

78

Director del capítulo
Richard S. Kraus

Sumario

Proceso de refino del petróleo
Richard S. Kraus 78.2

● PROCESO DE REFINO DEL PETROLEO

Richard S. Kraus

Perfil general

El refinado del petróleo comienza con la destilación, o fraccionamiento, de los crudos en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente relacionados con las características del petróleo crudo que se procesa. La mayoría de estos productos de la destilación se convierten a su vez en productos más útiles cambiando sus estructuras físicas y moleculares mediante craqueo, reforma y otros procesos de conversión. A continuación, estos productos se someten a diversos procesos de tratamiento y separación (extracción, hidrotreamiento y desmercaptanización), para obtener productos terminados. Mientras que las refinerías más sencillas se limitan generalmente a la destilación atmosférica y al vacío, en las refinerías integradas se hace fraccionamiento, conversión, tratamiento y mezcla con lubricante, combustibles pesados y fabricación de asfalto, y, en ocasiones, procesamiento petroquímico.

La primera refinería, inaugurada en 1861, producía queroseno mediante destilación atmosférica simple. Entre los subproductos había alquitrán y nafta. Pronto se descubrió que podían producirse aceites lubricantes de alta calidad destilando petróleo al vacío. Con todo, durante los 30 años siguientes el queroseno

fue el producto de mayor demanda. Los dos acontecimientos más significativos en el cambio de esta situación fueron:

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

Con la llegada de la producción a gran escala y la primera Guerra Mundial, el número de vehículos propulsados por gasolina aumentó de manera espectacular, como lo hizo la demanda de gasolina. Con todo, los procesos de destilación atmosférica y al vacío sólo permitían obtener del petróleo crudo cierta cantidad de gasolina. El primer proceso de craqueo térmico se aplicó en 1913. El craqueo térmico sometía los combustibles pesados a presión y calor intenso, descomponiendo así físicamente sus grandes moléculas en otras más pequeñas, con lo que producía más gasolina y combustibles de destilación. A fines del decenio de 1930 se aplicó una forma más elaborada de craqueo térmico, la ruptura de la viscosidad, que permitía obtener productos más valiosos y apreciables.

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

Tabla 78.1 • Cronología resumida del proceso de refinado.

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

Tabla 78.2 • Principales productos del refino de petróleo crudo.

Hidrocarburos gaseosos	Usos
Gases licuados	Gas de cocina e industrial Gas combustible para motores Gas de alumbrado Amoniaco Fertilizantes sintéticos Alcoholes Disolventes y acetona Plastificantes Resinas y fibras para plásticos y textiles Pinturas y barnices
Materia prima para la industria química	Productos de goma
Negro de humo	Tintas de imprenta Industria del caucho
Destilados ligeros	
Naftas ligeras	Olefinas Disolventes y diluyentes Disolventes de extracción Materias primas para la industria química
Naftas intermedias	Gasolina para aviones y motores Disolventes de limpieza en seco
Naftas pesadas	Combustible para aviones de reacción militares Combustible para aviones de reacción y queroseno Combustible para tractores
Gasóleo	Carga de craqueo Gasóleo de calefacción y gasóleo diesel Combustible metalúrgico Aceite absorbente, recuperación de benceno y gasolina
Destilados pesados	
Lubricantes técnicos	Aceites textiles Aceites medicinales y cosméticos Aceite blanco: industria alimentaria
Aceites lubricantes	Aceites para transformadores y husillos Lubricantes para motores Lubricantes para máquinas y compresores Aceites hidráulicos y para turbinas Lubricantes para transmisiones Aceites para maquinaria y aislamiento de cables Lubricantes para ejes, engranajes y máquinas de vapor Aceites de mecanizado, corte y rectificado de metales Aceites de temple e inhibidores de la corrosión Aceites de transferencia térmica Grasas y compuestos lubricantes Aceites para tintas de imprenta
Cera de parafina	Industria del caucho Productos farmacéuticos y cosméticos Industrias alimentaria y papelería Velas y cerillas
Residuos	
Petrolato	Vaselina Cosméticos Inhibidores de la corrosión y lubricantes Compuestos para revestimiento de cables
Fuel residual	Fuel de calderas y procesos del n.º 6
Asfaltos	Asfalto para pavimentos Materiales para cubiertas y tejados Lubricantes asfálticos Aislantes y para protección de cimientos Productos para impermeabilización del papel
Subproductos de refinerías	
Coque	Electrodos y combustible
Sulfonatos	Emulsores
Acido sulfúrico	Fertilizantes sintéticos
Azufre	Productos químicos
Hidrógeno	Reforma de hidrocarburos

Desde los comienzos del refino se han utilizado diversos métodos de tratamiento para eliminar no hidrocarburos, impurezas y otros constituyentes que afectan negativamente a las propiedades de rendimiento de los productos acabados o reducen la eficacia de los procesos de conversión. El tratamiento implica reacciones químicas y separación física, como disolución, absorción o precipitación, mediante varios procesos y combinaciones de procesos. Entre los métodos de tratamiento se cuentan la eliminación o separación de componentes aromáticos y naftenos, y la eliminación de impurezas y contaminantes indeseables. Se utilizan compuestos desmercaptanizantes y ácidos para desulfurar el petróleo crudo antes del procesado, y para tratar los productos durante y después de éste. Otros métodos de tratamiento son la desalinización del crudo, la extracción química de mercaptanos, el tratamiento con ácidos, el contacto con arcilla, la hidrodesulfuración, el refino de disolventes, el lavado cáustico, el hidrotreatmento, el secado, y la extracción y el desparafinado de disolventes.

La formulación y mezcla es el proceso consistente en mezclar y combinar fracciones de hidrocarburos, aditivos y otros componentes para obtener productos acabados con unas propiedades específicas de rendimiento idóneo.

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

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

Principales productos del refino de petróleo crudo

El refino de petróleo ha evolucionado continuamente en respuesta a la demanda de productos mejores y diferentes por parte de los consumidores. El requisito original del proceso era producir queroseno como fuente de combustible para el alumbrado más barata y mejor que el aceite de ballena. La elaboración del motor de combustión interna condujo a la producción de benceno, gasolina y gasóleos diesel. La evolución del aeroplano hizo necesarios la gasolina de aviación de alto octanaje y el combustible para aviones de reacción, que es una forma más elaborada del producto original de las refinerías, el queroseno. Las refinerías actuales producen varios productos, muchos de los cuales se utilizan como materia prima para procesos de craqueo y fabricación de lubricantes, y para la industria petroquímica. Se clasifican en términos generales como combustibles, cargas petroquímicas, disolventes, aceites de proceso, lubricantes y productos especiales, como cera, asfalto y coque (véase la Tabla 78.2).

En el procesado de hidrocarburos se utilizan, o se forman como resultado del mismo, varios productos químicos. A

continuación figura una breve descripción de aquéllos que son específicos y característicos del refino:

Dióxido de azufre

El gas procedente de la combustión de combustibles de alto contenido en azufre suele tener niveles altos de dióxido de azufre, que se elimina por lo común mediante lavado con agua.

Cáusticos

Se añaden cáusticos al agua de desalinización para neutralizar ácidos y reducir la corrosión. Se añaden también al crudo desalinizado con el fin de reducir la cantidad de cloruros corrosivos de los productos de las zonas superiores de la torre. Se utilizan en procesos de tratamiento de las refinerías para eliminar contaminantes de las corrientes de hidrocarburos.

Oxidos de nitrógeno y monóxido de carbono

El gas de chimenea contiene hasta 200 ppm de óxido nítrico, que reacciona lentamente con el oxígeno y forma dióxido de nitrógeno. El óxido nítrico no se elimina mediante el lavado con agua, por lo que el dióxido de nitrógeno puede disolverse en el agua y formar ácido nitroso y nítrico. Por lo común, el gas de chimenea sólo contiene una pequeña cantidad de monóxido de carbono, a menos que la combustión sea anómala.

Acido sulfhídrico

El ácido sulfhídrico se encuentra de modo natural en la mayoría de los crudos de petróleo y se forma también durante el procesado debido a la descomposición de compuestos de azufre inestables. El ácido sulfhídrico es un gas extremadamente tóxico, incoloro e inflamable, más pesado que el aire y soluble en agua. Tiene un olor a huevos podridos que se percibe a concentraciones muy por debajo de su límite de exposición, que es muy bajo. Aun así, no ha de confiarse en ese olor como señal de alerta, pues los sentidos se desensibilizan casi de forma inmediata al producirse la exposición. Se necesitan detectores especiales para alertar a los trabajadores de la presencia de ácido sulfhídrico, y en presencia del gas debe utilizarse protección respiratoria adecuada. La exposición a niveles bajos de ácido sulfhídrico causa irritación, mareos y cefaleas, mientras que la exposición a niveles por encima de los límites prescritos causa depresión del sistema nervioso e incluso la muerte.

Agua amarga

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

Acido sulfúrico y ácido fluorhídrico

Ambos se utilizan como catalizadores en los procesos de alquilación. El ácido sulfúrico se emplea también en algunos de los procesos de tratamiento.

Catalizadores sólidos

En los procesos de refino se utilizan varios catalizadores sólidos diferentes, de numerosas formas distintas, desde pastillas hasta cuentas granulares o polvos, constituidos por diversos materiales y con diversas composiciones. En unidades de lecho móvil y fijo se emplean catalizadores de pastillas extruidas, mientras que en procesos de lecho fluido se usan catalizadores de partículas esféricas finas. Los catalizadores utilizados en procesos que eliminan

el azufre están impregnados de cobalto, níquel o molibdeno. En las unidades de craqueo se emplean catalizadores de función ácida: arcilla natural, alúmina-silice y zeolitas. En la isomerización y la reforma se emplean catalizadores de función ácida impregnados de platino u otros metales nobles. Los catalizadores agotados requieren medidas especiales de manipulación y protección frente a las exposiciones, dado que a veces contienen metales, aceites aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos cancerígenos u otros materiales peligrosos, y también pueden ser pirofóricos.

Combustibles

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

El *gas de petróleo licuado* (GLP), constituido por mezclas de hidrocarburos parafínicos y olefínicos, como el propano y el butano, se produce para utilizarlo como combustible, y se almacena y manipula en fase líquida a presión. El GPL tiene puntos de ebullición que van desde aproximadamente 74 °C hasta +38 °C, es incoloro y sus vapores son más pesados que el aire y extremadamente inflamables. Las cualidades importantes del GPL desde la perspectiva de la salud y seguridad en el trabajo, son la presión de vapor y el control de los contaminantes.

Gasolina. El producto más importante de las refinerías es la gasolina para motores, una mezcla de fracciones de hidrocarburos con puntos de ebullición relativamente bajos, incluida la gasolina reformada, de alquilato, nafta alifática (nafta ligera de destilación directa), nafta aromática (nafta de craqueo térmico y catalítico) y aditivos. Las mezclas de gasolina tienen puntos de ebullición que van desde temperaturas ambiente hasta unos 204 °C, y un punto de inflamación inferior a -40 °C. Las cualidades críticas de la gasolina son el índice de octano (cualidad antidetonante), la volatilidad (arranque y tapón de vapor) y la presión de vapor (control ambiental). Los aditivos se utilizan para mejorar el rendimiento de la gasolina y proporcionar protección frente a la oxidación y la corrosión. La gasolina empleada en aviación es un producto de alto índice de octano, una mezcla especialmente estudiada para ofrecer buen rendimiento a grandes altitudes.

El plomo tetraetilico (PTE) y el plomo tetrametilico (PTM) son aditivos de la gasolina que mejoran los índices de octano y las cualidades antidetonantes. En un esfuerzo por reducir la presencia de plomo en las emisiones de escape de los automóviles, estos aditivos ya no se utilizan de modo habitual, excepto en la gasolina empleada en aviación.

Para mejorar las cualidades antidetonantes de la gasolina sin plomo y reducir las emisiones de monóxido de carbono, en lugar de PTE y PTM se utilizan etilbutiléter terciario (EBET), metilbutiléter terciario (MBET), amilmetiléter terciario (AMET) y otros compuestos oxigenados.

Combustible para motores de reacción y queroseno. El queroseno es una mezcla de parafinas y naftenos, generalmente con menos de un 20 % de componentes aromáticos. Tiene un punto de inflamación superior a 38 °C y un intervalo de temperaturas de ebullición de 160 °C a 288 °C, y se utiliza para alumbrado, calefacción, disolventes y para mezclarlo con gasóleo diesel. El combustible para motores de reacción es un destilado intermedio de queroseno cuyas cualidades críticas son el punto de congelación, el punto de inflamación y el punto de humo. El combustible comercial para motores de reacción tiene un rango de ebullición de aproximadamente 191°C a 274 °C, y el combustible para motores de reacción de uso militar, un rango de 55 °C a 288 °C.

Combustibles de destilación. Los gasóleos diesel y los de calefacción doméstica son mezclas de color claro de parafinas, naftenos y componentes aromáticos, que a veces contienen cantidades moderadas de olefinas. Los combustibles de destilación tienen puntos de inflamación superiores a 60 °C y rangos de ebullición de 163 °C a 371 °C aproximadamente, y con frecuencia se someten a hidrodesulfuración para mejorar la estabilidad. Al ser combustibles, cuando se tratan emiten vapores que forman mezclas inflamables con el aire. Entre las cualidades idóneas de los combustibles de destilación están los puntos de inflamación y de goteo controlados, la combustión limpia, la ausencia de formación de depósitos en los tanques de almacenamiento y un índice de cetano de los gasóleos diesel adecuado para un buen arranque y una combustión satisfactoria.

Combustibles residuales. Muchos barcos e instalaciones comerciales e industriales utilizan combustibles residuales o combinaciones de combustibles residuales y de destilación, para generación de energía y calor y para procesado. Los combustibles residuales son mezclas líquidas de color oscuro y alta viscosidad de moléculas grandes de hidrocarburos, con puntos de inflamación superiores a 121 °C y altos puntos de ebullición. Las especificaciones críticas de los combustibles residuales son la viscosidad y el bajo contenido de azufre (para el control ambiental).

Salud y seguridad

El riesgo más importante del GPL y la gasolina para la seguridad, es el fuego. La alta volatilidad e inflamabilidad de los productos de bajo punto de ebullición permite que los vapores se difundan fácilmente en el aire y formen mezclas inflamables que entran en ignición con facilidad. Se trata de un riesgo reconocido, que hace que aquéllos requieran almacenamiento específico, confinamiento y precauciones de manipulación, así como medidas de seguridad para garantizar que las emanaciones de vapores y las fuentes de ignición están controlados a fin de que no puedan producirse incendios. Los combustibles menos volátiles (queroseno y gasóleo diesel) deben manipularse con cuidado para evitar derrames y su posible ignición, ya que sus vapores también son combustibles cuando se mezclan con aire en el rango de inflamabilidad. Cuando se trabaja en atmósferas que contienen vapores de combustible, las concentraciones en el aire de vapores de productos inflamables muy volátiles, suelen estar restringidas a no más del 10 % de los límites inferiores de inflamabilidad (LII), y las concentraciones de los vapores de productos combustibles menos volátiles, a no más del 20 % de los LII, en función de la normativa que aplique la empresa y el gobierno en cuestión, a fin de reducir el riesgo de ignición.

Aunque los niveles de vapores de gasolina en las mezclas con aire se mantienen normalmente por debajo del 10 % de los LII por motivos de seguridad, esta concentración es bastante superior a los límites de exposición que deben observarse por razones de salud. La inhalación de pequeñas cantidades de vapor de gasolina en el aire, muy por debajo del límite inferior de inflamabilidad, causa irritación, cefaleas y mareos, mientras que la inhalación de mayores concentraciones puede provocar pérdida del conocimiento e incluso la muerte. Es posible que se produzcan también efectos de larga duración para la salud. La gasolina contiene, por ejemplo, benceno, un conocido cancerígeno con límites de exposición permisibles de sólo algunas partes por millón. Así pues, incluso trabajar en atmósferas con vapores de gasolina a niveles inferiores al 10 % de los LII exige la adopción de precauciones apropiadas de higiene industrial: protección respiratoria o ventilación aspirante local.

Antes, muchas gasolinas contenían los aditivos antidetonantes a base de plomo alquídico tetraetilico o tetrametilico, que son tóxicos y presentan graves riesgos de absorción de plomo por

contacto con la piel o por inhalación. Los depósitos o recipientes que han contenido gasolina con plomo en algún momento durante su utilización, deben ventilarse, limpiarse a fondo, comprobarse con un dispositivo de ensayo especial de "plomo en aire" y certificarse que carecen de plomo para garantizar que los trabajadores puedan entrar en ellos sin utilizar respiradores autónomos ni equipos con admisión de aire puro, aunque los niveles de oxígeno sean normales y los depósitos contengan ahora gasolina sin plomo u otros productos.

Las fracciones de petróleo gaseosas y los productos combustibles, más volátiles, tienen un ligero efecto anestésico, por lo general inversamente proporcional al peso molecular. La inhalación de combustibles de bajo punto de ebullición, como la gasolina y el queroseno, causa una grave neumonía química, y debe evitarse su aspiración por efecto sifón con la boca así como su ingestión accidental. Es posible que las concentraciones de gases y vapores sean lo bastante elevadas para desplazar el oxígeno (del aire) hasta reducirlo por debajo de los niveles normales para la respiración. Por lo común, se consigue mantener las concentraciones de vapor por debajo de los límites de exposición y los niveles de oxígeno dentro de los rangos respiratorios normales, mediante purga o ventilación.

Los destilados de craqueo contienen pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) cancerígenos; así pues, deberá limitarse la exposición. En ocasiones originan también dermatitis por exposición a gasolina, queroseno y combustibles de destilación, ya que tienen tendencia a desgrasar la piel, cuya prevención se consigue utilizando equipos de protección personal y cremas barrera; reduciendo el contacto y observando buenas prácticas higiénicas, como lavarse con agua tibia y jabón en lugar de limpiarse las manos con gasolina, queroseno o disolventes. Algunas personas tienen sensibilidad cutánea a los tintes utilizados para colorear la gasolina y otros productos de la destilación.

Los fueles residuales contienen trazas de metales y a veces retienen ácido sulfhídrico, que es extremadamente tóxico. Los combustibles residuales, cuyos componentes de craqueo tienen puntos de ebullición superiores a 370 °C contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) cancerígenos. Debe evitarse la exposición repetida a combustibles residuales sin la debida protección personal, sobre todo al abrir depósitos y recipientes, ya que puede desprenderse ácido sulfhídrico gaseoso.

Cargas petroquímicas

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

Disolventes derivados del petróleo

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

Los riesgos asociados con los disolventes son semejantes a los de los combustibles, ya que los disolventes con un punto de inflamación más bajo son inflamables, y sus vapores, cuando se mezclan con aire que está dentro del rango de inflamabilidad,

pueden entrar en ignición. Por lo común, los disolventes aromáticos tienen mayor toxicidad que los no aromáticos.

Aceites de proceso

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

Los aceites de proceso son irritantes para la piel y contienen altas concentraciones de HAP, así como compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Debe evitarse la inhalación de vapores y nieblas, y la exposición cutánea debe controlarse con medios de protección personal y buenas prácticas higiénicas.

Lubricantes y grasas

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

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

Aunque los aceites lubricantes no son irritantes por sí mismos y tienen baja toxicidad, los aditivos presentan ciertos riesgos. Los usuarios deben consultar los datos de seguridad de los materiales que figuran en la información facilitada por el proveedor, para determinar los riesgos de ciertos aditivos, lubricantes, aceites de corte y grasas específicos. El principal riesgo de los lubricantes es la dermatitis, que normalmente se controla con equipos de protección personal y unas prácticas higiénicas adecuadas. De forma aislada, en algunos trabajadores aparece sensibilidad a los aceites de corte o lubricantes, lo que hará necesario asignarles a un puesto de trabajo en que no pueda producirse el contacto. Existe cierta preocupación por la exposición cancerígena a vapores de aceites de corte y aceites ligeros para husillos, de base nafténica, que se controla mediante sustitución, medidas de control técnico o protección personal. Los riesgos de exposición a la grasa son similares a los del aceite lubricante, con los riesgos añadidos que presentan los materiales o aditivos de las grasas. La mayoría de estos riesgos se tratan en otra sección de esta *Enciclopedia*.

Productos especiales

La *cera* se utiliza para proteger productos alimenticios, en revestimientos, como ingrediente de otros productos (cosméticos y cremas limpiadoras de calzado) y para velas.

El *azufre* se produce como resultado del refinado del petróleo. Se almacena unas veces en fase líquida, calentado y fundido, en depósitos cerrados, y otras en fase sólida, en recipientes o a la intemperie.

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

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

Las ceras y asfaltos son sólidos a temperatura ambiente, si bien para su almacenamiento, manipulación y transporte se requieren temperaturas más elevadas, con el consiguiente riesgo de que se produzcan quemaduras. La cera de petróleo está tan refinada que, por lo común, no presenta ningún riesgo. El contacto de la piel con la cera puede causar taponamiento de los poros, que se controla con las prácticas higiénicas adecuadas. Para evitar la exposición al ácido sulfhídrico al abrir depósitos de asfalto y de azufre fundido basta con utilizar medidas adecuadas de control técnico o protección respiratoria. El azufre es también fácilmente inflamable a temperaturas elevadas. El asfalto se trata en otra parte de esta *Enciclopedia*.

Procesos de refinado del petróleo

El refinado de hidrocarburos consiste en el empleo de sustancias químicas, catalizadores, calor y presión para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo crudo, transformándolos en grupos de moléculas similares. Es decir: se reorganizan las estructuras y los modelos de enlaces de las moléculas básicas y se convierten en moléculas y compuestos de hidrocarburos con más valor. El factor más significativo del proceso de refinado no son los compuestos químicos que intervienen, sino el tipo de hidrocarburo (parafínico, nafténico o aromático).

Es necesario utilizar en toda la refinería procedimientos operativos, métodos de trabajo seguros y prendas y equipos de protección personal, entre ellos: protección respiratoria homologada, contra la exposición al fuego, las sustancias químicas, las partículas, el calor y el ruido, así como durante las operaciones de proceso y las actividades de toma de muestras, inspección, revisión general y mantenimiento. Como la mayoría de los procesos de la refinería son continuos y las corrientes de proceso están confinadas en recipientes y tuberías cerrados, el potencial de exposición es limitado. Ahora bien, aunque las operaciones de la refinería son procesos cerrados, el riesgo de incendio existe, pues si se produce una fuga o emanación de líquido, vapor o gas de hidrocarburos, hay fuentes de ignición como los calentadores, los hornos y los intercambiadores de calor de las distintas unidades de proceso.

