

Guía Ambiental para el Manejo de Emisiones Gaseosas de Refinerías de Petróleo

Índice

- PROPOSITO
- PRINCIPIOS
- INFORMACION A LA COMUNIDAD
- ESTABLECIMIENTO DE UN PROGRAMA DE CONTROL DE EMISIONES DE AIRE
- GASES DE INVERNADERO (DIOXIDO DE CARBONO, METANO y CFCs)
- OZONO A NIVEL DE TIERRA
- OXIDOS DE NITROGENO
- HIDROCARBUROS (VOC, TOXICOS)
- AZUFRE (SO_x, H₂S)
- MONOXIDO DE CARBONO (CO)

Esta guía es una de la serie de documentos publicados por el Ministerio de Energía y Minas del Perú. Los

Títulos en esta serie son:

- Guía para Elaborar Estudios de Impacto Ambiental (EIA).
- Guía para Elaborar Programas de Adecuación y Manejo Ambiental (PAMA).
- Guía para la Protección Ambiental de Estaciones de Servicio y Plantas de Venta.
- Guía Ambiental para la Disposición y Tratamiento del Agua Producida.
- Guía Ambiental para el Manejo de Desechos de las Refinerías de Petróleo.
- Guía Ambiental para el Manejo de Emisiones Gaseosas de Refinerías de Petróleo.
- Guía Ambiental para Proyectos de Exploración y Producción.
- Guía Ambiental para la Disposición de los Desechos de Perforación en la Actividad Petrolera.
- Guía Ambiental para el Quemado de Gas en Instalaciones de Exploración y Producción Petrolera.
- Guía Ambiental para el Manejo de Oleoductos.
- Guía para Auditorías Ambientales de Operaciones Petroleras en Tierra.
- Guía Ambiental para el Manejo de Tanques de Almacenamiento Enterrados.
- Guía Ambiental para la Restauración de Suelos en las Instalaciones de Refinación y Producción Petrolera.

Además de estas guías, el Ministerio también ha publicado Protocolos de Monitoreo, de Calidad de Aire , Emisiones y de Agua. Algunos de estos documentos fueron preparados específicamente para el Perú, pero la mayoría de ellos fueron adaptados para el país a partir de guías publicadas por la Organización de Asistencia Recíproca Petrolera Estatal Latinoamericana (ARPEL). Se agradece el permiso otorgado por ARPEL para el uso de sus guías en esta forma.

En noviembre de 1993, el Gobierno del Perú promulgó el nuevo "Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos", Decreto Supremo N° 046-93-EM. Esta norma fue la primera que delineó específicamente los requerimientos ambientales de los proyectos petroleros. Otras leyes y normas, por ejemplo, la "Ley General de Aguas", también tienen aplicación en dichos proyectos, pero de una forma indirecta.

Esta guía y las demás de la serie no son leyes o reglamentos. Se realizaron con la finalidad de ayudar a personas de la industria y del gobierno, así como al público en general, a desarrollar planes ambientales que se adecuen con los requerimientos de las leyes. Los lineamientos son generales, reflejan prácticas industriales petroleras que se han encontrado en muchos países. Sin embargo, no todos los diseños y procedimientos delineados serán apropiados para todos los proyectos o en todas las circunstancias.

Este documento y los otros describen varias alternativas, incluso aquellas que pueden no ser implementadas en el Perú por algunos años. Estas alternativas fueron incluidas para asegurar que los documentos no queden desactualizados rápidamente, sino que sean de gran utilidad

en años futuros, a medida que la capacidad tecnológica peruana en protección ambiental avance.

Se recomienda al lector consultar con la Dirección General de Hidrocarburos (DGH) y con la Dirección General de Asuntos Ambientales (DGAA) en el Ministerio de Energía y Minas, sobre la aplicación de regulaciones ambientales a proyectos nuevos y existentes. Estas guías pueden ser utilizadas como fuente de información para facilitar estas consultas. Por último, es responsabilidad del proponente/dueño asegurar que su proyecto se adecue a las normas vigentes.

2.0 PROPOSITO

El presente documento recomienda acciones para la implementación de un programa global de disminución de emisiones de aire apropiado para los efluentes gaseosos producidos dentro de una refinería de petróleo y/o lugares adyacentes a tanques de almacenamiento de petróleo crudo y productos.

Luego de una breve revisión de la existente legislación concerniente a emisiones de aire, se discuten las normas para las refinerías y los procedimientos aconsejables para el establecimiento de un programa de control.

Se han proporcionado descripciones breves de diversas tecnologías para reducir las emisiones de aire mencionadas, además de los criterios de diseño general, así como recomendaciones de funcionamiento. Sin embargo, no se pretende que ellos constituyan un grupo detallado de lineamientos de diseño de ingeniería. Esta guía asume que todo equipo nuevo sea instalado de acuerdo con todos los códigos aplicables de construcción y de protección contra incendio, etc.

Se mencionan tecnologías específicas y nombres comerciales como opciones comerciales disponibles. Esto es sólo con fines informativos. No representa una recomendación de procesos específicos. Se incluyen algunos trabajos de plantas pilotos y de investigación para proporcionar una indicación de futuros desarrollos.

Dos programas de control específico son discutidos en detalle: quemado de gases y emisión por fuga de hidrocarburos.

La información sobre la ejecución de evaluaciones de impacto ambiental, auditorías ambientales y la preparación de planes de contingencia para respuestas de emergencia están contenidas en la Guía Ambiental para el Manejo de Desechos de las Refinerías de Petróleo.

3.0 PRINCIPIOS

Para situar esta guía dentro del contexto adecuado es necesario considerar dos factores que influyen en el modo en que la industria petrolera trata el problema de las emisiones de aire:

- v Legislación impuesta por el gobierno
- v Prácticas de operación autoimpuestas.

El control de las emisiones de aire es un aspecto importante de cualquier programa de protección ambiental. El logro de un aire limpio requerirá de una acción concertada por parte de la industria, público y diferentes niveles del gobierno. Algunos temas, como la lluvia ácida y el ozono a nivel de la tierra, pueden requerir, para que sea efectivo, de la cooperación internacional. El calentamiento global asume proporciones planetarias.

En noviembre de 1993 el Gobierno promulgó El Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos, en adelante denominado RPAAH.

El Título XI del Reglamento indica las consecuencias del incumplimiento de lo establecido en éste. Además del cobro de una multa, las infracciones graves pueden resultar en:

- q Prohibición o restricción de la actividad que causó la infracción.
- q Obligación de indemnizar a los afectados por la infracción.
- q Restauración inmediata del área.

Los agravios repetitivos resultarán en sanciones de severidad creciente que conduzcan posiblemente a la suspensión definitiva del lugar por incumplimiento persistente.

Las multas serán evaluadas por una serie de razones:

- v Exceso de los límites de emisiones estipuladas.
- v Dejar de realizar una inspección de la emisión.
- v Descuido en la presentación de informes de inspección de verificación.

El Título XII expresa que cualquier agencia pública o persona puede informar sobre una infracción al Reglamento a la Dirección General de Hidrocarburos (DGH) en tanto que el informe sea adecuadamente sustentado. Cualquier costo incurrido durante la investigación de una infracción supuesta será cubierto por la parte que no tenga la razón - ya sea el denunciante o el denunciado.

El impacto combinado de la legislación, del potencial de las sanciones administrativas y la creciente carga financiera ha llevado a la mayor parte de la industria petrolera a la conclusión que es preferible ser un ente pro-activo en este tema.

Las refinerías deben esforzarse por adoptar tecnologías limpias. En primer lugar, no producir contaminantes.

Se deben optimizar los procesos existentes con miras a la eliminación de las emisiones de aire o por lo menos a la reducción de su cantidad.

Se deben iniciar estudios, donde la emisión de contaminantes no puede ser evitada, para intentar reducir el impacto ambiental mediante la disminución de la cantidad de contaminantes, reciclando el fluido de gas efluente o reutilizándolo en otros servicios.

De manera similar, deberán realizarse intentos para reducir la cantidad de material de desecho generado durante el tratamiento de las emisiones de aire, utilizando el proceso conocido como las cuatro Rs -reducir, reutilizar, reciclar y recuperar.

Las refinerías deben diseñar medidas de control que sean capaces de satisfacer las normas reguladoras existentes para la calidad del aire ambiental y las concentraciones/flujo de las emisiones. Estas medidas deberán aplicarse tanto a las instalaciones nuevas como a las renovadas. De preferencia, las instalaciones deberán ser diseñadas para requerimientos anticipados.

Deberá darse mayor prioridad a aquellas fuentes cuyas emisiones posean serios riesgos conocidos para el medio ambiente y/o para la salud humana. La tecnología que es empleada para controlar estas fuentes debe reducir los riesgos a límites aceptables.

Una segunda prioridad deberán tener aquellas fuentes que posean significativos o posibles serios riesgos para el medio ambiente y/o la salud humana. Las refinerías deberán adoptar medidas de control que reduzcan los riesgos potenciales o reales, teniendo en cuenta los factores económicos.

Se deberá dar menor prioridad a aquellas fuentes que plantean un moderada amenaza al medio ambiente. Se deberán instalar medidas de control para aminorar de forma razonable la amenaza al ambiente.

Cualquier programa de control para reducir las emisiones de aire debe ajustarse a los siguientes principios:

- q Conocimiento de la ley y de los reglamentos relacionados con las emisiones de aire y cumplirlas o superarlos tanto en la letra como en espíritu.

- q Trabajar activamente para ayudar a los gobiernos en el desarrollo de políticas públicas efectivas y factibles, legislación y regulaciones para las emisiones de aire.

- q Proporcionar información acerca de los peligros y los riesgos asociados a las emisiones de aire para empleados, contratistas, otras personas en el lugar y a las que dentro de la comunidad estén interesadas.

