

EMISIONES FUGITIVAS DE LOS PROCESOS EN LA INDUSTRIA DE REFINO DE PETRÓLEO

ACTIVIDADES CUBIERTAS SEGÚN NOMENCLATURA	
NOMENCLATURA	CÓDIGO
SNAP 97	04.01.01/ 04.01.02/ 04.01.03/ 04.01.04
CRF	1B2a4
NFR	1B2aiv

Descripción de los procesos generadores de emisiones

En una refinería, el petróleo es transformado en amplio rango de productos, desde los productos pesados (como el alquitrán, bitumen), los destilados medios (como el gasóleo, la nafta, el diésel y los querosenos) hasta los más ligeros (como la gasolina, el LPG y los gases de refinería). Algunos de estos productos se usan como fuente de energía en la propia refinería.

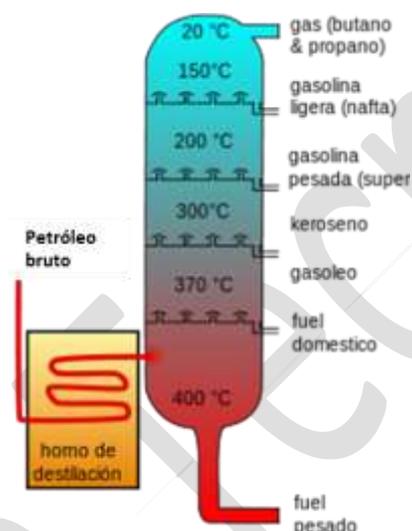


Figura 1. Esquema de una torre de destilación en una refinería. (Fuente: Wikipedia)

La refinería requiere energía eléctrica y calor en cantidades importantes. La energía eléctrica y el calor se pueden generar en una producción combinada de calor y electricidad o en instalaciones de cogeneración en la propia refinería. La ventaja de la cogeneración es su mayor eficiencia energética ya que se aprovecha tanto el calor como la energía mecánica o eléctrica de un único proceso, en vez de utilizar una central eléctrica convencional y para las necesidades de calor una caldera convencional.

Estas plantas de cogeneración, se complementan con calderas, turbinas u hornos de proceso que producen energía térmica necesaria para los procesos que tienen lugar en la refinería. Estas tecnologías de combustión son idénticas a las utilizadas en las centrales térmicas, salvo que la energía que utilizan procede de combustibles líquidos y gaseosos, mientras que en las térmicas también se utilizan combustibles sólidos.

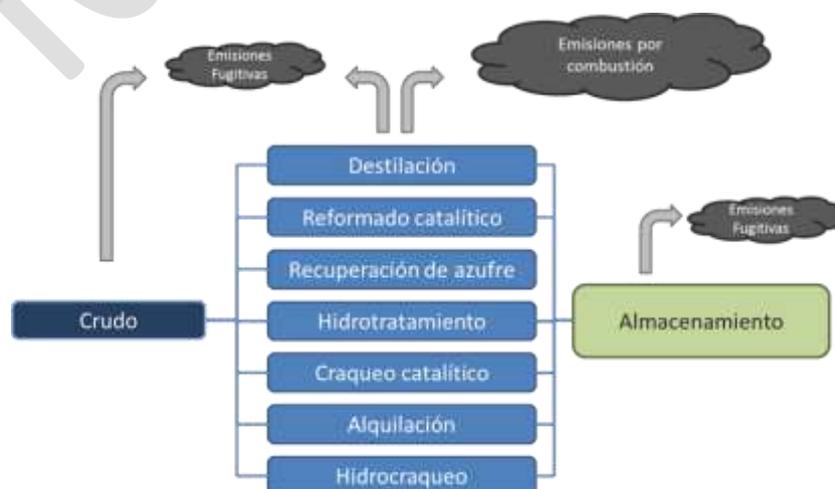


Figura 2. Esquema de los procesos que se producen en una refinería (Elaboración propia)

Las plantas difieren unas de otras por el tipo de procesos que realizan.

- Las instalaciones más **sencillas** pueden aplicar simplemente procesos de separación del crudo y un tratamiento limitado de los productos obtenidos.
- Las **refinerías intermedias** pueden tener además procesos de craqueo catalítico o térmico, reformado catalítico, tratamientos adicionales así como fabricación de productos tales como aceites lubricantes y asfaltos.
- Las **refinerías más completas**, generalmente mayores en capacidad de tratamiento de crudo, incluyen destilación de crudo, craqueo, fabricación de aceites lubricantes, asfaltos, parafinas, así como procesos de mejora de las gasolinas tal como reformado catalítico, alquilación o isomerización.

Los procesos incluidos en la actividad de refino, pueden agruparse en cuatro categorías:

- **Procesos de separación:** El crudo de petróleo consiste en una mezcla de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos, acompañada con pequeñas cantidades de impurezas de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. La primera fase del refino del crudo tiene por objeto la separación de las distintas fracciones con puntos de ebullición homogéneos, utilizando para ello tres tipos de técnicas:
 - o Destilación atmosférica
 - o Destilación al vacío
 - o Concentración de gases y estabilización de naftas (conocida también como unidad de ligeros).
- **Procesos de conversión:** Estos procesos producen una modificación esencial en la estructura de las moléculas de los hidrocarburos, originando, por tanto, un cambio sustancial en todas sus características y propiedades, desde su peso molecular, hasta, por ejemplo, su número de octano. Estos procesos, pueden clasificarse en tres grandes grupos, según el objetivo principal que se persigue en cada caso:
 - o *Procesos de "cracking" o craqueo, coquización (calcinación de coque) o Reducción de viscosidad ("visbreaking")*, en los que se busca una disminución del tamaño molecular
 - o *Reacciones de síntesis, alquilación, polimerización, etc*, cuyo objeto es aumentar el tamaño de las moléculas
 - o *Procesos de isomerización y reformado*, que reordenan la estructura de las moléculas de petróleo para producir otras de tamaño similar pero de mayor valor.
- **Procesos de tratamiento:** su objeto es estabilizar y mejorar la calidad de los productos petrolíferos. Algunos de estos procesos son:
 - o *Desalinización*, se utiliza para separar la sal, los minerales, las arenas y el agua de los insumos de proceso antes de someterlos a refinado.
 - o *Hidrosulfuración, hidrotreatmento, endulzado o eliminación de gas ácido*, en los que se separan elementos no deseables como azufre, nitrógeno y oxígeno de los inputs intermedios.
 - o *Desasfaltado*, que consiste en separar el asfalto de otros productos.
- **Procesos de mezcla:** los flujos de las distintas unidades de proceso se combinan para producir gasolina, queroseno, gasóleo, fuelóleo y productos especiales. Aparte de las emisiones directas producidas en la realización de estos procesos, existen emisiones fugitivas. Las fuentes de estas emisiones, se definen como focos no asociados a ningún proceso específico, sino distribuidos por todo el recinto de la refinería. Estas fuentes, incluyen válvulas, pestañas, bridas, juntas de bombas y compresores, conectores para tomas de muestras y bocas para el drenaje de procesos.

Los productos resultantes del refinado pueden agruparse en tres categorías:

- Combustibles/carburantes líquidos: gasolinas para automóviles, de aviación, queroseno de aviación, queroseno de iluminación, gasóleo para automóviles, gasóleo de calefacción y fuelóleos
- Subproductos combustibles e inputs intermedios no combustibles: nafta, lubricantes, asfaltos, gases licuados del petróleo, coque de petróleo, azufre obtenido en instalaciones auxiliares y aceites blancos
- Productos petroquímicos de base: etileno, propileno, butadieno, benceno, tolueno y xileno. Si bien, este grupo no se encuadra en los procesos de refinería que se recogen en esta hoja, sino en el subgrupo 04.05 de la nomenclatura SNAP-97.

En esta ficha, se contemplan únicamente las actividades relacionadas con los procesos industriales que no son de combustión. Entre estos se distinguen:

- 04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos (procesos de separación, conversión, tratamiento y mezcla, calcinación de coque, plantas de hidrógeno)
- 04.01.02 Cracking catalítico fluido y Reformado Catalítico
- 04.01.03 Plantas de recuperación de azufre
- 04.01.04 Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refinerías.

Estos procesos se explican con mayor detalle en el Anexo V.