Tratamiento previo del petróleo crudo

Desalinización

El petróleo crudo suele contener agua, sales inorgánicas, sólidos en suspensión y trazas metálicas solubles en agua. El primer paso del proceso de refinado consiste en eliminar estos contaminantes mediante desalinización (deshidratación), a fin de reducir la corrosión, el taponamiento y la formación de incrustaciones en el equipo, y evitar el envenenamiento de los catalizadores en las unidades de proceso. Tres métodos usuales de desalinización del

petróleo crudo son la desalinización química, la separación electrostática y el filtrado. En la desalinización química se añaden al crudo agua y surfactantes químicos (desemulsificantes), se calientan para que las sales y otras impurezas se disuelvan en el agua o se unan a ella, y después se dejan reposar en un tanque, donde se decantan. En la desalinización eléctrica se aplican cargas electrostáticas de alto potencial para concentrar los glóbulos de agua suspendidos en la parte del fondo del tanque de decantación. Los surfactantes se añaden sólo cuando el crudo contiene gran cantidad de sólidos en suspensión. Un tercer proceso, menos común, consiste en filtrar el petróleo crudo calentado utilizando tierra de diatomeas como medio filtrante.

En la desalinización química y electrostática, el crudo utilizado como carga se calienta a una temperatura entre 66 °C y 177 °C, para reducir la viscosidad y la tensión superficial con objeto de facilitar la mezcla y la separación del agua. La temperatura está limitada por la presión de vapor del crudo que sirve de materia prima. Ambos métodos de desalinización son continuos. Puede añadirse un cáustico o un ácido para ajustar el pH del baño de agua, y amoníaco para reducir la corrosión. El agua residual, junto con los contaminantes, se descarga por el fondo del tanque de decantación a la instalación de tratamiento de agua residual. El petróleo crudo desalinizado se extrae continuamente de la parte superior de los tanques de decantación y se envía a una torre de destilación atmosférica (fraccionamiento) de crudo (véase la Figura 78.2).

Una desalinización inadecuada origina incrustaciones en los tubos de los calentadores y de los intercambiadores de calor de todas las unidades de proceso de la refinería, lo que restringe el flujo de producto y la transferencia térmica, y origina averías debido al aumento de presiones y temperaturas. La presurización excesiva de la unidad de desalinización provocará averías.

También causa averías la corrosión, que se produce debido a la presencia de ácido sulfhídrico, cloruro de hidrógeno, ácidos nafténicos (orgánicos) y otros contaminantes del petróleo crudo. La corrosión tiene lugar cuando las sales neutralizadas (cloruros y sulfuros de amonio) se mojan por el agua condensada. Al ser la desalinización un proceso cerrado, existe poco riesgo potencial de exposición al petróleo crudo o las sustancias químicas de proceso, a menos que se produzca una fuga o emanación. Es posible que se origine un incendio a causa de una fuga en los calentadores, lo que permitiría la liberación de componentes del crudo con bajo punto de ebullición.

Durante la desalinización hay posibilidad de exposición a amoníaco, desemulsificantes químicos secos, sustancias cáusticas y/o ácidos. Cuando se utilizan temperaturas elevadas en las operaciones de desalinización de crudos de petróleo agrios

(sulfurosos), hay ácido sulfhídrico. Dependiendo del crudo utilizado como carga y de los productos químicos de tratamiento empleados, el agua residual contendrá cantidades variables de cloruros, sulfuros, bicarbonatos, amoníaco, hidrocarburos, fenol y sólidos en suspensión. Si se utiliza tierra de diatomeas en la filtración, deberán minimizarse o controlarse las exposiciones, ya que la tierra de diatomeas puede contener sílice con partículas de granulometría muy fina, por lo que presenta un riesgo respiratorio potencial.

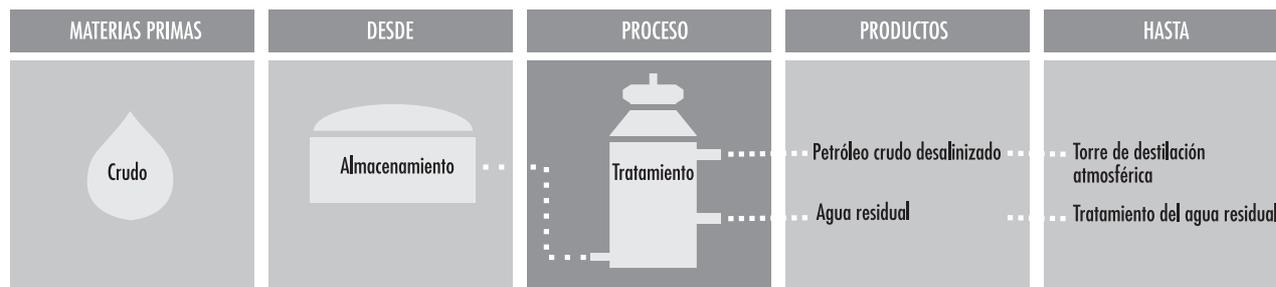
Procesos de separación del petróleo crudo

El primer paso en el refinado de petróleo es el fraccionamiento del crudo en torres de destilación atmosférica y al vacío. El petróleo crudo calentado se separa físicamente en distintas fracciones de destilación directa, diferenciadas por puntos de ebullición específicos y clasificadas, por orden decreciente de volatilidad, en gases, destilados ligeros, destilados intermedios, gasóleos y residuo. El fraccionamiento funciona porque la gradación de temperatura desde el fondo al extremo superior de la torre de destilación hace que los componentes con punto de ebullición más alto se condensen primero, en tanto que las fracciones con punto de ebullición más bajo alcanzan mayor altura en la torre antes de condensarse. En el interior de la torre, los vapores ascendentes y los líquidos descendentes (reflujo) se mezclan a niveles en los que sus composiciones respectivas están equilibradas entre sí. En dichos niveles (o fases) están dispuestos unos platos especiales que extraen una fracción del líquido que se condensa en cada nivel. En una unidad ordinaria de destilación de crudo en dos fases, la torre atmosférica, que produce fracciones y destilado ligeros, va seguida inmediatamente de una torre de destilación al vacío que procesa los productos residuales atmosféricos. Después de la destilación, sólo unos pocos hidrocarburos son adecuados para utilizarlos como productos acabados sin necesidad de un proceso ulterior.

Destilación atmosférica

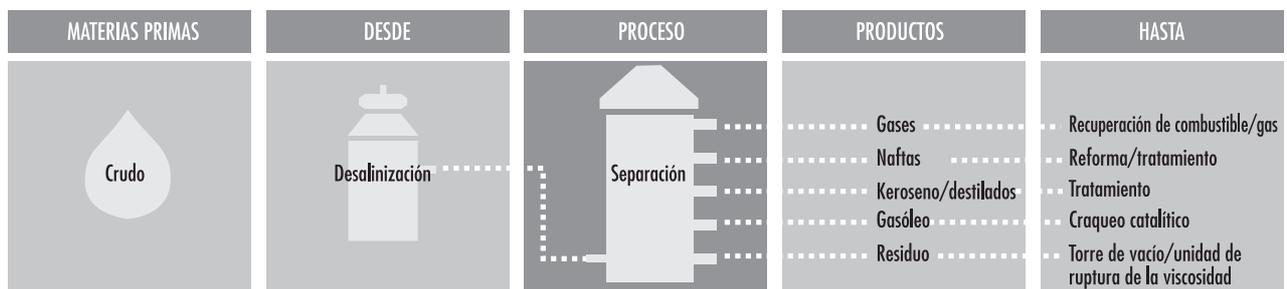
En las torres de destilación atmosférica, el crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo, y desde allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371 °C, para evitar el craqueo térmico que se produciría a temperaturas superiores. Las fracciones ligeras (de bajo punto de ebullición) se difunden en la parte superior de la torre, de donde son extraídas continuamente y enviadas a otras unidades para su ulterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución.

Figura 78.2 • Proceso de desalinización (tratamiento previo).



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 78.3 • Proceso de destilación atmosférica.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Las fracciones con los puntos de ebullición más bajos (el gas combustible y la nafta ligera) se extraen de la parte superior de la torre por una tubería en forma de vapores. La nafta, o gasolina de destilación directa, se toma de la sección superior de la torre como corriente de productos de evaporación. Tales productos se utilizan como cargas petroquímicas y de reforma, material para mezclas de gasolina, disolventes y GPL.

Las fracciones del rango de ebullición intermedio (gasóleo, nafta pesada y destilados) se extraen de la sección intermedia de la torre como corrientes laterales y se envían a las operaciones de acabado para su empleo como queroseno, gasóleo diesel, fuel, combustible para aviones de reacción, material de craqueo catalítico y productos para mezclas. Algunas de estas fracciones líquidas se separan de sus residuos ligeros, que se devuelven a la torre como corrientes de reflujo descendentes.

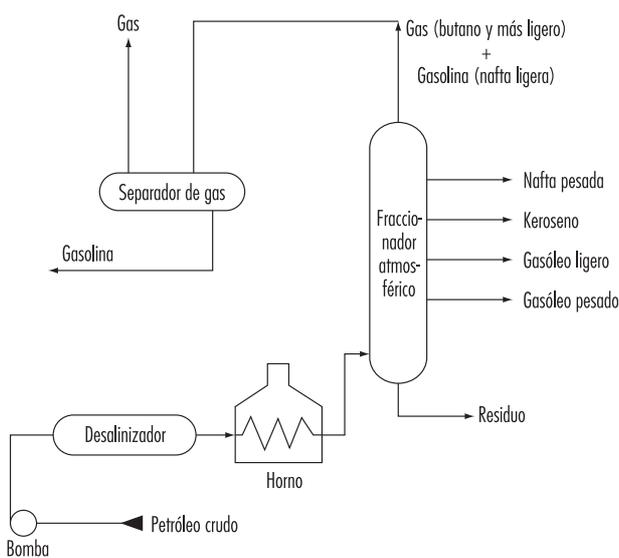
Las fracciones pesadas, de alto punto de ebullición (denominadas residuos o crudo reducido), que se condensan o permanecen en el fondo de la torre, se utilizan como fuel, para fabricar betún o como carga de craqueo, o bien se conducen a un calentador y a la torre de destilación al vacío para su ulterior fraccionamiento (véanse las Figuras 78.3 y 78.4).

Destilación al vacío

Las torres de destilación al vacío proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo, o crudo reducido, que llega de la torre atmosférica a mayores temperaturas. Los diseños internos de algunas torres de vacío se diferencian de los de las torres atmosféricas en que en lugar de platos se utiliza relleno al azar y pastillas separadoras de partículas aéreas. A veces se emplean también torres de mayor diámetro para reducir las velocidades. Una torre de vacío ordinaria de primera fase produce gasóleos, material base para aceites lubricantes y residuos pesados para desasfaltación de propano. Una torre de segunda fase, que trabaja con un nivel menor de vacío, destila el excedente de residuo de la torre atmosférica que no se utiliza para procesado de lubricantes, y el residuo sobrante de la primera torre de vacío no utilizado para la desasfaltación.

Por lo común, las torres de vacío se usan para separar productos de craqueo catalítico del residuo sobrante. Asimismo, los residuos de las torres de vacío pueden enviarse a un coquificador, utilizarse como material para lubricantes o asfalto, o desulfurarse y mezclarse para obtener fuel bajo en azufre (véanse las Figuras 78.5 y 78.6).

Figura 78.4 • Esquema del proceso de destilación atmosférica.



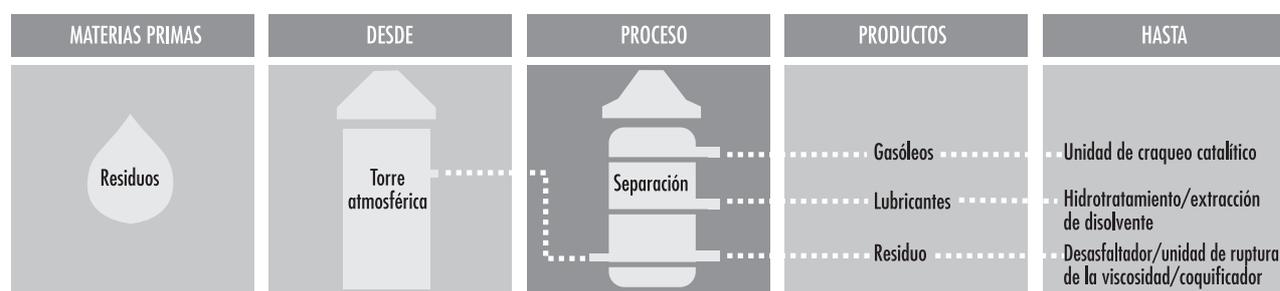
Fuente: OSHA 1996.

Columnas de destilación

En las refinerías hay muchas otras torres de destilación más pequeñas, denominadas columnas, diseñadas para separar productos específicos y exclusivos, todas las cuales trabajan según los mismos principios que las torres atmosféricas. Por ejemplo, un despropanizador es una columna pequeña diseñada para separar el propano del isobutano y otros componentes más pesados. Para separar el etilbenceno y el xileno se utiliza otra columna más grande. Una torres pequeñas de "burbujeo", llamadas torres rectificadoras, utilizan vapor para eliminar vestigios de productos ligeros (gasolina) de corrientes de productos más pesados.

Las temperaturas, presiones y reflujo de control deben mantenerse dentro de los parámetros operacionales para evitar que se produzca craqueo térmico dentro de las torres de destilación. Se utilizan sistemas de descarga dado que pueden producirse desviaciones de presión, temperatura o niveles de líquidos si fallan los dispositivos de control automático. Se vigilan las operaciones para evitar la entrada de crudo en la carga de la unidad de reforma. Los crudos utilizados como materia prima contienen a veces cantidades apreciables de agua en suspensión que se separa al principio del proceso y que, junto con el agua procedente de la purga de vapor que queda en la torre, se deposita en el fondo de ésta. Es posible que esta agua se caliente hasta alcanzar el punto de ebullición, originando una explosión por vaporización instantánea al entrar en contacto con el aceite de la unidad.

Figura 78.5 • Proceso de destilación al vacío.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

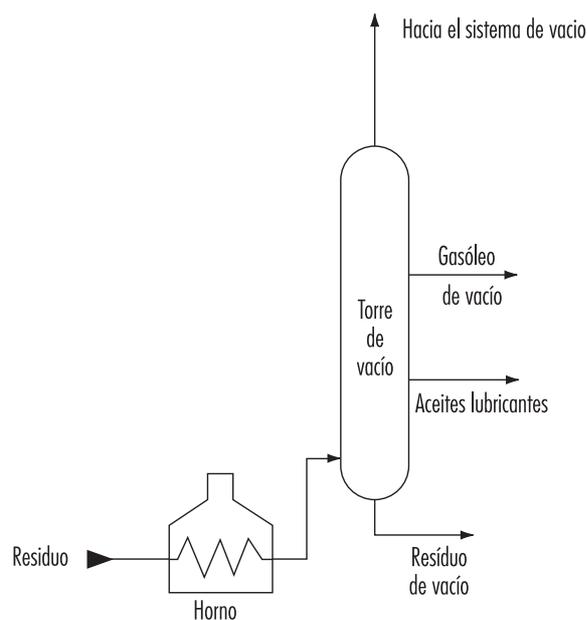
El intercambiador de precalentamiento, el horno de precalentamiento, el intercambiador de calor de residuos, la torre atmosférica, el horno de vacío, la torre de vacío y la sección superior de evaporación sufren corrosión por efecto del ácido clorhídrico (HCl), el ácido sulfhídrico (H_2S), el agua, los compuestos de azufre y los ácidos orgánicos. Cuando se procesan crudos sulfurados es posible que la corrosión sea intensa tanto en las torres atmosféricas como en las de vacío si la temperatura de las partes metálicas excede de $232\text{ }^{\circ}\text{C}$, y en los tubos de los hornos. El H_2S húmedo también produce grietas en el acero. Al procesar crudos con alto contenido de nitrógeno se forman, en los gases de combustión de los hornos, óxidos de nitrógeno, que son corrosivos para el acero cuando se enfrían a bajas temperaturas en presencia de agua.

Se utilizan productos químicos para controlar la corrosión por ácido clorhídrico producida en las unidades de destilación. Puede inyectarse amoníaco en la corriente de la sección superior antes de la condensación inicial, y/o inyectarse con mucho

cuidado una solución alcalina en la alimentación de petróleo crudo caliente. Si no se inyecta suficiente agua de lavado, se forman depósitos de cloruro de amonio y se produce una intensa corrosión.

La destilación atmosférica y al vacío son procesos cerrados, por lo que las exposiciones son mínimas. Cuando se procesan crudos agrios (con alto contenido de azufre) se produce exposición al ácido sulfhídrico en el intercambiador y el horno de precalentamiento, la zona de destilación instantánea y el sistema de evaporación superior de la torre, el horno y la torre de vacío, y el intercambiador de calor de residuos. Todos los crudos de petróleo y los productos de destilación contienen compuestos aromáticos de alto punto de ebullición, como los HAP cancerígenos. La exposición de corta duración a altas concentraciones de vapor de nafta causa cefaleas, náuseas y mareos, y la de larga duración, pérdida del conocimiento. Las naftas aromáticas contienen benceno, por lo que debe limitarse la exposición a las mismas. Es posible que los productos de evaporación del deshexanizador contengan grandes cantidades de hexano normal que afecten al sistema nervioso. En el intercambiador de precalentamiento, en zonas superiores de la torre y en productos de evaporación a veces hay cloruro de hidrógeno. El agua residual contiene a veces sulfuros hidrosolubles en altas concentraciones y otros compuestos hidrosolubles, como amoníaco, cloruros, fenol y mercaptano, dependiendo del crudo de partida y de los productos químicos de tratamiento.

Figura 78.6 • Esquema del proceso de destilación al vacío.



Fuente: OSHA 1996.

Procesos de conversión del petróleo crudo

Los procesos de conversión, como el craqueo, la combinación y la rectificación, modifican el tamaño y la estructura de las moléculas de hidrocarburos para convertir las fracciones en productos de más valor (véase la Tabla 78.3).

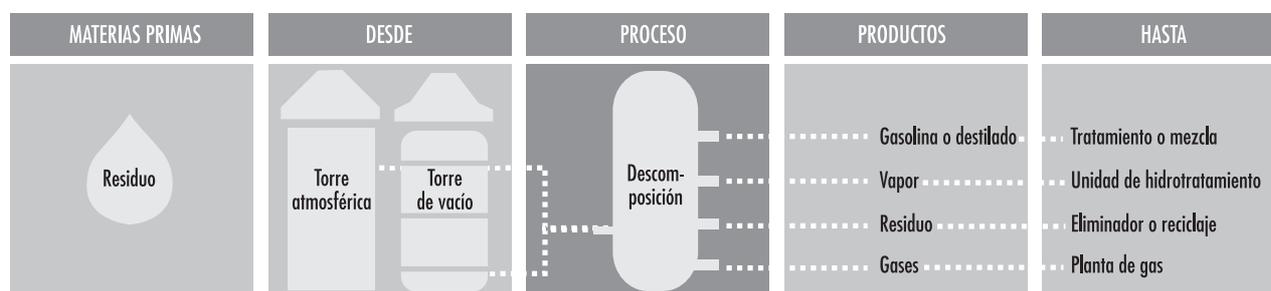
Como resultado de la conversión se crean varias moléculas de hidrocarburos que no suelen encontrarse en el petróleo crudo, aunque son importantes para el proceso de refinado. Las olefinas (alquenos, olefinas dicíclicas y alquinos) son moléculas de hidrocarburos de cadena o anillo insaturados con un enlace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

Los *alquenos* son moléculas de cadena recta y fórmula C_nH_{2n} , que contienen al menos un enlace doble (insaturado) en la cadena. La molécula de alqueno más sencilla es el etileno de olefina monocíclica, con dos átomos de carbono unidos por un doble enlace, y cuatro átomos de hidrógeno. Las olefinas dicíclicas (que contienen dos dobles enlaces), como el 1,2-butadieno y el 1,3-butadieno, y los alquinos (con un triple enlace), como el acetileno, se encuentran en el C_3 y las fracciones más ligeras procedentes del craqueo. Las olefinas son más reactivas que las

Tabla 78.3 • Resumen de los procesos de refino del petróleo.