- q Manejar el programa de control de las emisiones de aire, de tal forma que proteja a las personas y al ambiente, minimizando la cantidad liberada al medio ambiente a través del uso de tecnologías efectivas y de costos razonables.

Referencias

Alberta Environment; Determining Appropriate Control Technology in Alberta; conversación telefónica con Alberta Environment; 13 de Mayo de 1992.

Canadian Petroleum Products Institute; PACE Report No. 89-2: A Summary of the U.S. Experience in Developing BAT Limits for Petroleum Refineries; Ottawa; Mayo 1989.

Chemical Engineering; Puzzling Out the New Clean Air Act; Diciembre 1990.

Gobierno del Perú - Ministerio de Energía y Minas; Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos; publicado como Decreto Supremo No. 046-93-EM; Lima, Perú; Noviembre 1993.

Ontario Environment; Stopping Air Pollution at its Source: CAP Clean Air Program Draft Regulation Overview;

Toronto; Agosto 1990.

Ontario Environment; Stopping Air Pollution at its Source:CAP Clean Air Program Responses to Public Comments;
Toronto; Agosto 1990.

United States Environmental Protection Agency; The Clean Air Act Amendments of 1990:
Summary Materials;
Washington, D.C. 20460; 15 de Noviembre de 1990.

4.0 INFORMACION A LA COMUNIDAD

No se puede enfatizar suficientemente el hecho de que el público tenga muchas preocupaciones serias relacionadas con las emisiones de aire. Se recomienda que los programas de control de emisiones de aire asignen mayor prioridad a las relaciones públicas. Dejar de hacerlo resultaría en una gran presión para que la refinería tenga que modificar significativamente sus operaciones.

Los siguientes elementos se aplican a todos los programas ambientales de salud y de seguridad:

q La comunidad tiene derecho a contar con el mismo tipo de información de seguridad y de salud con que cuenta un empleado.

q Atender las preocupaciones de la comunidad de manera rápida, sensible y honesta. Esto es cierto especialmente cuando las nuevas instalaciones están siendo planificadas.

q Asegurar que las instalaciones de control de aire no presenten un riesgo inaceptable al público o al ambiente, ya sea por un mal diseño o por prácticas operacionales inadecuadas.

q Proporcionar información adecuada relacionada con los peligros de cualquiera de los contaminantes de aire cuando se solicite. Si bien los secretos comerciales deben ser protegidos, la información precisa sobre los peligros se divulgará a las personas que requieran recibir dicha información.

q Asegurar que las autoridades de la comunidad y el público sean conscientes de los planes de contingencia de emergencia, resultantes de la liberación de los contaminantes de aire. Ellos necesitan conocer los peligros potenciales y qué acciones tomar.

q Cuando se requiera de ayuda externa para tratar una respuesta de emergencia que involucre a los contaminantes de aire, esta ayuda deberá ser proporcionada con la suficiente capacitación y equipo, de ser necesario, para asegurar que la respuesta sea efectiva y lo más segura posible.

q Alertar a la comunidad y a las autoridades de gobierno lo antes posible en caso de ocurrir una emergencia. Mantenerlos actualizados de modo que puedan tomar las medidas adecuadas en caso se les solicite ayuda.

Referencias

Canadian Chemical Producers' Association; Responsible Care: A Total Commitment; código de práctica ambiental, Ottawa, Canadá; Octubre 1990.

5.0 ESTABLECIMIENTO DE UN PROGRAMA DE CONTROL DE EMISIONES DE AIRE

El primer elemento de cualquier programa de control es determinar la magnitud del problema existente. Esto es realizado mediante una revisión de todos los efluentes gaseosos. Las concentraciones aceptables de contaminantes están resumidas en el Cuadro 2 del RPAAH. El Cuadro 4 del mismo Reglamento resume la información requerida.

Ver Cuadro 5.2 del presente documento. La información reunida deberá incluir la cantidad emitida, la composición y su recurrencia (estacionalidad, función de alimentación de la planta o condiciones de funcionamiento). Esto debe hacerse para cada flujo o para cada categoría de flujo en caso que exista una multitud de emisiones similares o en pequeñas cantidades (tales como emisiones fugitivas).

Cuando no sea posible realizar lecturas directas, deberán utilizarse factores basados en otras variables conocidas.

Los resultados deberán analizarse para determinar qué flujos deben recibir mayor prioridad. La magnitud del flujo, o la cantidad y tipo de contaminantes serán los factores gobernantes.

Es muy recomendable que los balances de combustible, vapor y azufre sean preparados y frecuentemente actualizados. La información contenida en estos balances será extremadamente útil para determinar las condiciones del caso base, para analizar la efectividad de los programas de control y para establecer las prioridades de acción.

El Cuadro 5.1 proporciona los métodos de control más comunes para determinar las tecnologías apropiadas. Sin embargo, se recomienda que los capítulos apropiados en esta guía sean usados para determinar la existencia de otras posibilidades.

Los puntos a considerar son los siguientes:

q ¿Puede la tecnología satisfacer los estándares existentes?, ¿podrá ésta satisfacer los estándares futuros estimados?

q ¿Es la tecnología de uso común para el servicio particular? Si no, ¿existen razones valederas para no considerar esta opción?

q ¿Existen (existirán) condiciones de planta que harán que la opción no sea factible?

q ¿Qué tipo y cantidad de desechos se generan mediante esta tecnología de control? y ¿qué problemas de eliminación se originarán?

q ¿Esta opción resultará en un cambio de las emisiones en alguna otra localidad?, ¿más emisiones?, ¿menos emisiones?

q ¿Cuáles son los requerimientos para la instalación: inversión de capital, costos operativos, tiempo de iniciación y construcción o espacio requerido?

Nótese que en algunos de estos puntos la "tecnología" puede incluir la sustitución de la carga o del combustible, cambios del producto, etc.

La eficiencia de una tecnología de control particular puede ser altamente dependiente de las condiciones de operación especificadas. Deberá hacerse un completo análisis de ingeniería de la tecnología de control. En este estudio deberá incluirse un análisis de sensibilidad, en caso de que alguna información de entrada sea errónea.

La tecnología propuesta debe cumplir los estándares esbozados en el Cuadro 5.2.

Referencias

Canadian Council of Resource and Environment Ministers (ahora Canadian Council of Ministers of the Environment); Operating and Emission Guidelines for Municipal Solid Waste Incinerators; Ottawa; Octubre 1988.

Canadian Petroleum Products Institute; Atmospheric Emissions from Canadian Petroleum Refineries and the Associated Gasoline Distribution System for 1988; esbozo elaborado por B.H. Levelton y Asociados e Ingeniería RTM; Ottawa; Noviembre 1990.

Chemical Engineering; Pricing Equipment for Air-Pollution Control; artículo redactado por W. Vataavuk; Mayo 1990.

Chemical Engineering; U.S. Air-Toxics Rules Will Get a Lot Tougher; editorial R. Zanetti; Setiembre 1990.

Chemical Engineering; Wiping Out Air Pollution; Setiembre 1990.

Chemical Engineering; Desulfurizing Fluegases; artículo redactado por R. McInnes, R. Van Royen; Setiembre 1990.

Energy, Mines and Resources Canada; Canadian Industry Program for Energy Conservation 1989; informe que resalta las tendencias del consumo de energía para el sector industrial canadiense; 31 de Octubre de 1990.

Environment Canada; Stopping Acid Rain; folleto que describe el problema del derrame de ácidos en Canadá y en los Estados Unidos, y las medidas de control; sin fecha.

Franklin, N.; Position Paper - Air Contaminants Issue; resalta los diversos problemas y métodos para reducir las emisiones; Calgary; 20 de Junio de 1990.

National Petroleum Refiners' Association; The Sky is Not Falling; editorial en el Boletín NPRA de Washington; 8 de Junio de 1990.

TNEJ (The National Environmental Journal); Selecting the Proper Emission Control Equipment: A Simple Method to End the Confusion; artículo elaborado por D.O'Connor; Columbus, Georgia, E.E.U.U.; Mayo/Junio 1992.

Cuadro 5.1

Chemical Engineering; Wiping Out Air Pollution; Setiembre 1990
Chemical Engineering; Desulfurizing Fluegases; artículo elaborado por R. McInnes, R. Van Royen; Setiembre 1990.

Cuadro 5.2

Gobierno del Perú - Ministerio de Energía y Minas; Reglamento para la Protección Ambiental en las Actividades de Hidrocarburos; Cuadros 2 y 4; Lima, Perú; Noviembre 1993.

6.0 GASES DE INVERNADERO **(DIOXIDO DE CARBONO, METANO y CFCs)**

Existe un gran número de gases de invernadero. Los más comunes emitidos por una refinería de petróleo incluyen el dióxido de carbono, metano, dióxido de azufre, tetracloruro de carbono, óxido nitroso, clorofluorocarbonos (CFCs), halones y ozono a nivel de superficie. Cada uno de estos químicos tiene un impacto diferente, debido a su concentración en el aire, su tiempo de permanencia y su potencial para absorber la radiación. Los valores para cada una de estas propiedades varían de acuerdo con la fuente de referencia. Sin embargo, el parecer general es que el dióxido de carbono contribuye aproximadamente en un 50% al problema del calentamiento global y el metano del 10% al 20%.

El Gobierno ha estipulado que las refinerías cuenten con un programa para reducir las emisiones de gas invernadero. El Reglamento de Normas para la Refinación y Procesamiento de Hidrocarburos (RNRPH) establece que las refinerías deben dar los pasos necesarios para conservar la energía, enfatizando la minimización del proceso de quemado de gases, manteniendo un control estricto del exceso de aire en calderas y calentadores, recuperando el calor latente del gas de combustión, manteniendo el aislamiento térmico en buenas condiciones y finalmente eliminando las emisiones fugitivas.