Contaminantes inventariados

Gases de efecto invernadero

CO ₂	CH ₄	N ₂ O	HFCs	PFCs	SF ₆
✓	✓	NA	NA	NA	NA

OBSERVACIONES:

- *Notation Keys* correspondientes al último reporte a UNFCCC

Contaminantes atmosféricos

Contaminantes principales				Material particulado				Otros	Metales pesados prioritarios			Metales pesados adicionales					Contaminantes orgánicos persistentes				
NO _x	NM _{VOC}	SO ₂	NH ₃	PM _{2.5}	PM ₁₀	TSP	BC	CO	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Se	Zn	DIOX	PAH	HCB	PCB
✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	NA	NA	NA

OBSERVACIONES:

- *Notation Keys* correspondientes al último reporte de CLRTAP

Sectores del Inventario vinculados

Las actividades del Inventario relacionadas con la presente ficha metodológica son las siguientes:

RELACIÓN CON OTRAS FICHAS METODOLÓGICAS			
ACTIVIDAD SNAP	ACTIVIDAD CRF	ACTIVIDAD NFR	DESCRIPCIÓN
01.03	1A1b	1A1b	Combustión en las plantas de refino de petróleo
09.02.03	1B2c2i	1B2c	Antorchas en refinerías de petróleo
09.10.01	5D2	5D2	Tratamiento de aguas residuales en la industria

Descripción metodológica general

La metodología utilizada en la combustión es la siguiente:

Contaminante	Tier	Fuente	Descripción
Gases de efecto invernadero	T1/ T2/ T3	IPCC 2006. Capítulo 4. Tabla 4.2.4	La estimación de las emisiones se ha realizado basándose en el método del factor de emisión por defecto, salvo en aquellos casos en los que se tenía conocimiento directo de las emisiones (facilitadas por las propias plantas).
Contaminantes atmosféricos	T2/ T3	EMEP/EEA 2016, Capítulo 1B2aiv Fugitive, Tabla 3-2, Tabla 3-3 Tabla 3-7	

Una descripción más detallada de las metodologías de estimación de las emisiones mencionadas, se encuentra en las [Ficha Introductoria B](#) y [Ficha Introductoria C](#).

Variable de actividad

Variable	Descripción
04.01.01 Plantas de combustión \geq 300 MWt (calderas)	
- Calcinación de coque: Alimentación de coque al horno	Coque verde (t)
- Procesos varios en refinería: Crudo de petróleo	Crudo tratado (t)
- Planta de Hidrógeno: alimentación de la unidad de proceso	Alimentación de la unidad de hidrógeno: gas natural, nafta, GLP (t)
04.01.02 Cracking catalítico fluido y Reformado Catalítico	
Alimentación de la unidad de proceso	(t)
04.01.03 Plantas de recuperación de azufre	
Azufre producido	(t)
04.01.04 Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refinerías	
- Almacenamiento de crudo	Crudo (t)
- Almacenamiento de gasolina	Gasolina (t)
- Almacenamiento de nafta	Nafta (t)

Otros subprocesos existentes en las refinerías y generadores de emisiones tales como la destilación atmosférica y el endulzamiento de destilados no se han considerado. Si bien, en cualquier caso, se consideran poco significativos.

Fuentes de información sobre la variable de actividad

Periodo	Fuente
1990-2017	IQ facilitados por las 10 refinerías existentes en España

Las refinerías consideradas en el Inventario son las siguientes:

Empresa	Nombre	Provincia
REPSOL	Escombreras (Cartagena)	Murcia
	Puertollano	Ciudad Real
	Tarragona	Tarragona
	La Coruña	La Coruña
PETRONOR	Somorrostro	Vizcaya
CEPSA	La Rábida	Huelva
	Tenerife	Santa Cruz de Tenerife
	San Roque (Gibraltar)	Cádiz
BP OIL	Castellón	Castellón
ASESA	Tarragona	Tarragona

Y su localización



Figura 3. Distribución de las refinerías en España
(Fuente: AOP, Memoria 2016)

Fuente de los factores de emisión

Contaminante	Tipo	Fuente	Descripción
04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos. Calcínación de coque			
SO _x	CS	IQ Balance	1990-1993: FEI (factor de emisión implícito) calculado con las emisiones de 1994 1994 – 2003: emisiones estimadas por balance facilitadas por la refinera 2004 – 2017: FE de 1 kg/t de alimentación, proporcionado por la refinera
CO ₂	CS	IQ	1990 – 2008: se aplica el FE obtenido de las emisiones medidas en 2008 2009 – 2017: emisiones medidas obtenidas del informe de verificación de ETS
04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos. Procesos varios en refineras			
CH ₄	D	IPCC 2006	Capítulo 4, Tabla 4.2.4
04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos. Plantas de hidrógeno			
CO ₂	CS	IQ	Emisiones medidas facilitadas por la propia refinera
04.01.02 Cracking catalítico fluido			
SO _x	CS	IQ Balance de masas EMEP/EEA 2016	Emisiones medidas facilitadas por la propia refinera o estimadas por un balance de masas Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-2
NO _x	CS/ D	IQ EMEP/EEA 2016	Emisiones medidas facilitadas por las propias refineras Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-2
NMVOC	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-2, Tabla 3-7
CO	CS	FEI	Derivado de las mediciones de algunas refineras
CO ₂	CS	IQ Balance de masas FE	Dependiendo de la refinera de que se trate se utilizan distintos métodos: - Emisiones medidas en el informe de verificación de ETS - Por FE calculado: $FE_{CO_2} = \frac{\text{masa de coque retenido en el catalizador} \times 0,918 \times \frac{44}{12}}{\text{masa alimentación al FCC}}$ Siendo, 0,918 la fracción de carbono en el coque. Se utiliza cuando no se dispone de información por parte de las refineras, referida al contenido de carbono del coque retenido en el catalizador de las unidades de FCC
NH ₃	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-2, Tabla 3-7
Metales pesados	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-2, Tabla 3-7
Partículas, BC	CS/ D	IQ EMEP/EEA 2016	Emisiones medidas facilitadas por algunas refineras Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-7, Tabla 3-2
04.01.02 Reformado catalítico			
SO _x	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-3
CO	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-3
DIOX	D	EMEP/EEA 2016	Cap 1B2aiv Fugitive emissions oil, Tabla 3-3
04.01.03 Plantas de recuperación de azufre			
SO _x	CS/ D	IQ EMEP/EEA 2016	Emisiones medidas facilitadas por algunas refineras Fórmula de cálculo del FE SO ₂ recuperado $FE_{SO_2} (kg/t) = \frac{100 - \% \text{ recuperación}}{\% \text{ recuperación}} \times 2.000$
NO _x	CS	IQ	Emisiones medidas facilitadas por la propia refinera
CO ₂	CS	Q	Emisiones medidas facilitadas por la propia refinera
04.01.04 Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refineras			
NMVOC	CS	Metodología basada en EMEP/CORINAIR	Se han facilitado por las propias refineras criterios de volatilidad. A la gasolina se le ha asignado una volatilidad de 1 y al resto de los productos almacenados se les aplica un factor relativo. Los productos considerados son el crudo, la gasolina y la nafta

Observaciones: D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

Incertidumbres:

La incertidumbre de esta actividad se calcula a nivel de CRF 1B2a y es la recogida en la siguiente tabla.

Contaminante	Inc. VA (%)	Inc. FE (%)	Descripción
CO ₂	10	2	<u>Variable de actividad</u> : Dado que la información para las refineras procede de IQ, se considera que la incertidumbre tiene un valor bajo <u>Factor de emisión</u> : El valor se calcula según la guía IPCC 2006
CH ₄	10	100	<u>Variable de actividad</u> : Dado que la información para las refineras procede de IQ, se considera

Contaminante	Inc. VA	Inc. FE	Descripción
	(%)	(%)	
			que la incertidumbre tiene un valor bajo <u>Factor de emisión</u> : El valor se calcula según la guía IPCC 2006

La incertidumbre de esta actividad se calcula a nivel de NFR 1B2aiv y es la recogida en la siguiente tabla.

Contaminante	Inc. VA	Inc. FE	Descripción
	(%)	(%)	
NOx	-	-	No estimada. El Inventario contempla, en su estimación de incertidumbre total, aquellos sectores que más emiten, hasta completar el 97% de las emisiones totales, quedando esta actividad y contaminante fuera del cómputo. Para más información, consultar la metodología para el cálculo de incertidumbres de los reportes a CLRTAP
NM VOC	-	-	No estimada. El Inventario contempla, en su estimación de incertidumbre total, aquellos sectores que más emiten, hasta completar el 97% de las emisiones totales, quedando esta actividad y contaminante fuera del cómputo. Para más información, consultar la metodología para el cálculo de incertidumbres de los reportes a CLRTAP
SO ₂	10	2	<u>Variable de actividad</u> : Dado que la información procede de IQ, se considera que la incertidumbre tiene un valor bajo <u>Factor de emisión</u> : Dado que estos factores de emisión proceden de un balance, la incertidumbre tiene un valor bajo
PM2_5	-	-	Para estos contaminantes no se realizan análisis de incertidumbre. Para más información, consultar la metodología para el cálculo de incertidumbres de los reportes a CLRTAP
PM10	-	-	
TSP	-	-	
BC	-	-	
CO	-	-	

Coherencia temporal de la series

En general se considera que las series de variables de actividad (consumo de combustibles) presentan un alto grado de coherencia temporal por provenir la información de las propias refinerías. La serie de los factores de emisión presenta un grado aceptable de homogeneidad temporal, si bien no siempre se ha podido disponer de información explícita de las características de los combustibles utilizados, por lo que en dichos casos se han utilizado características por defecto para obtener los factores que se aplican en la estimación de las emisiones.

