que el 50% de la alimentación es coque de petróleo de baja calidad, la otra mitad está formada por carbón mineral.

La proporción en que participan ambas reacciones se regula por el balance térmico para conseguir temperatura de reacción del orden de 1.300-1.500 °C.

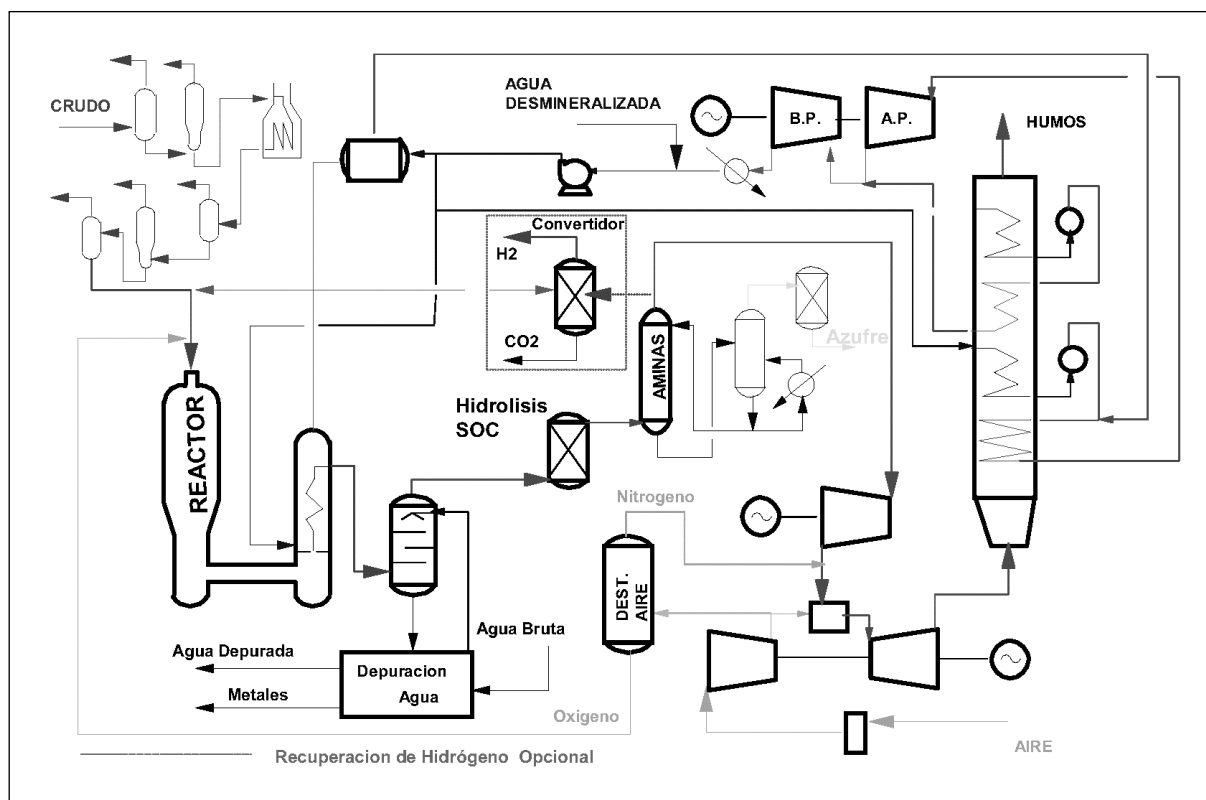


Figura 52. Gasificación integrada de residuos (GICC).

En las condiciones de la reacción todo el azufre y nitrógeno presente en el combustible se transforma en H_2S (con alguna pequeña proporción de COS) y NH_3 que son fácilmente eliminados en lavado con aminas. La escasa cantidad de inquemados, en forma de partículas carbonosas, son recogidas junto al resto de las cenizas en un lavador con agua.

Consiste básicamente en dos secciones principales integradas:

- Producción de Gas de Síntesis: gasifica el combustible, genera y purifica el gas de síntesis; opcionalmente puede extraer hidrógeno.
- Ciclo Combinado: Generación de energía eléctrica y destilación del aire.

— **Generación del Gas de Síntesis:** Incluye las siguientes unidades:

- Gasificación: Donde la alimentación se transforma en gases, conforme a las reacciones señaladas anteriormente. El gasificador es una simple cámara recubierta interiormente de refractario, que opera a alta temperatura (1.300-1.500 °C) y presión (65 bar).
- Enfriamiento y purificación del gas: El calor sensible contenido en el gas de síntesis se recupera mediante generación de vapor a varios niveles de presión. Los inquemados se eliminan del gas por lavado con agua en un absorbedor. El agua es posteriormente tratada en la unidad de «agua gris» y enviada a la sección de tratamiento biológico de la refinería. El efluente sólido en forma de torta de filtración se envía al exterior para la extracción de metales valiosos.

A continuación hay un reactor donde se realiza la hidrólisis del COS formado —que no reaccionaría con las aminas— a H_2S y finalmente el gas a alta presión pasa a un expansor donde se genera una significativa cantidad de energía eléctrica.

- Eliminación del gas ácido: En un lavado con aminas convencional se separa el H_2S procedente de la gasificación y de la hidrólisis del COS.
- Unidad de Recuperación de Azufre: Es una unidad Claus convencional (véase sección III.6.1) que incorpora el tratamiento del gas de cola.

Después de enfriado y purificado, el gas de síntesis se envía a:

— **Sección de Ciclo Combinado:** Que incorpora los elementos típicos.

- Turbina de Gas.
- Caldera de Recuperación de calor residual.
- Turbina de vapor y equipo de vacío y condensación.
- Unidad de Separación de Aire: Es una unidad convencional de destilación criogénica de aire. Proporciona el O_2 necesario para la gasificación y planta Claus, junto con el N_2 utilizado en el acondicionamiento del gas.

7.1.8. Producción de hidrógeno

En España, las unidades de producción de H_2 en las refinerías son invariablemente de la tecnología del «Reformado por vapor» de hidrocarburos ligeros (metano en su mayoría), pero la obtención a partir de residuos pesados es una alternativa ya conocida en otras industrias y que en el futuro podría ser aplicado al refino. Por este motivo se desarrolla con una mayor amplitud.