La combustión de cualquier combustible fósil generará dióxido de carbono. Se recomienda que la refinería establezca un grupo de conservación de energía, cuya función sea la de vigilar el uso actual de energía y que investigue formas de reducir el consumo. Este grupo deberá contar con todo el apoyo de la alta gerencia de la refinería.

La conservación de la energía es un tema complejo y esta guía sólo puede destacar los problemas más comunes. Se recomienda que el grupo contrate los servicios de consultores especializados en este campo.

Los beneficios de dicho programa son ambientales y económicos. Aún con reducidos niveles de costo del combustible, la cantidad gastada en consumo de energía es extremadamente elevada y los ahorros potenciales pueden justificar muchos proyectos.

En la siguiente sección se discute el esbozo de un programa diseñado para reducir pérdidas por el quemado de gases.

La refinería deberá preparar un balance de energía de toda la planta y, donde sea posible, de las unidades individuales, registrando tanto la producción del combustible como el consumo y el uso de energía eléctrica. Esto deberá calcularse tan frecuentemente como resulte práctico. Deberán registrarse las cantidades y las composiciones de los diversos tipos de combustible.

Debe considerarse el uso de combustibles más livianos (con contenido de hidrógeno más elevado), debido a que generan menos dióxido de carbono con la misma carga. Asimismo, producen emisiones más pequeñas de otros contaminantes. Sin embargo, la sustitución de un tipo de combustible por otro significa que el combustible original

debe ser vendido en algún lugar o procesado en productos provechosos (que incrementarían el consumo de la energía de planta). El cambio de tipos de combustible no siempre puede resultar en una reducción global de las emisiones.

Deben revisarse los programas lineales de refinería con el fin de mostrar los cálculos realistas de las necesidades energéticas, basadas en operaciones actuales. Los valores del uso de energía en el programa lineal deberán reflejar las modificaciones y mejoras de equipo. Por ejemplo, los calentadores modernos con la tecnología más reciente tienen una eficiencia garantizada del 92%, mientras muchos calentadores más antiguos tienen una eficiencia máxima de aproximadamente 70%.

Determine los requerimientos de energía teóricos de cada unidad y de las secciones que se deriven de ella y compare con las necesidades presentes. Esto indicará dónde pueden hacerse las mejoras y establecer objetivos y operaciones de control. Las operaciones destinadas al control de las torres de destilación incluirían la reducción del reflujo de tope y la sobreevaporación en la zona de vaporización (zona flash) a los valores mínimos requeridos para asegurar la calidad del producto. Se debe investigar un uso más eficiente de los reflujo de la torre de destilación para la transferencia de calor. Los reflujo no deben ser enfriados por agua o aire.

Opere en condiciones de proceso que requieran la menor cantidad de consumo de energía, en lo posible, utilice controles de presión flotante en torres para mantener las eficiencias de separación cuando cambien las capacidades de enfriamiento.

Deberán investigarse las posibles aplicaciones utilizando bombas de calor.

Cualquier cambio del proceso no deberá degradar la calidad del producto a valores inaceptables.

Obtenga una ventaja especial de las mayores ganancias posibles a través del uso eficiente de intercambiadores de calor del proceso. Optimice la transferencia de calor utilizando el diseño de intercambiador más apropiado y su ubicación en el proceso. Los intercambiadores deben ser controlados regularmente y se deben calcular los factores de ensuciamiento. Se deben usar según lo necesario y dentro de lo posible, los aditivos antiensuciantes.

Los calderos y calentadores deben ser frecuentemente controlados y ajustados para incrementar la eficiencia de combustión al máximo posible. Debe disminuirse el exceso de aire en los quemadores (que no necesariamente es el exceso de oxígeno en los gases de combustión en la chimenea, debido a filtraciones de aire) a un valor tal que mantenga la combustión completa del combustible. Esto reducirá también la formación de óxidos de nitrógeno. Por otro lado, deben evitarse las emisiones de monóxido de carbono, las partículas y los hidrocarburos no quemados.

Se recomienda que un experto analice los calentadores del proceso, los cuales tienen o se sospecha que tienen deposición de coque. El depósito de hollín en la parte externa de los tubos de convección disminuye la transferencia del calor. Se debe utilizar una sopladora de hollín. Nótese que pueden ser necesarias instalaciones extras para lograr capturar el hollín.

Los quemadores deberán estar diseñados adecuadamente para su servicio. Deben ser inspeccionados visualmente, con cierta frecuencia para asegurar que exista un tipo de llama apropiada. Ponga fuera de servicio algunos quemadores cuando operen con flujos reducidos. Ellos trabajan más eficientemente cuando son operados según las condiciones de diseño. Asegúrese que el aire de combustión quede aislado de todos los quemadores que se han puesto fuera de servicio.

Selle herméticamente las filtraciones de aire en la cámara de combustión, o en la sección de convección.

El gas de combustión puede usarse para precalentar el aire de combustión, para calentar los flujos del proceso (debe haber una protección adecuada contra las fugas de aceite en el gas de combustión) y para generar vapor. Obsérvese que algunas veces la instalación de los equipos de precalentamiento presentan consecuencias inesperadas. Por ejemplo, el uso de aire precalentado tenderá a producir niveles más elevados de emisiones de óxido de nitrógeno y en realidad la transferencia de calor de la zona de convección podría disminuir. El efecto de utilizar aire precalentado puede predecirse, empleando modelos de simulación de calentadores.

Al instalar el equipo de recuperación del calor en los ductos de gas de combustión es necesario mantener la temperatura del gas de combustión lo suficientemente elevada a la salida de la chimenea para que la pluma se eleve y para que no se produzca una condensación de gas ácido.

Se debe optimizar el uso del vapor de tal modo que la cantidad venteadada sea reducida a un mínimo. La apropiada división de bombas eléctricas y de las turbinas de vapor constituye un componente crítico del mejoramiento de la eficiencia del sistema.

Deben reducirse las fugas de vapor innecesarias de las trampas de vapor. El uso de venas de calentamiento de vapor y de serpentines de calentamiento de vapor deben ser cortados cuando no sean requeridos. El consumo de vapor del despojador (stripper) debe calentarse para asegurarse que los productos no se están despojando en exceso.

Se debe inspeccionar el equipo eléctrico para determinar dónde deben hacerse las mejoras. En caso necesario, se deben instalar motores nuevos o rebobinados.

Además de los gases de combustión, generados en los calentadores y calderas, las refinerías con plantas de hidrógeno producirán dióxido de carbono. Este puede recuperarse y venderse a otras industrias, cuando las condiciones económicas lo hagan posible.

La tecnología existente elimina el dióxido de carbono del gas de combustión en un absorbedor utilizando un solvente. Posteriormente, el solvente es despojado en un regenerador despojador y reciclado. El dióxido de carbono es secado utilizando trietilen glicol y comprimido para el transporte por oleoducto. Las instalaciones requeridas son razonablemente complejas y se justificarían económicamente sólo en calentadores y calderas sumamente grandes y en donde exista un mercado cercano, tal como un proyecto de recuperación mejorado de aceite pesado.

El sistema de quemado de gases es una parte vital de la operación de una refinería, puesto que proporciona el medio para aliviar el exceso de presión de una manera segura, pese a que existe cierto daño ambiental debido a la emisión de dióxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y si la combustión no es completa, de monóxido de carbono y de partículas.

El Artículo 43 del RPAAH establece que el sistema de quemado de gases se haga bajo condiciones controladas sin presencia de grandes emisiones de humo. Las concentraciones de los contaminantes en los límites de las instalaciones no debe exceder los niveles especificados en el Cuadro 5.2.

Esta sección resume un programa para controlar y reducir la quema de gases y por lo tanto, reducir tanto las emisiones como los costos de energía.

6.2.1 Diseño del Sistema de Antorcha

Un diseño apropiado del sistema de quemado de gases es absolutamente necesario para operar de manera segura la refinería. Este puede ser un procedimiento sumamente complejo, por ende, una descripción al respecto no está dentro del alcance de esta guía. Se supone en esta guía que la cabeza de la antorcha está apropiadamente dimensionada. Sin embargo, la hidráulica del sistema de antorcha deberá ser revisada si la refinería:

- v tiene una ampliación de la carga,
- v presenta incremento del número de unidades de operación,
- v posee más conexiones en la cabeza de la antorcha,
- v empieza el procesamiento de diferentes cargas,
- v hay instaladas dos antorchas y se alterna el flujo de la antorcha durante la puesta fuera de servicio del sistema de antorcha.

6.2.2 Eficiencias del Sistema de Quemado de Gases

La eficiencia de combustión del sistema de quemado de gases es una medida para la destrucción de hidrocarburos.

En condiciones estables la mayoría de sistemas logrará 98% o más. Ver Cuadro 6.1. En condiciones inestables de la flama se generará eficiencias significativamente bajas y la emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono y de partículas. Nótese que la antorcha humeante puede lograr aún una buena destrucción de los hidrocarburos.

Deberán mantenerse las siguientes condiciones para asegurar una flama estable:

- q Emisiones visibles que no excedan 5 minutos dentro de un período de 2 horas.
- q Una flama que esté presente en todo momento.
- q La presencia de una flama piloto para controlar la detección de una flama.
- q El valor calorífico neto del gas debe ser al menos de 11,2 MJ/Nm para antorchas auxiliadas con vapor o aire y para antorchas no auxiliadas de por lo menos 7,45 MJ/Nm.

Si el valor calorífico neto o bajo del gas de antorcha está por debajo del mínimo especificado, el gas tendrá que ser complementado con gas natural o con gas combustible de la refinería.

6.2.3 Medidores de Gas de Antorcha

Un cálculo razonablemente exacto del flujo de la antorcha es el punto de partida de cualquier programa de control del sistema de quemado de gas.