Observaciones

No procede

Criterio para la distribución espacial de las emisiones

No es necesario asignar ningún criterio, puesto que se conoce la localización de cada una de las refinerías, que ellas mismas comunican en los cuestionarios individualizados.

Juicio de experto asociado

No procede

Fecha de actualización

Mayo 2019

ANEXO I

Datos de la variable de actividad

04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos

Año	Calcinaación de coque	Procesos varios en refinerías	Planta de Hidrógeno
	Toneladas	Toneladas	Toneladas
1990	C	53.555.851	65.808
1991	C	56.045.217	57.410
1992	C	57.241.235	75.101
1993	C	55.014.244	79.128
1994	C	56.606.145	86.769
1995	C	55.753.644	73.501
1996	C	55.523.960	71.707
1997	C	57.126.867	117.284
1998	C	60.859.067	115.262
1999	C	60.023.064	141.904
2000	C	59.173.795	174.435
2001	C	57.319.955	163.919
2002	C	57.891.767	200.279
2003	C	58.764.530	196.740
2004	C	61.733.697	255.545
2005	C	61.985.883	250.594
2006	C	62.341.006	252.546
2007	C	61.189.433	218.927
2008	C	62.779.336	212.844
2009	C	56.606.563	165.180
2010	C	57.882.304	282.503
2011	C	56.988.796	553.843
2012	C	64.884.275	827.354
2013	C	64.427.670	902.955
2014	C	65.189.930	970.525
2015	C	67.704.809	910.768
2016	C	67.959.463	954.706
2017	C	69.110.922	945.147

04.01.02: Cracking catalítico fluido y Reformado catalítico

Año	Craqueo catalítico	Reformado catalítico
	Toneladas	Toneladas
1990	7.165.910	5.933.579
1991	7.434.128	6.083.771
1992	8.110.109	6.193.139
1993	8.397.102	6.149.027
1994	9.133.718	6.267.779
1995	8.769.377	6.279.878
1996	8.835.827	6.261.005
1997	8.875.011	6.342.149
1998	9.475.598	6.713.222
1999	9.551.740	6.777.974
2000	9.500.964	6.653.990
2001	9.381.302	6.525.195
2002	9.126.433	6.643.490
2003	8.474.133	6.571.184
2004	9.457.408	7.314.724
2005	9.121.227	7.147.008
2006	9.612.848	7.134.359
2007	9.372.430	8.267.172
2008	9.161.700	7.899.693
2009	9.226.355	8.014.638
2010	8.841.013	7.293.057
2011	8.471.477	6.130.444
2012	7.626.994	6.378.312
2013	8.084.970	6.130.753
2014	8.674.920	5.826.564
2015	8.893.015	6.982.380
2016	9.411.023	6.930.599
2017	8.807.257	6.932.727

04.01.03: Plantas de recuperación de azufre

Año	Toneladas
1990	93.745
1991	90.480
1992	90.917
1993	105.545
1994	151.419
1995	177.845
1996	167.546
1997	219.488
1998	279.722
1999	237.700
2000	262.898
2001	249.370
2002	254.987
2003	241.780
2004	300.187
2005	328.739
2006	371.372
2007	389.967
2008	385.468
2009	363.893
2010	375.926
2011	428.501
2012	605.763
2013	622.584
2014	583.162
2015	605.676
2016	637.752
2017	622.552

C: Información confidencial

04.01.04: Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refinerías

Año	Crudo de petróleo	Gasolina	Nafta
	Toneladas	Toneladas	Toneladas
1990	58.715.148	10.072.690	3.084.088
1991	61.834.592	10.178.513	3.374.084
1992	62.650.989	10.429.852	3.430.571
1993	60.305.423	10.197.005	3.614.069
1994	62.174.123	14.779.600	7.986.693
1995	62.510.045	13.446.130	7.538.840
1996	61.700.335	13.420.199	6.925.916
1997	62.226.065	12.411.295	7.721.575
1998	60.106.788	12.468.545	8.117.769
1999	65.345.171	12.575.373	5.150.554
2000	76.382.806	16.119.264	9.963.347
2001	82.946.197	17.415.890	15.644.789
2002	75.551.118	16.268.214	10.871.396
2003	81.960.292	15.420.071	10.591.795
2004	79.547.508	18.366.077	11.819.709
2005	91.535.406	17.773.831	14.519.487
2006	88.084.907	11.527.515	10.715.375
2007	83.620.628	10.664.361	11.823.885
2008	79.535.570	10.860.720	9.188.196
2009	68.958.520	10.345.434	7.740.479
2010	68.919.926	10.221.830	9.825.621
2011	65.290.403	9.048.389	10.317.363
2012	77.329.204	8.879.034	10.887.193
2013	79.319.702	9.507.202	13.174.896
2014	76.964.560	8.486.043	10.406.241
2015	71.330.649	10.914.753	5.984.982
2016	74.998.113	14.116.057	11.614.577
2017	78.005.874	12.227.386	6.529.304

ANEXO II

Datos de factores de emisión

04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos. Factores de emisión

PRODUCTO	SO ₂	CH ₄	CO ₂
	(g/t alim.)	(g/t petróleo refinado)	(kg/t alim.)
Calcinación de coque	4.126 ⁽¹⁾	-	308,546 ⁽²⁾
Procesos varios de refinerías	-	2,94 ⁽³⁾	-
Plantas de hidrógeno	-	-	2.756,12 – 2.900

Fuente: Libro Guía EMEP/EEA 2016, Capítulo 1B2aiv Emisiones fugitivas petróleo: Refino /almacenamiento, Tablas 3-1

IPCC 2006. Volumen 2, Capítulo 4, Tabla 4.2.4

⁽¹⁾ Obtenido del FEI a partir de datos de 1994

⁽²⁾ Obtenido del FEI a partir de datos de 2008

⁽³⁾ Según el BREF de refino (http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/REF_BREF_2015.pdf), en los casos en los que existe un sistema de recogida de vapores, las emisiones de CH₄ son cero

04.01.02: Cracking catalítico fluido. Factores de emisión

PRODUCTO	SO ₂	NO _x	NMVOC	CO	CO ₂	NH ₃
	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(kg/t alim.)	(g/t alim.)
Craqueo catalítico	1505,38	215,05	3,387 ⁽¹⁾	20	131,61 - 200,61 ⁽³⁾	0,86 ⁽⁴⁾
Reformado catalítico	5,28 - 5,43	-	-	55,46 - 56,99	-	-

Fuente: Libro Guía EMEP/EEA 2016, Capítulo 1B2aiv Emisiones fugitivas petróleo: Refino /almacenamiento, Tablas 3-2, 3-7

IPCC 2006. Volumen 2, Capítulo 4, Tabla 4.2.4

⁽¹⁾ Este valor es con técnicas de control (precipitadores electrostáticos). En estos casos, las emisiones pueden reducirse hasta el 99,5%

⁽²⁾ Estas emisiones se consideran incluidas en Procesos varios de refinerías (04.01.01)

⁽³⁾ $FE_{CO_2} = \frac{\text{masa de coque retenido en el catalizado} \times 0,918 \times 44/12}{\text{masa alimentacional FCC}}$

⁽⁴⁾ Con regeneración continua del catalizador

PRODUCTO	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn	PM _{2,5}	PM ₁₀	TSP	BC	DIOX
	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(mg/t alim.)	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(g/t alim.)	(ng/t alim.)
Craqueo catalítico	0,01 ⁽¹⁾	0,035 ⁽¹⁾	0,175 ⁽¹⁾	0,075 ⁽¹⁾	0,04 ⁽¹⁾	0,33 ⁽¹⁾	0,17 ⁽¹⁾	0,01 ⁽¹⁾	0,065 ⁽¹⁾	12,9 ⁽¹⁾	29,57 ⁽¹⁾	37,63 ⁽¹⁾	0,02 ⁽¹⁾	-
Reformado catalítico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0254 - 0,0258 ⁽²⁾

Fuente: Libro Guía EMEP/EEA 2016, Capítulo 1B2aiv Emisiones fugitivas petróleo: Refino /almacenamiento, Tablas 3-2, 3-3, 3-7

⁽¹⁾ Con técnicas de control (precipitadores electrostáticos). En estos casos, las emisiones pueden reducirse hasta el 99,5%

04.01.03 Plantas de recuperación de azufre. Factores de emisión

Según EMEP/EEA 2016, en su apartado, 3.4.2.2, se propone la siguiente fórmula para la obtención de emisiones de SO₂

$$\text{Emisión SO}_2 \text{ (kg/t)} = \frac{100 - \% \text{ recuperación}}{\% \text{ recuperación}} \times 2000$$

04.01.04: Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refinerías

Sólo se consideran las emisiones de **NMVO**C, procedentes del almacenamiento y manipulación de productos intermedios y finales realizadas en las refinerías.