Gasificación de coque

El proceso usado para la gasificación de coque de petróleo es el mismo que el seguido para la gasificación de carbón (véase la nota a pie de página de la sección anterior) y está integrado en el «Flexicoker» (véase sección III.3.9.3.2). En la operación con inyección de oxígeno, el gas producido puede ser procesado para recuperar H_2 del gas de síntesis, o puede utilizarse como combustible de poder calorífico medio. El gasificador produce gas de síntesis. Después de pasar los ciclones, contiene H_2S y COS. Con un absorbente de azufre en el gasificador, tal como caliza CO_3Ca o dolomía ($\text{CO}_3\text{Ca}\cdot\text{CO}_3\text{Mg}$), el contenido en azufre del gas puede reducirse drásticamente. De no utilizar absorbentes, todo el azufre de la alimentación pasará al gas. Las partículas son eliminadas en alguna barrera filtrante. Los metales volátiles, tal como álcalis tienden a acumularse sobre las partículas conforme se enfría el gas. Los sólidos son mayoritariamente carbón y habitualmente se envían junto a las cenizas a un incinerador donde el carbón se quema y el SCa se oxida a yeso. En este sistema de limpieza de gases calientes, no hay condensación de agua, aunque puede producirse alguna cantidad en el siguiente procesamiento.

TABLA 73

Composición de coque de petróleo y gas de síntesis resultante en la gasificación con O₂^{xxxix}

Coque		Gas de síntesis a 980-1.135 °C	
Componente	%	Componente	% v/v
Carbono	87,1-90,3	CO	34,3-45,6
Hidrógeno	3,8-4,0	CO ₂	27,3-36,4
Azufre	2,1-2,3	H ₂	13,5-16,8
Nitrógeno	1,6-2,5	H ₂ O	8,7-13,9
Oxígeno	1,5-2,0	CH ₄	0,1-0,9
Análisis próximo		N ₂	0,4-0,7
		H ₂ S	0,3-0,6
Carbono fijo	80,4-89,2		
Volátiles	9,0-9,7		
Humedad	0,9-10,2		
Cenizas	0,2-0,4		

Gasificación de hidrocarburos (oxidación parcial)

En la oxidación parcial, la alimentación hidrocarbonada reacciona con el O₂ a alta temperatura para producir una mezcla de CO y H₂ (véase sección VII.1.7). El nivel térmico de la operación permite obtener una velocidad adecuada para las reacciones de interés, que presentan una elevada energía de activación, por lo que puede prescindirse de catalizadores y la oxidación parcial no está limitada a las corrientes ligeras y limpias requeridas por el reformado con vapor.

El procesamiento del hidrógeno en este sistema depende de la proporción relativa en que este elemento será recuperado o quemado como combustible. Cuando la producción de H₂ es una pequeña parte del total, se utilizan normalmente membranas para separar una corriente rica en H₂, que es posteriormente refinado.

Emisiones

La Tabla 74 muestra uno de los pocos datos disponibles sobre las emisiones producidas al gasificar en refinerías residuos líquidos pesados.

TABLA 74

Datos disponibles sobre las emisiones en el gasificador de la refinería Mider

Combustible (GWh/año)	(kt/año)	Unidades	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Partículas
		mg/m ³	35	158	100		5
2452,8	670	t/año	243,4	1.099	695,5	475.843	34,8
		kg/t carga	0,363	1,64	1.038	710	0,052

NOTA: Datos referidos a promedio anual, humos secos, 3% O₂.

En las emisiones solamente se dan valores límite. Cargas y valores específicos son calculados.

^{xxxix} Fuente: 166, Meyers, 1997.

Otras líneas de investigación en la tecnología de producción de hidrógeno son:

- El proceso «hydrocarb»^{xi}. A partir de residuos petrolíferos genera hidrógeno, metanol y un residuo de carbón. Los cálculos para una refinería de 4,98 Mt/año muestran que puede aumentar la producción de gasolinas en 40%, con 1.150 m³/día de metanol coproducto y 795 m³/día de un residuo formado por una suspensión acuosa de carbón.
- Pirólisis del metano que aprovecha la descomposición térmica de gas natural con obtención directa de hidrógeno y carbono, utilizable para otros propósitos comerciales. Consecuentemente la generación de CO₂ es eliminada completamente^{xli}.

Procesos consumidores de hidrógeno

Algunas prometedoras líneas de investigación para la mejora de las prestaciones medioambientales son:

- Técnicas de desulfuración profunda de la gasolina con un menor consumo de hidrógeno están actualmente en desarrollo. Los parámetros no están aún disponibles.
- Hidrotratamiento de residuos y procesos de hidroconversión (por ejemplo, tecnología de lecho burbujeante). Este proceso solamente ha sido demostrado en escala semicomercial y aún no existen plantas en operación comercial. Debido a la marcada incidencia sobre los esquemas de refino que tendría la puesta a punto generalizada de esta tecnología, le dedicaremos una mayor atención.

HDS de residuo atmosférico

En las secciones VII.1.7.1 y VII.1.8.2. se han comentado dos variantes de la gasificación de residuos (producción de energía eléctrica o hidrógeno) que pueden ser válvulas de escape para el problema de los residuos más pesados, aunque aún no se puede considerar de aplicación generalizada.

Otras opciones como el RCC (véase la sección VI.3.4.) y la HidroDeSulfuración de Residuos, serían en principio preferibles, pues contribuyen a la producción de carburantes. Hasta el momento, debido fundamentalmente a la desactivación de los catalizadores, el campo de aplicación está restringido a residuos con relativamente buena calidad (bajo contenido en metales y carbón Conradson).

Reactores en el hidrotratamiento de residuos

Al ser una tecnología emergente, no es de extrañar que coexistan diversos diseños de unidad, en gran medida diferenciados por la clase de reactor; se están ensayando cuatro modalidades:

- Lecho fijo.
- Sistema de lechos fijos alternativos («swing»).
- Lecho móvil.
- Lecho burbujeante.