Existen muchos tipos de medidores. Debido a la severidad del servicio de antorcha - caudales muy bajos a muy elevados, temperaturas muy frías a muy calientes, una amplia variedad de gases, gases ácidos corrosivos, particulados, etc. -la precisión de los medidores disminuye con frecuencia. En muchos casos, el medidor dejará de funcionar. Se discutirán brevemente tres tecnologías básicas: dilución de annubars, resistencias térmicas y ultrasónicos.

Un anubar tiene un tubo con un hueco para la presión estática y varias aberturas para la presión de impacto en la cara del sensor hacia el flujo. Por tanto, reemplaza una serie de lecturas del tubo PITOT con una medida. Es más resistente que este último equipo, pero puede aún taparse. Estos se pueden instalar con accesorios que permitan retirarlos sin afectar el proceso para el mantenimiento. La precisión es muy buena, pero decae a bajos caudales.

Las resistencias térmicas trabajan bajo el principio de que la resistencia eléctrica es una función de la temperatura y que el gas que fluye sobre un elemento sensor lo enfriará y cambiará la resistividad. La medición de este cambio y el conocimiento de las propiedades térmicas del gas permitirá calcular la velocidad de flujo del gas.

Existen por lo menos dos versiones del medidor que emplea el principio de resistencia térmica. Una de ellas utiliza una resistencia calentada a una temperatura constante sin fluido. A medida que el gas fluye sobre ésta y enfría la resistencia, la corriente es consumida volviendo el sensor a la temperatura de referencia. A mayor corriente, mayor fluido de gas. Cuando se ensucia el sensor, la conductividad calorífica se modifica y da como resultado lecturas falsas. La otra versión utiliza una temperatura diferencial entre dos sensores, que están en su máximo nivel sin fluido. Esto elimina en gran parte el problema de ensuciamiento debido a que ambos sensores se afectarían por igual, en la mayoría de los casos.

Las resistencias térmicas enfrentan muchos otros problemas. Los flujos bajos son difíciles de detectar de manera exacta. La humedad en el gas de antorcha causará grandes inexactitudes: el efecto de enfriamiento por evaporación conlleva a una lectura muy falsa. Los sensores individuales se ven afectados por las fluctuaciones en la temperatura del gas de antorcha. (Se han presentado casos en los que este tipo de medidor presentó problemas cuando el gas de la antorcha contenía considerables cantidades de nitrógeno).

Se requiere de una gran cantidad de mantenimiento para las resistencias térmicas. El sensor es calibrado a una composición de gas, pero las condiciones ampliamente variables -de hidrógeno a hidrocarburos relativamente pesados- que se encuentran típicamente en líneas de antorcha significa que las propiedades térmicas del gas están cambiando constantemente. Por lo tanto, es necesario instalar un analizador de densidad y usar sus lecturas para ajustar la velocidad de flujo estimado.

Estos densímetros frecuentemente se taponan, haciendo que los cálculos del sistema de quemado de gases sean inexactos. La alternativa es tomar muestras de la antorcha y aplicar correcciones manuales a las lecturas del sensor.

Las resistencias térmicas pueden brindar resultados exactos, si es que los problemas antes mencionados son resueltos.

Los medidores ultrasónicos se basan en el principio que la velocidad sónica en un gas varía con el peso molecular. Se instalan dos sensores con transductores en la cabeza de la antorcha y se envía una señal electrónica entre ellos. La velocidad de la señal y la medida del efecto Doppler determinan el peso molecular del gas y la velocidad del gas, respectivamente. Esto significa que no se requiere ningún densímetro y el ensuciamiento, a menos que sea extremadamente pesado, no es supuestamente un factor. (Los líquidos y los sólidos en los transductores pueden causar una atenuación de la señal que deriva en una oscilación sumamente rápida del flujo. Esto es rectificado mediante una limpieza del sensor).

La instalación de un medidor ultrasónico, se debe hacer con mucha precisión. Se deben instalar los dos sensores a una distancia de separación pre-determinada, basándose en la composición

del gas, y éstas deben estar en ángulos calculados, de tal modo que la señal pueda ser reflejada adecuadamente. Obsérvese que si la composición de gas de antorcha varía desde un alto contenido de hidrógeno a un alto contenido de hidrocarburo, especifique el caso de alto contenido de hidrógeno: la disminución en la exactitud es mucho menor que la situación inversa.

Las temperaturas altas de gas de antorcha pueden dañar el cristal piezoeléctrico en el transductor, provocando una desconexión. El resultado sería una indicación de un flujo muy alto. Por esta razón, se recomienda que se retiren los sensores de la línea de antorcha durante los períodos de alto flujo de vapor, como durante una parada de planta.

Mientras que los medidores ultrasónicos pueden medir el peso molecular del gas de antorcha, no puede distinguir entre los gases - nitrógeno, vapor, hidrógeno e hidrocarburos. En consecuencia, es necesario tomar frecuentes muestras de gas de antorcha, para sustraer la cantidad de materiales inertes.

Los medidores ultrasónicos son los más costosos, pero debido a que no necesitan de un densímetro, el costo global es comparable a la tecnología de la resistencia térmica.

6.2.4 Control del Gas de Antorcha

Es recomendable que la refinería establezca un programa de control del gas de antorcha como un componente vital de un programa de control del sistema de quemado de gases.

La medición exacta del gas de antorcha demuestra muy frecuentemente un hecho: El caudal real es considerablemente mayor que el calculado originalmente. La experiencia ha demostrado que un flujo de gas tan alto como 60 metros cúbicos de aceite combustible equivalente/día, quizás no sea evidente.

Existen dos tipos de patrones de quemado de gases. El de quemado de gases "de fondo" consiste en un flujo de gas relativamente constante, de bajo caudal que resulta de la salida del gas combustible en exceso, pequeñas fugas de válvulas de alivio de presión, etc. El quemado "casual" resulta de los estados de emergencia operacionales y está caracterizado por flujos muy elevados. También es irregular en su duración y en su ocurrencia.

La figura 6.1 proporciona una indicación de las velocidades de flujo típicas que pueden esperarse de las refinerías que tienen un control razonable de su sistema de quemado de gases. El gráfico asume que no se ha instalado ningún equipo de recuperación de gas de antorcha.

La refinería deberá tomar muestras regulares de gas de antorcha para preparar los cálculos exactos de las emisiones de gases y para calibrar los medidores. Los análisis también pueden proporcionar indicaciones de la fuente de los gases.

El medidor de gases antorcha deberá ser revisado regularmente para verificar su exactitud . Esto puede hacerse mediante el uso de un trazador, un gas diluyente o de un tubo transversal Pitot (ver sección previa).

La refinería deberá observar las tendencias de quemado de gases y calcular la cantidad gas de fondo de la misma.

Principalmente es de esta categoría de quemado de gases que se puede obtener la mayor parte de los beneficios de un programa de control.

El gas, combustible en exceso, es algunas veces quemado en la antorcha. Se deberá hacer un balance del combustible de toda la refinería y si es posible de cada unidad. Se requiere la lectura simultánea del sistema de quemado de gases, el gas combustible producido en la refinería, el gas natural comprado, el aceite combustible líquido, etc.

La refinería deberá hacer el intento de determinar la cantidad de gases quemados - especialmente del quemado de gases de fondo - unidad por unidad, si es posible. A mayor cantidad de medidores en el sistema de la antorcha, será más fácil realizar el proceso. Una manera de hacerlo es registrar los valores de gas quemado y las correspondientes cargas por unidades durante períodos en que no hay emergencias operacionales. Una regresión lineal proporciona estimados de los factores por metro cúbico de carga para cada unidad. Las unidades que parecen ser las principales fuentes del sistema de quemado de gases se deberán estudiar más

profundamente para identificar desde dónde se liberan los gases que van a la antorcha.

Cada vez que haya emergencias operacionales que conduzcan al proceso de quemado de gases, deberá registrarse la cantidad de gas perdido. Esto no solamente incluirá perturbaciones mayores tales como la caída de un compresor o de una unidad que es puesta fuera de servicio para recibir mantenimiento, sino también problemas menores, tales como el pase de una válvula de alivio. Esta información sirve para dos fines: permite que el quemado de gases de fondo sea estimada con mayor exactitud y proporcione indicaciones de posibles magnitudes de ciertos eventos que podrían ser útiles al tratar de analizar las tendencias de quemado de gases. Por ejemplo, la puesta en marcha de una refinería podría resultar en el quemado de gases de varios cientos de toneladas o más. El flujo que pasa a través de una válvula de alivio puede ser tan elevado como diez toneladas por día.

6.2.5 Un Programa de Control del Sistema de Quemado de Gases - Operacional

Pueden lograrse reducciones significativas de quemado de gases con una inversión mínima de capital y empleando técnicas operacionales.

Los pasos esbozados en la última sección proporcionarán una base razonablemente exacta con la cual se establecerá un programa de control del sistema de quemado de gases. Los resultados del quemado de gases real deberán ser comparados con los valores esperados. Cualquier

incremento deberá iniciar una investigación. Existirán cuatro categorías: cambios en operaciones (poner o sacar de servicio una unidad), emergencias mayores, escapes leves y descargas hacia

la antorcha, y un incremento en la cantidad de quemado de fondo.

Las dos primeras categorías son obvias. La fuente de los gases es evidente y se deberán realizar intentos para minimizar la pérdida. De ser necesario o posible, cambiar los procedimientos de operación aplicables para reducir o eliminar el problema.

Las dos últimas categorías - fugas menores/descargas e incrementos de gases de fondo son los más difíciles de identificar y de corregir. En realidad, no existe una diferencia en estas últimas categorías, sólo es cuestión de cantidad.