En función de los diferentes tipos de tanques existentes, los factores de emisión variables. A efectos de emisiones, os tipos de tanques considerados, son los siguientes:

- Tanques con techos fijos
- Tanques con techo externo flotante, con sello simple o doble
- Tanques con techo interno flotante

NMVOC (g/t producto almacenado)	Factor de conversión	Techo Externo Flotante (EFR)		Techo interno Flotante (IFC)	Techo Fijo
		Sello simple	Sello doble		
Gasolina	1	73	5	160	1.570
Crudo	0,5	36,5	2,5	80	785
Nafta	1	73	5	160	1.570

En el almacenamiento en tanques, se producen dos tipos de pérdidas:

- La respiración (*breathing or standing loss*) producidas por cambios en las condiciones meteorológicas tales como temperatura y presión, sin que se haya dado ningún cambio apreciable en el nivel del líquido
- De operación (*working o withdrawal loss*) que resulta del desplazamiento de los vapores del tanque durante las operaciones de llenado o vaciado.

La mejor metodología para estimar las emisiones en esta actividad proviene del Instituto Americano del Petróleo (API), pero esta metodología requiere gran cantidad de información y compleja en algunos casos (tipos de tanques, características de los techos de los tanques, volatilidad de los productos almacenados, flujos trasvasados, color del tanque,...).

Esta información en algunos casos es difícil disponer de ella y por otro lado, la incertidumbre asociada, es alta (puesto que no contempla el producto almacenado); por lo tanto, el equipo de trabajo del Inventario ha tomado la información sobre factores de emisión para el almacenamiento de la gasolina que figura en la tabla 8.3 del Libro Guía EMEP/CORINAIR 1999, Capítulo B551vs2.1 y se han aplicado a los productos almacenados unos factores de conversión de acuerdo a la volatilidad de los mismos.

Estos valores se han obtenido por estimación de las propias refinerías (valores medios, puesto que existen rangos de variación para un mismo producto, incluso dentro de una misma refinería), y se ha considerado la volatilidad de la gasolina como 1, calculándose respecto a los restantes productos, el factor relativo.

Por otro lado, se ha consultado a las refinerías sobre los productos en los que habría que estimar emisiones fugitivas y se ha concluido que son a considerar las procedentes de la gasolina, el crudo y la nafta. El GLP, aunque es altamente volátil, se almacena en tanques esféricos que no suelen tener pérdidas si se encuentran en las condiciones apropiadas.

ANEXO III

Cálculo de emisiones

Para la combustión, en general, el cálculo de las emisiones se realiza siguiendo la siguiente fórmula:

$$Emisiones_{(i)} = VA_j \cdot FE_j$$

i = Contaminante

j = Combustible

VA = Consumo de combustible (GJ)

FE = Factor de emisión (t/GJ)

Lo que diferencia el cálculo es, básicamente, el modo de estimar los FE, que suele depender del contaminante y la tecnología empleada para la combustión.

Por otro lado, las emisiones de un determinado contaminante por parte de una instalación dada, serán el resultado de la suma de las emisiones calculadas de ese contaminante para cada combustible quemado en dicha instalación:

$$Emisiones\ totales_{(i)} = \sum Emisiones_{(i)}$$

Por lo que la expresión para calcular el total emitido de un contaminante dado, por parte de una instalación de combustión, será:

$$Emisiones\ totales_{(i)} = \sum_{j=1}^n VA_j \cdot FE_j$$

Lo que diferencia el cálculo, es básicamente, el modo de calcular los factores de emisión, que será diferente, en función del contaminante.

En este caso, se van a calcular las emisiones para el NOx.

Para la LPS=0081, año 2017, la variable de actividad para una parte cuya SNAP es 04.01.02 (alimentación de la unidad de craqueo catalítico), es la siguiente:

AR (GJ)	FE (kg/GJ)	EMISIONES CO2 (kt)
1.280.837	215,05	275,43

Siendo

AR la alimentación al proceso de craqueo catalítico

FE es el factor de emisión de alimentación al proceso de craqueo catalítico

Para obtener las emisiones totales de craqueo catalítico de todas las refinerías, habría que repetir el cálculo, para cada uno de las partes que son de craqueo y luego sumarlas. En algunos casos, la propia refinería procede a realizar mediciones que son consideradas para el cálculo.

ANEXO IV

Emisiones

04.01.01 Procesamiento de productos petrolíferos

AÑO	SO ₂ (t)	CH ₄ (t)	CO ₂ (kt)
1990	613	113	123
1991	488	115	115
1992	431	93	121
1993	541	89	138
1994	591	94	122
1995	504	95	104
1996	314	98	131
1997	13	99	200
1998	14	102	215
1999	13	103	246
2000	25	102	340
2001	21	99	314
2002	29	101	375
2003	25	105	348
2004	134	104	417
2005	129	106	510
2006	129	104	524
2007	127	103	470
2008	131	109	476
2009	96	64	446
2010	119	66	534
2011	117	66	959
2012	96	90	1751
2013	103	86	1986
2014	112	85	2046
2015	104	89	1966
2016	88	91	1971
2017	97	89	2116

04.01.02 Cracking catalítico fluido

AÑO	SO ₂ (t)	NO _x (t)	NMVOC (t)	CO (t)	CO ₂ (kt)	NH ₃ (t)
1990	15.722	2.546	24	586	1.352	6
1991	16.685	2.343	25	494	1.322	6
1992	17.355	2.189	27	508	1.419	7
1993	20.072	2.238	28	711	1.428	7
1994	16.997	2.082	31	518	1.712	8
1995	17.830	1.640	30	537	1.498	8
1996	16.182	1.889	30	535	1.408	8
1997	16.151	1.795	30	528	1.382	8
1998	14.981	1.937	32	548	1.474	8
1999	13.983	1.798	32	545	1.510	8
2000	12.660	1.999	32	544	1.555	8
2001	10.093	1.950	32	544	1.446	8
2002	10.114	1.902	31	537	1.428	8
2003	8.996	1.709	29	543	1.270	7
2004	10.098	1.804	32	665	1.497	8
2005	8.432	1.731	31	632	1.424	8
2006	7.501	1.770	33	574	1.518	8
2007	6.640	1.886	32	640	1.490	8
2008	6.015	1.920	31	608	1.421	8
2009	6.469	1.676	31	633	1.483	8
2010	6.210	1.527	30	583	1.436	8
2011	7.277	1.598	29	508	1.402	7
2012	5.145	1.361	26	512	1.250	7
2013	5.529	1.235	27	502	1.374	7
2014	5.733	1.523	29	485	1.435	7
2015	5.352	1.500	30	565	1.487	8
2016	5.914	1.444	32	531	1.567	8
2017	4.894	1.632	30	571	1.467	8