La selección viene predominantemente determinada por el contenido en metales de la alimentación.

Los reactores de lecho fijo se utilizan cuando el contenido en metales es bajo, < 100 ppm y el nivel de conversión no es muy elevado. En esta variante, el esquema de la planta es muy similar al

^{xi} M. Steinberg y Y. Tung. *Residual oil refining by hydrocarb process*, Brookhaven National Laboratory, 1992.

^{xli} M. Steinberg y Y. Young. *Residual Oil refining by hydrocarb process*, 1992. A new process for ammonia production with reduced CO₂ production or coproduct carbon production. M. Szteinberg, 2000.

de la hidrodesulfuración. Para mantener la sencillez de funcionamiento del lecho fijo, pero evitando las frecuentes paradas de la planta por envenenamiento del catalizador, se está ensayando la configuración de «doble reactor» uno en operación normal y el otro en regeneración.

El lecho móvil o burbujeante se emplea con alimentaciones más contaminadas en metales, 100-500 ppm; esta concentración es la encontrada en los residuos de vacío procedentes de los crudos más pesados, asfaltos y residuos de arenas asfálticas. Ambas tecnologías permiten la retirada y reemplazamiento del catalizador durante la operación, pero las diferencias en la configuración del reactor son importantes.

En la Figura 53 se acompaña un esquema del proceso de «Lecho Móvil».

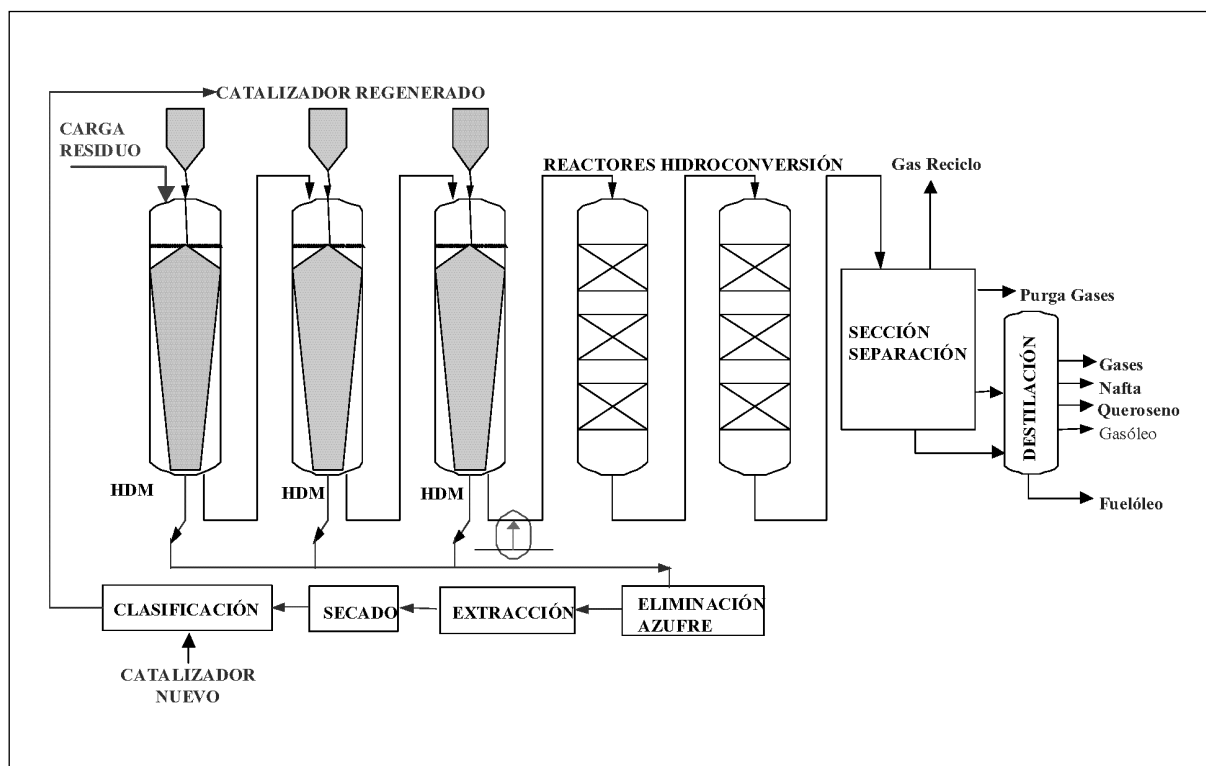


Figura 53. Proceso de Lecho Móvil.

7.1.9. Gestión integrada de la refinería

Tecnología para la detección de fugas

Smart LDAR. Este aparato es capaz de detectar (usando tecnología láser) escapes incontrolados de hidrocarburos creando en tiempo real una imagen de vídeo del equipo bajo vigilancia. Permite al usuario identificar en la refinería las zonas donde están localizadas las mayores emisiones, así que usando técnicas «olfativas» puede concentrarse sobre los equipos más contaminantes.

Un estudio de API ha mostrado que el 90% de las fugas incontroladas proceden del 0,13% de los componentes de las líneas (*Análisis API de los datos de la refinería*, publicación 310, noviembre de 1977). La tecnología está bajo desarrollo y un número de problemas técnicos necesitan ser resueltos antes de estar disponible para uso como una herramienta de rutina. El método podría mejorar considerablemente la relación coste/beneficio de un programa LDAR identificando rápidamente las mayores fugas. No obstante estos desarrollos sobre programas convencionales de LDAR probablemente se harán comerciales en un futuro cercano por lo que deben seguirse los progresos para ver cuando pueden ser aceptados como MTD.

7.1.10. Tratamiento de productos

Un desarrollo muy prometedor sería conseguir comercialmente la biodesulfuración de gasóleo e incluso de crudo^{xlii}. En estos momentos ya se considera factible para destilados con escasa proporción de azufre. Una de las claves del éxito de esta tecnología estriba en conseguir cepas selectivas, esto es: no solamente deben atacar a las moléculas con heteroátomos de azufre, además deben rechazar alimentarse de hidrocarburos.