Nombre del proceso	Acción	Método	Finalidad	Materia prima	Productos
Procesos de fraccionamiento					
Destilación atmosférica	Separación	Térmico	Separar fracciones	Petróleo crudo desalinizado	Gas, gasóleo, destilado, residuo
Destilación al vacío	Separación	Térmico	Separar sin craqueo	Residuo de torre atmosférica	Gasóleo, materia prima para lubricantes, residuo
Procesos de conversión — Descomposición					
Craqueo catalítico	Alteración	Catalítico	Mejorar gasolina	Gasóleo, destilado de coque	Gasolina, materia prima petroquímica
Coquización	Polimerización	Térmico	Convertir residuos de vacío	Residuo, aceite pesado, alquitrán	Nafta, gasóleo, coque
Hidrocrqueo	Hidrógenoación	Catalítico	Convertir en hidrocarburos más ligeros	Gasóleo, aceite de craqueo, residuos	productos más ligeros, de mayor calidad
Reforma de hidrógeno al vapor	Descomposición	Térmico/catalítico	Producir hidrógeno	Gas desulfurado, O ₂ , vapor	Hidrógeno, CO, CO ₂
Craqueo al vapor	Descomposición	Térmico	Craqueo de moléculas grandes	Combustible pesado/destilado de torre atmosférica	Nafta de craqueo, coque, residuos
Ruptura de la viscosidad	Descomposición	Térmico	Reducir la viscosidad	Residuo de torre atmosférica	Destilado, alquitrán
Procesos de conversión — Unificación					
Alquilación	Combinación	Catalítico	Unir olefinas e isoparafinas	Isobutano de torre/olefina de craqueo	Isooctano (alquilato)
Composición de grasas	Combinación	Térmico	Combinar jabones y aceites	Aceite lubricante, ácido graso, metal alcalino	Grasa lubricante
Polimerización	Polimerización	Catalítico	Unir dos o más olefinas	Olefinas de craqueo	Nafta de alto índice de octano, materias primas petroquímicas
Procesos de conversión — Alteración/rectificación					
Reforma catalítica	Alteración/deshidrogenación	Catalítico	Mejorar nafta de bajo índice de octano	Nafta de coquificador/hidrocrqueo	Reformado/aromático de alto índice de octano
Isomerización	Rectificación	Catalítico	Convertir cadena recta en ramificada	Butano, pentano, hexano	Isobutano/pentano/hexano
Procesos de tratamiento					
Tratamiento de aminas	Tratamiento	Absorción	Eliminar contaminantes ácidos	Gas ácido, hidrocarburos con CO ₂ y H ₂ S	Gases sin ácidos e hidrocarburos líquidos
Desalinización (pretratamiento)	Deshidratación	Absorción	Eliminar contaminantes	Petróleo crudo	Petróleo crudo desalinizado
Secado y desmercaptanización	Tratamiento	Absorción/térmico	Eliminar H ₂ O y compuestos de azufre	Hidrocarburo líquido, GPL, materia prima alquilada	hidrocarburos desmercaptanizados y secos
Extracción de furfural	Extracción de disolvente	Absorción	Mejorar destilado intermedio y lubricantes	Aceites reciclados y materia prima para lubricantes	Gasóleo diesel y lubricante de alta calidad
Hidrodesulfuración	Tratamiento	Catalítico	Eliminar azufre, contaminantes	Residuo/gasóleo alto en azufre	Olefinas desulfuradas
Hidrotratamiento	Hidrogenación	Catalítico	Eliminar impurezas/saturar hidrocarburos	Residuos, hidrocarburos de craqueo	Carga de craqueo, destilado, lubricante
Extracción de fenol	Extracción de disolvente	Absorción/térmico	Mejorar índice de viscosidad del lubricante, color	Materiales básicos para aceites lubricantes	Aceites lubricantes de alta calidad
Desasfaltado de disolventes	Tratamiento	Absorción	Eliminar asfalto	Residuo de torre de vacío, propano	Aceite lubricante pesado, asfalto
Desparafinado de disolventes	Tratamiento	Refrigeración/filtración	Eliminar cera de las cargas de lubricante	Aceites lubricantes de torre de vacío	Material básico para lubricantes desparafinados
Extracción de disolvente	Extracción de disolvente	Absorción/precipitación	Separar aromáticos insaturados	Gasóleo, reformado, destilado	Gasolina de alto índice de octano
Desmercaptanización	Tratamiento	Catalítico	Eliminar H ₂ S, convertir mercaptano	Destilado/gasolina sin tratar	Destilado/gasolina de alta calidad

Figura 78.7 • Proceso de ruptura de la viscosidad.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

parafinas o los naftenos, y se combinan fácilmente con otros elementos, como el hidrógeno, el cloro y el bromo.

Procesos de craqueo

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

Procesos de craqueo térmico

Los procesos de craqueo térmico, desarrollados en 1913, se basan en la destilación por calor de combustibles y aceites pesados, bajo presión, en grandes tambores, hasta que se rompen (dividen) en moléculas más pequeñas con mejores cualidades antidetonantes. El primer método, que producía grandes cantidades de coque sólido, sin valor, ha evolucionado hasta los modernos procesos de craqueo térmico, entre los que se cuentan la ruptura de la viscosidad, el craqueo en fase de vapor y la coquización.

Ruptura de la viscosidad

La ruptura de la viscosidad es una forma suave de craqueo térmico que rebaja el punto de goteo de los residuos parafínicos y reduce bastante la viscosidad de la carga sin afectar a su límite de ebullición. El residuo de la torre de destilación atmosférica se descompone suavemente en un calentador a la presión atmosférica. Después se enfría con gasóleo refrigerante para controlar el

exceso de craqueo y se destila por expansión instantánea en una torre de destilación. El alquitrán residual del craqueo térmico, que se acumula en el fondo de la torre de fraccionamiento, se somete a expansión instantánea al vacío en una torre rectificadora, y el destilado se recicla (véase la Figura 78.7).

Craqueo en fase de vapor

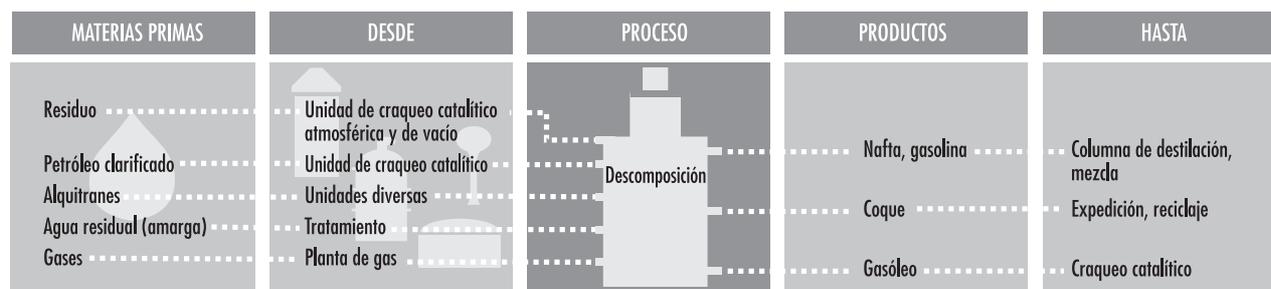
El craqueo en fase de vapor produce olefinas mediante craqueo térmico de materiales con moléculas de hidrocarburos grandes, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y a muy altas temperaturas. El residuo del craqueo se mezcla para obtener combustibles pesados. Normalmente, la nafta producida por este método contiene benceno, que se extrae antes del hidrot ratamiento.

Coquización

La coquización es una forma enérgica de craqueo térmico utilizada para obtener gasolina de destilación directa (nafta de coquificador) y diversas fracciones de destilación intermedia, que se utilizan como materiales para craqueo catalítico. Por este proceso, el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado *coque*. Los dos procesos de coquización más comunes son la retardada y la continua (por contacto o líquida), que, dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen tres tipos de coque: esponjoso, alveolar y cristalizado en agujas (véase la Figura 78.8).

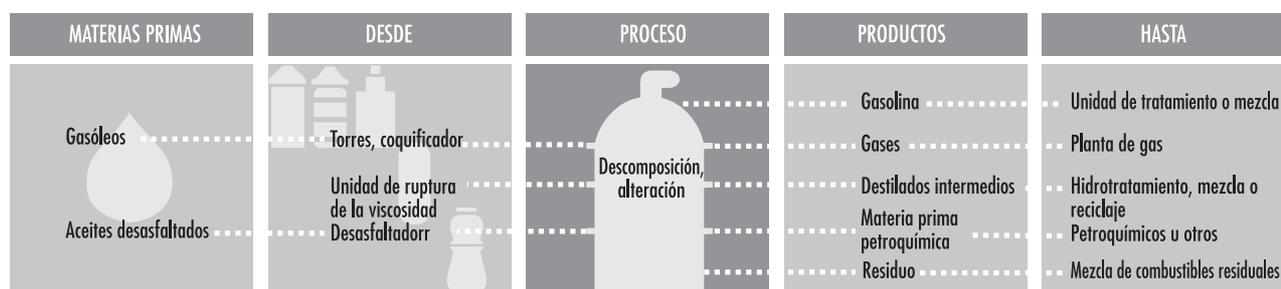
- *Coquización retardada.* En la coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y después se combina con el petróleo pesado reciclado. El material pesado pasa al horno de coquización y se

Figura 78.8 • Proceso de coquización.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 78.9 • Proceso de craqueo catalítico.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

calienta hasta altas temperaturas a bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y vapor se bombea desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde el material caliente permanece aproximadamente 24 horas (retardo) a bajas presiones hasta que se descompone en productos más ligeros. Cuando el coque alcanza un nivel predeterminado en un tambor, el flujo se desvía a otro tambor para mantener la continuidad de la operación. El vapor procedente de los tambores se devuelve al fraccionador para separar el gas, la nafta y los gasóleos, y reciclar los hidrocarburos más pesados a través del horno. El tambor lleno se trata con vapor para eliminar los hidrocarburos no craqueados, se enfría mediante inyección de agua y se decoquiza mecánicamente por medio de un tornillo sin fin que asciende desde el fondo del tambor, o hidráulicamente, rompiendo el lecho de coque con agua a alta presión proyectada desde un cortador rotativo.

- **Coquización continua.** La coquización continua (por contacto o líquida) es un proceso de lecho móvil que opera a presiones menores y temperaturas más altas que la coquización retardada. En la coquización continua se efectúa un craqueo térmico utilizando calor transferido de las partículas de coque calientes recicladas a la carga situada en un mezclador radial, llamado *reactor*. Se toman los gases y vapores del reactor, se enfrían para impedir que continúe la reacción y se fraccionan. El coque de la reacción entra en un tambor de compensación y se eleva hasta un alimentador y clasificador donde se separan las partículas de coque más grandes. El coque restante cae en el precalentador del reactor para ser reciclado con la carga. El proceso es automático, dado que hay un flujo continuo de coque y carga, y la coquización tiene lugar tanto en el reactor como en el tambor de compensación.

Salud y seguridad

En la coquización, la temperatura debe mantenerse controlada dentro de un estrecho margen, ya que las temperaturas altas producen un coque demasiado duro para cortarlo y extraerlo del tambor y las temperaturas demasiado bajas provocan la formación de lodos de alto contenido asfáltico. Si se descontrolan las temperaturas de coquización, podría producirse una reacción exotérmica.

En el craqueo térmico, cuando se procesan crudos sulfurados, se produce corrosión a temperaturas del metal comprendidas entre 232 °C y 482 °C. Al parecer, por encima de 482 °C el coque forma una capa protectora sobre el metal. En cambio, cuando las temperaturas no están debidamente controladas por encima de los 482 °C se produce corrosión por ácido sulfhídrico.

La parte inferior de la torre, los intercambiadores de alta temperatura, el horno y los tambores de reacción están sujetos a corrosión. Los continuos cambios térmicos hacen que las carcasas de los tambores de coque se hinchen y agrieten.

Para evitar la acumulación de coque en los tubos de los hornos de coquización retardada, se inyecta agua o vapor. Debe drenarse completamente el agua del coquificador para no provocar una explosión al recargarlo con coque caliente. En caso de urgencia, se requieren medios alternativos de escape de la plataforma de trabajo situada en la parte superior de los tambores de coque.

Pueden producirse quemaduras al manipular coque caliente, por vapor en caso de fuga de una tubería de vapor, o por expulsión violenta de agua, coque o lodo calientes al abrir los coquificadores. Existe riesgo potencial de exposición a naftas aromáticas que contienen benceno, ácido sulfhídrico y monóxido de carbono, y a trazas de HAP cancerígenos asociados a las operaciones de coquización. El agua amarga residual puede ser altamente alcalina y contener petróleo, sulfuros, amoníaco y fenol. Cuando se mueve coque en forma de lodo en espacios confinados, como los silos de almacenamiento, cabe la posibilidad de que se agote el oxígeno, puesto que es absorbido por el carbono húmedo.

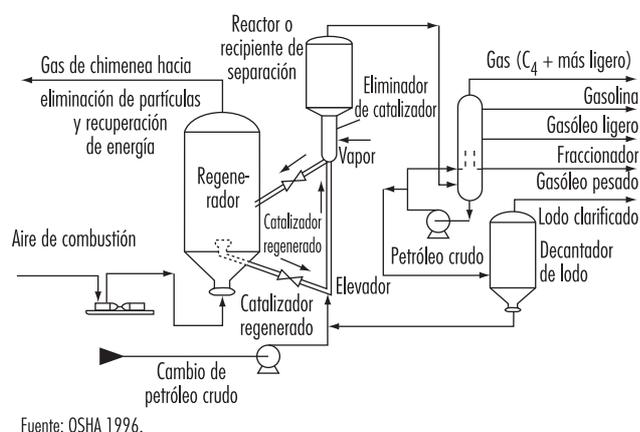
Procesos de craqueo catalítico

El craqueo catalítico descompone los hidrocarburos complejos en moléculas más simples para aumentar la calidad y cantidad de otros productos más ligeros y valiosos para este fin y reducir la cantidad de residuos. Los hidrocarburos pesados se exponen, a alta temperatura y baja presión, a catalizadores que favorecen las reacciones químicas. Este proceso reorganiza la estructura molecular, convirtiendo las cargas de hidrocarburos pesados en fracciones más ligeras, como queroseno, gasolina, GPL, gasóleo para calefacción y cargas petroquímicas (véanse las Figuras 78.9 y 78.10). La selección de un catalizador depende de una combinación de la mayor reactividad posible con la máxima resistencia al desgaste. Los catalizadores utilizados en las unidades de craqueo de las refinerías son normalmente materiales sólidos (zeolita, hidrosilicato de aluminio, arcilla bentonítica tratada, tierra de batán, bauxita y alúmina-silíce) en forma de polvos, cuentas, gránulos o materiales perfilados denominados pastillas extruidas.

En todo proceso de craqueo catalítico hay tres funciones básicas:

- **Reacción:** la carga reacciona con el catalizador y se descompone en diferentes hidrocarburos.
- **Regeneración:** el catalizador se reactiva quemando el coque.
- **Fraccionamiento:** la corriente de hidrocarburos craqueados se separa en diversos productos.

Figura 78.10 • Esquema del proceso de craqueo catalítico.



Fuente: OSHA 1996.

Los procesos de craqueo catalítico son muy flexibles, por lo que los parámetros de operación se ajustan según la demanda de productos. Los tres tipos básicos de procesos de craqueo catalítico son los siguientes:

- craqueo catalítico de líquidos (CCL);
- craqueo catalítico de lecho móvil,
- craqueo catalítico termofor (CCT).

Craqueo catalítico de líquidos

Las unidades de craqueo catalítico de lecho fluido tienen una sección de catalisis (elevador, reactor y regenerador) y una sección de fraccionamiento, las cuales trabajan conjuntamente como una unidad de proceso integrada. El CCL utiliza un catalizador finamente pulverizado, suspendido en vapor o gas de petróleo, que actúa como un líquido. El craqueo tiene lugar en la tubería de alimentación (elevador), por la que la mezcla de catalizador e hidrocarburos fluye a través del reactor.

El proceso de CCL mezcla una carga de hidrocarburos precalentada con catalizador regenerado caliente al entrar aquella en el elevador que conduce al reactor. La carga se combina con aceite reciclado dentro del elevador, se vaporiza y es calentada por el catalizador caliente hasta alcanzar la temperatura del reactor. Mientras la mezcla asciende por el reactor, la carga se craquea a baja presión. El craqueo continúa hasta que los vapores de petróleo se separan del catalizador en los ciclones del reactor. La corriente de producto resultante entra en una columna donde se separa en fracciones, volviendo parte del aceite pesado al elevador como aceite reciclado.

El catalizador agotado se regenera para separar el coque que se acumula en el catalizador durante el proceso. Para ello circula por la torre rectificadora de catalizador hacia el regenerador, donde se mezcla con el aire precalentado y quema la mayor parte de los depósitos de coque. Se añade catalizador fresco y se extrae catalizador agotado para optimizar el proceso de craqueo.

Craqueo catalítico de lecho móvil

Es similar al craqueo catalítico de líquidos, pero el catalizador está en forma de pastillas en lugar de polvo fino. Las pastillas se transfieren continuamente mediante una cinta transportadora o tubos elevadores neumáticos a una tolva de almacenamiento situada en la parte superior de la unidad, y después desciende por gravedad a través del reactor hasta un regenerador. El regenerador y la tolva están aislados del reactor por sellos de vapor. El producto craqueado se separa en gas reciclado, aceite, aceite clarificado, destilado, nafta y gas húmedo.

Craqueo catalítico termofor

En el craqueo catalítico termofor, la carga precalentada circula por gravedad por el lecho del reactor catalítico. Los vapores se separan del catalizador y se envían a una torre de fraccionamiento. El catalizador agotado se regenera, enfría y recicla, y el gas de chimenea de la regeneración se envía a una caldera de monóxido de carbono para recuperar calor.

Salud y seguridad

Deben realizarse tomas de muestras y verificaciones periódicas de la carga y de las corrientes de producto y de reciclaje para asegurarse de que el proceso de craqueo funciona como estaba previsto y de que no han entrado contaminantes en la corriente de proceso. Si hay sustancias corrosivas o depósitos en la carga, pueden ensuciar los compresores de gas. Cuando se procesa crudo sulfurado, es de prever que se produzca corrosión a temperaturas inferiores a 482 °C. La corrosión se produce donde hay fases líquidas y de vapor, y en las zonas sometidas a refrigeración local, como por ejemplo, toberas y soportes de plataformas. Cuando se procesan cargas con alto contenido de nitrógeno, la exposición a amoníaco y cianuro somete el equipo de acero al carbono del sistema superior de CCL a corrosión, agrietamiento o vesiculación por hidrógeno, efectos que se reducen al mínimo mediante lavado con agua o el empleo de inhibidores de la corrosión. Se utiliza lavado con agua para proteger los condensadores superiores de la columna principal sujetos a contaminación por bisulfuro amónico.

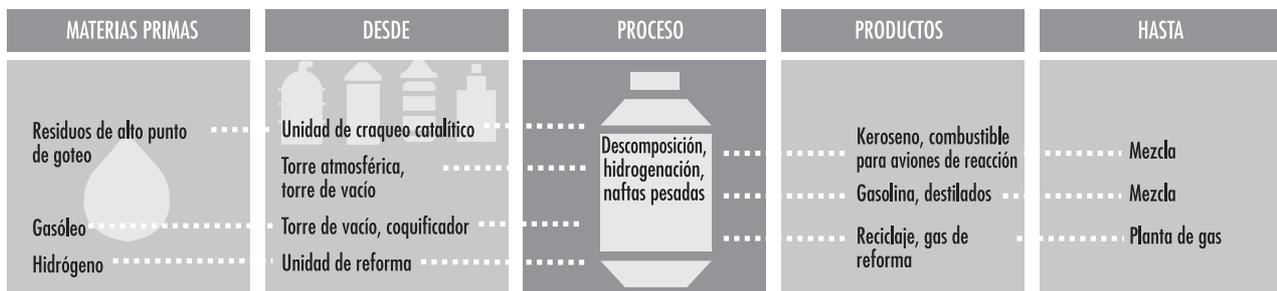
Deberá inspeccionarse el equipo crítico: bombas, compresores, hornos e intercambiadores de calor. Entre las inspecciones deberá incluirse la comprobación de fugas por erosión u otras anomalías de funcionamiento: acumulación de catalizador en los expansores, coquización de las tuberías de alimentación superiores por residuos de la carga y otras condiciones de funcionamiento inusuales.

La presencia de hidrocarburos líquidos en el catalizador o su entrada en la corriente de aire de combustión calentado provocan reacciones exotérmicas. En algunos procesos deben adoptarse precauciones para asegurarse de que no hay concentraciones explosivas de catalizador en polvo durante la recarga o eliminación. Al descargar catalizador coquizado, existe riesgo de incendio por sulfuro de hierro. El sulfuro de hierro se inflama espontáneamente al ser expuesto al aire, por lo que es necesario humedecerlo con agua para evitar que se convierta en una fuente de ignición de vapores. El catalizador coquizado se enfría hasta una temperatura inferior a 49 °C antes de descargarlo del reactor, o bien se vacía en recipientes purgados con nitrógeno inerte y después se enfría antes de someterlo a ulterior manipulación.

Al tomar muestras durante el proceso, así como en caso de fugas o emanaciones, existe riesgo de exposición a líquidos o vapores de hidrocarburos extremadamente calientes. Igualmente, durante un escape de producto o vapor hay exposición a HPA cancerígenos, nafta aromática que contenga benceno, gas ácido (gas combustible derivado de procesos como craqueo catalítico e hidrotreamiento, que contiene ácido sulfhídrico y dióxido de carbono), ácido sulfhídrico y/o monóxido de carbono. Es posible también que en procesos de craqueo en los que se utilizan catalizadores de níquel, se produzca, de forma inadvertida, níquel carbonilo, compuesto altamente tóxico, con el consiguiente riesgo de exposiciones peligrosas.

La regeneración del catalizador implica absorción por vapor y descoquización, con el consiguiente riesgo de exposición a corrientes de residuos líquidos con cantidades variables de agua amarga, hidrocarburo, fenol, amoníaco, ácido sulfhídrico, mercaptano y otros materiales, dependiendo de las cargas, crudos y procesos. Al manipular catalizador agotado o recargar

Figura 78.11 • Proceso de hidrocrqueo.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

catalizador, y en caso de fugas o emanaciones, es preciso adoptar prácticas de trabajo seguras y utilizar equipos de protección personal adecuados.

Proceso de hidrocrqueo

El hidrocrqueo es un proceso en dos fases que combina el craqueo catalítico y la hidrogenación, y por medio del cual las fracciones de destilado se descomponen en presencia de hidrógeno y catalizadores especiales dando lugar a productos de más valor. En comparación con el craqueo catalítico, el hidrocrqueo tiene la ventaja de que se procesan cargas con alto contenido de azufre sin desulfuración previa. En el proceso, la carga de productos aromáticos pesados se convierte en productos más ligeros, a muy altas presiones y temperaturas bastante elevadas. Cuando la carga tiene un alto contenido parafínico, el hidrógeno impide la formación de HAP, reduce la formación de alquitrán y previene la acumulación de coque en el catalizador. El hidrocrqueo produce cantidades relativamente grandes de isobutano para cargas de alquilación, así como isomerización para control del punto de goteo y del punto de humo, dos características importantes en el combustible de alta calidad para aviones de reacción.

En la primera fase, la carga se mezcla con hidrógeno reciclado, se calienta y se envía al reactor primario, donde gran parte de ella se convierte en destilados intermedios. Los compuestos de azufre y nitrógeno se convierten en ácido sulfhídrico y amoníaco en el reactor de la fase primaria por medio de un catalizador. El residuo se calienta y se envía a un separador de alta presión, donde se extraen y reciclan los gases ricos en hidrógeno. Los restantes hidrocarburos se rectifican o purifican para extraer el ácido sulfhídrico, el amoníaco y los gases ligeros, que se recogen en un acumulador, donde la gasolina se separa del gas ácido.