AÑO	As (kg)	Cd (kg)	Cr (kg)	Cu (kg)	Hg (kg)	Ni (kg)	Pb (kg)	Se (kg)	Zn (kg)	PM _{2,5} (t)	PM ₁₀ (t)	TSP (t)	BC (t)	DIOX (g)
1990	0,1	0,3	1,3	0,5	0,3	2,4	1,2	0,1	0,5	-	-	-	-	0,0002
1991	0,1	0,3	1,3	0,6	0,3	2,5	1,3	0,1	0,5	-	-	-	-	0,0002
1992	0,1	0,3	1,4	0,6	0,3	2,7	1,4	0,1	0,5	-	-	-	-	0,0002
1993	0,1	0,3	1,5	0,6	0,3	2,8	1,4	0,1	0,5	-	-	-	-	0,0002
1994	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,0	1,6	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
1995	0,1	0,3	1,5	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
1996	0,1	0,3	1,5	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
1997	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
1998	0,1	0,3	1,7	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
1999	0,1	0,3	1,7	0,7	0,4	3,2	1,6	0,1	0,6	-	-	-	-	0,0002
2000	0,1	0,3	1,7	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	272	567	593	0,4	0,0002
2001	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	235	491	518	0,3	0,0002
2002	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,0	1,6	0,1	0,6	238	497	522	0,3	0,0002
2003	0,1	0,3	1,5	0,6	0,3	2,8	1,4	0,1	0,6	241	500	519	0,3	0,0002
2004	0,1	0,3	1,7	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	275	570	593	0,4	0,0002
2005	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,0	1,6	0,1	0,6	245	510	533	0,3	0,0002
2006	0,1	0,3	1,7	0,7	0,4	3,2	1,6	0,1	0,6	259	539	563	0,3	0,0002
2007	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	261	543	567	0,3	0,0002
2008	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,0	1,6	0,1	0,6	245	510	533	0,3	0,0002
2009	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,0	1,6	0,1	0,6	273	565	586	0,4	0,0002
2010	0,1	0,3	1,5	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	267	553	574	0,4	0,0002
2011	0,1	0,3	1,5	0,6	0,3	2,8	1,4	0,1	0,6	325	611	649	0,4	0,0002
2012	0,1	0,3	1,3	0,6	0,3	2,5	1,3	0,1	0,5	252	519	526	0,3	0,0002
2013	0,1	0,3	1,4	0,6	0,3	2,7	1,4	0,1	0,5	286	586	594	0,4	0,0002
2014	0,1	0,3	1,5	0,7	0,3	2,9	1,5	0,1	0,6	282	581	589	0,4	0,0001
2015	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	261	538	548	0,3	0,0002
2016	0,1	0,3	1,6	0,7	0,4	3,1	1,6	0,1	0,6	249	519	544	0,3	0,0002
2017	0,1	0,3	1,5	0,7	0,4	2,9	1,5	0,1	0,6	292	602	612	0,4	0,0002

04.01.03 Plantas de recuperación de azufre

AÑO	SO ₂	NO _x	CO ₂
	(t)	(t)	(kt)
1990	23.964	-	1
1991	26.224	-	1
1992	28.612	-	1
1993	39.128	-	4
1994	25.936	579	6
1995	29.487	420	7
1996	23.574	209	7
1997	28.996	-	8
1998	35.899	-	8
1999	25.543	-	10
2000	20.651	-	8
2001	19.460	-	27
2002	19.557	64,59	21
2003	19.403	43,25	23
2004	16.841	58,67	26
2005	17.622	110,21	81
2006	17.768	115,75	22
2007	14.848	41	7
2008	14.338	-	-
2009	14.111	43,41	-
2010	13.469	-	5
2011	15.520	-	-
2012	15.476	-	-
2013	15.976	-	-
2014	15.724	-	-
2015	14.761	-	-
2016	17.059	-	-
2017	15.824	-	-

04.01.04 Almacenamiento y manipulación de productos petrolíferos en refinerías

AÑO	NMVOC
	(t)
1990	1.595,78
1991	1.639,06
1992	1.664,78
1993	1.603,12
1994	2.230,29
1995	2.071,33
1996	2.037,63
1997	1.973,29
1998	1.823,30
1999	1.616,52
2000	2.167,71
2001	2.539,97
2002	1.511,07
2003	1.390,18
2004	1.069,83
2005	1.300,21
2006	1.184,99
2007	1.332,54
2008	1.616,46
2009	877,22
2010	841,96
2011	690,32
2012	717,03
2013	670,93
2014	498,46
2015	441,35
2016	687,80
2017	541,45

ANEXO V

Análisis de procesos

A continuación se presentan algunos de los procesos más característicos, a efectos de emisiones, en las refinerías, sin pretender ser un análisis exhaustivo.

Craqueo térmico. Coquización retardada

Hay diferentes tipos de coque de petróleo de menor a mayor calidad:

- Coque de petróleo de combustión
- Coque de petróleo regular
- Coque de petróleo de aguja
- Coque de petróleo de recarburación

Los coques con mayor valor añadido son el coque de recarburación, que se utiliza para ajustar el contenido en carbono del acero y ha de tener un bajo contenido en impurezas, seguido del coque de aguja, que debido a sus altas exigencias requiere unas variables de coquización y calcinación estrictas aparte de unos aceites de decantado especiales. El coque regular tiene una calidad media y sus exigencias son inferiores a los coques mencionados anteriormente. Este coque es utilizado en la fabricación de ánodos para la producción de aluminio.

Por último el coque de más baja calidad es el coque de combustible, que no se somete al proceso de calcinación y se comercializa como coque verde.

El coque se produce en la unidad de coquización de una refinería de petróleo y la técnica de coquización utilizada suele ser la coquización retardada (ver apartado inferior), aunque también se utiliza la coquización en lecho fluido.

La coquización retardada sirve para obtener un coque de alta pureza utilizando como alimentación los productos residuales de la columna de destilación al vacío. Cuando un hidrocarburo pesado se somete a altas temperaturas, este sufre un craqueo que lo convierte en coque, gases y productos intermedios (gasóleo y nafta). Para ello es necesario que la alimentación circule a altas velocidades en los hornos para evitar que comience a craquear dentro de ellos y que circulen hacia el tambor de coquización, donde permanece un tiempo suficiente para que la coquización se produzca. Por ello, se denomina coquización retardada.

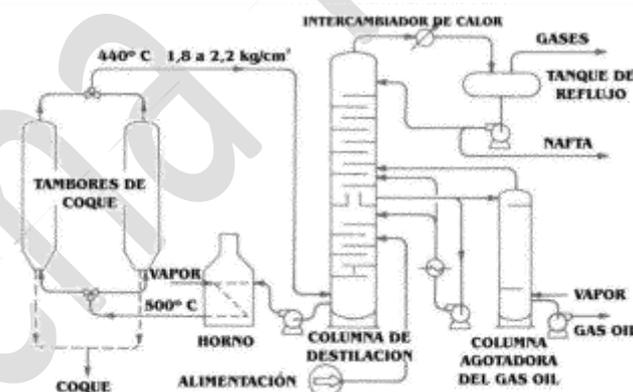


Figura 4. Diagrama del proceso de coquización (Fuente: <https://www.modeladoingenieria.edu.ar>)

El producto de fondo de la columna de fraccionamiento se calienta a 500 °C en un horno que se vaporiza parcialmente para evitar una coquización prematura, minimizando el depósito de coque en los tubos, y pasa a unas cámaras, donde se transforma en productos combustibles ligeros y coque en la parte inferior. Los productos sólidos se depuran con vapor y se enfría con agua y presenta una apariencia semejante al carbón. Los productos ligeros retornan a la columna de destilación para su depurado y tratamiento. En general, los productos a la salida del procesos se distribuyen en torno a un 10% de gases, 15% nafta, 50% gasóleo y 25% coque.

El coque, que está en bloque, es cortado con agua a presión, mediante un sistema hidráulico, y se deposita en un foso semienterrado para impedir la emisión de polvo y partículas. Como no tiene un tamaño adecuado, se traslada a un puente grúa donde se fraccionará en función de sus usos posteriores y para facilitar su manejo y transporte.

Posteriormente, se traslada por unas cintas preparadas para minimizar el polvo y las emisiones y se almacena en un lugar cerrado, de forma que se minimice el ruido y las emisiones de polvo. Cuando es necesario trasladarlo a su destino, se transporta a los silos de carga y mediante unas trompas telescópicas (también para evitar las emisiones) se carga en remolques para su transporte.

Es importante señalar, que el coque de petróleo tiene diversos usos (ver apartado de Calcínación de coque), pero no es suficientemente consistente como para utilizarse en los altos hornos para la producción de hierro ni para ser utilizado como coque de fundición. Para ello, se utiliza un coque derivado del carbón mineral.

El contenido de azufre del petróleo es variable y puede encontrarse entre el 0,3 y el 1,5% en peso, pudiendo llegar al 6%. Para eliminar este azufre se utiliza la calcínación de coque.

Calcínación de coque

El coque calcinado es el elemento fundamental en la industria de fundición y se utiliza para hacer los ánodos de aluminio, acero y titanio. Se trata de un producto de elevado contenido en carbono, resultante de la pirólisis de las fracciones pesadas obtenidas en el refino de petróleo.

A partir del residuo de vacío, que se obtiene en la primera destilación del crudo en una refinera, este residuo se somete a un tratamiento térmico entre 400 y 600 °C (por ejemplo mediante coquización retardada), obteniéndose un producto sólido primario, denominado coque de petróleo verde. Este coque no es utilizable, por lo que tiene que ser transformado. Este primer coque obtenido, sólo es utilizable cuando el uso del coque va a ser combustible.