7.1.11. Tratamiento de gases residuales (humos y proceso)

Algunos desarrollos a ser mencionados son:

- Eliminación del SO_2 capturándolo en los humos y conversión a azufre líquido.
- Eliminación biológica del H_2S ^{xliii}.
- Eliminación del H_2S por microondas en condiciones de plasma con recuperación del azufre elemental e hidrógeno (Proceso MISHA)^{xliv}.
- Técnicas de reducción de partículas por nuevos desarrollos que incluyen filtros cerámicos (por ejemplo, NGK, Japón) y un separador de partículas rotativo (Lebon & Gimbraier, Holanda).
- Un nuevo prototipo de ciclones, llamado separador rotatorio de partículas es capaz de eliminar efectivamente aquellas mayores que 1 mm; no obstante este diseño tiene una capacidad limitada comparada con los ciclones convencionales.
- Técnicas de reducción del CO_2 .

Recuperación de gases de antorcha

El gas es recogido, comprimido y enfriado; pasa a un depósito separador de líquidos, y ambas corrientes se reciclan a refinería, a procesos adecuados según la composición. El compresor cuenta con sistemas de seguridad para prevenir la entrada de aire a la antorcha.

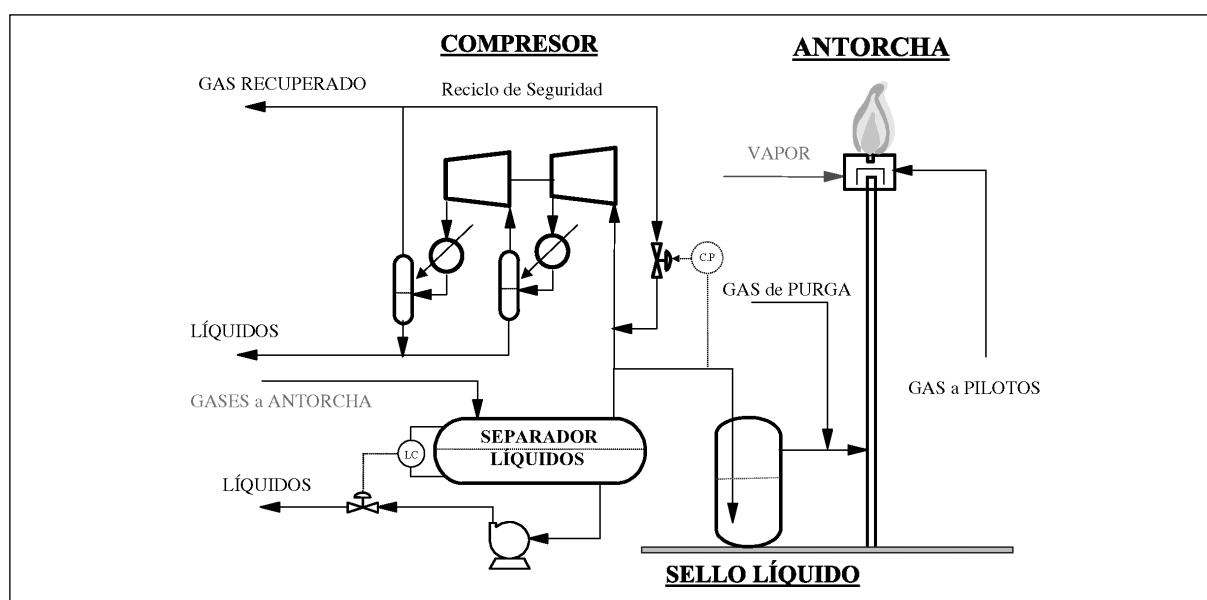


Figura 54. Antorcha con recuperación de gases.

^{xlii} Comments from Dutch TWG member to first draft, C. Dekkers, 2000.

^{xliii} Environmental process '98, Hydrocarbon Process, agosto de 1998.

^{xliv} www.es.anl.gov/htmls/refinery.wastes.html.

Eliminación de CO₂ en humos

Los compromisos derivados de los acuerdos de Kyoto hacen particularmente sensible el problema de la reducción de gases de efecto invernadero, entre los que por su particular importancia y especial problemática destaca el CO₂.

Asumiendo un gradual incremento en la utilización de las refinerías y que las especificaciones de los productos seguirán haciéndose más estrictas, las emisiones de CO₂, probablemente continuarán aumentando, a no ser que se establezcan acciones, ya que las medidas para cumplir aquellos requerimientos necesitan más energía.

La absorción en húmedo usando sosa cáustica para separar SO₂/NO_x también eliminará eficazmente el CO₂ como un carbonato. No obstante, debe notarse que la aplicación de absorción húmeda del gas con el único propósito de retener el CO₂ será muy poco eficiente ya que el proceso de absorción en sí mismo y la producción de los agentes absorbentes requieren energía, etapa donde se generará CO₂.

Se ha patentado un cierto número de procesos que separan el CO₂ de los humos utilizando un disolvente que puede ser reciclado, típicamente monoetanolamina (MEA). Después de la absorción del CO₂ en el sistema de lavado el solvente es regenerado térmicamente liberando el CO₂, que puede ser comprimido, licuado y enviado a almacenamiento subterráneo u alguna aplicación útil. Las presentes indicaciones son que los altos requerimientos de energía de este tipo de esquemas desaconsejarán su uso generalizado.

Aplicaciones industriales del CO₂ recuperado

Son escasas y en gran medida están condicionadas a la ubicación. Entre las aplicaciones en que podría emplearse el CO₂ recuperado se han sugerido:

- Inyección de CO₂ en la recuperación secundaria y terciaria de petróleo.
- Envío a invernaderos como un fertilizante gaseoso.

No obstante, considerando la gran cantidad de CO₂ implicado, estos proyectos serán muy costosos. Además, este tipo de solución solamente puede aliviar parcialmente el problema de las emisiones de este gas.

Almacenamiento

La otra alternativa a las escasas propuestas útiles, es el almacenamiento subterráneo. Por razones técnicas, ecológicas y económicas una solución viable no está aún disponible pero esta opción está siendo estudiada en nuestros días por diversos centros de investigación y la Agencia Internacional de la Energía (IEA).