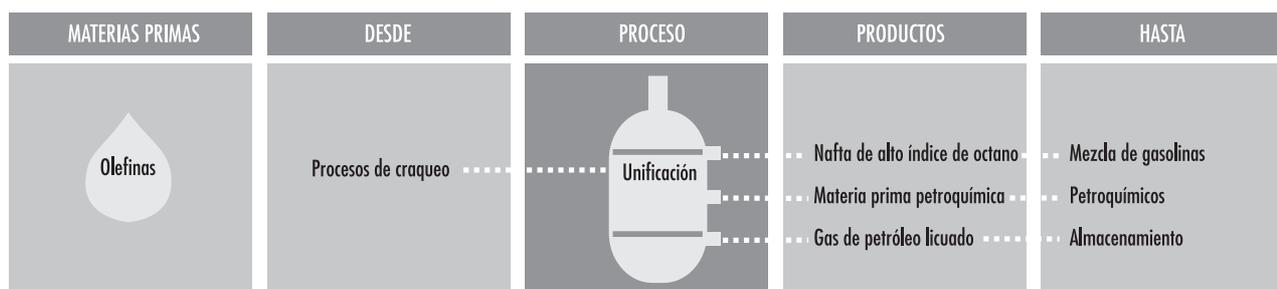
Los hidrocarburos líquidos rectificadas procedentes del reactor primario se mezclan con hidrógeno y se envían al reactor de la segunda fase, donde se descomponen en gasolina de alta calidad, combustible para aviones de reacción y materiales de destilación para mezclas. Tales productos pasan por una serie de separadores de alta y baja presión para extraer de ellos los gases, los cuales se reciclan. Los hidrocarburos líquidos se estabilizan, dividen y rectifican, y las naftas ligeras producidas en la unidad de hidrocrqueo se utilizan para mezclas de gasolina mientras que las naftas pesadas se reciclan o se envían a una unidad de reforma catalítica (véase la Figura 78.11).

Salud y seguridad

La inspección y verificación de los dispositivos de seguridad son importantes debido a las muy altas presiones que se producen en este proceso. Es necesario un control adecuado del mismo como protección contra el taponamiento de los lechos del reactor. Debido a las temperaturas de la operación y a la presencia de hidrógeno, hay que reducir estrictamente al mínimo el contenido de ácido sulfhídrico de la carga para reducir el riesgo de que se produzca una corrosión intensa. También deberá tenerse en cuenta la posibilidad de corrosión por dióxido de carbono húmedo en las zonas de condensación. Cuando se procesan cargas con alto contenido de nitrógeno, el amoníaco y el ácido sulfhídrico forman bisulfuro amónico, que provoca fuerte corrosión a temperaturas inferiores al punto de rocío del agua. El bisulfuro amónico también se encuentra en la eliminación del agua amarga. Como la unidad de hidrocrqueo trabaja a presiones y temperaturas muy elevadas, es importante el control de fugas de hidrocarburos y de emanaciones de hidrógeno para evitar incendios.

Al tratarse de un proceso cerrado, en condiciones de trabajo normales las exposiciones son mínimas. Existe riesgo de exposición a nafta alifática que contenga benceno, HAP cancerígenos,

Figura 78.12 • Proceso de polimerización.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

emisiones de gases y vapores de hidrocarburos, gas rico en hidrógeno y ácido sulfhídrico, como consecuencia de fugas a alta presión. Durante la regeneración y el cambio de catalizador se desprenden grandes cantidades de monóxido de carbono. La absorción y regeneración de catalizador con vapor crea corrientes de residuos que contienen agua amarga y amoníaco. Al manipular catalizador agotado deben utilizarse métodos de trabajo seguros y equipos de protección personal adecuados. En algunos procesos, se requiere actuar con precaución para que no se formen concentraciones explosivas de polvo catalítico durante la recarga. La descarga de catalizador coquizado requiere precauciones especiales para evitar incendios inducidos por sulfuro de hierro. El catalizador coquizado debe enfriarse hasta una temperatura inferior a 49 °C antes de su descarga, o colocarse en recipientes inertizados con nitrógeno hasta que se le enfríe.

Procesos de combinación

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

Polimerización

La polimerización es el proceso que consiste en combinar dos o más moléculas orgánicas insaturadas (olefinas) para formar una sola, más pesada, con los mismos elementos y en la misma proporción que en la molécula original. Convierte las olefinas gaseosas, como el etileno, el propileno y el butileno convertidos por unidades de craqueo térmico y de líquidos, en moléculas más pesadas y complejas, de mayor índice de octano, como la nafta y las cargas petroquímicas. La carga de olefinas se trata previamente para eliminar los compuestos de azufre y otros constituyentes sin valor, y después se hace pasar sobre un catalizador fosforoso, generalmente un catalizador sólido o ácido fosfórico líquido, donde tiene lugar una reacción polimérica exotérmica. Para ello se requiere el empleo de agua refrigerante y la inyección de una carga fría en el reactor con el fin de controlar las temperaturas a distintas presiones. Se elimina el ácido de los líquidos mediante un lavado cáustico, se fraccionan los líquidos y se recicla el catalizador ácido. El vapor se fracciona para extraer los butanos y se neutraliza para eliminar trazas de ácido (véase la Figura 78.12).

Si entra agua en contacto con el ácido fosfórico, por ejemplo durante el lavado con agua en las paradas, se producirá una intensa corrosión que acarreará la avería del equipo. La corrosión alcanza también a las tubuladuras, rehervidores, intercambiadores de calor y otros puntos donde pueda depositarse ácido.

Existe riesgo de exposición a solución de lavado cáustico (hidróxido sódico), al ácido fosfórico utilizado en el proceso o eliminado mediante lavado durante las revisiones generales, y al catalizador en polvo. Es posible que se produzca asimismo una reacción exotérmica incontrolada en caso de pérdida de agua refrigerante.

Alquilación

La alquilación combina las moléculas de las olefinas producidas en el craqueo catalítico con las de isoparafinas para aumentar el volumen y octanaje de las mezclas de gasolina. Las olefinas reaccionan con las isoparafinas en presencia de un catalizador muy activo, por lo general ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico (o cloruro de aluminio) para crear una molécula parafínica de cadena ramificada larga, denominada *alquilato* (isooctano), con excepcionales cualidades antidetonantes. A continuación, el alquilato se separa y se fracciona. Las temperaturas de reacción, relativamente bajas, de 10 °C a 16 °C para el ácido sulfúrico, 27 °C a 0 °C para el ácido fluorhídrico y 0 °C para el cloruro de aluminio, se controlan y mantienen mediante refrigeración (véase la Figura 78.13).

Alquilación del ácido sulfúrico. En las unidades de alquilación de ácido sulfúrico en cascada, penetran en el reactor cargas de propileno, butileno, amileno e isobutano fresco, entre otras, y allí entran en contacto con el catalizador de ácido sulfúrico. El reactor está dividido en zonas; las olefinas se introducen en cada zona mediante distribuidores, y el ácido sulfúrico y los isobutanos circulan sobre deflectores de una zona a otra. El calor de la reacción se elimina por evaporación del isobutano. El isobutano gaseoso se extrae de la parte superior del reactor, se enfría y se recicla, enviándose una parte del mismo a la torre despropanizadora. El residuo del reactor se decanta y el ácido sulfúrico se extrae del fondo del recipiente y se recicla. Se utilizan lavadores cáusticos o de agua para eliminar pequeñas cantidades de ácido de la corriente de proceso, que a continuación pasa a una torre desisobutanizadora. El isobutano obtenido en la sección superior del desbutanizador se recicla, y los restantes hidrocarburos se separan en una torre de redestilación y/o se envían a la operación de mezcla.

Alquilación del ácido fluorhídrico. Hay dos tipos de procesos de alquilación del ácido fluorhídrico: Phillips y UOP. En el proceso Phillips, la carga de olefina e isobutano se seca y pasa a una unidad combinada de reacción y decantación. El hidrocarburo procedente de la zona de decantación se carga en el fraccionador principal. El producto de evaporación de la sección superior del fraccionador principal pasa a un despropanizador. El propano, que contiene trazas de ácido fluorhídrico (HF), pasa a una torre rectificadora de HF, y después se desfluora catalíticamente, se trata y se almacena. El isobutano se extrae del

Figura 78.13 • Proceso de alquilación.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

fraccionador principal y se recicla en el reactor/decantador, y el alquilato del fondo del fraccionador principal se envía a un divisor.

El proceso UOP utiliza dos reactores con divisores separados. La mitad del material seco se carga en el primer reactor, junto con isobutano reciclado y de relleno, y después en su decantador, donde se recicla el ácido y se carga el hidrocarburo en el segundo reactor. La otra mitad del material va al segundo reactor; el ácido del decantador se recicla y los hidrocarburos se cargan en el fraccionador principal. El proceso subsiguiente es similar al Phillips en que el producto de la sección superior del fraccionador principal pasa a un despropanizador, se recicla el isobutano y se envía el alquilato a un divisor.

Salud y seguridad

El ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico son productos químicos peligrosos, por lo que es esencial proceder con precaución durante la entrega y descarga del ácido. Para trabajar con del ácido sulfúrico de forma satisfactoria y evitar la corrosión, es necesario mantener su concentración entre el 85 y el 95 %; para evitar la corrosión por ácido fluorhídrico la concentración de éste en la unidad de proceso debe mantenerse por encima del 65 %, y la humedad por debajo del 4 %. En las unidades de ácido sulfúrico se origina corrosión e incrustaciones debido a la descomposición de los ésteres del ácido sulfúrico, o cuando se añade un cáustico con fines de neutralización. Los ésteres se eliminan mediante tratamiento con ácido fresco y lavado con agua caliente.

En el caso de que haya pérdida del agua refrigerante, necesaria para mantener las temperaturas, a veces se producen descompensaciones. Para evitar la contaminación por agua, la presión se mantiene en el lado del agua refrigerante y del vapor de los intercambiadores de calor por debajo de la presión mínima del lado de servicio del ácido. Para neutralizar el fluoruro de hidrógeno gaseoso o los vapores de ácido fluorhídrico antes de su descarga, se conectan los tubos de ventilación a lavadores de ceniza de sosa. Se proporcionarán bordillos, drenajes y aislamiento para la contención de la unidad de proceso a fin de que pueda neutralizarse el efluente antes de verterlo al alcantarillado.

Las unidades de ácido fluorhídrico deben drenarse y limpiarse a fondo químicamente antes de las revisiones generales y de la entrada en dichas unidades, para eliminar cualquier resto de fluoruro de hierro y ácido fluorhídrico. Después de la parada, si se ha utilizado agua se deberá secar por completo la unidad antes de introducir en ella ácido fluorhídrico. Las fugas, las emisiones o los derrames contaminados con ácido fluorhídrico, así como los hidrocarburos que contienen dicho ácido, son extremadamente peligrosos. Es necesario adoptar precauciones para asegurarse de que el equipo y los materiales que han estado en contacto con ácido se manipulen con cuidado y se limpien perfectamente antes de que abandonen el área de proceso o la refinería. Con frecuencia se prevén tanques de lavado por inmersión para neutralizar el equipo que ha estado en contacto con ácido fluorhídrico.

Existe riesgo de exposiciones tóxicas y gravemente peligrosas en caso de fugas, derrames o emanaciones. El contacto directo con ácido sulfúrico o ácido fluorhídrico provoca graves lesiones cutáneas y oculares, y la inhalación de vahos ácidos o de vapores de hidrocarburos que contienen ácido causa fuerte irritación y graves daños en el sistema respiratorio. Deberán utilizarse medidas especiales de precaución para situaciones de emergencia, y proveerse una protección acorde con el potencial de riesgo y las zonas que pueden resultar afectadas. Será necesario utilizar métodos de trabajo seguros y equipos de protección personal apropiados para proteger la piel y el aparato

respiratorio cuando haya riesgo de exposición a ácidos fluorhídrico y sulfúrico durante las operaciones normales, como lectura de manómetros, inspección y toma de muestras de proceso, así como durante las actividades de respuesta a emergencias, mantenimiento y revisión general. Deberán existir procedimientos que aseguren que el equipo y las prendas de protección utilizados en actividades en que intervengan el ácido sulfúrico o el ácido fluorhídrico (trajes de protección química, fundas para la cabeza y el calzado, guantes, protección facial y ocular, y equipo de protección respiratoria) se limpien y descontaminen perfectamente antes de su reutilización.

Procesos de rectificación

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

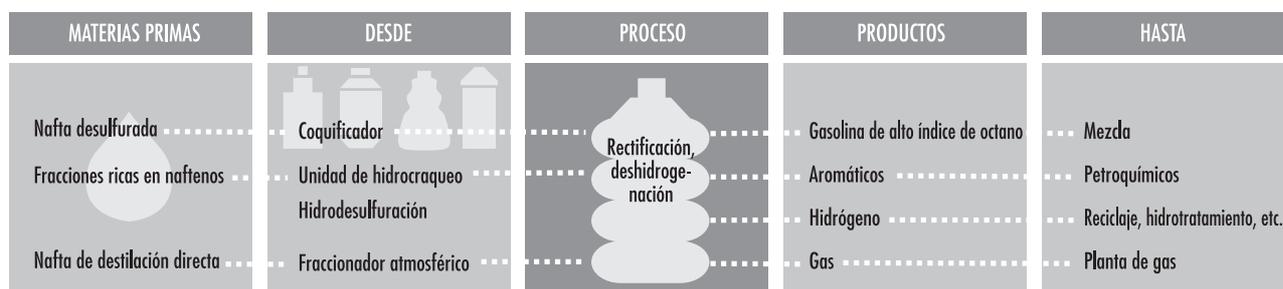
Reforma catalítica

Los procesos de reforma catalítica convierten las naftas pesadas de bajo octanaje en hidrocarburos aromáticos para cargas petroquímicas y componentes de gasolina de alto índice de octano, que reciben el nombre de *reformados*, mediante reorganización molecular o deshidrogenación. Dependiendo de la carga y de los catalizadores, se producen reformados con concentraciones muy altas de tolueno, benceno, xileno y otros aromáticos útiles para la mezcla de gasolinas y el procesado petroquímico. El hidrógeno, un subproducto importante, se separa del reformado para reciclarlo y utilizarlo en otros procesos. El producto resultante depende de la temperatura y presión del reactor, el catalizador utilizado y la velocidad de reciclaje del hidrógeno. Algunas unidades de reforma catalítica trabajan a baja presión y otras a alta presión. Algunos sistemas de reforma catalítica regeneran continuamente el catalizador; algunas instalaciones regeneran todos los reactores durante las revisiones generales, y otras sacan los reactores de la corriente por turno, de uno en uno, para la regeneración del catalizador.

En la reforma catalítica, la carga de nafta se trata previamente con hidrógeno para eliminar contaminantes tales como los compuestos de cloro, azufre y nitrógeno, que podrían envenenar el catalizador. El producto se somete a vaporización instantánea y se fracciona en unas torres, donde se eliminan el resto de gases y contaminantes. La carga de nafta desulfurada se envía a la unidad de reforma catalítica, donde se calienta hasta la evaporación y se hace pasar por un reactor con un lecho estacionario de catalizador bimetalico o metalico que contiene una pequeña cantidad de platino, molibdeno, renio u otros metales nobles. Las dos reacciones primarias que tienen lugar son la producción de aromáticos de alto índice de octano mediante extracción del hidrógeno de las moléculas de la carga de partida, y la conversión de las parafinas normales en parafinas de cadena ramificada o en isoparafinas.

En la *platformación*, otro proceso de reforma catalítica, la carga que no ha sido hidrodesulfurada se combina con gas reciclado y se hace pasar primero sobre un catalizador de bajo coste. Cualquier impureza remanente se convierte en ácido sulfhídrico y amoníaco, y se elimina antes de que la corriente pase sobre el catalizador de platino. El vapor rico en hidrógeno se recicla para inhibir reacciones que podrían envenenar el catalizador. El producto de salida del reactor se separa en reformado líquido,

Figura 78.14 • Proceso de reforma catalítica.



Fuente: Adaptada de OSHA 1996.

que se envía a una torre rectificadora, y gas, que se comprime y recicla (véase la Figura 78.14).

Se necesitan procedimientos operativos para controlar los puntos calientes durante el arranque. Hay que actuar con cuidado para no romper o aplastar el catalizador al cargar las cuentas, ya que el polvo menudo obturará las rejillas de la unidad de reforma. Es preciso adoptar precauciones contra el polvo al regenerar o sustituir el catalizador. Es posible que durante la regeneración del catalizador se originen pequeñas emisiones de monóxido de carbono y ácido sulfhídrico.

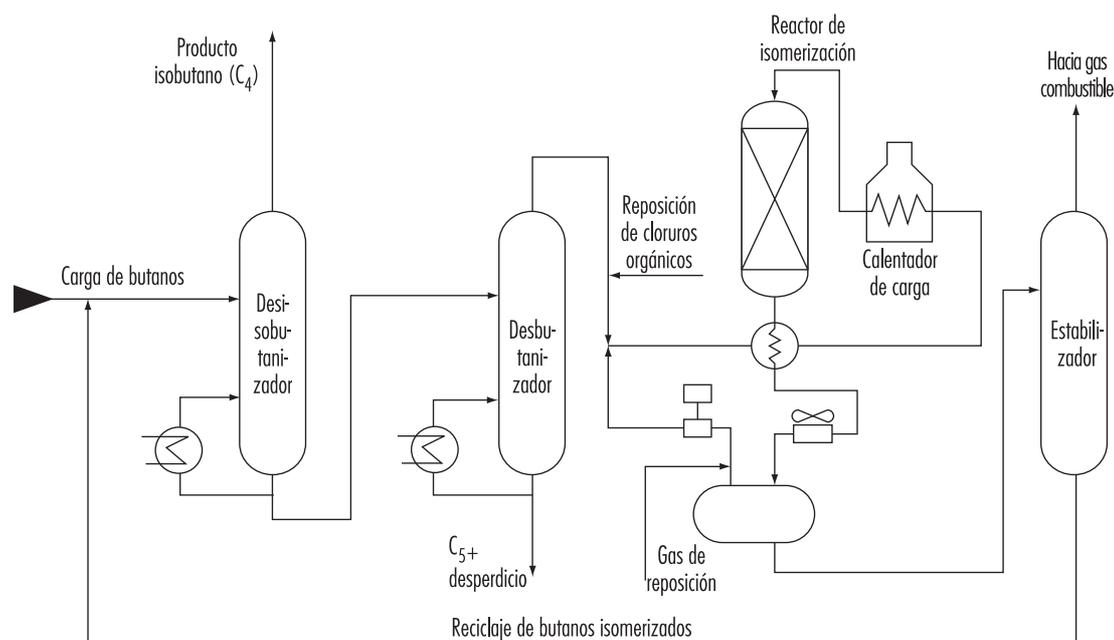
Si se ha ensuciado el estabilizador en las unidades de reforma debido a la formación de cloruro amónico y sales de hierro deberá considerarse la conveniencia de un lavado con agua. En ocasiones se forma cloruro amónico en los intercambiadores de calor de la unidad de tratamiento previo y origina corrosión e incrustaciones. El cloruro de hidrógeno formado por hidrogenación de compuestos de cloro puede formar ácidos o sales de cloruro amónico. En caso de fugas o emanaciones existe riesgo de exposición a naftas alifáticas y aromáticas, gas de proceso rico en hidrógeno, ácido sulfhídrico y benceno.

Isomerización

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

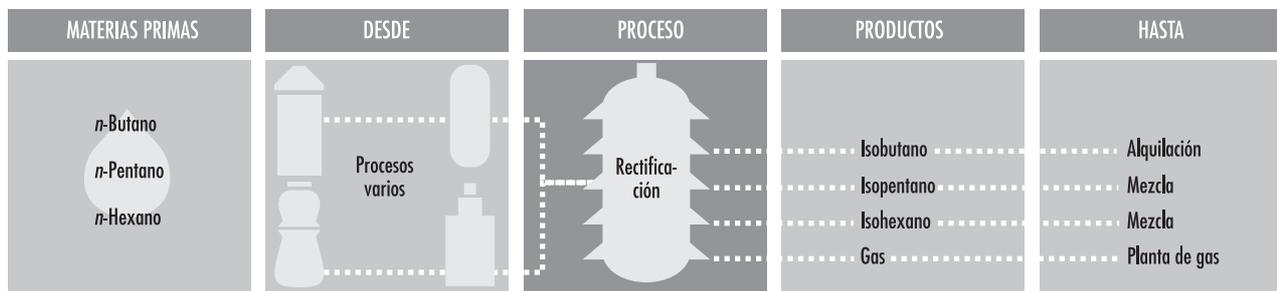
Los dos procesos de isomerización claramente diferenciados son el de butano (C_4) y el de pentano/hexano. (C_5/C_6).

La isomerización de butano (C_4) produce materia prima para la alquilación. Un proceso de baja temperatura utiliza un catalizador muy activo de cloruro de aluminio o cloruro de hidrógeno sin calentadores caldeados para isomerizar *n*-butano. La carga tratada y precalentada se añade a la corriente de reciclaje, se mezcla con HCl y se hace pasar por el reactor (véase la Figura 78.15).

Figura 78.15 • Isomerización de C_4 .

Fuente: OSHA 1996.

Figura 78.16 • Proceso de isomerización.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

La isomerización de pentano/hexano se utiliza para elevar el índice de octano convirtiendo *n*-pentano y *n*-hexano. En un proceso normal de isomerización de pentano/hexano, la carga desecada y desulfurada se mezcla con una pequeña cantidad de cloruro orgánico e hidrógeno reciclado, y se calienta a la temperatura del reactor. A continuación se hace pasar sobre un catalizador metálico soportado (de contacto) en el primer reactor, donde se hidrogenan el benceno y las olefinas. Seguidamente, el material pasa al reactor de isomerización, donde las parafinas se isomerizan catalíticamente en isoparafinas, se enfrían y pasan a un separador. El gas y el hidrógeno del separador, con hidrógeno de reposición, se reciclan. El líquido se neutraliza con materiales alcalinos y se envía a una columna rectificadora, donde el cloruro de hidrógeno se recupera y recicla (véase la Figura 78.16).

Si la carga no está completamente seca y desulfurada, existe riesgo de formación de ácido, con el consiguiente envenenamiento del catalizador y corrosión del metal. No se debe permitir que entre agua o vapor en zonas donde haya cloruro de hidrógeno. Es preciso adoptar precauciones para evitar que penetre HCl en las alcantarillas y drenajes. Cuando se utiliza catalizador sólido hay riesgo de exposición a isopentano y nafta alifática en fase de vapor y líquida, así como a gas de proceso rico en hidrógeno, ácido clorhídrico y cloruro de hidrógeno, y también a polvo.