Cuando se identifica un incremento en el quemado de gases y se desconoce la fuente, establezca los siguientes pasos:

q Revisar los registros de funcionamiento de todas las unidades conectadas a la antorcha en cuestión y discutir la situación con el personal de operación. Ellos pueden estar al tanto de información que no ha sido suficientemente difundida.

q Sacar muestras del gas de antorcha para ver si existen compuestos específicos de ciertas unidades (por ejemplo, hidrógeno de un reformador catalítico).

q Comparar la cantidad adicional de quemado de gases con anteriores ejemplos conocidos de descargas.

q Revisar la forma de la llama de la antorcha. Como ejemplos, un patrón de dientes de sierra rápidos puede indicar la vibración de una válvula de alivio, un patrón similar pero, por un período de tiempo mayor, puede indicar un aumento de líquidos livianos o gas en un recipiente que es descargado en la antorcha, a través de una válvula de control de presión.

q Nótese que cuando se observan patrones de quemado de gases inusuales, se deberá revisar el medidor de antorcha por cualquier falla.

q Si los procedimientos antes descritos no pudiesen indicar con precisión la fuente, será necesario revisar físicamente cada conexión a la cabeza de la antorcha. Esto se puede hacer de varias formas: toma de temperaturas (instrumental o manual) de la línea, análisis de vibración, estetoscopios.

q Reducir el quemado de gases utilizando medidas apropiadas.

La reducción de los gases de fondo es lo más difícil de lograr, debido a que ésta es usualmente provocada por una serie de pequeñas fugas/descargas. De modo individual, ellos probablemente presentan las mismas tendencias que las fugas/descargas menores, pero la superposición de las mismas tiende a producir una indicación pareja y suave.

El problema puede atacarse en dos frentes. El proceso de revisión de todas las conexiones a la antorcha (flare) puede hacerse y todos los escapes, sin contar el tamaño, pueden repararse. Las válvulas de control de presión y las válvulas de purga deberán ser revisadas para determinar si el rango de calibración de la válvula es muy grande o la acción de la válvula es inadecuada (por ejemplo, la válvula se abre rápidamente). La línea de venteo del analizador y del sello del compresor pueden conectarse a recipientes de proceso. Las válvulas de alivio podrían ser equipadas con discos de ruptura.

El segundo método es realizar un estudio de ingeniería de cada fuente del sistema de quemado de gases. En lo posible, las condiciones de operación y los procedimientos deberán modificarse para reducir la posibilidad de escapes. Al mismo tiempo, no debe ponerse en peligro la seguridad de la planta.

La operación de las unidades deberá ser revisada para ver si la producción global de gas puede ser reducida. Se debe considerar en estos casos el aspecto económico y la conservación de la calidad del producto. Esto puede conducir a operaciones menos severas, cambio de catalizadores, incremento de la presión, disminución de la temperatura, etc. Una causa común del quemado de gases es la pérdida de la capacidad de enfriamiento durante el verano. Obviamente cualquier modificación en la operación debe ser un balance viable de mejoras ambientales, aspectos económicos y calidad del producto.

Si una fuente de quemado de fondo es el exceso de la producción de gas, éste puede ser enviado al suministro del gas de combustible, asumiendo que cualquier otro combustible se puede retirar. Opciones obvias son combustibles líquidos (podrían usarse como alimentación en un proceso de conversión o vendido en alguna parte) o combustibles comprados. La primera opción reduciría las emisiones de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, la segunda opción reduciría el costo global de energía de la refinería.

El programa de control esbozado anteriormente puede reducir las pérdidas del sistema de quemado de gases en 30% a 50%. Sin embargo, para hacerlo efectivo, debe tener el apoyo completo de los altos directivos de la

refinería. Las órdenes de trabajo para reparar el equipo que funcione inadecuadamente deben tener prioridad.

Se recomienda formar un grupo de trabajo ad-hoc para manejar este proyecto. Este grupo debe reunirse regularmente con la gerencia. Todas las órdenes de trabajo y los proyectos deben ser documentados y el estado de avance actualizado en estas reuniones. Cuando el trabajo no ha sido realizado o completado, se deberán revisar las prioridades.

6.2.6 Un Programa de Control del Sistema de Quemado de Gases - Instalaciones

A fin de mantener la seguridad de la planta y de eliminar los problemas operativos, el personal de operaciones necesita conocer la fuente de gases inmediatamente. Esto puede ser difícil algunas veces si una multitud de unidades están conectadas a la antorcha.

Se debe instalar y enfocar una cámara de filmación en la punta de la antorcha y la imagen debe ser transmitida a la sala de control. Si esto no fuese posible o deseado, la antorcha se debe ver directamente desde la sala de control.

En las refinerías se pueden instalar sensores de flujo en las líneas hacia la antorcha de las unidades críticas.

Idealmente pueden utilizarse medidores precisos de flujo, tales como los que están en la línea de la antorcha (flare), pero el aspecto económico probablemente indicará lo contrario. Una alternativa, pero aún muy costosa sería la de usar un medidor de resistencia térmica, aunque sin dispositivos de corrección de densidad, presión y temperatura. Mediante el uso de las condiciones promedio, sólo es posible un cálculo aproximado del flujo, pero aún así nos indicará todavía la fuente de gases y su duración. Con suficientes lecturas diarias este arreglo permitiría calcular la cantidad de gases de fondo de cada unidad. La suma de las lecturas también proporcionarían una verificación aproximada del medidor de la antorcha.

Los interruptores térmicos y otros tipos de solenoides de flujo indicarán la fuente de gases y que la magnitud está por encima del punto establecido del interruptor. Por otro lado, los costos son considerablemente menores.

El quemado de gases de las unidades que excede una cierta magnitud activarán las alarmas en la sala de control.

También puede ser ventajoso instalar alarmas en las unidades mismas. Debido al nivel de ruido dentro de las unidades, una alarma de luz intermitente puede ser más útil que una alarma de sonido.

El gas de antorcha puede ser recuperado y reciclado al sistema de gas combustible o se puede quemar en un cogenerador para proporcionar energía eléctrica.

Estas opciones son costosas para instalar, pero los ahorros en los costos de energía pueden ser sustanciales. Se deberá hacer una evaluación económica de dicho proyecto.

Al diseñar dicho sistema se deberán tomar en cuenta los siguientes puntos:

v La cantidad de gas que puede recuperarse es esencialmente de los gases de fondo. Los gases casuales son usualmente muy irregulares y de tal magnitud que un compresor no puede manejar la amplia variedad de flujos.

v Se deberá necesitar el gas combustible. Algunas veces el quemado de gases que se produce en la antorcha no coincide con el momento en que se necesita el combustible.

v Los compresores pueden ser reciprocantes, pese a que existe un creciente uso de compresores de tornillo sin fin. Los repuestos de piezas críticas del equipo deberán mantenerse en inventario (si la empresa tiene más de una instalación de ese tipo o compresor, un almacén central de repuestos sería lo apropiado) de tal modo que el tiempo perdido en reparaciones sea minimizado.

v La instalación del equipo no debe de ninguna manera perjudicar el fin verdadero del sistema de antorcha: el alivio seguro de la presión dentro de las unidades de operación.

Un flujo de gas, que exceda de la capacidad del compresor, debe ser capaz de fluir sin impedimentos hacia la antorcha.

v Se deben tomar precauciones, a fin de prevenir el ingreso de oxígeno dentro del sistema de la antorcha.

v Se debe instalar un analizador de oxígeno y alarma/acción en el sistema de recuperación.

v Cantidades significativas de hidrógeno en el gas de antorcha provocará temperaturas elevadas de compresión que pueden causar un funcionamiento irregular del compresor. Esto se puede evitar inyectando gas natural en la succión para elevar el peso molecular del gas.

v Se requieren equipos para remover los compuestos corrosivos y erosivos del gas de antorcha, tales como recipientes de separación, lavadores, metalurgia adecuada, etc.

La cogeneración es un proceso en el cual el gas es quemado en una turbina para producir electricidad y los gases de combustión pasan a través de un generador de vapor que produce ya sea vapor par el uso de la planta o alimentación a una turbina de vapor para generación eléctrica. La figura 6.2 muestra un proyecto de cogeneración instalado en una refinería.

La electricidad generada puede ser utilizada en el sitio o transferida al sistema de redes de un servicio eléctrico local.

Asimismo, deberán instalarse sistemas de control adecuados para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, etc. Ver capítulos posteriores para información adicional sobre tecnologías de reducción.

Las precauciones que se aplican a la instalación de un proyecto de recuperación de gas de antorcha también se aplican en el caso de las instalaciones de cogeneración. La integridad del sistema de antorcha no debe ser deteriorado y las instalaciones de cogeneración deben ser protegidas de los elementos erosivos y corrosivos del gas de antorcha.

Una tendencia común es considerar las instalaciones de recuperación de gas de la antorcha como el programa de control de gases a ser quemados. La instalación de un sistema de recuperación no debe conllevar a la disminución

del programa de control operacional descrito en la sección anterior. Estas instalaciones no pueden manejar todo el gas que va hacia la antorcha, ni estar funcionando permanentemente. En consecuencia, es mejor establecer las medidas para, en primer lugar, reducir la cantidad de gas que va hacia la antorcha en vez de confiar en un sistema que capture el gas después que éstos han sido liberados del proceso.

Desde el punto de vista de la refinería, el gas invernadero más importante después del dióxido de carbono es el metano.

Las fuentes principales de las emisiones de metano dentro de una refinería son las emisiones fugitivas. Otras fuentes posibles son el tratamiento de agua residual y, si es el caso, los rellenos de tierra. Pueden emitirse cantidades menores de metano como resultado de la evaporación de tanques de almacenaje y la combustión incompleta durante el quemado de gases en la antorcha. En el presente documento se tratan estos temas, con excepción del de tratamiento de aguas residuales y de rellenos de tierra, que han sido incluidos en la Guía Ambiental para el Manejo de los Desechos de Refinerías de Petróleo.