Las tecnologías emergentes bajo consideración son:

- Almacenamiento en los océanos profundos.
- Almacenamiento en acuíferos profundos.
- Almacenamiento en yacimientos agotados de petróleo y gas.
- Almacenamiento como sólido en lugar aislado.

7.1.12. Tratamiento de aguas residuales

La evolución de las plantas TAR, o con más precisión, la visión de la refinería sobre la función de estas unidades, ha ido evolucionando en los últimos 30 ó 40 años y es un buen reflejo de cómo aumenta la dedicación a los problemas medioambientales.

En estos momentos algunas refinerías europeas, incluyendo españolas, están mejorando las prestaciones de los sistemas de tratamiento de aguas residuales, pasando de la preocupación original por las corrientes líquidas, a considerar también su incidencia sobre la atmósfera.

Como ejemplo, no exhaustivo, de estas actuaciones expondremos dos ejemplos que empiezan a ser instalados en algunas refinerías.

Tratamientos Complementarios para la reutilización del agua

En regiones donde el agua es un recurso escaso, a veces resulta atractiva económicamente una ulterior mejora en la calidad de efluente para reutilizar el agua como agua de lavado, e incluso para la preparación de agua de calderas. En este caso, filtración en arena, a continuación una combinación de ultrafiltración, o filtración sobre carbón activo, seguido de ósmosis inversa para la eliminación de sales genera la suficiente agua bruta para fabricar agua desmineralizada. Otras técnicas son: oxidación/ozonización, intercambio iónico e incineración.

Datos económicos

Cuando la planta TAR se complementa con filtro de arena y carbón activado los costes de operación son dobles que en la planta original. Con ultrafiltración y ósmosis inversa, los costes de operación (más amortizaciones) son aproximadamente el triple que en el caso base.

Motivación para la implantación

Estos sistemas han sido instalados en algunas localidades solamente para la preparación del agua de calderas. Aplicable a refinerías donde puedan ocurrir cortes en el suministro de agua.

En la Figura 55 se presentan algunas de las tecnologías que pueden ser utilizadas cuando se pretende reutilizar el agua tratada en algunas aplicaciones especiales: agua de alimentación a calderas o reposición de las torres de refrigeración, por ejemplo.

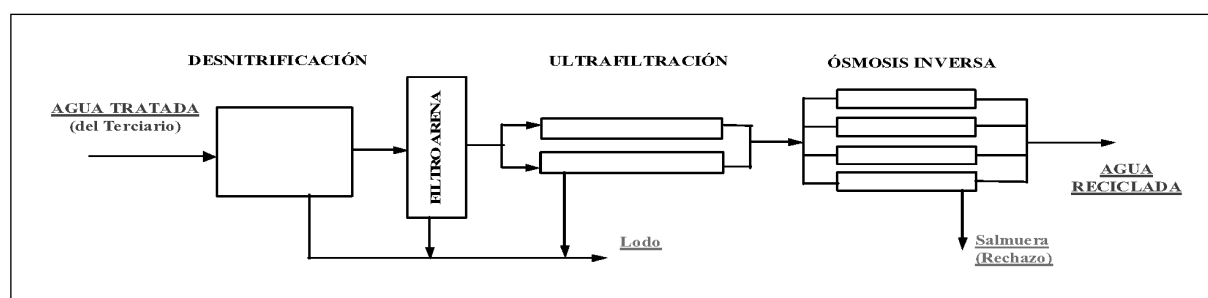


Figura 55. Reutilización del agua residual tratada (algunas posibilidades de purificación adicional).

Reducción de la emisión de COV (olores) en las plantas TAR

Las plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, en su funcionamiento normal son uno de los principales puntos generadores de COV (véase la sección V.6.3). En algunas situaciones particularmente desfavorables —cercanía a núcleos urbanos, u otras zonas más o menos densamente pobladas— el desprendimiento de malos olores que a veces acompaña a los COV, aconseja implantar medidas de protección adicionales.

En síntesis, todas las actuaciones pasan por dificultar el desprendimiento de COV. A pesar de las medidas preventivas en origen, disminución de caudales y temperaturas, etc., el cubrimiento de

los decantadores a la intemperie, API o CPI, donde sobrenadan la mayor cantidad de los hidrocarburos se ha revelado como la más efectiva.

Dentro del término genérico de cubrimiento existen diferentes posibilidades, desde cubiertas móviles hasta instalaciones fijas virtualmente aisladas de la atmósfera. En la Figura 56 se muestra el esquema de la modificación realizada en una refinería española.

Como puede comprobarse, los elementos secundarios (flotación) y terciario (tratamiento biológico) no se han recubierto por ser fuentes de emisión mucho más débiles que los decantadores primarios.

Los gases recogidos son enviados a destrucción por combustión (procesos o sistema de antorcha).