Producción de hidrógeno (reforma al vapor)

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

En la reforma de hidrógeno al vapor, los gases desulfurados se mezclan con vapor sobrecalentado y se reforman en tubos que contienen un catalizador de base níquel. El gas reformado, compuesto de vapor, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono, se enfría y se hace pasar por convertidores en los que el monóxido de carbono reacciona con el vapor y forma hidrógeno y dióxido de carbono. El dióxido de carbono se lava con disoluciones de aminas y se ventila a la atmósfera cuando las soluciones se reactivan mediante calentamiento. Cualquier resto de monóxido de carbono que quede en la corriente de producto se convierte en metano (véase la Figura 78.17).

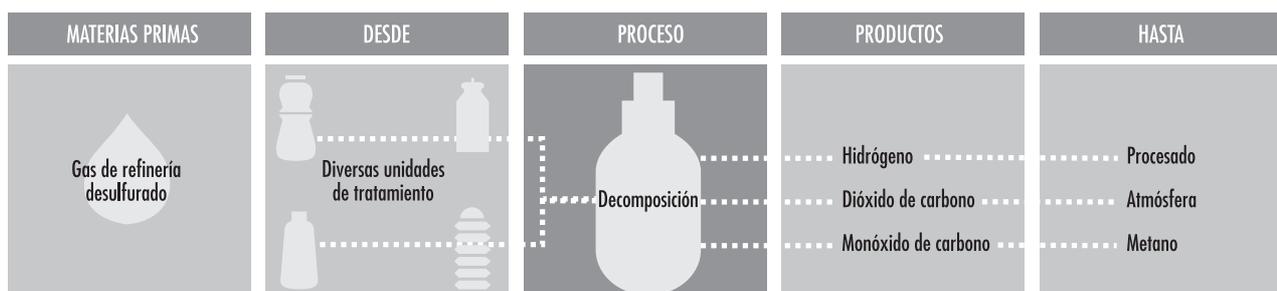
Se realizarán inspecciones y comprobaciones si existe la posibilidad de que se averíen las válvulas debido a la presencia de contaminantes en el hidrógeno. Deben controlarse los arrastres desde los lavadores cáusticos para prevenir la corrosión en los precalentadores e impedirse que entren en los tubos de la unidad de reforma cloruros procedentes de la carga o del sistema de vapor y contaminen el catalizador. A veces se producen exposiciones por contaminación del condensado con materiales de proceso (cáusticos y compuestos de aminas), así como por exceso de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Existe riesgo de quemaduras por gases calientes y vapor sobrecalentado en caso de fuga.

Procesos diversos de las refinerías

Procesos de material base para lubricantes y ceras

Los aceites lubricantes y las ceras se refinan a partir de diversas fracciones obtenidas por destilación atmosférica y al vacío. Al inventarse la destilación al vacío se descubrió que el residuo ceroso era mejor lubricante que cualquiera de las grasas animales utilizadas por aquel entonces, y ello dio origen a la moderna tecnología de refino de lubricantes a partir de hidrocarburos,

Figura 78.17 • Proceso de reforma al vapor.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 78.18 • Proceso de fabricación de aceite lubricante y cera.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

cuyo principal objetivo es eliminar los productos sin valor, como asfaltos, aromáticos sulfonados y ceras parafínicas e isoparafínicas de las fracciones residuales, a fin de producir lubricantes de alta calidad. Se lleva a cabo mediante una serie de procesos, entre los que se incluyen el desasfaltado, la extracción de disolventes y procesos de separación y tratamiento, como el desparafinado y el hidroacabado (véase la Figura 78.18).

En el procesado por extracción, el crudo reducido procedente de la unidad de vacío se desasfalta con propano y se combina con una carga de aceite lubricante de destilación directa, se precalienta y se le extrae el disolvente para producir una materia prima denominada refinado. En el proceso normal de extracción, en el que se utiliza fenol como disolvente, la carga se mezcla con fenol en la sección de tratamiento a temperaturas inferiores a 204 °C. Después, se separa el fenol del refinado y se recicla. A continuación, el refinado se somete a otro proceso de extracción en el que se utiliza furfural para separar los compuestos aromáticos de los hidrocarburos no aromáticos, con lo que se obtiene un refinado de color más claro con mejor índice de viscosidad, resistencia a la oxidación y estabilidad térmica.

El refinado desparafinado puede someterse también a un proceso ulterior para mejorar las cualidades del material base. Se utilizan adsorbentes de arcilla para eliminar las moléculas inestables, de color oscuro, de los materiales base para aceites lubricantes. En un proceso alternativo, denominado hidroacabado de lubricante, se hace pasar refinado desparafinado caliente e hidrógeno por un catalizador que modifica ligeramente la estructura molecular, produciendo con ello un aceite de color más claro y mejores características. Después, los materiales base de aceite lubricante tratados se mezclan y/o forman compuestos con aditivos para darles las características físicas y químicas que se exigen a los aceites de motor, lubricantes industriales y aceites para el trabajo de metales.

Los dos tipos de ceras distintos derivados del petróleo crudo son la parafina, producida a partir de materiales destilados, y la cera microcristalina, fabricada con materiales residuales. El refinado procedente de la unidad de extracción contiene una cantidad considerable de cera, que se separa mediante extracción de disolventes y cristalización. Se mezcla el refinado con un disolvente (propano, una mezcla de metiltilcetona (MEC) y tolueno o metilisobutilcetona (MIBC), y se preenfía en intercambiadores de calor. La temperatura de cristalización se alcanza por evaporación del propano en la enfriadora y en los tanques de alimentación con filtros. La cera se extrae continuamente mediante filtros y se lava con disolvente frío para recuperar el aceite retenido. El disolvente se recupera del refinado desparafinado mediante destilación instantánea y absorción con vapor, y se recicla.

La cera se calienta con disolvente caliente, se enfría, se filtra y se somete a un lavado final para eliminar todo vestigio de aceite. Antes de utilizarla, puede aplicársele un hidroacabado para mejorar su olor y eliminar todo rastro de aromáticos a fin de poder usarla en la elaboración de productos alimenticios. Si se desea utilizar el refinado desparafinado (que contiene pequeñas cantidades de parafinas, naftenos y algunos aromáticos) como material base para aceites lubricantes, se le somete a un proceso ulterior.

Es importante controlar la temperatura de la unidad de tratamiento para prevenir la corrosión por fenol. La cera puede obstruir los sistemas de alcantarillado y drenaje de aceite y perturbar el tratamiento de las aguas residuales. Existe riesgo de exposición a disolventes de proceso, como fenol, propano, mezcla de metiltilcetona y tolueno o metilisobutilcetona. La inhalación de gases y vapores de hidrocarburos, nafta aromática conteniendo benceno, ácido sulfhídrico y gas de proceso rico en hidrógeno, supone un riesgo.

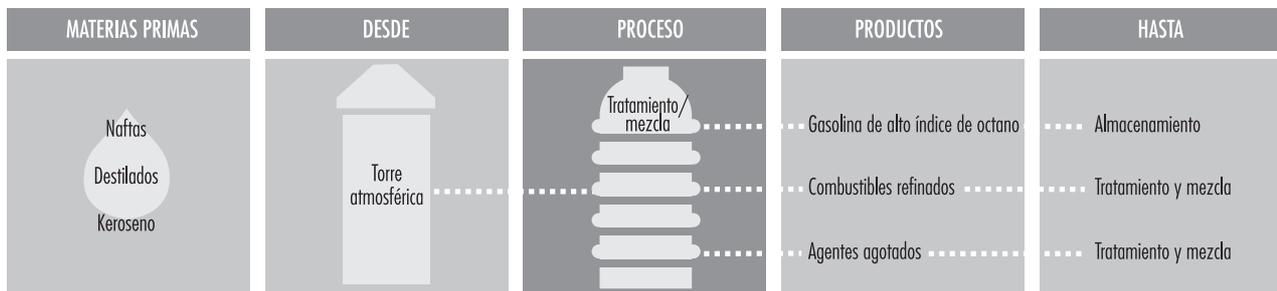
Procesado de asfalto

El asfalto es una parte de la materia residual de las operaciones de destilación primaria, que requiere un proceso ulterior para impartirle las características que se le exigen en su utilización final. El asfalto para materiales de cubiertas y tejados se obtiene mediante soplado con aire. El residuo se calienta en una columna de fraccionamiento casi hasta su punto de inflamación y se carga en una torre de soplado donde se inyecta aire caliente durante un tiempo predeterminado. La deshidrogenación del asfalto forma ácido sulfhídrico, y la oxidación crea dióxido de azufre. Se utiliza vapor para cubrir la zona superior de la torre con objeto de separar los contaminantes, y se hace pasar por un lavador para condensar los hidrocarburos.

Generalmente se utiliza destilación al vacío para producir asfalto de alquitrán para carreteras. El residuo se calienta y se carga en una columna donde se aplica vacío para prevenir el craqueo.

El vapor condensado procedente de los diversos procesos del asfalto contiene trazas de hidrocarburos. Cualquier alteración del vacío puede determinar la entrada de aire atmosférico, con el consiguiente incendio. Si se eleva la temperatura del fondo de la torre de vacío para mejorar el rendimiento en la producción de asfalto, se genera metano por craqueo térmico, lo que origina vapores en los depósitos de almacenamiento de asfalto, que están en el rango de inflamabilidad pero no son detectables mediante pruebas de temperatura de inflamación. El soplado con aire puede crear algunos aromáticos polinucleares (es decir, HAP). Es posible asimismo que el vapor condensado procedente del proceso de asfalto con soplado de aire contenga diversos contaminantes.

Figura 78.19 • Proceso de extracción de disolvente.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Procesos de desmercaptanización y tratamiento de hidrocarburos

Hay muchos productos que requieren tratamiento para utilizarlos en mezclas de gasolina y de fuel: tal es el caso de las naftas térmicas obtenidas mediante ruptura de la viscosidad, coquización o craqueo térmico, y de las naftas y destilados de alto contenido de azufre procedentes de la destilación del petróleo crudo. Es posible que los productos de la destilación, como el queroseno y otros destilados, contengan trazas de aromáticos, y los naftenos y materiales base para aceites lubricantes, cera. Tales componentes se eliminan en fases de refino intermedias o justo antes de enviar los productos para su mezcla y almacenamiento, mediante procesos de refino, como la extracción y el desparafinado de disolventes. Una serie de productos intermedios y acabados (los destilados intermedios, la gasolina, el queroseno, el combustible para aviones de reacción y los gases sulfurados) requieren secado y desmercaptanización.

El tratamiento se lleva a cabo en una fase intermedia del proceso de refino o justo antes de enviar los productos acabados para su mezcla y almacenamiento. El tratamiento elimina los contaminantes del petróleo, tales como compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, metales disueltos, sales inorgánicas y sales solubles disueltas en agua emulsionada. Entre los materiales de tratamiento hay ácidos, disolventes, álcalis y oxidantes y adsorbentes. Los tratamientos con ácido se utilizan para mejorar el olor, color y otras propiedades de los materiales base para lubricantes, prevenir la corrosión y la contaminación de los catalizadores, y mejorar la estabilidad de los productos. El ácido sulfhídrico que se extrae del gas ácido "seco" por medio de un absorbente (dietanolamina) se quema, se utiliza como combustible o se convierte en azufre. El tipo de tratamiento y de agentes utilizados depende de la carga

de crudo, de los procesos intermedios y de las especificaciones del producto final.

Procesos de tratamiento con disolventes

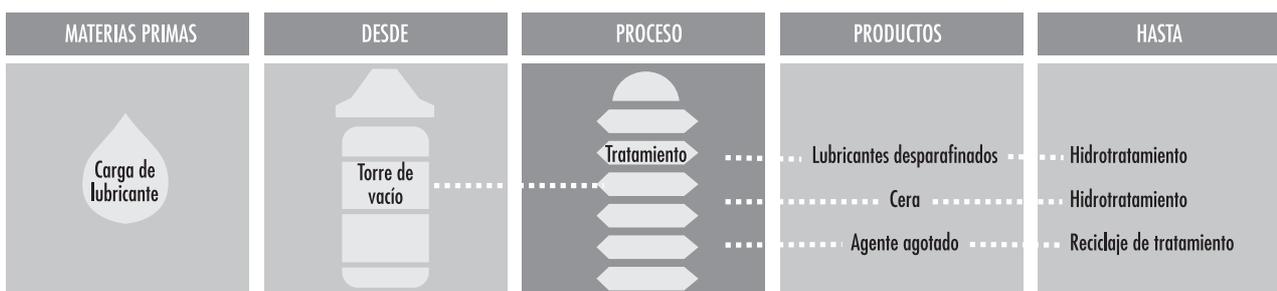
La *extracción de disolventes* separa los aromáticos, naftenos e impurezas de las corrientes de productos mediante disolución o precipitación. La extracción de disolventes previene la corrosión, protege el catalizador en procesos subsiguientes y mejora los productos terminados eliminando hidrocarburos aromáticos insaturados de los materiales base para grasas y lubricantes.

La carga se seca y se somete a un tratamiento continuo con disolvente a contracorriente. En uno de los procesos, se lava con un líquido en el que las sustancias que se eliminan son más solubles que en el producto resultante. En otro proceso, se añaden disolventes seleccionados con los que las impurezas se precipitan y se separan del producto. El disolvente se separa de la corriente de producto por calentamiento, evaporación o fraccionamiento, eliminándose a continuación las trazas residuales del refinado mediante separación al vapor o vaporización instantánea al vacío. Para separar los compuestos inorgánicos se utiliza la precipitación eléctrica. Después se regenera el disolvente para emplearlo de nuevo en el proceso.

Entre los productos químicos normalmente utilizados en el proceso de extracción están una gran variedad de ácidos, álcalis y disolventes, como fenol y furfural, así como oxidantes y adsorbentes. En el proceso de adsorción, materiales sólidos altamente porosos recogen moléculas de líquido en su superficie. La selección de procesos específicos y agentes químicos depende de la naturaleza de la carga tratada, de los contaminantes y de los requisitos del producto acabado (véase la Figura 78.19).

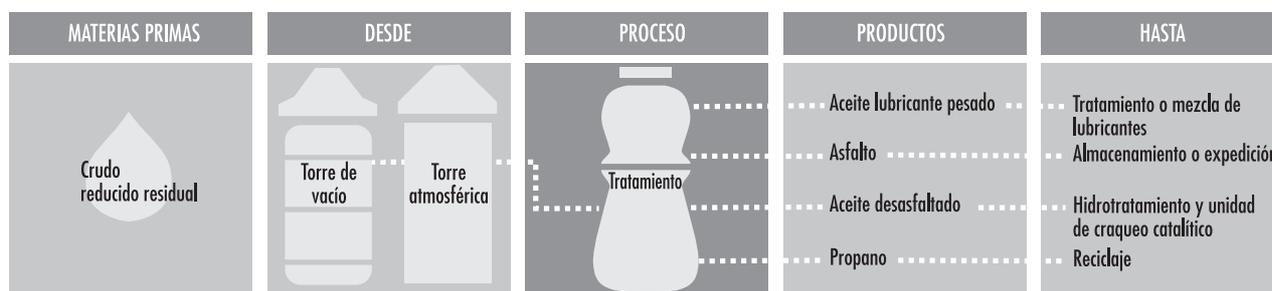
El *desparafinado de disolventes* elimina la cera del destilado o de los materiales base residuales, y se aplica en cualquier fase del

Figura 78.20 • Proceso de desparafinado de disolvente.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

Figura 78.21 • Proceso de desasfaltado de disolvente.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

proceso de refino. En el desparafinado de disolventes, las cargas parafínicas se enfrían mediante intercambiadores de calor y refrigeración, y se añade disolvente para facilitar el crecimiento de cristales, que se eliminan mediante filtración al vacío. El petróleo desparafinado y el disolvente se vaporizan instantáneamente y se separan, y la cera pasa por un decantador de agua, un fraccionador de disolvente y una torre de destilación instantánea (véase la Figura 78.20).

El *desasfaltado de disolventes* separa las fracciones de aceite pesado para producir aceite lubricante pesado, carga de craqueo catalítico y asfalto. La carga y el propano (o hexano) líquido se bombean a una torre de extracción en mezclas y a temperaturas y presiones controladas con exactitud. La separación tiene lugar en un contactor de disco giratorio, en función de las diferencias de solubilidad. Después los productos se evaporan y se separan al vapor para recuperar el propano con el fin de reciclarlo. El desasfaltado de disolventes elimina también de la carga compuestos de azufre y de nitrógeno, metales, residuos de carbono y parafinas (véase la Figura 78.21).

Salud y seguridad.

En el desparafinado de disolventes, la ruptura del vacío crea un riesgo potencial de incendio al permitir la entrada de aire en la unidad. Existe riesgo de exposición a vapores del disolvente de desparafinado, una mezcla de MEC y tolueno. Aunque la extracción de disolventes es un proceso cerrado, hay riesgo de exposición a HAP cancerígenos en los aceites de proceso y a disolventes de extracción tales como fenol, furfural, glicol, MEC, aminas y otros productos químicos de proceso durante la manipulación y las operaciones.

El desasfaltado requiere un control exacto de las temperaturas y presiones para evitar la descompensación. Además, puede crearse espuma por humedad, exceso de disolvente o descenso de la temperatura de la operación, lo que afecta al control de la temperatura del producto y origina una descompensación. El contacto con corrientes de aceite caliente provoca quemaduras de la piel. Existe riesgo de exposición a corrientes de aceite caliente que contienen compuestos aromáticos policíclicos cancerígenos, propano licuado y vapores de propano, ácido sulfhídrico y dióxido de azufre.

Procesos de hidrotratamiento

El hidrotratamiento se utiliza para eliminar alrededor del 90 % de los contaminantes, como nitrógeno, azufre, metales e hidrocarburos insaturados (olefinas), de las fracciones de petróleo líquidas, como la gasolina de destilación directa. El hidrotratamiento es similar al hidrocrqueo en que tanto el hidrógeno como el catalizador se utilizan para enriquecer el contenido de hidrógeno de la carga de olefinas. En cambio, el grado de

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

Los procesos de hidrotratamiento difieren en función de las cargas y los catalizadores. La hidrodesulfuración elimina el azufre del queroseno, reduce los aromáticos y las características que favorecen la formación de gomas, y satura cualquier olefina. La hidroformación es un proceso de deshidrogenación que se utiliza para recuperar el exceso de hidrógeno y producir gasolina de alto índice de octano. Los productos hidrotratados se mezclan o se utilizan como material de carga para la reforma catalítica.

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

Durante este proceso, los compuestos de azufre y nitrógeno que hay en la carga se convierten en ácido sulfhídrico (H_2S) y amoníaco (NH_3). El ácido sulfhídrico y el amoníaco residuales se eliminan por separación al vapor, mediante un separador combinado de alta y baja presión o por medio de un lavado con aminas que recupera el ácido sulfhídrico en una corriente altamente concentrada, apta para conversión en azufre elemental (véanse las Figuras 78.22 y 78.23).

En el hidrotratamiento debe controlarse el ácido sulfhídrico que contiene la carga para mantenerlo en un nivel mínimo con objeto de reducir la corrosión. A veces se forma cloruro de hidrógeno y se condensa en forma de ácido clorhídrico en las secciones de baja temperatura de la unidad. En las unidades de alta presión y temperatura se forma bisulfuro amónico. En caso de fuga se produce exposición a vapores de naftas aromáticas que contienen benceno, a ácido sulfhídrico o hidrógeno gaseoso, o a amoníaco si se origina una fuga o derrame de agua amarga. También puede haber fenol si se procesan cargas con alto punto de ebullición.

Un tiempo de contacto y/o una temperatura excesivos provocarán coquización en la unidad. Se han de tomar precauciones al descargar el catalizador coquizado de la unidad para prevenir incendios por sulfuro de hierro. El catalizador coquizado deberá enfriarse hasta una temperatura inferior a 49 °C antes de extraerlo, o vaciarse en recipientes inertizados con nitrógeno donde pueda enfriarse antes de su ulterior manipulación. Para

Figura 78.22 • Proceso de hidrodesulfuración.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

prevenir el envenenamiento del catalizador por arrastre de silicona en la carga del coquificador se emplean aditivos antespumontes especiales.

Otros procesos de desmercaptanización y tratamiento

Para eliminar impurezas de los materiales de mezcla se utilizan procesos de tratamiento, secado y desmercaptanización (véase la Figura 78.24).

En los procesos de desmercaptanización se emplea aire u oxígeno. Si entra una cantidad excesiva de oxígeno en estos procesos, puede producirse un incendio en el decantador debido a la generación de electricidad estática. Existe riesgo de exposición a ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, líquido cáustico (hidróxido sódico), cáustico agotado, catalizador agotado (Merox), catalizador en polvo y desmercaptanizadores (carbonato sódico y bicarbonato sódico).

Plantas de aminas (tratamiento de gas ácido)

El gas ácido (gas combustible derivado de procesos como el craqueo catalítico y el hidrotratamiento, que contiene ácido sulfhídrico y dióxido de carbono) debe tratarse para poder usarlo como combustible de refinería. Las plantas de aminas eliminan los contaminantes ácidos del gas ácido y de las corrientes de

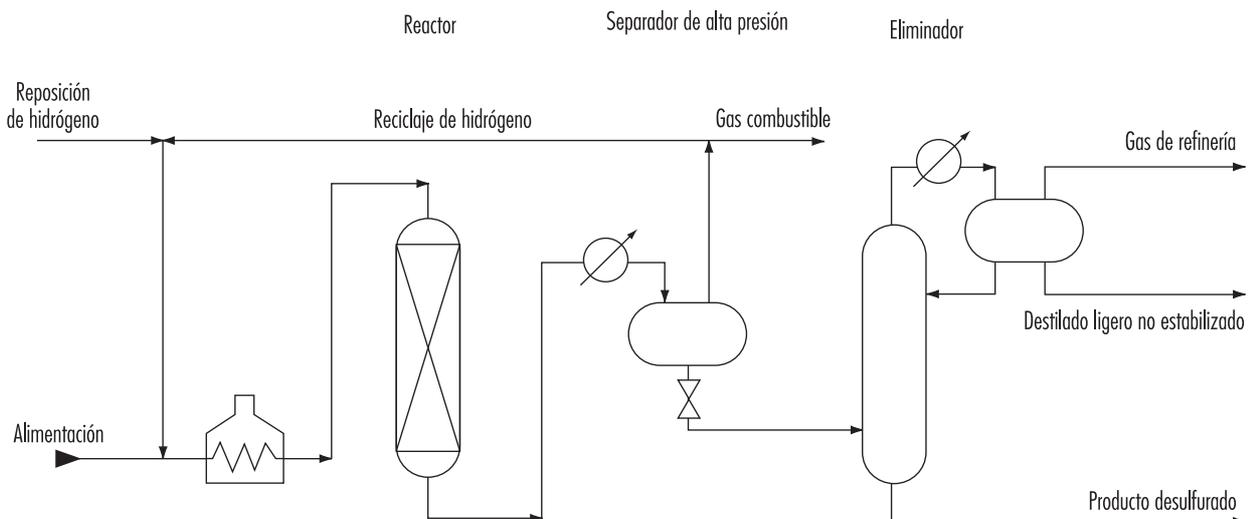
hidrocarburos. En dichas plantas, las corrientes de hidrocarburos líquidos y gaseosos que contienen dióxido de carbono y/o ácido sulfhídrico se cargan en una torre de absorción de gas o en un contactor de líquidos, donde los contaminantes ácidos son absorbidos por disoluciones de aminas que circulan a contracorriente: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) o metildietanolamina (MDEA). El gas o el líquido separados se eliminan por la parte superior, y la amina se envía a un regenerador, donde los componentes ácidos se separan mediante calor y rehevado, y se evacúan, en tanto que la amina se recicla.