Referencias

Alberta Environment; Clean Strategy for Alberta: The Greenhouse Effect; panfleto publicado como material educativo; Edmonton; 1990

Alberta Environmental Council; Climate Warming? Exploring the Answers; informe del staff por J. Lilley, C. Webb; Edmonton; Noviembre 1990

Allen, M.; Detection and Measurement of Flow in Flare Systems; borrador del documento; sin dirección; 25 de Febrero de 1983

British Petroleum; A Question of Flare; artículo elaborado por A. Garratt en la correspondencia de la compañía, BP Shield; Londres, Inglaterra; sin fecha

Chemical Engineering; Ground-Level Detector Tames Flare-Stack Flames; artículo elaborado por T. Schmidt; 11 de abril de 1977.

Chemical Engineering; Estimate Safe Flare-Headers Quickly, artículo de J. Bonilla; 10 de abril de 1978.

Chemical Engineering; Energy Optimization, artículo elaborado por V. Kaise; 23 de febrero de 1981.

Chemical Engineering; Are your Flare Systems Adequate?; artículo elaborado por C. Wu; 31 de octubre de 1983.

Chemical Engineering; Practical Flare Design; artículo elaborado por J. Seebold; 10 de diciembre de 1985.

Chemical Engineering; Flare System Design by Microcomputer, T. Tsai; 19 de agosto de 1985.

Chemical Engineering; Make Every BTU Count; artículo elaborado por A. Garg, H. Ghosh; Octubre 1990.

Chemical Engineering Progress; Development of a Greenhouse Gas Emission Index; Artículo elaborado por R. Elington, M. Meo; julio 1990.

Dupont Canada Inc.; CFCs: A Dupont Case Study; presentación realizada por W. Barley en la Conferencia sobre Gases Invernadero en Canadá; 27 de mayo de 1991.

Franklin, N.; Flare Metering; memorándum que resume la experiencia de Petro-Canadá con diferentes tipo de medidores de antorcha; Calgary; 23 de mayo de 1989.

Franklin, N.; LOR - Oakville; Memorándum que resume una revisión de los modelos de sistema de quemado así como la posibilidad de relación con el rendimiento de las unidades, en la refinería Petro-Canadá Oakville; Calgary; 16 de junio de 1989.

Franklin, N.; Panametrics Flare Meter Problems; conversación telefónica de minutos con el fabricante de medidores; Calgary; 2 de agosto de 1989.

Franklin, N.; Greenhouse Gas Emissions; artículo que calcula las emisiones de gases de invernadero, más SO_x, NO_x, CO; Calgary; 18 de marzo de 1991.

Franklin, N.; PC Resources 1990 Greenhouse Emissions Inventory; una comparación de las emisiones de invernadero con las refinerías de Petro-Canadá Resources y Petro-Canadá Products; Calgary; 15 de mayo de 1991.

Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner; Practical Design of Flare Stack; artículo elaborado por G. Kent; agosto 1964.

Hydrocarbon Processing; cuatro artículos sobre Manejo de Energía, Julio de 1985

Survey Plants for Energy Savings; por R. Pelham, R. Moriarty.

Energy and Product Savings Through Advanced Control; por G. Hall.

Exchanger Revamp Saves Energy; por P. Cambier, G. Choux, M. Schafer.

Feedforward Air Control for Fuel BTU Changes; por E. Vicknair.

Hydrocarbon Processing; Analyzing Process Energy Efficiency; Artículo elaborado por J. Siegell; marzo 1991.

Hydrocarbon Processing; Smokeless, Efficient, Nontoxic Flaring; Artículo elaborado por O. Leite; marzo 1991.

McGraw-Hill Book Company; Chemical Engineers' Handbook; Cuarta edición; editado por J. Perry; página 5-53; 1963.

Oil & Gas Journal; Flare-Gas System can be Designed to Recover a Profit for Plant; artículo por D. Livingstone; 28 de abril de 1980.

Oil & Gas Journal; Process to Recover CO₂ from Flue Gas Gets First Large-Scale Tryout in Texas; Artículo or J. St. Clair, W. Simister; 14 de febrero de 1983.

Oil & Gas Journal; Pinch Concept Helps to Evaluate Heat- Recovery Networks for Improved Petrochem Operation; 28 de mayo de 1984.

Oil & Gas Journal; Minimizing Excess Air Could Be Wasting Energy in Process Heaters; Artículo por N. Lieberman; 1ro. de febrero de 1988.

Oil & Gas Journal; Cogen Facility's First Year a Success at Unocal; Artículo por R. Walloch; 13 de junio de 1988.

PDVSA newsletter; Guía para el Uso de Halón como Agente Extintor; Caracas.

Process Industries Canada; Almost Unnoticeable Gas Flaring; pág. 24; marzo 1989.

Quinn, H.; Workshop on Industrial Flares; notas sobre las discusiones sostenidas en el Taller Canadiense de Químicos de la Asociación de Productores sobre Eficiencia en el Sistema de Quemado; Glenburnie, Ontario; 21 de marzo de 1991.

Shell International Petroleum Company Ltda.; Global Climate Change; Resumen de la posición de la empresa sobre el problema del calentamiento global; marzo 1990.

TransAlta Utilities; Energy Efficient Electric Motors; Calgary; 1990.

Cuadro 6.1

Eficiencia de Combustión de Antorchas y de quemadores de antorcha.

Figura 6.1

Información compilada por Gulf Canadá de Diversa Fuentes

Figura 6.2

Oil & Gas Journal; Cogen Facility's First Year a Success at Unocal; artículo elaborado por R. Walloch; 13 de junio de 1988.

7.0 OZONO A NIVEL DE TIERRA

Exceptuando algunos casos menores, las refinerías no emanan ozono. Este es un agente contaminador secundario formado por la reacción fotoquímica entre los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en presencia de la luz solar. El problema se acentúa más aún en climas cálidos.

Debido a las grandes distancias potenciales que pueden recorrer los precursores de ozono (COVs y NO_x),

cualquier estrategia efectiva de reducción de ozono debe tener un alcance de nivel regional o aún nacional e internacional. Obviamente las acciones que la refinería ponga en práctica serán sólo una parte que contribuya a la solución del problema.

Se recomienda que las refinerías adopten las medidas para reducir las emisiones tanto de óxidos de nitrógeno como hidrocarburos volátiles. En cualquier caso, estos compuestos constituyen una amenaza para el medio ambiente y la salud. En los dos capítulos siguientes se discuten los métodos de control.

Algunas veces se utiliza el ozono como biocida en las torres de enfriamiento y como oxidante para la destrucción del fenol en los tratadores de aguas residuales. Esto se produce mediante el paso de aire seco a través de un campo eléctrico.

La refinería deberá inspeccionar regularmente las instalaciones de generación y transferencia de ozono para asegurarse de que no ocurran fugas.

También deberá establecer programas de control para garantizar que la estimación de las emisiones de los precursores de ozono sea lo más exacta posible.

Referencias

Environment Canada; Speciation and Reactivity of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Samples and Emission Inventories; informe por T. Dann al Comité LRTAP durante la Formación del Management Plan for Nitrogen Oxides (NOx) and Volatile Organic Compounds (VOCs); Ottawa; Noviembre 1989.

Franklin, N.; Highlights of NESCAUM Meeting May 30-June 1, 1990; notas tomadas en el simposio The Role and Importance of Nitrogen Oxides Emissions Controls in Ozone Attainment Strategies for Eastern North America; Calgary; 6 de Junio de 1990.

SOPHOS inc.; Modelling Workgroup of the Multistakeholder Advisory Committee NOx/COV Consultations; informe por B. Weisman sobre la participación del grupo de trabajo en la formación del Management Plan for Nitrogen Oxides (NOx) and Volatile Organic Compounds (VOCs); Richmond Hill, Ontario; Diciembre 1989.

8.0 OXIDOS DE NITROGENO

Los óxidos de nitrógeno se forman cuando las sustancias son quemadas. Los compuestos de nitrógeno en el combustible y el nitrógeno del aire de combustión proporcionan las fuentes. Algunos veces son referidos como NO_x del combustible y NO_x termales, respectivamente. Los equipo de refinería que han sido identificados como fuentes principales de desprendimientos de óxido de nitrógeno son los calentadores/calderos, regeneradores FCCU y los calderos a carbón.

La generación de NO_x del combustible es una función del contenido de nitrógeno del combustible, exceso de aire y de la partición entre el aire de combustión secundario y primario. El NO_x termal es regulado por la disponibilidad de oxígeno, la temperatura, la presión y el tiempo de residencia. El diseño de equipo y las características del combustible determinan qué tipo de NO_x será el que prevalece. Por lo tanto, éste también determina qué factores deben ser controlados para reducir las emisiones de NO_x.

De modo general, mientras más liviano es el combustible menos serán las emisiones de NO_x, manteniendo el resto de condiciones iguales. Sin embargo, una excepción a esto, son los combustibles ricos en hidrógeno. Las concentraciones elevadas del hidrógeno resultan en temperaturas de llama elevadas.

Las emisiones de óxido de nitrógeno son típicamente controladas en la fuente de combustión (el quemador) o en la salida del calentador (el gas de combustión). Teóricamente una tercera opción sería la de desnitrógenar el combustible pero sería extremadamente caro, pues implicaría el hidrot ratamiento severo de los residuos. Más aún, sólo el NO_x del combustible se reduciría por esta opción.

Las tecnologías de combustión incluyen los quemadores de bajo NO_x, aire de combustión por etapas y la recirculación de gas de combustión. Los tratamientos de gas de combustión cada vez más populares son las reducciones catalíticas selectivas y no selectivas (RCS y RCNS, respectivamente).