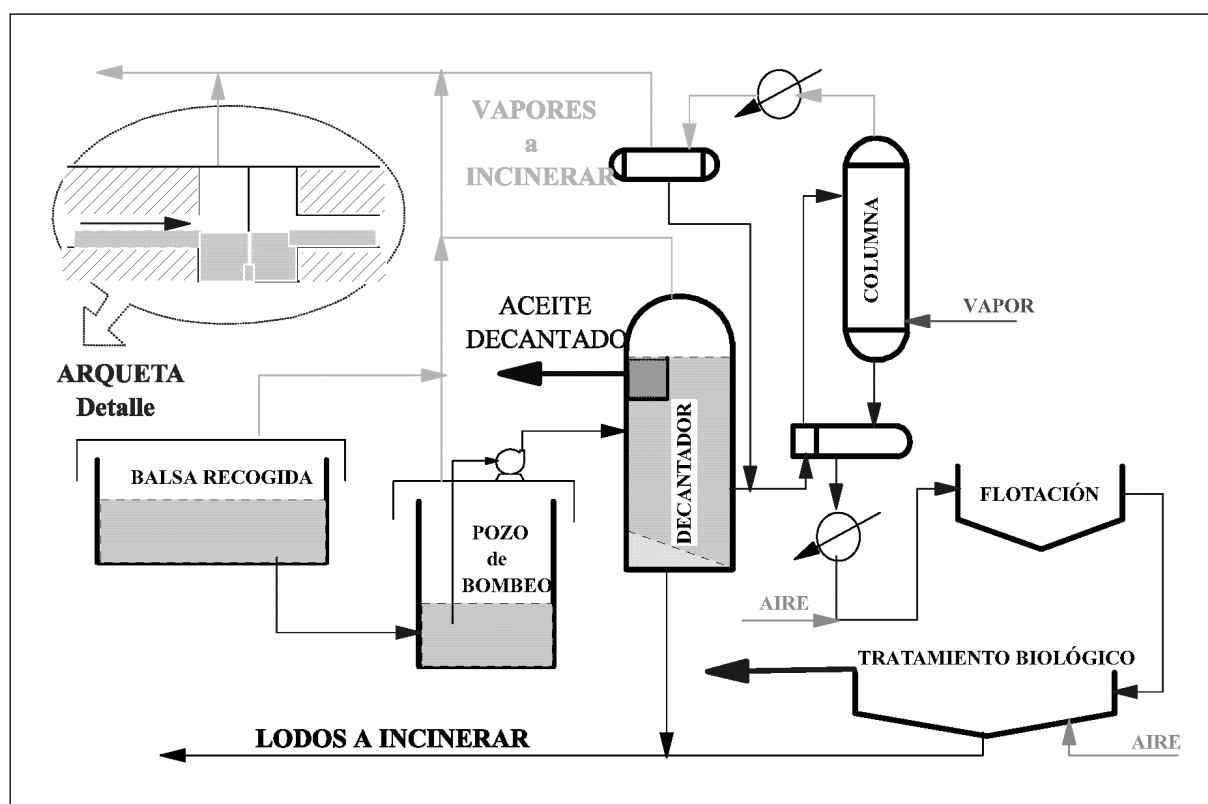


Figura 56. Tratamiento de aguas: eliminar COV/olor (refino: J. Andrés).

Unidad de Tratamiento de Aguas Ácidas en dos etapas

En la sección III.6.1.2. se describía la unidad de agotamiento de Aguas Ácidas convencional. Para mejorar las prestaciones, evitar la salida del NH_3 desprendido hacia la unidad de recuperación de azufre y mejorar la desorción de hidrocarburos, en algunas refinerías se están instalando (nuevo diseño o reforma de las existentes) unidades con dos etapas de agotamiento.

El funcionamiento es en todo análogo a lo ya expuesto para la unidad simple: En el caso de Doble Etapa la primera columna trabaja a menor pH (6) para facilitar la separación del H_2S que abandona la cabeza y el NH_3 que sale con el agua del fondo (a veces se ha utilizado este agua como fuente de amoníaco). En la segunda columna el pH se eleva a 10 con lo que se elimina el NH_3 por cabeza. Como resultado, se reduce la concentración de H_2S y NH_3 en el agua agotada que será descargada a la planta de tratamiento de efluentes.

En algunas circunstancias favorables, el NH_3 recuperado en la segunda columna puede constituir una fuente de amoníaco apta para ser utilizada en otras partes de la refinería, o comercializada.

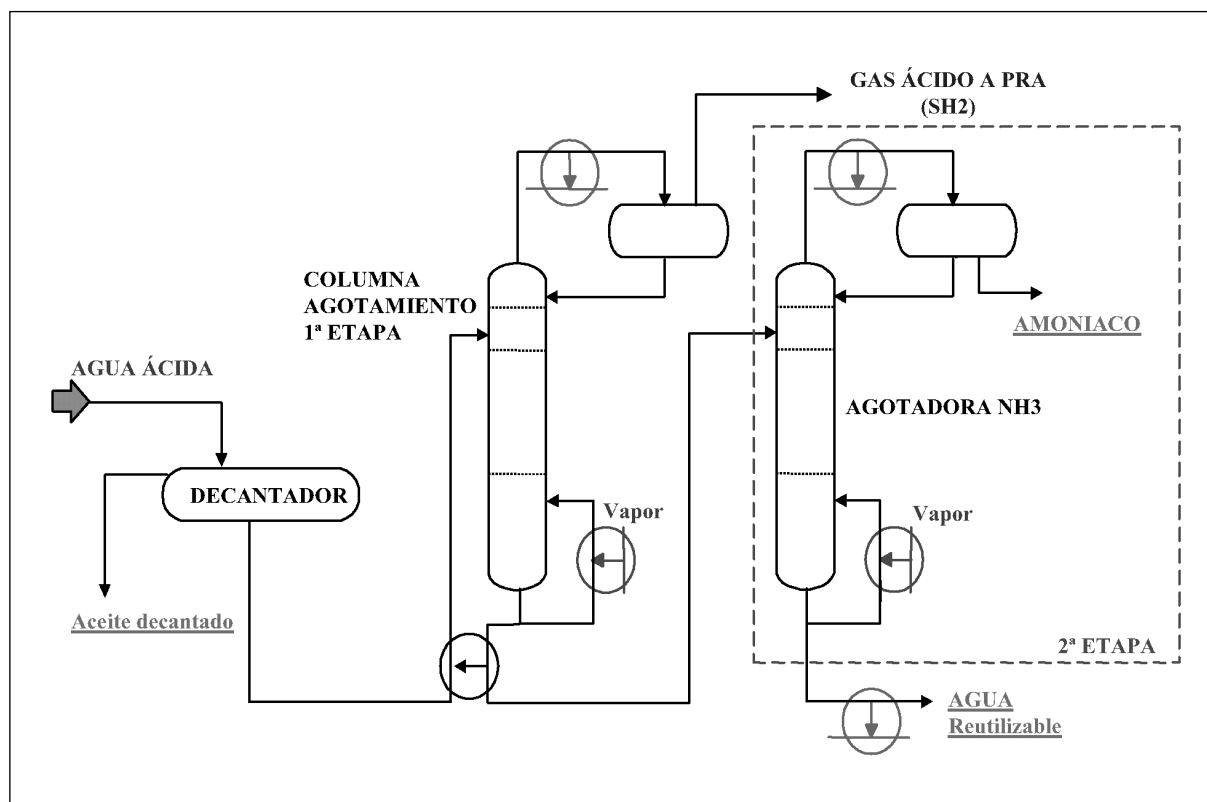


Figura 57. Planta de agotamiento de aguas residuales en dos etapas.