El coque regular se produce sometiendo el producto a una temperatura superior a 1350 °C. Este coque se utiliza en la fabricación de electrodos para la producción de aluminio por medios electrolíticos.

El coque de aguja que se utiliza para la fabricación de electrodos de grafito y ha de someterse a una temperatura de 2.600-2.800 °C para conseguir un material con las características adecuadas. Este tratamiento es el que se denomina calcínación y su producto es el coque de petróleo calcinado. Los hornos que se utilizan en la calcínación del coque verde son el horno rotatorio y el horno de solera.

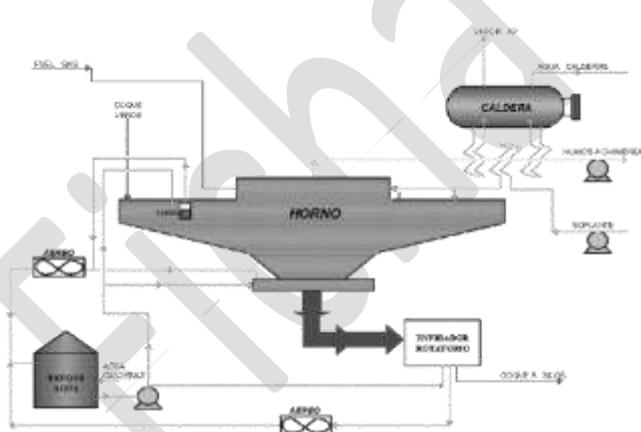


Figura 5. Horno rotatorio para la calcínación de coque de petróleo

(Fuente: Guía de Mejores Prácticas disponibles en España del sector refino de petróleo, 2004; Foto de imágenes de Google)

Las condiciones utilizadas en el proceso de calcínación (como la temperatura, velocidad de producción, tiempo de residencia y procedimiento de enfriamiento, que dependen a su vez del equipo de calcínación que se utilice), son las que van a definir la calidad final del producto.

Craqueo catalítico fluido (FCC)

Se trata del proceso más utilizado para obtener cadenas de hidrocarburos más cortas, es decir, fracciones más ligeras y con un mayor valor de mercado. Para ello se utiliza calor (reacción endotérmica) y un catalizador (los más utilizados generalmente son

óxidos de silicio y alúmina) y el proceso más utilizado es el craqueo catalítico en lecho fluido, puesto que es el más adecuado para tratar alimentaciones con alta concentración de metales o azufre.

Como alimentación se utilizan hidrocarburos pesados, (gasóleo de vacío y atmosférica y puede recibir gasóleos de visbreaking o coking en pequeñas cantidades), cuyo punto de ebullición es igual o superior a los 315 °C, y convertirlos en hidrocarburos livianos de cadena corta cuyo punto de ebullición se encuentra por debajo de los 221 °C. Los productos obtenidos de este proceso son las naftas, principalmente y otros productos como propano, propileno, butileno, isobutanos y butanos, que pasarán a formar parte de los procesos petroquímicos.

Las unidades de crackers incluyen reactores y regeneradores en los que el catalizador se encuentra fluido, realizándose la transferencia a través del flujo arrastrado. Los procesos que se generan son de conversión, de fraccionamiento y de estabilización.

Las reacciones que se producen generan una cantidad de carbón (coque) que se deposita sobre la superficie del catalizador y que hay que eliminar. Es por ello que los procesos se desarrollan de forma continua, mediante una circulación de catalizador que entra en contacto con la carga y que se regenera por medio de la combustión del coque producido.

Existen varios tipos de regeneradores: regenerador de combustión completa o de regeneración parcial con caldera adicional para la combustión de CO. Ambos se componen de tres partes:

- Regenerador: donde se regenera el catalizador, mediante la combustión del coque que se deposita en el mismo.
- Reactor: donde se produce la mezcla entre los hidrocarburos pesados con el catalizador.
- Fraccionador principal: es la torre de destilación donde se van a separar los hidrocarburos ligeros.

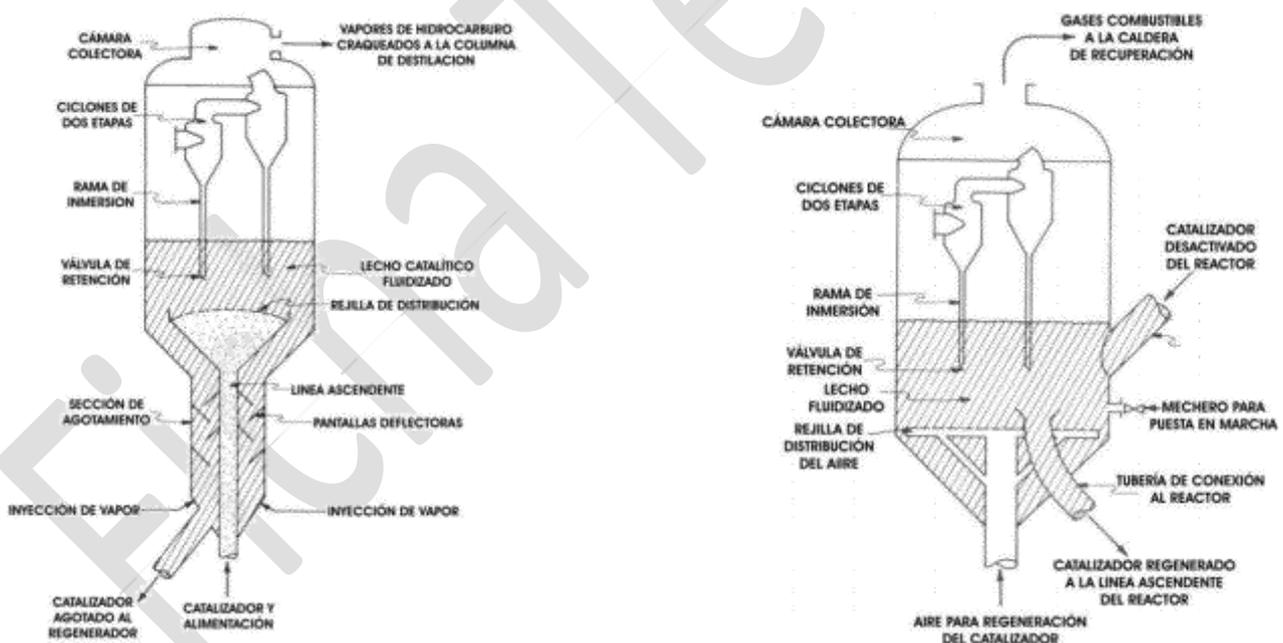


Figura 6. Esquema de un reactor (izquierda) y regenerador (derecha) (Fuente: <https://www.modeloingenieria.edu.ar>)

El proceso consiste en alimentar el reactor con hidrocarburos de bajo valor (en el caso de las refinerías españolas, se utiliza el gas de refinería). En el reactor al calentar la mezcla y encontrarse con el catalizador se suceden las sucesivas reacciones que los van a convertir en hidrocarburos más ligeros y de mayor valor, que viajan hacia la parte superior del reactor. En esta parte, se separan del catalizador y se desplazan hacia la columna de destilación. Previamente pasa por un stripper, para eliminar con arrastre por vapor los hidrocarburos ligeros adsorbidos en el catalizador. Mientras, el catalizador ("catalizador desactivado") es enviado hacia el regenerador donde se elimina mediante combustión, al insuflar aire. Este catalizador, queda regenerado y puede, de nuevo, desplazarse al reactor y el ciclo se repite.

Reformado catalítico

El reformado catalítico es un proceso químico consistente en aumentar el octanaje de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo y se produce, como su propio nombre indica, reformando las moléculas. De este modo, se consigue un subproducto más valioso. Para ello se utilizan altas temperaturas (490-530 °C) y presiones moderadas (10-25 bar), así como catalizadores sólidos de platino y otros metales nobles sustentados sobre la alúmina. En general, con el funcionamiento el catalizador se va recubriendo de coque que lo va desactivando poco a poco. En función de los diferentes tipos de reformado, se utilizan distintas técnicas para minimizar el coque depositado.

La alimentación del reformado catalítico proviene de la destilación atmosférica y tiene cuatro hidrocarburos principales que tienen un bajo número de octanos, como parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Estos dos últimos son los que generan un octanaje mayor y también son los que experimentan dos tipos de reacciones cuando se convierten en componentes de mayor octanaje: ciclización e isomerización. La facilidad y probabilidad de que ambas se produzcan aumentan con el número de átomos de carbono en las moléculas y es por eso, que sólo se utilizan naftas de bajo octanaje procedentes de destilación directa como alimento para el reformado.