A fin de minimizar la corrosión, deben establecerse métodos de operación adecuados y controlarse las temperaturas del fondo del regenerador y del rehevador. Es necesario impedir que entre oxígeno en el sistema para prevenir la oxidación de la amina. Hay riesgo de exposición a compuestos de aminas (es decir, MEA, DEA, MDEA), ácido sulfhídrico y dióxido de carbono.

Desmercaptanización y secado

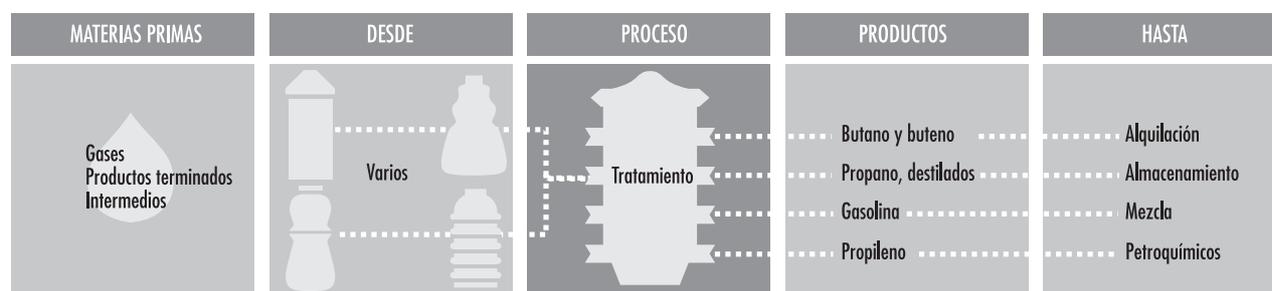
En la desmercaptanización (eliminación del mercaptanos) se tratan los compuestos de azufre (ácido sulfhídrico, tiofeno y mercaptano) para mejorar el color, el olor y la estabilidad a la oxidación, y se reducen las concentraciones de dióxido de

Figura 78.23 • Esquema del proceso de hidrodesulfuración.



Fuente: OSHA 1996.

Figura 78.24 • Procesos de desmercaptanización y tratamiento.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

carbono en la gasolina. Algunos mercaptanos se eliminan poniendo el producto en contacto con compuestos químicos hidrosolubles (por ejemplo, ácido sulfúrico) que reaccionan con los mercaptanos. Para convertir los mercaptanos en disulfuros más aceptables se utiliza líquido cáustico (hidróxido sódico), compuestos de aminas (dietanolamina) o desmercaptanización con catalizador de lecho fijo.

El secado del producto (eliminación del agua) se realiza por absorción de agua, con o sin adsorbentes. Algunos procesos secan y desmercaptanizan simultáneamente por adsorción en tamices moleculares.

Recuperación de azufre

En la recuperación de azufre se elimina ácido sulfhídrico de los gases ácidos y las corrientes de hidrocarburos. El proceso Claus convierte el ácido sulfhídrico en azufre elemental mediante reacciones térmicas y catalíticas. Después de quemar ácido sulfhídrico en condiciones controladas, los deshidratadores eliminan el agua y los hidrocarburos de las corrientes de carga de gas, las cuales se exponen seguidamente al catalizador para recuperar azufre adicional. El vapor de azufre de la combustión y la conversión se condensa y recupera.

Tratamiento del gas residual

Para tratar el gas residual procedente de las unidades de recuperación de azufre se utilizan la oxidación y la reducción, dependiendo de la composición del gas y de los planteamientos económicos de la refinería. Los procesos de oxidación queman gas residual para convertir todos los compuestos de azufre en dióxido de azufre, y los procesos de reducción convierten los compuestos de azufre en ácido sulfhídrico.

Lavado del ácido sulfhídrico

El lavado del ácido sulfhídrico es un importante proceso de tratamiento primario de la carga de hidrocarburos, utilizado para prevenir el envenenamiento del catalizador. Dependiendo del tipo de carga y de la naturaleza de los contaminantes, los métodos de desulfuración varían desde la absorción de carbón activada a temperatura ambiente hasta la hidrogenación catalítica a alta temperatura seguida de tratamiento con óxido de zinc.

Plantas de gas saturado e insaturado

Las cargas procedentes de diversas unidades de la refinería se envían a plantas de tratamiento de gas, donde se extraen los butanos y butenos para utilizarlos como carga de alquilación, los componentes pesados se envían a la mezcla de gasolinas, se recupera el propano para GPL y se extrae el propileno para usarlo en productos petroquímicos.

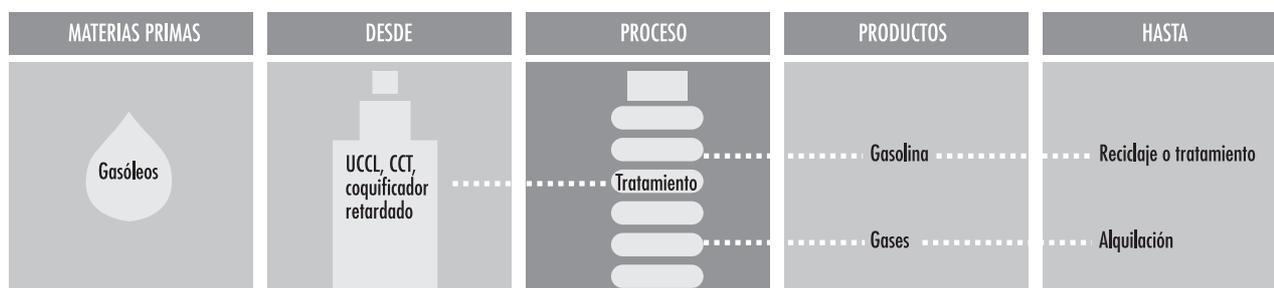
Las *Plantas de gas saturado* separan los componentes de los gases de la refinería, como butanos para alquilación, pentanos para mezcla de gasolinas, gases de petróleo licuados para usarlos como combustible y etano para productos petroquímicos. Hay dos procesos diferentes de gas saturado: absorción-fraccionamiento o fraccionamiento directo. En el de absorción-fraccionamiento, los gases y líquidos procedentes de las diversas unidades se envían a un absorbedor/desetanizador donde el C_2 y las fracciones ligeras se separan por absorción de aceite pobre y se extraen para utilizarlos como gas combustible o material de carga para procesos petroquímicos. La restantes fracciones, más pesadas, se separan y envían a un desbutanizador, y el aceite pobre se recicla y vuelve al absorbedor/desetanizador. El C_3/C_4 se separa de los pentanos en el desbutanizador, se lava para eliminar el ácido sulfhídrico, y se pasa a un divisor para separar el propano y el butano. En las plantas de fraccionamiento se prescinde de la fase de absorción. Los procesos de gas saturado dependen de la carga y de la demanda del producto.

Se produce corrosión debido a la presencia de ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y otros compuestos procedentes del tratamiento anterior. Las corrientes que contienen amoniaco deben secarse antes del procesado. En el aceite de absorción se utilizan aditivos antiincrustaciones para proteger los intercambiadores de calor. En los sistemas superiores se utilizan inhibidores de la corrosión para controlar ésta. Existe riesgo de exposición a ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, hidróxido sódico, MEA, DEA y MDEA arrastrados del tratamiento anterior.

Las *plantas de gas insaturado* recuperan hidrocarburos ligeros de las corrientes de gas húmedo procedentes de las unidades de craqueo catalítico y los acumuladores superiores de los coquizadores retardados o los receptores de fraccionamiento. En un proceso normal, los gases húmedos se comprimen y se tratan con amina para eliminar el ácido sulfhídrico antes o después de su entrada en un absorbedor de fraccionamiento, donde se mezclan con un flujo concurrente de gasolina desbutanizada. Las fracciones ligeras se separan por calor en un rehervidor, enviándose el gas de la descarga a un absorbedor de esponja y el residuo a un desbutanizador. Una parte del hidrocarburo desbutanizado se recicla y el resto pasa a un divisor para la separación. Los gases de la parte superior van a un despropanizador para utilizarlos como carga en la unidad de alquilación (véase la Figura 78.25).

En las plantas de gas insaturado que manejan cargas de CFC puede producirse corrosión por ácido sulfhídrico y cianuros húmedos, además de por ácido sulfhídrico y depósitos en las secciones de alta presión de los compresores de gas, debido a los compuestos de amonio, cuando las cargas proceden del

Figura 78.25 • Proceso de una planta de gas insaturado.



Fuente: Adaptado de OSHA 1996.

coquificador retardado o del TCC. Existe riesgo de exposición a ácido sulfhídrico y a compuestos de aminas, como MEA, DEA y MDEA.

Procesos de mezcla de gasolina, combustible de destilación y material base para lubricantes

La mezcla es la combinación física de varias fracciones de hidrocarburos líquidos diferentes para obtener productos acabados con unas características específicas. Los productos se mezclan dentro del proceso por medio de un sistema de distribuidores, o bien fuera del proceso en tanques y recipientes. La mezcla de gasolina, destilados, combustible para aviones de reacción y materiales base para lubricantes dentro del proceso, se realiza inyectando cantidades proporcionales adecuadas de cada componente en la corriente principal, cuya turbulencia favorece una mezcla perfecta.

- Las gasolinas son mezclas de reformados, alquilatos, gasolina de destilación directa, gasolinas de craqueo térmico y catalítico, gasolina de coquificador, butano y aditivos apropiados.
- El fuel y el gasóleo diesel son mezclas de destilados y aceites reciclados, y el combustible para aviones de reacción puede ser un producto de destilación directa o estar mezclado con nafta.
- Los aceites lubricantes son mezclas de materiales base refinados.
- El asfalto es una mezcla de distintos materiales residuales, según el uso a que se destine.

A menudo se incorporan aditivos a la gasolina y los combustibles de automoción durante o después de la mezcla, para conferirles propiedades específicas no inherentes a los hidrocarburos de petróleo. Entre estos aditivos están los que mejoran el índice de octano, los antidetonantes, los antioxidantes, los inhibidores de goma, los antiespumantes, los inhibidores de la corrosión, los limpiadores de carburadores (anticarbonilla), los detergentes de limpieza de inyectores, los odorizantes de gasóleo diesel, los colorantes, los antiestáticos para destilados, los oxidantes de gasolina (metanol, etanol y metilbutiléter terciario), los desactivadores de metales y otros.

Las operaciones de mezcla, tanto dentro como fuera del proceso, requieren estrictos controles para mantener la calidad del producto. Deben limpiarse los derrames y repararse las fugas para evitar resbalones y caídas. Los aditivos, tanto en bidones como en sacos, deben manipularse correctamente para evitar fatiga y exposiciones. Durante la mezcla existe riesgo de contacto con aditivos, productos químicos, benceno y otros materiales peligrosos, por lo que se requieren controles técnicos apropiados, equipo de protección personal y una higiene adecuada para reducir al mínimo las exposiciones.

Operaciones auxiliares de las refinerías

Entre las operaciones auxiliares que sirven de soporte a los procesos de la refinería, están las que proporcionan calor y refrigeración de proceso, el alivio de presiones, el control de emisiones a la atmósfera, la recogida y tratamiento de las aguas residuales, el suministro de servicios básicos (energía, vapor, aire y gases para la planta), y el bombeo, almacenamiento, tratamiento y refrigeración del agua de proceso.

Tratamiento de las aguas residuales

Las aguas residuales de las refinerías comprenden el vapor condensado, el agua de separación, disoluciones cáusticas agotadas, descarga procedente de la purga de torres de refrigeración y calderas, agua de lavado, agua de neutralización de residuos ácidos y alcalinos, y otras aguas relacionadas con los procesos. Normalmente, las aguas residuales contienen hidrocarburos, materiales disueltos, sólidos en suspensión, fenoles, amoníaco, sulfuros y otros compuestos. El tratamiento de aguas residuales se aplica al agua de proceso, al agua de derrames y a las aguas cloacales antes de su descarga. En ocasiones, estos tratamientos requieren la obtención de permisos o exigen un reciclaje.

Existe riesgo de incendio si vapores procedentes de aguas residuales que contienen hidrocarburos entran en contacto con una fuente de ignición durante el proceso de tratamiento. Existe riesgo de exposición a los diversos productos químicos y residuales durante las operaciones de toma de muestras de proceso, inspección, mantenimiento y revisiones generales.

Tratamiento previo

El tratamiento previo consiste en la separación inicial de los hidrocarburos y sólidos contenidos en las aguas residuales. Se utilizan separadores API, placas interceptoras y estanques de decantación para eliminar los hidrocarburos, lodos oleosos y sólidos en suspensión mediante separación por gravedad, despumación y filtración. El agua residual ácida se neutraliza con amoníaco, cal o ceniza de sosa. El agua residual alcalina se trata con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, gas de chimenea rico en dióxido de carbono o con azufre. Algunas emulsiones de aceite en agua se calientan primero para facilitar la separación del aceite del agua. La separación por gravedad se basa en la diferencia entre la densidad del agua y la de los glóbulos de aceite inmiscibles, que permite eliminar el aceite libre despumándolo de la superficie del agua residual.

Eliminación del agua amarga

En los procesos de craqueo catalítico e hidrotreatmento, y siempre que se condensa vapor en presencia de gases que contienen ácido sulfhídrico, se produce agua que contiene sulfuros, conocida como agua amarga.

Con el agua residual que contiene sulfuros y/o amoníaco se utiliza un proceso de separación, y para eliminar los fenoles del agua residual se utiliza la extracción de disolventes. Tal vez sea necesaria la refrigeración del agua residual que se va a reciclar, con objeto de extraer el calor, y/o la oxidación mediante pulverización o separación con aire para eliminar los fenoles, nitratos y amoníaco que hayan quedado.

Tratamiento secundario

Después del tratamiento previo se eliminan los sólidos en suspensión por decantación o mediante flotación del aire disuelto. El agua residual con bajos niveles de sólidos se tamiza o se filtra, pudiendo añadirse floculantes para facilitar la separación. Se utilizan materiales de altas propiedades de adsorción en filtros de lecho fijo o se añaden al agua residual para formar un lodo que se elimina por decantación o filtración. Los procesos de tratamiento secundario degradan y oxidan biológicamente la materia orgánica soluble utilizando lodo activado, estanques no aireados o aireados, métodos de percolación o tratamientos anaerobios. Se utilizan otros métodos de tratamiento adicionales para eliminar aceites y productos químicos del agua residual.

Tratamiento terciario

Los tratamientos terciarios eliminan contaminantes específicos a fin de cumplir los requisitos de descarga exigidos por la normativa. Entre ellos están la cloración, la ozonización, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la adsorción por carbono activado y otros. Se puede difundir oxígeno comprimido en las corrientes de agua residual para oxidar ciertas sustancias químicas o satisfacer requisitos reglamentarios sobre contenido de oxígeno.

Torres de refrigeración

Las torres de refrigeración extraen calor del agua de proceso por evaporación y transferencia de calor latente entre el agua caliente y el aire. Hay dos tipos de torres, de contraflujo y de flujo cruzado.

- En la refrigeración por contraflujo, el agua de proceso caliente se bombea a la cámara situada en la parte más alta y se permite que caiga por la torre. A todo lo largo de ésta hay numerosos listones, o boquillas rociadoras, para dispersar el flujo de agua y facilitar la refrigeración. Simultáneamente, entra aire por la parte inferior de la torre, creándose así un flujo de aire concurrente en sentido contrario al del agua. Las torres de tiro inducido tienen los ventiladores en la salida de aire. Las torres de tiro forzado tienen los ventiladores o soplantes en la entrada de aire.
- Las torres de flujo cruzado introducen el flujo de aire en sentido perpendicular al flujo de agua por toda la estructura.

El agua refrigerante recirculada debe tratarse para eliminar las impurezas y cualquier hidrocarburo disuelto. Las impurezas del agua refrigerante corroen y se incrustan en las tuberías y en los intercambiadores de calor; las sales disueltas se incrustan en las tuberías, y las torres de refrigeración de madera resultan dañadas por microorganismos.

El agua de las torres de refrigeración pueden contaminarla los materiales y subproductos de proceso, como el dióxido de azufre, el ácido sulfhídrico y el dióxido de carbono, con las consiguientes exposiciones. Existe riesgo de exposición a productos químicos de tratamiento del agua o a ácido sulfhídrico cuando se tratan aguas residuales y se utilizan conjuntamente torres de refrigeración. Al estar el agua saturada de oxígeno por haber sido refrigerada con aire, las posibilidades de corrosión son mayores. Un medio de prevenir la corrosión es añadir al agua refrigerante un material que forme una película protectora sobre las tuberías y otras superficies metálicas.

Cuando el agua refrigerante está contaminada con hidrocarburos, se desprenden vapores inflamables y se mezclan con el aire de descarga. Si hay una fuente de ignición o se produce una chispa eléctrica, existe la posibilidad de que se declare un incendio. También se corre este riesgo cuando hay zonas relativamente secas en torres de refrigeración de tiro inducido de estructura combustible. La interrupción de la alimentación eléctrica a los ventiladores de las torres de refrigeración o a las bombas de agua puede tener graves consecuencias en las operaciones de proceso.

Generación de vapor

El vapor se produce por medio de operaciones con calentadores y calderas en centrales generadoras de vapor y en diversas unidades de proceso, utilizando calor producido por gas de chimenea u otras fuentes. Ente los sistemas de generación de vapor están los siguientes:

- calentadores (hornos), con sus quemadores y un sistema de aire de combustión;
- sistemas de tiro o de presión para extraer del horno el gas de chimenea, sopladores de hollín, y sistemas de aire comprimido que sellan las aberturas para impedir que escape el gas de chimenea;
- calderas, formadas por varios tubos que transportan la mezcla de agua y vapor a través del horno propiciando la máxima transferencia térmica (estos tubos pasan entre colectores de distribución de vapor situados en la parte superior de la caldera y colectores de agua situados en el fondo de la misma),
- colectores de vapor que recogen éste y lo envían al sobrecalentador antes de que entre en el sistema de distribución de vapor.

En la generación de vapor, la operación con mayor potencial de riesgo es la puesta en marcha del calentador. Cabe la posibilidad de que se forme una mezcla inflamable de gas y aire por pérdida de la llama en uno o más quemadores durante el encendido. Para cada tipo de unidad se requieren procedimientos de arranque específicos, como purga antes del encendido y procedimientos de urgencia en caso de fallo de encendido o pérdida de la llama del quemador. Si disminuye el caudal de agua de caldera y se secan las calderas, los tubos se sobrecalientan y se averían. El exceso de agua pasa al sistema de distribución de vapor y daña las turbinas. Las calderas deben tener sistemas de purga continua o intermitente para extraer el agua de los colectores de vapor y limitar la formación de incrustaciones en los álabes de la turbina y en los tubos del sobrecalentador. Se han de tomar precauciones para no calentar en exceso el sobrecalentador durante el arranque y la parada. Deberán proveerse fuentes de combustible alternativas por si se perdiese el suministro de gas combustible debido a una parada o una emergencia de la unidad de la refinería

Combustible para los calentadores

En los calentadores se utiliza cualquier combustible o combinación de combustibles, como gas de refinería, gas natural, fuel y carbón en polvo. El gas de descarga de la refinería se recoge de las unidades de proceso y se combina con gas natural y GPL en un colector de compensación de gas combustible. Dicho colector proporciona una presión constante en el sistema, combustible con un contenido energético en Kcal/h bastante estable y separación automática de los líquidos en suspensión en el gas, al tiempo que previene el arrastre de grandes cúmulos de condensado al sistema de distribución.

Normalmente, el fuel es una mezcla de petróleo crudo de refinería y residuos de destilación directa y de craqueo, mezclados con otros productos. El sistema de fuel suministra combustible a los calentadores y generadores de vapor de las unidades de

proceso a las temperaturas y presiones necesarias. El fuel se calienta hasta la temperatura de bombeo, se aspira a través de un tamiz de malla gruesa, se bombea a un calentador de temperatura controlada y después se hace pasar por un tamiz de malla fina antes de quemarlo. Antes de quemar el gas combustible se extraen de él los líquidos utilizando deshidratadores previstos en las unidades de proceso.

En uno de los procedimientos de generación de calor a partir de las unidades de proceso, calderas de monóxido de carbono (CO) recuperan el calor de las unidades de craqueo catalítico quemando totalmente el monóxido de carbono contenido en el gas de chimenea. En otros procesos, unidades de recuperación de calor residual utilizan el calor del gas de chimenea para producir vapor.

Distribución del vapor

Normalmente, el vapor se genera en calentadores y calderas combinados en una sola unidad. El vapor sale de las calderas a la máxima presión requerida por las unidades de proceso o el grupo electrógeno. A continuación, la presión del vapor se reduce en turbinas que accionan bombas y compresores de proceso. Cuando el vapor de la refinería se emplea también para accionar generadores de turbina de vapor para producir electricidad, el vapor debe producirse a una presión muy superior de la que se requiere para el vapor de proceso. El sistema de distribución de vapor se compone de válvulas, racores, tuberías y conexiones adecuados para la presión del vapor que se transporta. La mayor parte del vapor que se utiliza en la refinería se transforma en agua por condensación en los intercambiadores de calor y se reutiliza como agua de caldera o se descarga al sistema de tratamiento de aguas residuales.