7.2. Tecnologías en desuso

Al estudiar las tecnologías de refino actualmente empleadas, destaca que la gran mayoría fueron desarrolladas hace muchos años, siendo muy escasas las invenciones posteriores a 1950; tampoco abundan las mejoras sustanciales posteriores a 1980. Esta situación se explica por diferentes motivos, entre los que cabría destacar:

1. El actual conjunto de herramientas para conversión, separación, tratamiento y técnicas medioambientales parecen adecuados y suficientes para alcanzar, durante la próxima década, cualquier espectro y especificaciones de productos deseados, así como para cumplir los requerimientos reguladores más restrictivos.
2. En lugar de nuevos procesos, los desarrollos tecnológicos se están concentrando en la optimización de los sistemas existentes para conseguir mayores rendimientos (por ejemplo, catalizadores y disolventes más selectivos), mejor eficiencia energética (por ejemplo, mejorando el diseño de reactores y mejor integración técnica) y menores tiempos muertos (por ejemplo, eliminación de impurezas, sistemas automáticos de limpieza).
3. Las grandes compañías de petróleo están reduciendo su presupuesto de I+D y están delegando sobre organizaciones especializadas los nuevos desarrollos en las tecnologías de refino y procesos catalíticos. Estos ponen a punto nuevas tecnologías con el propósito de obtener ingresos mediante su licencia o vendiendo catalizadores. Los adelantos se describen en la literatura técnica (Hydrocarbon Processing, Chemical Engineering Progress, Oil & Gas Journal, Erdöl, Gas und Köhle, Petroleum Technology Review), y en seminarios y conferencias para la divulgación de esas técnicas: World Petroleum Congress, WEFA, Hart's Fuel Conference, European Refining Technology Conference, reuniones especializadas de NPRA y API, etc.

El efecto combinado de los tres anteriores factores ha conducido a una situación de marcada estabilidad en los esquemas básicos de refino («hidroskimming», conversión, etc.) que en su mayor par-

te están constituidos por unidades de proceso desarrolladas antes de 1950. Incluso los cambios más avanzados en las tecnologías emergentes (Reformado catalítico en continuo, «Flexicoking», «Hydrocracking profundo», etc.) además de su marcado aire de familia» con las vigentes técnicas de refino, raramente desplazan por completo a las unidades en operación, sino más bien las complementan. Uno de los efectos de la ausencia de tecnologías «totalmente nuevas», es que tampoco inducen la obsolescencia de las existentes, al menos hasta el punto de aconsejar su retirada.

Esto no quiere decir, ni mucho menos, que el sector refino sea inmovilista; por el contrario, continuamente se están llevando a cabo modificaciones para mejorar las prestaciones de las unidades en operación, hasta el punto que puede afirmarse con absoluta propiedad, que muchas unidades, ubicadas en la misma exacta posición que el día de su inauguración, en el presente no contienen ni un solo componente del equipo original.

Los pronósticos sobre el corto/medio plazo son que continuará la implantación en las tecnologías existentes de procesos mejorados para conseguir las nuevas especificaciones de los productos. El proceso de racionalización del sector refino también continuará y los bajos márgenes forzarán a las refinerías a buscar ahorro de costes.

En la siguiente sección VII.2.1. se ofrece uno de los escasos ejemplos de tecnologías que han devenido obsoletas. El objeto de incluirla se debe a que en el BREF se incluye entre las operativas y con ciertos problemas singulares en las emisiones al medio acuático.

7.2.1. Polimerización

Esta sección cubre la polimerización, dimerización y condensación de olefinas.

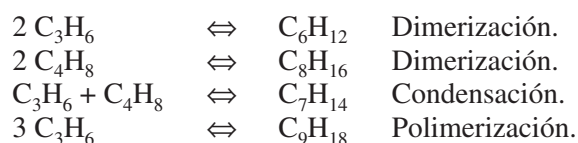
Un problema que puede presentarse en las refinerías que tienen elevada producción de alquenos de bajo peso molecular (C_3 y C_4) es el relativamente reducido valor de mercado de estas corrientes, ya que las especificaciones del GLP imponen restricciones al contenido en olefinas. La solución mas inmediata consiste en la polimerización controlada para obtener cadenas de C_6 - C_9 apropiadas para dosificarlas en las gasolinas comerciales.

Los avances en la producción de éteres y alquilación —con las cuales compite por las materias primas— que producen corrientes con mejores propiedades como componentes de gasolinas han desplazado prácticamente a esta tecnología.

En España no se llegaron a implantar unidades de polimerización, pasando directamente nuestras refinerías a la alquilación y eterificación

Propósito y principios

La polimerización se usa ocasionalmente para convertir propileno y butenos en componentes de alto número de octano para gasolinas. El proceso es similar a la alquilación en cuanto a alimentación y productos, pero algunas raras veces se elige la polimerización por ser menos costoso. Las reacciones químicas dominantes varían de acuerdo al tipo de olefina y concentración, pero pueden ser descritas en los siguientes términos generales:



Materias primas y productos

El propeno y el buteno contenidos en el GLP producido en el FCC son las alimentaciones más utilizadas en esta unidad; también la fracción C_4 producida en plantas de etileno, una vez extraído el

1-3 butadieno, constituye una fuente de olefinas polimerizables. Por lo común antes de la polimerización (o alquilación) el isobuteno se extrae en forma de MTBE o ETBE.

Descripción del proceso

La reacción se lleva a cabo bajo alta presión en presencia de catalizador formado por ácido fosfórico absorbido en sílice natural y extrusionado en esferas o cilindros. Todas las reacciones son exotérmicas, requiriendo control de temperatura. La alimentación debe estar libre de: azufre, que envenena el catalizador, componentes básicos, que neutralizarían el catalizador, y oxígeno, que afecta a la reacción.