Para generar un mayor octanaje, se necesita calor, presión y una catálisis para “reformar” la estructura de las moléculas.

Las fases del reformado son:

- 1) Preparación de la alimentación: hidrodesulfuración
- 2) Pre calentamiento con control de temperatura
- 3) Reformado catalítico y regeneración del catalizador
- 4) Separación de los productos: remoción de gases y reformado por destilación fraccionada

Previo al proceso de reformado catalítico, la nafta pasa por un proceso de hidrotratamiento o desulfuración, dado que posee algunos componentes como azufre, plomo, arsénico, oxígeno o nitrógeno, que pueden afectar al catalizador de platino. Es muy importante detectar la presencia de azufre en la alimentación porque si no se extrae, puede llegar a desactivar el catalizador.

La unidad de reformado incluye una serie de reactores, horno, estabilizador, separador y compresor. La nafta o la alimentación utilizada, sufre sucesivos procesos de reformado, a medida que pasa por los distintos reactores, obteniendo un mayor octanaje. La localización del reformado se muestra en la siguiente gráfica (R)

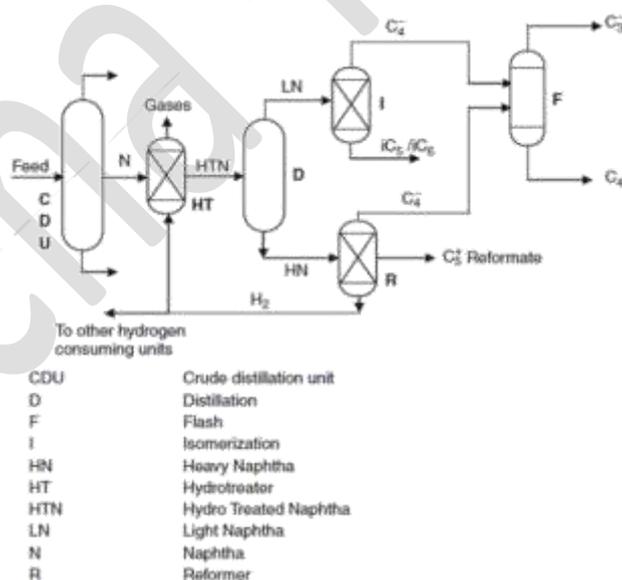


Figura 8. Esquema de la localización del reformado

En una primera fase, en el horno se mezcla la alimentación de nafta con un gas rico en hidrógeno y se calienta para vaporizar la alimentación y que se produzcan una serie de reacciones. Cuando la mezcla tiene la temperatura adecuada y pasa al reactor, y se pone en contacto con el catalizador, se producen una serie de reacciones químicas que reorganizan la estructura o reforman las moléculas de hidrocarburos. La nafta va siendo reformada a medida que va pasando por los distintos reactores. El producto de cada reactor, siempre se recalienta antes de entrar en el siguiente reactor. Esto se debe a que las reacciones que se producen son

endotérmicas, es decir, el calor es absorbido por lo que se requiere calentar de nuevo para que las sucesivas reacciones se puedan producir.

En el último reactor, se obtiene un producto licuado que posteriormente se envía al separador. El producto se condensa y así puede ser separado fácilmente el hidrógeno que se produce en las reacciones de reformado. Gran cantidad de este hidrógeno, se recicla y se mezcla con alimentación nueva en el reactor, para comenzar de nuevo el proceso. Así se mantiene la concentración adecuada de hidrógeno en los reactores, de modo que los catalizadores puedan funcionar correctamente.

El producto licuado separado se une a un estabilizador, cuya función es separar los gases ligeros de los hidrocarburos que se crearon por la reacción del reformado. El producto extraído del fondo es el reformado estabilizado.

Hay dos tipos de procesos: de lecho fijo (que son los más antiguos) y de lecho móvil. En el lecho fijo, los reactores están colocados en serie y en el lecho móvil, los reactores están superpuestos. Hay un tercer tipo que es un sistema mixto en el que existe un reactor adicional:

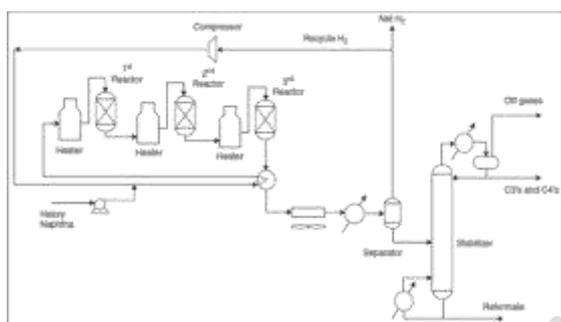


Figura 9. Lecho fijo (proceso de reformado catalítico semirregenerador)

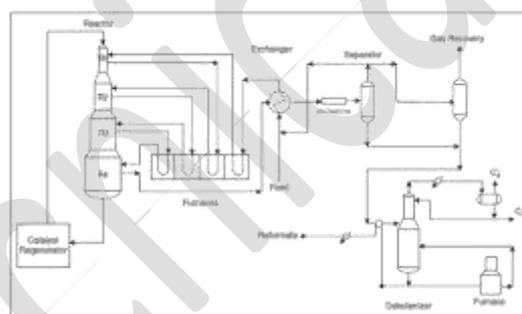


Figura 10. Lecho móvil (proceso continuo)

Durante el proceso de reformado, el coque se va depositando en el catalizador, de modo que con el tiempo, éste deja de funcionar. El catalizador usado mayoritariamente es un catalizador bifuncional compuesto por platino (Pt) sobre alúmina clorada: el Pt actúa como centro para la deshidrogenación, y la alúmina clorada actúa como centro ácido para promover cambios de estructuras como son la formación de ciclos y la isomerización de naftenos.

En función de la frecuencia de regeneración del catalizador, los procesos de reformado se clasifican en continuos, cíclicos y semirregeneradores.

- En los procesos semirregeneradores (lecho fijo), es necesario parar la instalación cada cierto tiempo para someter al catalizador a un proceso de aire caliente, que elimina el coque por combustión. Generalmente esta unidad es la de menos costos pero precisa estar fuera de servicio entre 6 a 12 meses en función del rigor de la operación. Para minimizar los depósitos de coque y, por ende, la pérdida de actividad, se utilizan caudales de reciclado y presiones de operación altas.
- En los procesos continuos (lecho móvil), el equipo está diseñado para permitir el retiro y reemplazo del catalizador durante el funcionamiento. Una porción del catalizador es continuamente removida a un regenerador separado donde se limpia y luego retorna al sistema. De este modo, el catalizador puede regenerarse continuamente y mantenerse en un alto nivel de actividad (tal y como ocurre en el craqueo catalítico).
- En los procesos cíclicos (sistema mixto de lechos), hay varios reactores, de manera que hay uno de reserva además de los que están en funcionamiento, en donde se puede regenerar el catalizador sin parar la unidad y el resto continuar funcionando. De este modo, el catalizador se va limpiando por ciclos. La regeneración se hace en ciclos de 24 a 48 horas. Estos procesos son más caros pero ofrecen ventajas de presión de operación baja y mayores rendimientos en reformado bajo las mismas condiciones.

La regeneración del catalizador generalmente, es más que la quema de coque para su eliminación. También se pueden utilizar químicos para ayudar a restaurar su actividad original.

Existen diversos procesos comerciales de reformado catalítico: Platforming (UOP LLC), Powerforming (Exxon), Magna forming (ARCO), Catalytic Reforming (Engelhard), Reforming (IFP), Rheniforming (Chevron), y Ultra forming (Amoco). El Platforming es muy corriente, y característico de las operaciones semi-regeneradoras. En este proceso, el alimento tratado previamente y el

hidrógeno reciclado se calienta entre 495 °C a 520 °C, antes de entrar en el primer reactor. En este, la reacción principal es la deshidrogenación de naftenos a aromáticos siendo un proceso endotérmico. Para que pueda mantenerse la velocidad de reacción, es necesario calentar previamente antes de entrar al segundo reactor. Y así sucesivamente, a medida que la carga pasa por los distintos reactores, aunque cada vez, el calentamiento necesario va decreciendo. Generalmente, el proceso necesita tres reactores con hornos antes del paso a cada reactor.

La mezcla resultante procedente del último reactor, se enfría y los productos líquidos se condensan. Los gases ricos en hidrógeno se separan de la fase líquida en el separador y el líquido procedente del separador se dirige a la columna de fraccionamiento para eliminar el gas butano. Esta corriente de gas rica en hidrógeno se divide en una corriente de hidrógeno reciclado y en una producción secundaria de hidrógeno neto que puede ser utilizado en las operaciones de tratamiento con hidrógeno o como combustible.