Esta sección delinearé cada uno de estos procesos en términos generales y proporcionará ejemplos de procesos catalíticos. El desarrollo de tecnologías también es mencionado.

Los quemadores de bajo NO_x ayudan a reducir el NO_x del combustible y el termal mediante la disminución de las temperaturas de llama y las concentraciones de oxígeno. Los quemadores

con bajo exceso de aire están diseñados para operar a niveles de exceso de oxígeno de 0.5%-1.5%. Ellos pueden alcanzar una reducción del 10% al 25% en NO_x y mejorar las eficiencias de combustión. Sin embargo, ellos son más efectivos en los calentadores con quemador individual, ya que el control de aire es más difícil en unidades con múltiples quemadores. Ellos no son tan efectivos cuando el aire de combustión es suministrado por tiro natural.

Estas concentraciones de oxígeno tan bajas pueden resultar en emisiones mayores de monóxido de carbono. Las pruebas han demostrado que a nivel de exceso de oxígeno del 4%, los niveles de monóxido de carbono eran esencialmente nulos con un porcentaje de exceso de oxígeno del 2%, 40ppmv.

La inyección de vapor con el combustible ayudará a reducir el NOx. Se logra un enfriamiento de la llama, pero el mayor efecto parece ser que el vapor se disocia en oxígeno e hidrógeno, y por ello incrementa la concentración de los agentes reductores. Esta técnica es usada muy frecuentemente con las turbinas de gas. Los quemadores de aire por etapas inyectan todo el combustible en la boquilla, pero sólo una cantidad sub-estequiométrica de aire primario de combustión. El combustible se quema parcialmente y el nitrógeno forma el amoníaco, el cianuro de hidrógeno y el óxido de nitrógeno, los cuales son reducidos subsecuentemente a nitrógeno elemental. La máxima temperatura de llama es menor por la combustión incompleta y la mezcla de los productos de combustión en el quemador, además reducen la temperatura y la concentración de oxígeno. El aire secundario es agregado para completar la combustión. Estas unidades son poco costosas y son utilizadas a menudo en calderos e incineradores. Se han obtenido eficiencias de la reducción de NOx de 40% a 65%. La principal desventaja de los quemadores de aire por etapas es que las llamas son más prolongadas y más anchas que en los quemadores convencionales. Esto puede resultar en un impacto de la llama en los tubos del caldero y en tensiones termales.

Los quemadores de combustible por etapas utilizan el principio contrario. Todo el aire es inyectado en el quemador, pero sólo una parte del combustible. La combustión es reducida, y conduce a temperaturas más bajas y a más bajos niveles de NOx. El combustible restante es inyectado en la zona secundaria. Ahí, los productos de la combustión incompleta (zona primaria) disminuyen la temperatura máxima de la llama. Adicionalmente, la concentración de oxígeno es reducida en ese punto. Los quemadores de combustible por etapas proporcionan una mejor reducción de los niveles de NOx que los quemadores de aire por etapas (hasta 50% - 70% versus 40% - 65%) y la llama es más corta.

Los costos de remodelación dependerán de la cantidad de modificaciones requeridas, tales como los quemadores, refractarios, controles adicionales, etc.

La Combustión de aire por etapas utiliza el mismo principio que el quemador de aire por etapas, excepto que el aire secundario es inyectado dentro de la cámara de combustión. Por lo

tanto, los quemadores operan en una región rica en combustible y la cámara de combustión en una región deficiente de combustible. Esto puede lograrse instalando entradas de inyección de aire por encima de la fila de quemadores (aire sobre el fuego), utilizando la fila superior de quemadores como entradas de inyección de aire (esto es, sin combustible), seleccionando algunos quemadores para operar con mucho aire y otros con mucho

combustible (quemado sesgado).

Las reducciones de NOx del 60% al 70% son posibles en las unidades con gas combustible, del 40% al 50% con combustible petróleo y carbón. Las dimensiones de la cámara de combustión y/o del número de quemadores pueden hacer que los costos de remodelación sean algo elevados.

La recirculación del gas de combustión implica la recirculación de una parte del gas de combustión a la garganta del quemador. Esto disminuye la máxima temperatura de llama. A mayor cantidad de recirculación, menor producción de NOx. Sin embargo, la estabilidad de la llama y el rendimiento termal también declinarán. Los porcentajes de reciclaje están usualmente limitados a un 15% para el gas combustible y de 10% al 12% para el petróleo destilado. Es una técnica extremadamente efectiva para reducir el NOx termal (hasta 70% - 80%) de modo que es usualmente instalado en unidades que queman petróleo-diesel y gas. Las unidades que queman carbón o combustibles residuales (Pet.Ind. 5,6 o 500) tienden a generar NOx de combustible y la recirculación de gas de combustión sólo puede alcanzar mejoras marginales en la reducción de NOx total (hasta 10%).

Los costos operativos y de capital para esta tecnología pueden resultar algo elevados, especialmente para las remodelaciones. El calentador debe usar tiro forzado. Otros factores que deben considerarse son los ductos adicionales, los ventiladores, el espacio disponible y la instrumentación.

La reducción no catalítica selectiva utiliza el amoníaco o reactivo de úrea para combinarse con el NOx y formar una sal de amoníaco intermedia, que se descompone en nitrógeno elemental y agua. La inyección es hecha en la cámara de combustión o en el conducto de gas de combustión. Se requieren temperaturas óptimas altas: de 870 a 950 °C para el amoníaco y de 540 a 1040 °C para la úrea (Nótese que el proceso De NOx de la EXXON puede operar a temperaturas más elevadas). A temperaturas más altas el amoníaco/úrea reacciona preferencialmente con el oxígeno para formar óxido nítrico. A temperaturas más bajas el porcentaje de reacción baja y cantidades crecientes de amoníaco escapan por la chimenea.

El sulfato de amonio y el bisulfato se forman cuando el amoníaco reacciona con el trióxido de azufre. El bisulfato puede contaminar y corroer el equipo de recuperación del calor. Cualquier cloruro existente en el combustible reaccionará con el amoníaco para formar el cloruro de amonio, que provoca una pluma o penacho de chimenea visible.

Cada vez aumentan más las investigaciones de la eficiencia de inyección de úrea, ya que es más fácil de manejar que el amoníaco. Actualmente se está estudiando un proceso de doble fase que emplea úrea en la primera fase y metanol en la segunda.

La reducción selectiva no catalítica, comparada con los controles anteriormente mencionados, es considerablemente más cara.

La reducción catalítica selectiva utiliza el mismo principio, con un catalizador para disminuir la temperatura requerida. Las temperaturas de funcionamiento dependen del catalizador seleccionado, pero están en la escala de 200 a 500 °C. Por encima de la temperatura óptima, el amoníaco se oxida a NOx, nitrato de amonio o nitrito de amonio. El catalizador es colocado frecuentemente antes del economizador .

Los catalizadores son fabricados como pelets, panales, argollas y placas con cuchillas paralelas. Las composiciones fluctúan desde las zeolitas y cerámicas hasta los óxidos metálicos (titanio, vanadio y platino). El óxido de titanio y los catalizadores zeolíticos han sido desarrollados para resistir el envenenamiento por dióxido de azufre. Sin embargo, el ácido clorhídrico, los metales alcalinos y el arsénico pueden dañar el catalizador.

Las partículas pueden ser extraídas mediante el lavado con agua o con el soplado de hollín (deshollinador). En servicios con alto contenido de polvos se prefieren arreglos con catalizadores de flujo paralelo.

Los catalizadores de panel tienden a presentar caídas de presión más elevadas que el tipo de catalizador de placas, pero su área de superficie mayor significa un volumen más pequeño, en caso de que el espacio sea un problema.

La reducción catalítica selectiva es un método extremadamente efectivo para reducir el NOx. Sin embargo, es también uno de los más caros. Los costos pueden variar considerablemente y son específicos para cada lugar. Los principales componentes del costo son el catalizador y la instrumentación de control. Los costos operativos son también elevados.

La Figura 8.1 muestra ejemplos de tecnologías antes mencionadas. El Cuadro 8.1 resume las eficiencias, los costos relativos y las aplicaciones de dichas tecnologías.

La selección de un quemador adecuado y el diseño de calentador son sumamente importantes para la reducción del NOx.

El cambio del combustible a uno más pesado, por razones de índole económico, sólo deben ser permitidas en áreas que cumplan consistentemente con especificaciones ambientales de óxidos de nitrógeno.

Algunas mejoras en las emisiones de NOx pueden lograrse a través de una atención estricta a los procedimientos de combustión adecuados. Las medidas de exceso de aire deben ser realizadas frecuentemente en todos los calentadores (en caso de no ser controlado automáticamente) y todos los calentadores deberán alcanzar un exceso de aire lo más bajo posible sin causar desequilibrio en la llama o niveles elevados de emisiones de monóxido de carbono.

Al elegir una tecnología de reducción de NOx es necesario preguntarse lo siguiente:

y
al
q ¿El combustible favorece la generación de NOx del combustible o NOx termal? El gas
los combustibles destilados favorecen el NOx termal, el carbón y el combustible de
petróleo pesado producen mayormente NOx del combustible. La recirculación no afecta
NOx de combustible. Los quemadores de bajo NOx son más efectivos cuando se quema
gas. Para las plantas que queman petróleo la reducción selectiva parece necesaria.

q ¿El calentador tiene tiro natural o forzado? Los quemadores de bajo NOx y la
recirculación de gas de combustión requieren un sistema de tiro forzado.

q ¿Qué espacio está disponible para el remodelado? Esto es especialmente importante
para el proceso de reducción catalítica selectiva, para la recirculación de gas de
combustión y, en menor escala, para la reducción catalítica no selectiva.

con la
es
q ¿Pueden diversos calentadores emplear una tecnología común? La reducción catalítica
selectiva podrá ser instalada en un ducto de gas de combustión común. Es más difícil
reducción catalítica no selectiva, debido al rango de temperatura más estrecha, pero aún
posible.

selectiva
q ¿Los perfiles de temperatura del gas de combustión existentes permiten por sí
mismos una fácil instalación de la reducción no catalítica y catalítica selectiva? La
presencia (o ausencia) de los calderos con calor residual de gas de combustión y de los
economizadores pueden hacer que la colocación de las tecnologías de reducción
sean más difíciles.