Agua de caldera procedente de vapor

El suministro de agua de caldera es una parte importante de la generación de vapor. El peso del agua que entra en el sistema de generación de vapor debe ser siempre igual al del vapor que sale de ella. El agua utilizada para generar vapor ha de estar libre de contaminantes, como minerales e impurezas disueltas que dañan el sistema o afectan a la operación. Los materiales en suspensión (limo, materias cloacales y petróleo), que forman lodos e incrustaciones, se extraen del agua por coagulación o filtración. Los gases disueltos, en especial el dióxido de carbono y el oxígeno, que provocan corrosión de las calderas, se eliminan mediante desaireación y tratamiento. Los minerales disueltos, como sales metálicas, calcio y carbonatos, que producen incrustaciones y corrosión, y depósitos en los álabes de las turbinas, se tratan con cal o ceniza de sosa para extraerlos del agua por precipitación. Dependiendo de sus características, el agua bruta de caldera se trata por clarificación, decantación, filtración, intercambio iónico, desaireación o tratamiento interno. También debe tratarse el agua de refrigeración recirculada, para eliminar hidrocarburos y otros contaminantes.

Calentadores, intercambiadores de calor y enfriadores de proceso

Los calentadores e intercambiadores de calor de proceso precalentan las cargas de las torres de destilación y de los procesos de la refinería hasta las temperaturas de reacción. La mayor parte del calor suministrado a las unidades de proceso proviene de los calentadores caldeados situados en los precalentadores de crudo y de unidades de reforma, calentadores de coquificador y rehervidores de columna grande, alimentados con gas de refinería o gas natural, destilado y aceites residuales. Los calentadores suelen estar diseñados para operaciones de proceso específicas, y la mayoría son cilíndricos y verticales o en forma de cajón. Los

intercambiadores utilizan como fuente de calor vapor o hidrocarburo caliente, transferido desde alguna otra sección del proceso.

También se extrae calor de algunos procesos por medio de intercambiadores de aire y agua, haces de tubos con aletas refrigerados por ventilador, enfriadores de gas y de líquido y condensadores superiores, o transfiriendo el calor a otros sistemas. El sistema básico de refrigeración por compresión mecánica de vapor está diseñado para dar servicio a una o más unidades de proceso, y comprende evaporador, compresor, condensador, elementos de control y tuberías. Los refrigerantes normalmente utilizados son el agua, una mezcla de alcohol y agua o diversas disoluciones de glicol.

Para reducir el riesgo de explosiones al encender hornos calentadores se requiere un medio que permita un tiro o una purga de vapor adecuados. Cada tipo de unidad requiere unos procedimientos específicos de arranque y de emergencia. Si el fuego llega a los haces de tubos con aletas refrigerados por ventiladores, puede producirse una avería por exceso de calor. Si se produce un escape de producto inflamable de un intercambiador de calor o de un enfriador a causa de una fuga, hay peligro de incendio.

Antes de desmontar un cabezal o de colocar tapones hay que asegurarse de que la presión de los tubos del calentador se ha anulado por completo. Debe considerarse la provisión de un dispositivo de descarga de presión en los sistemas de tuberías de los intercambiadores de calor por si se bloqueasen estando llenos de líquido. Si fallan los elementos de control, pueden producirse variaciones de presión y temperatura en uno u otro lado del intercambiador. Si fallan los tubos de éste y la presión de proceso es mayor que la del calentador, es posible que entre producto en el calentador con las lógicas consecuencias corriente abajo. Si la presión es menor, la corriente del calentador podría entrar en la de fluido de proceso. Si se produce una pérdida de circulación en enfriadores de líquido o de gas, el aumento de temperatura del producto podría afectar a las operaciones corriente abajo y sería necesaria una descarga de presión.

Dependiendo del combustible, de la operación del proceso y del diseño de la unidad, existe riesgo de exposición a ácido sulfhídrico, monóxido de carbono, hidrocarburos, lodos de agua de caldera de vapor y productos químicos de tratamiento del agua. Debe evitarse el contacto de la piel con la descarga de la caldera, que puede contener compuestos fenólicos. Existe riesgo de exposición a calor radiante, vapor sobrecalentado e hidrocarburos calientes.

Sistemas de descarga de presión y de llama

Entre los controles técnicos incorporados a los procesos están la reducción de las concentraciones de vapores inflamables mediante ventilación, dilución e inertización. Se recurre a la presurización para mantener las salas de control a una presión superior a la atmosférica, a fin de reducir la posibilidad de entrada de vapores. Se utilizan sistemas de descarga de presión para controlar los vapores y líquidos liberados por dispositivos limitadores de presión y por las purgas. La descarga de presión es una operación automática y prevista, que se produce cuando la presión de la operación alcanza un nivel predeterminado. Por purga se entiende la descarga intencionada de material; es el caso de las purgas de arranque de unidades de proceso, purgas de hornos paradas y emergencias. La despresurización de vapores es la extracción rápida de los vapores de recipientes de presión en caso de emergencia. Para ello se utiliza un disco de ruptura, cuya presión suele ser más alta que la de la válvula de descarga.

Válvulas de seguridad

Las válvulas de seguridad, utilizadas para controlar presiones de aire, vapor, gas e hidrocarburos en fase de vapor y en fase líquida,

abren en función del aumento proporcional de presión por encima de la presión normal de trabajo. Diseñadas principalmente para liberar grandes volúmenes de vapor, suelen abrir instantáneamente a su máxima capacidad. La sobrepresión necesaria para abrir las válvulas de descarga de líquido, en la que no se requiere la descarga de grandes volúmenes, aumenta a medida que la válvula abre debido a la creciente resistencia del muelle. Cuando se requiere mayor estanqueidad y descargas de mayor volumen, se utilizan válvulas de seguridad pilotadas, con una capacidad hasta seis veces mayor que la de las válvulas de seguridad normales. Generalmente, los líquidos no volátiles se bombean a sistemas de separación y recuperación de aceite y agua, y los volátiles se envían a unidades que trabajan a menor presión.

Llamas

Un sistema cerrado característico de descarga de presión y llama, está constituido por válvulas de seguridad y conductos procedentes de las unidades de proceso para recogida de las descargas, colectores de separación para separar vapores y líquidos, sellos y/o gas de purga para protección contra retroceso de llama, y un sistema de llama y encendedor que quema los vapores si no está permitida la descarga directa a la atmósfera. Es posible inyectar vapor en la punta de la llama para reducir el humo visible.

No debe permitirse la descarga de líquidos a un sistema de evacuación de vapor. Los colectores de llama y las llamas han de ser lo bastante grandes para hacer frente a purgas de emergencia, y los colectores deben estar provistos de dispositivos de descarga contra sobrepresiones. Se utilizarán válvulas de descarga de presión cuando exista riesgo de sobrepresión en procesos de refinación, como la producida por las siguientes causas:

- pérdida de agua refrigerante, lo que provoca un gran aumento de la pérdida de carga en los condensadores con el consiguiente aumento de presión en la unidad de proceso;
- rápida vaporización y aumento de presión por inyección de un líquido de bajo punto de ebullición (agua, por ejemplo) en un recipiente de proceso que trabaja a mayores temperaturas;
- expansión del vapor y sobrepresión consiguiente por excesiva temperatura del vapor de proceso, mal funcionamiento de los calentadores o incendio;
- fallo de controles automáticos, bocas de salida cerradas, avería de intercambiadores de calor, etc.;
- explosión interna, reacción química, expansión térmica, gases acumulados, etc.,
- pérdida de reflujo, con el resultado de un aumento de presión en las torres de destilación.

Como la cantidad de reflujo afecta al volumen de vapores que salen de la torre de destilación la pérdida de volumen provoca una pérdida de carga en los condensadores y un aumento de la presión en las torres de destilación.

El mantenimiento es importante, ya que es necesario que las válvulas funcionen correctamente. Entre los problemas de funcionamiento más comunes de las válvulas están los siguientes:

- no abrir a la presión de tarado por taponamiento de la entrada o la salida de la válvula o por corrosión, lo que impide el correcto funcionamiento del portadisco y las guías;
- no cerrar después de la apertura debido a la presencia de suciedad, corrosión o depósitos en el asiento o las piezas móviles, o de sólidos en la corriente de gas que cortan el disco de la válvula,
- vibración y apertura prematura por ser la presión de trabajo demasiado próxima al punto de consigna del tarado de la válvula.

Servicios básicos

Water. Dependiendo de la localización y de los recursos comunes, las refinaciones utilizan la red pública de abastecimiento de agua para sus necesidades de agua potable y de proceso, o bien han de bombear y tratar su propia agua potable. El tratamiento requiere varias operaciones, desde desalinización hasta filtrado, cloración y análisis.

Aguas cloacales. Asimismo, dependiendo de la disponibilidad de plantas depuradoras externas comunes o privadas, las refinaciones tienen que encargarse de la obtención de permisos, recogida, depuración y descarga de sus aguas cloacales.

Energía eléctrica. Las refinaciones reciben electricidad de fuentes externas o producen su propia energía eléctrica, utilizando grupos electrógenos accionados por turbinas de vapor o motores de combustión interna. Las distintas zonas se clasifican en función del tipo de protección eléctrica necesaria para evitar la inflamación de vapores a causa de una chispa o confinar una explosión dentro del equipo eléctrico. Las subcentrales eléctricas, situadas normalmente en zonas no clasificadas, lejos de las fuentes de vapores de hidrocarburos inflamables o del agua rociada en las torres de refrigeración, contienen transformadores, disyuntores e interruptores de circuitos de alimentación. Las subcentrales suministran energía a estaciones de distribución situadas en las zonas de las unidades de proceso. Las estaciones de distribución pueden estar ubicadas en zonas clasificadas siempre que cumplan los requisitos de clasificación eléctrica. Normalmente, utilizan un transformador lleno de líquido provisto de un seccionador lleno de aceite o de desconexión al aire.

Deberán adoptarse las precauciones de seguridad eléctrica normales, es decir, pisar en seco, letreros de aviso de "alta tensión" y cubiertas anticontacto, como protección contra la electrocución. Los empleados deberán conocer perfectamente los procedimientos de trabajo correctos en relación con la seguridad eléctrica en la refinación. Se utilizarán medios de bloqueo, etiquetas de advertencia y otras prácticas seguras de trabajo para evitar la conexión imprevista de equipos eléctricos de alta tensión mientras se trabaja en los mismos. Pueden producirse exposiciones peligrosas al trabajar en transformadores e interruptores que contienen un líquido dieléctrico que requiere precauciones de manipulación especiales. De estas cuestiones se ocupa con mayor amplitud otra sección de la *Enciclopedia*.

Operaciones con turbinas y compresores de gas y de aire

Compresores de aire y de gas

Los sistemas de extracción, ventilación y abastecimiento de aire de las refinaciones están diseñados para capturar o diluir los gases, humos, polvos y vapores que contaminan los espacios de trabajo o la atmósfera exterior. Los contaminantes capturados se recuperan, si es posible, o se conducen a sistemas de evacuación después de limpiarlos o incinerarlos. Entre los sistemas de abastecimiento de aire se incluyen: compresores, enfriadores, calderines, deshumidificadores, elementos de control y tuberías de distribución. También se emplean soplantes para suministrar aire a determinados procesos. Se utiliza aire comprimido de la planta para el funcionamiento de herramientas neumáticas, regeneración de catalizadores, calentadores de proceso, descoquización con vapor y aire, oxidación de agua amarga, desmercaptanización de gasolinas, soplado de asfalto y otras aplicaciones. También se provee aire comprimido de instrumentación para utilizarlo en instrumentos y controles neumáticos, motores neumáticos y conexiones de purga, y gas de planta (por ejemplo, nitrógeno) para la inertización de recipientes y otros usos. Para la producción de gas y aire comprimidos se utilizan compresores alternativos y centrífugos.

Los compresores de aire deben ubicarse de manera que la aspiración no absorba vapores inflamables o gases corrosivos. Existe riesgo de incendio si se produce una fuga en los compresores de gas. Se necesitan colectores de separación para evitar que penetren oleadas de líquido en estos compresores. Si los gases están contaminados con materiales sólidos, deberán utilizarse tamices. La avería de los controles de los compresores automáticos afecta a los procesos. Si existe la posibilidad de que la presión máxima supere la presión de diseño de un compresor o equipo de proceso, deberán montarse dispositivos de descarga de presión. Es necesario cubrir con protecciones adecuadas las piezas móviles expuestas de los compresores. Los edificios donde estén instalados los compresores deberán tener la correspondiente clasificación eléctrica, y medios para su adecuada ventilación.

Cuando se utilice aire de planta como complemento del aire de instrumentación, las interconexiones deberán estar antes del sistema de deshumidificación del aire de instrumentación para prevenir la contaminación de los instrumentos con humedad. Tal vez sean necesarias fuentes alternativas para el aire de instrumentación (por ejemplo, nitrógeno), por si se producen cortes de energía o averías de compresores. Se adoptarán medidas de seguridad que garanticen que el gas, el aire de planta y el aire de instrumentación no puedan utilizarse como fuente de aire para respiración o para la presurización de sistemas de agua potable.

Turbinas

Generalmente, las turbinas son impulsadas por gas o vapor y se utilizan para accionar bombas, compresores, soplantes y otros equipos de proceso de las refinerías. El vapor entra en las turbinas a altas temperaturas y presiones, se expande y es guiado por álabes fijos para impulsar los álabes giratorios.

Las turbinas de vapor utilizadas en sistemas de escape que trabajan al vacío necesitan una válvula de seguridad en el lado de descarga con fines de protección y para mantener el vapor en caso de fallo del vacío. Si existe la posibilidad de que la presión máxima en funcionamiento supere la presión de diseño, las turbinas de vapor necesitan dispositivos de descarga de presión. Debe considerarse el empleo de reguladores de velocidad y moderadores de sobrevelocidad en las turbinas.

Bombas, tuberías y válvulas

Para impulsar los hidrocarburos, el agua de proceso, el agua para extinción de incendios y las aguas residuales a través de la refinería, se utilizan bombas centrífugas y volumétricas (de movimiento alternativo). Las bombas son accionadas por motores eléctricos, turbinas de vapor o motores de combustión interna.

Los hidrocarburos, el vapor, el agua y otros productos se distribuyen por las instalaciones a través de sistemas de tuberías de fluidos básicos y de proceso. Los sistemas están dimensionados y construidos con materiales que dependen del tipo de servicio, presión, temperatura y naturaleza de los productos. Las tuberías tienen conexiones de purga, drenaje y toma de muestras, así como dispositivos de corte y obturación. En función de su cometido se utilizan diferentes tipos de válvulas: de compuerta, de bypass, esféricas y de bola, obturadoras, de bloqueo y de purga, y de retención, y pueden accionarse manual o automáticamente.

Las válvulas y la instrumentación que requieren mantenimiento u otras intervenciones, han de ser accesibles desde el suelo o desde una plataforma de trabajo. Pueden utilizarse válvulas telecontroladas, válvulas contra incendios y válvulas de incomunicación para limitar la pérdida de producto en las tuberías de aspiración de las bombas en caso de fuga o incendio. Como protección contra escapes las conexiones activas de purga

y drenaje se dotan de una doble válvula de bloqueo o de una válvula de bloqueo y un tapón o una brida ciega. Dependiendo del producto y el tipo de servicio, se necesitan medidas para evitar el refluo desde el conducto de descarga. Es posible adoptar medidas preventivas para evitar la rotura de las tuberías por dilatación, movimiento y cambios de temperatura. Si las bombas funcionan con flujo reducido o sin flujo pueden calentarse en exceso y romperse. La avería de los controles automáticos de las bombas puede provocar desviaciones de la presión y la temperatura de proceso. Si las bombas quedan expuestas a presiones excesivas deben preverse dispositivos de alivio de presión en las tuberías de descarga.

Almacenamiento en depósitos

En toda la refinería se utilizan depósitos atmosféricos y a presión para el almacenamiento de crudos, hidrocarburos intermedios (los que se utilizan para proceso) y productos terminados, tanto en fase líquida como gaseosa. También hay depósitos para agua contra incendios, agua de proceso y de tratamiento, ácidos, aire e hidrógeno, aditivos y otros productos químicos. El tipo, estructura, capacidad y ubicación de los depósitos depende de su uso y de la naturaleza, presión de vapor, punto de inflamación y punto de goteo de los materiales almacenados. En las refinerías se utilizan muchos tipos de depósitos, siendo los más sencillos los depósitos de superficie al exterior, de techo cónico, para el almacenamiento de líquidos combustibles (no volátiles), como gasóleo diesel, fuel y aceite lubricante. Los depósitos abiertos por arriba y los depósitos cubiertos (interiores), de techo flotante, en los que se almacenan líquidos inflamables (volátiles) como gasolina y petróleo crudo, restringen el espacio disponible entre la superficie superior del producto y el techo del depósito, con el fin de mantener una atmósfera rica en vapor que excluya la ignición.

Existe riesgo de incendio si los depósitos de almacenamiento de hidrocarburos se llenan en exceso o presentan fugas de líquido y vapores que permiten que estos entren en contacto con fuentes de ignición. En las refinerías se deben establecer procedimientos de aforo y recepción de productos para controlar los llenados excesivos, o prever sistemas automáticos de control y señalización de reboses en los depósitos. Estos últimos se dotan de sistemas fijos o semifijos de protección contra incendios por medio de espuma y agua.

Pueden montarse en los depósitos válvulas telecontroladas, válvulas de incomunicación y válvulas contra incendios, para cierre o bombeo al exterior en caso de incendio en el interior del depósito o en el dique o zona de almacenamiento del mismo. Se utilizan programas de ventilación, limpieza y entrada en espacios confinados para controlar el trabajo en el interior de los depósitos, y sistemas de autorización de trabajos con empleo de calor para controlar las fuentes de ignición en los depósitos de almacenamiento y a su alrededor.

Manipulación, expedición y transporte

Las operaciones finales de la refinería consisten en la canalización de gases e hidrocarburos líquidos en oleoductos y gasoductos, y su carga en vagones y camiones cisterna, y barcos y barcasas para su transporte a las terminales y consumidores. Las características de los productos, necesidades de distribución, requisitos de embarque y prevención de incendios, criterios de protección medioambiental y procedimientos operativos, son importantes al diseñar muelles marítimos, llenaderas y conectores múltiples de oleoductos. Deben establecerse y convenirse procedimientos operativos entre remitente y destinatario, y mantenerse las comunicaciones durante la transferencia del producto. Los camiones y vagones cisterna se cargan por la parte superior o inferior. La carga y descarga de gas licuado de petróleo (GLP) requiere consideraciones especiales además de las necesarias para los

hidrocarburos líquidos. Cuando proceda, deberán preverse sistemas de recuperación de vapores en las llenaderas y en los muelles marítimos.

Unas prácticas seguras de trabajo y unos equipos de protección personal adecuados son necesarios durante la carga y la descarga, limpieza de derrames por fugas, o al realizar tareas de aforo, inspección, toma de muestras o mantenimiento en instalaciones de carga o sistemas de recuperación de vapores. En caso de emergencia como, por ejemplo, el rebose del compartimiento de un camión o vagón cisterna, deberá detenerse o desviarse la carga.

En las refinerías se utilizan varios productos químicos tóxicos y peligrosos diferentes, desde las pequeñas cantidades de reactivos de análisis que se emplean en los laboratorios hasta las grandes cantidades de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico utilizadas en el procesado alcalino. Tales productos químicos deben recibirse, almacenarse y manipularse correctamente. Los fabricantes de productos químicos facilitan información sobre la seguridad del material, utilizada por las refinerías para aplicar procedimientos de seguridad, controles técnicos, requisitos de protección personal y procedimientos de manipulación de productos químicos en respuesta a emergencias.

La naturaleza del riesgo en las instalaciones de carga y descarga depende de los productos que se carguen y de los que se hayan transportado anteriormente en el vagón o camión cisterna, o en el barco. El interconectado iguala la carga eléctrica entre la llenadera y el camión o vagón cisterna. La puesta a tierra previene la circulación de corrientes parásitas en las instalaciones de llenado de camiones y vagones cisterna. En las conexiones de tuberías de los muelles marítimos se utilizan bridas aislantes para prevenir la acumulación y las descargas de electricidad estática. En los conductos de recuperación de vapores de las llenaderas y los muelles de carga marítimos se instalan apagallamas para impedir el retroceso de llama. Siempre que se permita la carga con conmutación, deberán establecerse y seguirse procedimientos de seguridad.

Se deberán prever sistemas de corte automáticos o manuales en los tubos de carga superiores e inferiores de las llenaderas y muelles marítimos, para el caso de que se produzcan fugas o reboses. En los muelles y en las llenaderas de carga superior a veces es necesario instalar medios de protección anticaídas, como barandillas. Pueden preverse sistemas de drenaje y recuperación en las llenaderas, para el desagüe de aguas pluviales, en los muelles y para la recogida de vertidos por fugas o derrames. En las instalaciones de carga de GLP es preciso adoptar precauciones para no sobrecargar o sobrepresurizar los vagones o camiones cisterna.

Actividades e instalaciones de soporte de las refinerías

Como soporte de los procesos de las refinerías se requieren diversas instalaciones, actividades y programas diferentes, cada uno con sus propios requisitos específicos en cuanto a salud y seguridad, dependiendo de la ubicación de la refinería y de los recursos disponibles en la misma.

Actividades administrativas

Según la filosofía de la empresa de refino y la disponibilidad de servicios comunitarios, son necesarias una gran variedad de actividades administrativas de soporte para asegurar la continuidad de las operaciones de la refinería. La función que regula los movimientos de entrada y salida (así como internos) del petróleo de la refinería es exclusiva de estas instalaciones. Las funciones administrativas pueden desglosarse como sigue. El funcionamiento diario de las unidades de proceso corresponde a la función de

operaciones. Otra función es la de las gestiones necesarias para asegurar la continuidad del abastecimiento de petróleo crudo. Entre otras actividades funcionales se incluyen los servicios médicos (tanto de urgencia como de asistencia sanitaria continuada), comidas, servicios técnicos, servicios de conserjería y las funciones generales de administración y dirección comunes a la mayoría de las industrias: contabilidad, compras, relaciones humanas, etc. La función de formación de la refinería se ocupa de la cualificación de supervisores y empleados, y de la formación profesional del personal, en la que se incluyen la formación inicial, la de repaso y la de corrección, así como de la orientación y formación de empleados y contratistas en procedimientos para situaciones de emergencia y en prácticas y procedimientos de trabajo seguros.