Hay una serie de variables que pueden ser controladas para mejorar la producción y la calidad, como la temperatura, la presión, la ratio de carga de los reactores y su composición o la presión de vapor. Generalmente la relación entre la producción y la calidad (mayor número de octanos), es inversamente proporcional, es decir, cuando baja la producción, aumentan los octanos.

Plantas de recuperación de azufre (PRA)

El crudo que entra en el proceso del refino, contiene azufre que ha de ser recuperado en forma de azufre elemental. Para ello, hay diversos procesos que transcurren en condiciones reductoras que descomponen el azufre orgánico y lo transforman en H₂S.

El método más utilizado es el "Proceso Claus" que consiste en la oxidación parcial de la corriente de gas rica en H₂S y posteriormente la reacción del dióxido de azufre resultante junto con el sulfuro de hidrógeno inquemado en presencia de un catalizador de alúmina activada para producir el azufre elemental:



Se produce una combustión parcial el H₂S en unos quemadores especiales utilizando aire como comburente, controlando las proporciones relativas. El calor desprendido se recupera como vapor de agua.

El azufre resultante se recoge en forma líquida en un depósito, pero posteriormente, se enfría y almacena para la venta.

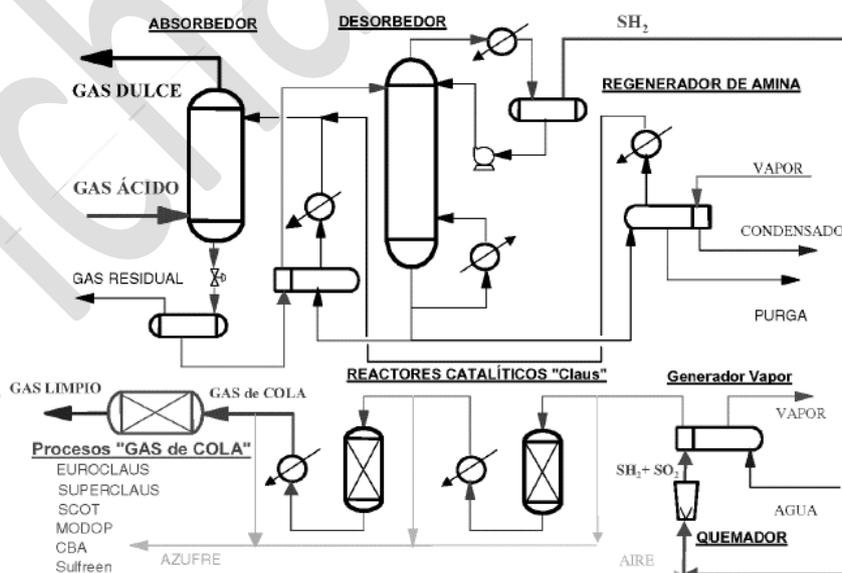


Figura 11. Producción del azufre. Proceso Claus
(Fuente: Guía de Mejores Prácticas disponibles en España del sector refino de petróleo, 2004)

El rendimiento global del proceso es de en torno el 95% y queda una fracción de azufre en forma de compuestos gaseosos sin reaccionar, emitiéndose con el denominado gas de cola. Este efecto, se minimiza colocando varios reactores en serie.

Los PRAs no son equipos de combustión, sino reactores químicos cuyo objeto es controlar las emisiones a la atmósfera. La normativa es exigente respecto a la recuperación de azufre. Además, la recuperación de azufre supone una opción ventajosa por la venta del mismo.

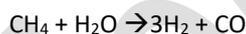
Planta de Hidrógeno

Las plantas de hidrógeno, son unidades auxiliares, cuya función es la obtención de hidrógeno de alta pureza, que posteriormente se utiliza en otros procesos:

- Hidrodesulfuración: en este proceso los componentes de azufre son hidrogenados para obtener sulfuro de hidrógeno (H₂S) como alimentación para las plantas Claus
- Hidroisomerización: proceso donde las parafinas normales se convierten en isoparafinas para mejorar las propiedades del producto
- Desaromatización: los aromáticos son hidrogenados para obtener cicloparafinas o alcanos
- Hidrocraqueo: donde los hidrocarburos de cadena larga son craqueados a cadenas más cortas en el rango de la gasolina.

Los principales procesos para el suministro de hidrógeno en la refinería son, según la Mejores Técnicas Disponibles (MDT) son:

- Reformado con vapor: la alimentación se realiza con hidrocarburos ligeros, saturados y bajas en azufre, siendo el uso más generalizado el gas natural, aunque también se utiliza gas de refinería, GLP o nafta. La reacción se realiza a 760-840 °C (por lo que es necesario un horno) y presión de 20-30 bar sobre un lecho fijo de catalizador. Se trabaja con exceso de vapor para evitar la formación de carbón. El gas reformado, que es mezcla de H₂, CO, CO₂, CH₄ y H₂O se enfría hasta 350 °C generando vapor.



Este CO reacciona con H₂O para formar adicional H₂. Esta reacción se lleva a cabo en un convertidor en dos etapas reduciendo el contenido de CO a menos de 0,4%. El proceso es el siguiente:

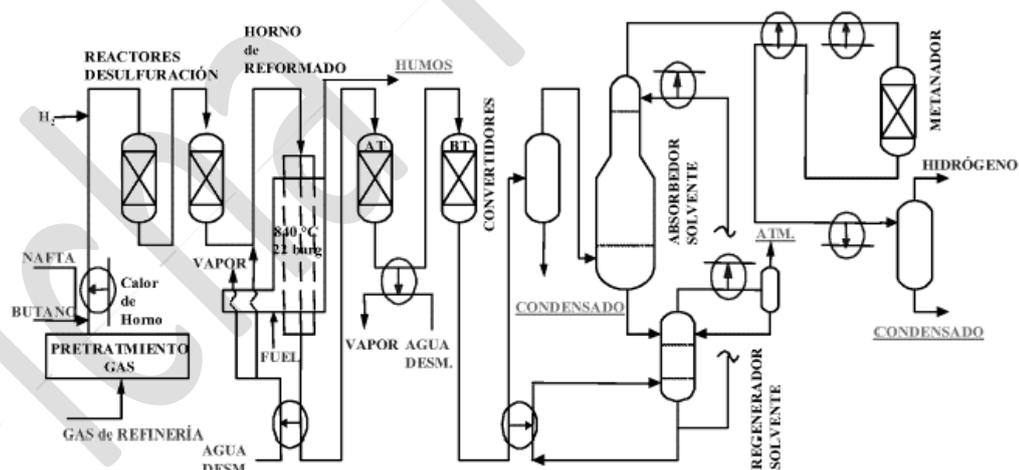


Figura 12. Proceso de la planta de hidrógeno con reformado de vapor
(Fuente: Guía de Mejores Prácticas disponibles en España del sector refino de petróleo, 2004)

- Purificación de hidrógeno: existen diversos métodos para purificar corrientes con H₂, como la absorción en húmedo, sistemas de membrana, separación criogénica o adsorción con presión oscilantes (PSA). Este último proceso es el más extendido últimamente. La separación de las impurezas se puede hacer hasta cualquier nivel deseado por medio de un adsorbente (tamices moleculares) que separa metano y nitrógeno. El nitrógeno es el más difícil de separar y requiere un adsorbente añadido, con lo cual, generalmente se deja en el producto como diluyente, siempre que el H₂ no vaya a ser utilizado en un sistema de presión muy alta como el hidrocraqueo. Con varios lechos adsorbentes se pueden conseguir purzas del 99,99 – 99,999%.

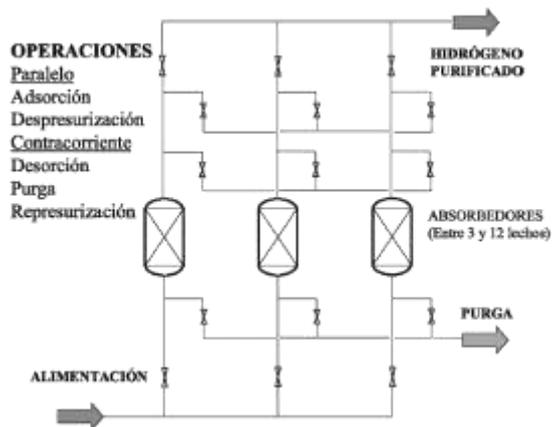


Figura 13. Sistema de purificación mediante PSA
(Fuente: Guía de Mejores Prácticas disponibles en España del sector refino de petróleo, 2004)