La alimentación de propeno y buteno se lava con cáustico para eliminar mercaptanos, a continuación con una solución de amina para separar H_2S , luego con agua para limpiar de cáustico y aminas y finalmente secada pasándola a un secador de gel de sílice o tamiz molecular. Un esquema de la unidad de polimerización se muestra en Figura 58.

Cuando el rendimiento de polimerización decae el catalizador necesita ser reemplazado. Después de purgar con nitrógeno la unidad esta es abierta y el catalizador extraído por medio de un chorro a alta presión. También puede sacarse utilizando vapor (*Comprassion Dumping*).

El ácido fosfórico pasa al medio acuoso, mientras que el absorbente de sílice natural se rompe formando un lodo, que generalmente es bombeable.

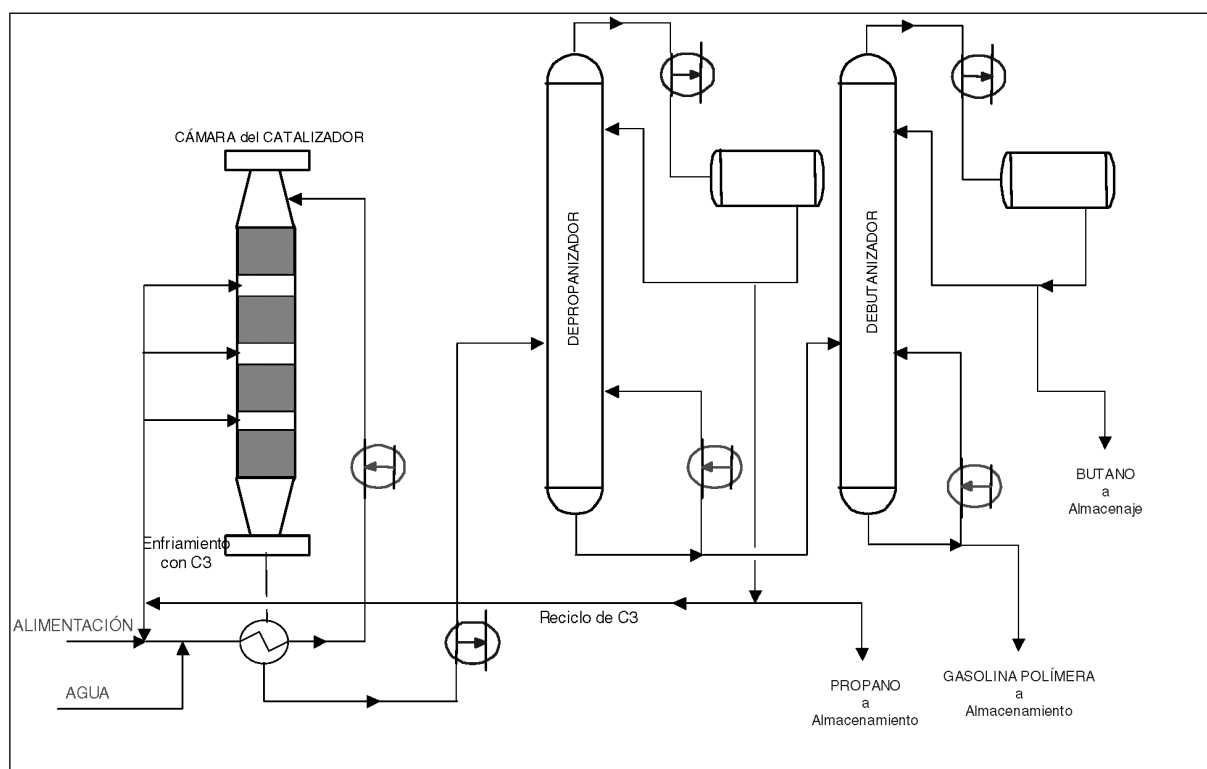


Figura 58

Glosario de términos

Acrónimos		Significado
Español	Inglés	
AAI		Autorización Ambiental integrada
CCR	CCR	Reformado Catalítico Continuo
CEFIC		Conseil Europeen de l'Industrie Chimique (en Referencias)
COV	VOC	Componentes Orgánicos Volátiles
COVNM	NMVOC	Componentes Orgánicos Volátiles diferentes a Metano
	Cut Back	Asfalto fluidificado
DEA		Dietanolamina
DIPA		Diisopropanolamina
FCC	FCC	Craqueo Catalítico en Lecho Fluido
FOE		Fuel oil equivalente
Floculador	DAF	Dissolved Air Flotation
Floculador	IAF	Induced Air Flotation
GLP	LPG	Gases Licuados del Petróleo
GOLV		Gasóleo Ligero de Vacío
GOPV		Gasóleo Pesado de Vacío
GOV		Gasóleo de Vacío (genérico)
GTT	TWG	Grupo Técnico de Trabajo (Redactor del BREF)
HCO	HCO	Gasóleo pesado de FCC
HPA	PAH	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
LCO	LCO	Gasóleo ligero de FCC
LDAR	LDAR	Programa de identificación y reparación de fugas
MEA		Monoetanolamina
MEC		Metil-etil-cetona
MTD	BAT	Mejores Técnicas Disponibles
NMP		n-metilpirrolidona
«Pinzamiento»	«Pinch»	Nombre de una técnica para optimizar la integración térmica
PSA	PSA	Pressure Switch Adsorption. Adsorción por desplazamiento de presión
RSC	SCR	Reducción Selectiva Catalítica
RSNC	SNCR	Reducción Selectiva No Catalítica
Separador	CPI	Separador de hidrocarburos por gravedad en planta TAR
Separador	PPI	Separador de hidrocarburos por gravedad en planta TAR
Separador	API	Separador de hidrocarburos por gravedad en planta TAR
TAA	WWS	Tratamiento de Aguas Ácidas
TAR	WWT	Tratamiento de Aguas Residuales
tpm		Toneladas de peso muerto (en buques)
UTGC		Unidad de Tratamiento para el Gas de Cola