Construcción y mantenimiento

La continuidad y seguridad de las operaciones de las refinerías depende del establecimiento y puesta en práctica de programas y procedimientos de mantenimiento periódico y preventivo, y de la posibilidad de efectuar sustituciones en caso necesario. Las *revisiones generales*, en las que se para la totalidad de la refinería o unidades de proceso completas para la revisión general y sustitución de todo el equipo a la vez, es un tipo de programa de mantenimiento preventivo exclusivo de las industrias de transformación. Las actividades de integridad mecánica (revisión, reparación, prueba y certificación de válvulas y dispositivos de descarga), que forman parte del programa de gestión de la seguridad de proceso, son importantes para la continuidad y seguridad de las operaciones de una refinería, al igual que lo son las órdenes de trabajo de mantenimiento para asegurar la eficacia continuada del programa de "gestión de cambios" de la refinería. Los programas de permisos para trabajar controlan los trabajos térmicos y las medidas de seguridad de trabajo, tales como el aislamiento y bloqueo, y la entrada en espacios confinados. Los talleres de mantenimiento e instrumentación tienen, entre otros, los siguientes cometidos:

- trabajos delicados y de precisión para la comprobación, mantenimiento y calibración de controles, instrumentos y ordenadores de la refinería;
- soldadura;
- reparación y revisión de equipos;
- mantenimiento de vehículos,
- carpintería, etc.

La salud y la seguridad en la construcción y el mantenimiento dependen de algunos de los siguientes programas.

Aislamiento

La seguridad en el mantenimiento, reparación y sustitución de equipos en unidades de proceso, exige con frecuencia aislar los depósitos, recipientes y conductos para excluir la posibilidad de entrada de líquidos o vapores inflamables en una zona donde se estén realizando trabajos térmicos. Generalmente, el aislamiento se consigue desconectando y cerrando todas las tuberías que desembocan o parten del recipiente; taponando u obturando la tubería en una conexión próxima al depósito o recipiente; o cerrando un doble juego de válvulas de bloqueo en la tubería, si lo hay, y abriendo una válvula de purga entre dos válvulas cerradas.

Bloqueo/etiquetado

Los programas de bloqueo y etiquetado evitan la activación inadvertida de equipos eléctricos, mecánicos, hidráulicos o neumáticos durante su reparación o mantenimiento. Antes de empezar a trabajar en cualquier equipo de funcionamiento eléctrico, se deberá bloquear o etiquetar el interruptor automático o el

interruptor general del mismo y se deberá comprobar que no es posible accionarlo. Los equipos mecánicos, hidráulicos y neumáticos deberán desactivarse y su fuente de alimentación bloquearse o etiquetarse antes de empezar a trabajar en ellos. También deberán bloquearse o etiquetarse las válvulas que cierren conductos en los que se esté trabajando, para evitar su apertura no autorizada.

Metalurgia

La metalurgia se utiliza para asegurarse de la resistencia e integridad continuadas de los conductos, recipientes, depósitos y reactores sujetos a corrosión por los ácidos, las sustancias corrosivas, el agua amarga, los gases y otros productos químicos creados y utilizados en el procesado de petróleo crudo. En toda la refinería se utilizan métodos de ensayo no destructivos para detectar corrosiones y desgastes excesivos antes de que se produzca el fallo. Es necesario adoptar precauciones de seguridad especiales para evitar exposiciones excesivas a los trabajadores que manipulan o están expuestos a equipos de ensayo, colorantes y productos químicos radiactivos.

Almacenes

En los almacenes se guardan no sólo las piezas, materiales y equipo necesarios para la continuidad de las operaciones de la refinería, sino también productos químicos y aditivos envasados que se utilizan en el mantenimiento, procesado y mezcla. En los almacenes se guardan asimismo suministros de las ropas y equipos de protección personal necesarios, como cascos, guantes, delantales, protección ocular y facial, protección respiratoria, calzado de seguridad e impermeable, ropas ignífugas y ropas protectoras contra los ácidos. Es necesario un correcto almacenamiento y separación de los líquidos inflamables y combustibles y de los productos químicos peligrosos, para evitar derrames, incendios y la mezcla de productos incompatibles.

Laboratorios

Los laboratorios se encargan de determinar el valor y consistencia de los crudos de petróleo antes del procesado, así como de realizar las pruebas necesarias para el control de calidad de los productos acabados. El personal de laboratorio debe tener la formación necesaria para detectar los riesgos inherentes a la manipulación y mezcla de productos químicos tóxicos y líquidos inflamables, y protegerse a sí mismos y a los demás.

Seguridad e higiene ambiental e industrial

Otras actividades importantes de soporte de las refinerías son la seguridad, prevención y protección contra incendios, protección del medio ambiente e higiene industrial. Pueden realizarse como funciones independientes o integradas en las operaciones de la refinería. Con frecuencia, las actividades de seguridad, medidas especiales de precaución y reacción para situaciones de emergencia y prevención y protección contra incendios suelen formar parte de la misma función dentro de una refinería. La función de seguridad está integrada en programas de gestión de la seguridad de procesos como parte de los equipos de revisión de diseño, revisión antes y durante la construcción, y revisión previa a la puesta en marcha. La función de seguridad suele ser de ayuda en el proceso de calificación de contratistas, en el de revisión de las actividades de éstos y el de investigación de incidentes en los que intervienen empleados y contratistas. El personal de seguridad puede encargarse de supervisar actividades que requieren permisos, como la entrada en espacios confinados y los trabajos con empleo de calor; y de comprobar la disponibilidad y operatividad de los extintores de incendios portátiles, instalaciones de descontaminación, duchas de seguridad, puestos de lavados oculares, dispositivos de detección y alarmas fijos, y aparatos

respiradores autónomos de emergencia colocados en lugares estratégicos para utilizarlos en caso de un escape de gas tóxico.

Programas de seguridad. La función de seguridad de la refinería suele incluir la elaboración y administración de diversos programas de seguridad y prevención de incidentes, entre ellos los siguientes:

- revisiones de diseño, construcción y antes de la puesta en marcha;
- investigación e informes de accidentes, incidentes y cuasierrores;
- planes de precaución y programas de reacción para situaciones de emergencia;
- programa de seguridad de contratistas;
- prácticas y procedimientos seguros de trabajo;
- bloqueo/etiquetado;
- entrada en espacios confinados e inertes;
- andamiajes;
- programa de seguridad eléctrica, puesta a tierra de equipos y protección frente a averías;
- colocación de cubiertas de protección en máquinas;
- señales y rótulos de seguridad,
- sistemas de permisos para trabajos térmicos, trabajo seguro y entrada.

Brigadas de bomberos. Las brigadas de bomberos y el personal especializado en emergencias de las refinerías están formados por equipos a tiempo completo; empleados de la refinería designados al efecto (operarios y personal de mantenimiento con formación y designados para responder ante emergencias, además de sus quehaceres normales) o una combinación de ambas cosas. Además de incendios, tradicionalmente estos equipos responden a otros incidentes en la refinerías, como escapes de ácidos o gases, salvamentos en recipientes o depósitos, derrames, etc. La función de protección contra incendios puede encargarse de la inspección y comprobación de detectores y señales de incendio, así como de los sistemas y equipos de protección contra incendios fijos y portátiles (autobombas, bombas de incendios, tuberías de agua de extinción, hidrantes, mangueras y lanzas).

La lucha contra incendios en las refinerías se diferencia de la normal en que suele ser preferible permitir que ciertos incendios continúen en lugar de extinguirlos. Además, cada tipo de líquido, gas o vapor de hidrocarburo tiene unas características únicas en cuanto a la química de los incendios, que es preciso conocer a la perfección para controlar óptimamente los incendios respectivos. Por ejemplo, la extinción de un incendio de vapores de hidrocarburo sin detener primero la emisión de los vapores, lo único que haría sería crear continuamente una nube de gases, con probable reignición y explosión. Los incendios en depósitos que contienen petróleo crudo y residuos pesados deben combatirse con métodos específicos de lucha contra incendios para evitar la posibilidad de una explosión o de la ebullición del contenido del depósito.

Normalmente, los incendios de hidrocarburos se extinguen deteniendo el flujo de producto y permitiendo que el fuego continúe mientras se lanza agua refrigerante para proteger los equipos, depósitos y recipientes cercanos de la exposición al calor. Muchos sistemas fijos de protección contra incendios están diseñados con este fin específico. La lucha contra incendios en unidades de proceso a presión requiere una consideración y formación especiales, sobre todo cuando intervienen catalizadores como el ácido fluorhídrico. Para extinguir incendios de hidrocarburos y controlar emisiones de vapor se utilizan ciertos productos químicos antifuego especiales: polvo seco y disoluciones de espuma y agua.

Preparación para emergencias. Las refinerías necesitan desarrollar y ejecutar planes de respuesta a emergencia ante situaciones potenciales de explosión, incendio, emisiones y salvamentos. Los planes de emergencia deberían incluir la utilización de ayuda externa (contratistas, ayudas del gobierno y ayuda mutua), así como la disponibilidad de suministros y equipos especiales, como espuma extintora y materiales de contención y absorción de derrames.

Análisis de gases y vapores

En las refinerías se realizan actividades de vigilancia, toma de muestras y análisis de gases, partículas y vapores para asegurarse de que es posible trabajar con seguridad y de que es posible llevar a cabo los procesos sin exposiciones tóxicas o peligrosas, explosiones o incendios. Se realizan pruebas atmosféricas utilizando diversos métodos e instrumentos para medir el contenido de oxígeno y los vapores y gases de hidrocarburos, y determinar si existen niveles de exposición tóxicos y peligrosos. Antes de utilizarlos, los instrumentos deben ser correctamente calibrados y ajustados por personas cualificadas, para garantizar la fiabilidad y exactitud de las mediciones. Dependiendo de la ubicación del lugar de trabajo, el potencial de riesgo y el tipo de trabajo que se realiza, las pruebas, tomas de muestras y controles de vigilancia pueden llevarse a cabo antes del inicio del trabajo, a intervalos predeterminados durante el trabajo o continuamente mientras se realiza éste.

Al establecer procedimientos de toma de muestras y análisis de atmósferas inflamables, inertes y tóxicas en las refinerías, debe considerarse el empleo de equipo de protección personal, incluida la protección respiratoria adecuada. Hay que señalar que los respiradores de cartucho son inadecuados para atmósferas deficitarias en oxígeno. Los requisitos de comprobación y análisis deberán depender del grado de riesgo que existiría en caso de avería de los instrumentos.

Las siguientes sustancias se analizan utilizando equipo portátil o instrumentación fija:

Oxígeno. Los medidores de gases combustibles trabajan quemando una pequeña muestra de la atmósfera que se analiza. Para obtener una lectura precisa de gas combustible, es necesario que haya entre un mínimo del 10 % y un máximo del 25 % de oxígeno en la atmósfera. La cantidad de oxígeno en la atmósfera se determina utilizando un medidor de oxígeno antes de usar el medidor de gas combustible o simultáneamente con éste. La medición de oxígeno es esencial cuando se trabaja en espacios confinados o cerrados, ya que para la entrada sin protección respiratoria (siempre que no haya exposiciones tóxicas) se requieren concentraciones normales de oxígeno en el aire respirable del 21 % aproximadamente. También se utilizan medidores de oxígeno para medir la cantidad de oxígeno presente en espacios inertizados, a fin de garantizar que no hay suficiente oxígeno para permitir la combustión durante los trabajos térmicos u otras operaciones.

Vapores y gases de hidrocarburos. Se denomina “trabajo térmico” al que genera una fuente de ignición (por ejemplo, la soldadura, el corte, el esmerilado, la limpieza con chorro abrasivo, el uso de un motor de combustión interna, etc.), en una zona con potencial de riesgo de exposición a vapores y gases inflamables. Para que el trabajo térmico pueda realizarse con seguridad, se comprueba si la atmósfera contiene vapores de hidrocarburos utilizando unos instrumentos denominados medidores de gases combustibles. Los vapores o gases de hidrocarburos sólo arden cuando se mezclan con aire (oxígeno) en determinadas proporciones y son inflamados por una fuente de ignición. Si no hay suficiente vapor en el aire, se dice que la mezcla es “demasiado pobre para arder”, y si hay demasiado (demasiado poco oxígeno), que la mezcla es “demasiado rica para arder”. Las

proporciones límite se denominan “límite superior e inferior de inflamabilidad” y se expresan como porcentaje de volumen de vapor en el aire. Cada molécula o mezcla de hidrocarburo tiene diferentes límites de inflamabilidad, por lo general del 1 al 10 % de vapor en aire aproximadamente. El vapor de gasolina, por ejemplo, tiene un límite inferior de inflamabilidad del 1,4 % y un límite superior del 7,6 %.

Atmósferas tóxicas. Se utilizan instrumentos especiales para medir los niveles de gases, vapores y partículas tóxicos y peligrosos que haya en la atmósfera donde trabaja el personal. Son medidas utilizadas para determinar el nivel y el tipo de protección necesario, que varía desde la ventilación y renovación completa de la atmósfera hasta el uso de equipo de protección respiratoria y personal por quienes trabajan en la zona. Entre los ejemplos de exposiciones tóxicas y peligrosas que se pueden existir en las refinerías están el amianto, benceno, ácido sulfhídrico, cloro, dióxido de carbono, ácido sulfúrico y fluorhídrico, aminas, fenol y otros.

Programas de salud y seguridad

La base de la higiene industrial en las refinerías es un programa de controles técnicos y administrativos que contemple la exposición a productos químicos tóxicos y peligrosos en las instalaciones, higiene y seguridad en los laboratorios, ergonomía y vigilancia médica.

Los organismos y entidades reguladores establecen límites de exposición a diversos productos químicos tóxicos y peligrosos. De la función de higiene industrial forman parte los controles y la toma de muestras para medir la exposición de los empleados a sustancias y productos químicos tóxicos y peligrosos. Los higienistas industriales elaboran o recomiendan controles técnicos, prácticas preventivas de trabajo, sustitución de productos, ropa y equipo de protección personal o medidas de protección alternativas para reducir la exposición.

Programas médicos. Normalmente, las refinerías exigen exploraciones médicas previas y periódicas para determinar la aptitud del empleado para realizar el trabajo tanto al principio como posteriormente, y asegurarse de que las continuas exigencias y exposiciones del trabajo no pondrán en peligro su salud o su seguridad.

Protección personal. Los programas de protección personal deben contemplar las exposiciones habituales en las refinerías: por ejemplo, al ruido, al amianto, al aislamiento, a los residuos peligrosos, al ácido sulfhídrico, al benceno y a productos químicos de proceso, como cáusticos, fluoruro de hidrógeno, ácido sulfúrico, etc. Higiene industrial puede designar el equipo de protección personal adecuado que deberá utilizarse para las diversas exposiciones, incluidos los respiradores de presión negativa y con admisión de aire puro, así como las protecciones auditiva, ocular y cutánea.

Seguridad de los productos. El conocimiento de la seguridad de los productos implica conocer los riesgos de los productos químicos y materiales a los que existe riesgo de exposición en el lugar de trabajo, y las medidas a adoptar en caso de exposición por ingestión, inhalación o contacto con la piel. Se llevan a cabo estudios toxicológicos del petróleo crudo, corrientes de las refinerías, productos químicos de proceso, productos acabados y nuevos productos propuestos, a fin de determinar los posibles efectos de la exposición tanto para los empleados como para los consumidores. Los datos se utilizan para elaborar información sobre la salud en relación con los límites de exposición permisibles o las cantidades de materiales peligrosos en los productos. Normalmente, esta información se distribuye mediante fichas técnicas de seguridad (FTS) u otros documentos similares, y se forma o educa a los empleados en relación con los riesgos de los materiales en el lugar de trabajo.

Protección del medio ambiente

La protección del medio ambiente es una consideración importante en las operaciones de las refinerías debido a los requisitos de obligado cumplimiento y a la necesidad de conservación a medida que aumentan los precios y los costes. Las refinerías de petróleo producen una gran variedad de emisiones aéreas y acuosas peligrosas para el medio ambiente; algunos de estos contaminantes se hallaban en el crudo original, mientras que otros son resultado de los procesos y operaciones que se llevan a cabo en las refinerías. Entre las emisiones aéreas están el ácido sulfhídrico, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y monóxido de carbono (véase la Tabla 78.2). Las aguas residuales contienen normalmente hidrocarburos, materiales disueltos, sólidos en suspensión, fenoles, amoníaco, sulfuros, ácidos, álcalis y otros contaminantes. También existe riesgo de derrames y fugas accidentales de una gran variedad de productos químicos tóxicos y/o inflamables.

Entre los controles establecidos para contener las emisiones de líquidos y vapores y reducir los costes de explotación, están los siguientes:

- **Conservación de la energía.** Los controles incluyen programas de control de fugas de vapor y recuperación de condensado para conservar la energía y aumentar la eficiencia.
- **Contaminación del agua.** Los controles incluyen el tratamiento de las aguas residuales en separadores API e instalaciones de tratamiento subsiguientes, recogida de aguas pluviales, programas de retención y tratamiento, y de prevención, contención y control de derrames.

- **Contaminación atmosférica.** Dado que las refinerías operan continuamente, es importante la detección de fugas, sobre todo en las válvulas y en las conexiones de las tuberías. Entre los controles se incluyen la reducción de emisiones y emanaciones de vapores de hidrocarburos a la atmósfera, programas de estanqueidad de las válvulas y racores de la refinería, programas de sellado de depósitos de techo flotante y de contención de vapores, y recuperación de vapores para instalaciones de carga y descarga y ventilación de depósitos y recipientes.
- **Contaminación del suelo.** La prevención de la contaminación del suelo y las aguas subterráneas por derrames de petróleo se consigue mediante el empleo de diques y la provisión de drenajes a zonas de contención protegidas específicas. La contaminación por derrames en el interior de las zonas de diques se evita utilizando medidas de contención secundarias, como revestimientos impermeables de plástico o de arcilla para los diques.
- **Respuesta a los derrames.** Las refinerías deben elaborar y ejecutar programas de respuesta a los derrames de petróleo crudo, productos químicos y productos acabados, tanto en tierra como en el agua. De su ejecución se encargan empleados con formación específica o entidades y contratistas externos que respondan a la emergencia. El plan de preparación deberá incluir el tipo, la cantidad necesaria y la disponibilidad de suministros y equipos de limpieza de derrames y de restauración, ya sea in situ o a demanda.

Referencias

Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996. *OSHA Instruction TED 1.15 CH-1*. Washington, DC: OSHA, US Department of Labor.

Otras lecturas recomendadas

American Petroleum Institute. 1971. *Chemistry and Petroleum for Classroom Use in Chemistry Courses*. Washington, DC: American Petroleum Institute.

- 1973. *Industrial Hygiene Monitoring Manual for Petroleum Refineries and Selected Petrochemical Operations*. Manual 2700-1/79-1M. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1980. *Facts about Oil*. Manual 4200-10/80-25m. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1990. RP574, *Inspection of Piping, Tubing, Valves and Fittings*. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1990. RP750, *Management of Process Hazard*. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1991. RP 573, *Inspection of Fired Boilers and Heaters*. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1992. RP 572, *Inspection of Pressure Vessels*. Washington, DC: American Petroleum Institute.
- 1992. RP576, *Inspection of Pressure Relieving Devices*. Washington, DC: American Petroleum Institute.

— 1994. RP2001, *Fire Protection in Refineries*. Washington, DC: American Petroleum Institute.

Armistead, GJ. 1950. *Safety in Petroleum Refining and Related Industries*. Nueva York: John G. Simmons & Co., Inc.

Exxon Company. 1987. *Encyclopedia for the User of Petroleum Products*. Houston, Texas: Exxon Company, USA, Marketing Technical Services.

Kutler, AA. 1969. Crude distillation. En *Petro/chem Engineering*. Nueva York: John G. Simmons & Co.

Mobil Oil Corporation. 1972. *Light Products Refining, Fuels Manufacture* (Mobil Technical Bulletin). Fairfax, Virginia: Mobil Oil Corporation.

— 1993. *A Mobil Guide to Health Effects of Refinery Streams*. Princeton, Nueva Jersey: Mobil Oil Corporation.

Nabieva, GV. 1976. CIS 77-1451. Occupational disease in oil rig workers. *Gigiena truda i profesional'nye zabollevanja* 8:22-24.

Organización Internacional del Trabajo (OIT). 1992. *Labour Inspection in the Oil Refining and Large-Scale Petrochemical Industries*. Ginebra: OIT.

Ostrowski, R. 1991. Oil quenching. En *Industrial Fire Hazards Handbook*. Quincy, Massachusetts: National Fire Protection Association.

Parkes, KR. 1992. Mental health in the oil industry: A comparative study of onshore and offshore employees. *Psych Med* 22:997-1009.

Rom, WN, JS Lee, BF Craft. 1981. Occupational and environmental health problems of the developing oil shale industry: A review. *Am J Ind Med* 2:247-260.

Salpukas, A. 1995. New ideas for U.S. oil. *New York Times*, 16 noviembre.

Skoupy, A, R Ulrich. 1994. Dispersal of chain lubrication oil in one-man chain-saws. *Forsttechnische Information* 11:121-123.

Skyberg, K, A Ronneberg, CC Christensen, CR Naess-Andersen, HE Refsum, A Borgelsen. 1992. Lung function and radiographic signs of pulmonary fibrosis in oil exposed workers in a cable manufacturing company: A follow up study. *Brit J Ind Med* 49(5):309-315.

Sutherland, VJ, CL Cooper. 1986. *Man and Accidents Offshore: The Costs of Stress among Workers on Oil and Gas Rigs*. Londres, Bélgica: Dietsmann International NV, Lloyd's List.

Vervalin, CH (dir.). 1985. *Fire Protection Manual for Hydrocarbon Processing Plants*, Vol. 1, 3ª ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Co.

Wagenaar, W, J Groneweg, PTW Hudson, JT Reason. 1994. Promoting safety in the oil industry. *Ergonomics* 37(12):1999-2013.

Woods, GM. 1984. Oil quenching. In *Industrial Fire Hazards Handbook*. Quincy, Massachusetts: National Fire Protection Association.