Un amplio estudio de la industria de refinería petrolera de hervidores y calentadores descubrió
que ninguna
tecnología podría lograr los objetivos de los desprendimientos de NOx en muchos de los casos.
El costo de
eficiencia de cada tecnología necesita ser determinado y utilizando esa idea como criterio de
selección, sucesivas
tecnologías serán agregadas hasta llegar a superar el objetivo propuesto con el NOx.

Los regeneradores de la unidad de craqueo catalítico han sido identificados como la mayor
fuente de NOx dentro
de una refinería aparte de las unidades de combustión de combustibles.

La reducción catalítica selectiva y la no catalítica son dos opciones. La elección de la
tecnología determinaría la
ubicación de la unidad.

La reducción no catalítica selectiva sería apropiada después de un caldero CO. Para las
FCCUs no equipados con
calderos CO, la úrea sería un mejor aditivo que el amoníaco para tener mejores rangos de
temperatura de
operación. (Las temperaturas óptimas para la inyección de amoníaco están por encima de los
límites metalúrgicos
de la mayoría de regeneradores).

La reducción catalítica selectiva debe instalarse después de un caldero recuperador de calor
(caldereta).

Los fabricantes de estas tecnologías deben aconsejar respecto de los niveles de temperatura y
de presión para
estos procesos y catalizadores.

Las pruebas han demostrado que los niveles de emisiones de NO_x serán afectados por el uso de promotores de combustión de CO. La regeneración sin promotores de combustión tiende a producir NO₂, mientras que con promotores de combustión de CO se produce más NO.

Pruebas en un FCCU demostraron una caída significativa de las emisiones de NO_x cuando iban, desde la combustión sin promotor, al quemado completo de CO. (Nótese que ninguna información fue registrada para la combustión parcial). Otra FCCU en la misma refinería demostró un incremento de NO_x al pasar del quemado parcial al quemado completo de CO. Esto se atribuyó a que la fase diluida se hace más caliente y las concentraciones de CO son prácticamente nulas en el modo de quemado completo de CO. (El monóxido de carbono reacciona con NO y NO₂ y forma el nitrógeno o el óxido nítrico más el dióxido de carbono. Debido a que en el quemado completo el CO resulta en muy bajos niveles y el CO₂ muy altos, el principio de Le Chatelier establece que la reacción será forzada en sentido contrario para producir NO_x). Nótese que no existe información relacionada al quemado de CO sin promotor.

Referencias

British Petroleum Research Centre; Regenerator Flue Gas Studies on Two FCCU's at Trafalgar Refinery, Canada
- July 1981; informe del Proyecto No. 106 por A. Wootton; Sunbury-on-Thames, Middlesex, Inglaterra; 11 de Febrero de 1982

Environment Canada; Management Plan for Nitrogen Oxides (NO_x) and Volatile Organic Compounds (VOCs),
Primera Edición; Ottawa; 4 de Octubre de 1990

Chemical Engineering; Urea Wins Out in NO_x-Removal Test; pág. 17; Mayo 1990

Chemical Engineering; Boiler May Produce Less Pollution at a Lower Cost; pág. 11; Junio 1990

Chemical Engineering; Dow's Cell Boosts NO_x Removal from Fluegas; página 17; Julio de 1990

Chemical Engineering; Cleaning Up NO_x Emissions, artículo elaborado por R. Clnnes, M. Van Wormer; Setiembre 1990

Chemical Engineering; Combustion Catalyst Enables Super-Low NO_x Emissions, pág. 15; Diciembre 1990

Chemical Engineering; Catalytic Combustor Achieves Ultralow Emissions; pág. 23; Abril 1991

Cormetech, Inc.; SCR Catalyst for Utility and Industrial Boilers; folleto sobre catalizadores; sin autor; sin fecha

Elsevier Science Publishers B.V.; Removal of Nitric Oxide from Flue Gas Using Mixed Oxide Sorbet; documento de investigación elaborado por J. Gorst, N. Desai de la Universidad de Queensland (Australia) publicado en Fuel Processing Technology, Volumen 22; Amsterdam, Holanda; 1989

Exxon Research and Engineering Company; EXXON Thermal DeNOx Process, folleto que resume el proceso;
Florham Park, New Jersey; sin fecha

Franklin, N.; Highlights of NESCAUM Meeting May 30-June 1, 1990; notas tomadas en el simposio sobre The Role and Importance of Nitrogen Oxides Emissions Controls in Ozone Attainment Strategies for Eastern North America; Calgary; 6 de Junio de 1990

Franklin, N.; Position Paper - Air Contaminants Issue; resumen de los diferentes problemas y métodos para reducir las emisiones; Calgary; 20 de Junio de 1990

Franklin, N.; Mitsubishi's SCR Technology for NOx Control; minuta de la reunión con Mitsubishi de Canadá;
Calgary; 29 de Abril de 1991

Franklin, N.; NOx Controls for Refinery Heaters and Boilers; revisión del estudio Padgett para las refinerías
Petro-Canada; Calgary; 9 de Mayo de 1991

Gulf Canada Limited; A Study of Nitrogen Oxide Formation in Combustion Processes; informe R & D sobre el Proyecto No. 332-81-29 por R. Gillespie, J. Leon; Sheridan Park, Ontario; Febrero 1982

John Zink Company; Burner Design Parameters for Flue Gas NOx Control; documento por R. Martin; Tulsa, Oklahoma; sin fecha

John Zink Company; Combustión and Industrial Burner Application and Design; Tulsa, Oklahoma; sin autor; sin fecha

John Zink Company; NOx Control in Fired Heaters; documento por R. Martin, W. Johnson; presentado en el Encuentro Nacional de Invierno del Instituto Americano de Ingenieros Químicos; Tulsa, Oklahoma; del 11 al 14 de Marzo de 1984

Mitsubishi Heavy Industries America; High SOx SCR Experience; documento por M. Yamamura (MHI), T. Koyanagi (MHI America), R. Iskandar (Cormetech), K. Suyama (Cormetech); Houston, Texas; sin fecha

Mitsubishi Heavy Industries America; Japanese Experience with SCR; documento por T. Koyanagi, A. Morii; Houston, Texas; sin fecha

Padgett Process Services Ltda.; A Study to Assess the Available Technology and Associated Costs of Reducing NOx Emissions from the Canadian Petroleum Refining Industry; informe preparado para el Instituto Canadiense de Productos Petroleros ; Toronto; 21 de Setiembre de 1990

Cuadro 8.1

Quemical Engineering; Limpiando los Desprendimientos de NOx; artículo por R. McInnes, M. Van Wormer;

Setiembre de 1990

Figura 8.1

John Zink Company; Control del NOx en Calentadores de Fuego; documento preparado por R. Martin, W.

Johnson; presentado en el Winter Meeting of the American Institute of Chemical Engineers; Tulsa, Oklahoma; del 11 al 14 de Marzo de 1984.

9.0 HIDROCARBUROS (VOC, TOXICOS)

El término "hidrocarburos orgánicos volátiles" (VOC) hace referencia a todos los hidrocarburos con presiones de vapor verdaderas mayores de 0,035 bars y con frecuencia excluyendo al metano. En esta sección de la guía no se hace esta distinción. Se considera a todos los hidrocarburos en el aire.

Las emisiones fugitivas son liberaciones no controladas o involuntarias de hidrocarburos. Comprenden fugas a través de vástagos de válvula, bridas, sellos de compresores y bombas, acoplamientos, puntos de muestreo, válvulas de alivio (que desfogan hacia la atmósfera), enfriadores de aire y torres enfriadoras donde la fuga de hidrocarburos dentro de los intercambiadores es venteadada. La lista también abarca la evaporación de embalses/pozas y las instalaciones de tratamiento de agua residual. Sin embargo, este documento sólo abordará las categorías iniciales: fugas del equipo de procesamiento.

Cada parte individual del equipo de procesamiento, llamada también componente tiene filtraciones a una velocidad muy lenta. El problema radica en la cantidad de componentes involucrados. Incluso en una simple refinería habrá cientos, sino miles, de válvulas, bridas, sellos, etc. Consideradas en forma total, las emisiones fugitivas pueden alcanzar una cifra significativa. Se ha calculado que un 40-50% de las emisiones de hidrocarburos de las refinerías son emisiones fugitivas provenientes de equipos de procesamiento. Dichas fugas se producirán como consecuencia de un mantenimiento malo o tardío, un inadecuado material de empaque para las sustancias y condiciones respectivas, y el uso y desgaste general de los equipos.

En las emisiones fugitivas se encuentra una amplia variedad de hidrocarburos volátiles. En el Cuadro 9.1 encontrará algunas composiciones típicas.

9.1.1 Programa Regulador Típico de Emisiones Fugitivas

Los gobiernos de países desarrollados están ejerciendo una mayor presión sobre la industria de la refinación de petróleo con el fin de reducir estas pérdidas. Se ha calculado que el impacto de emisiones fugitivas es 10-40 veces mayor que el impacto causado por una cantidad igual de emisiones provenientes de una chimenea.

Es recomendable que voluntariamente las refinerías implementen un programa de control de emisiones fugitivas. Este programa incluye procedimientos de participación intensiva de personal, particularmente al comienzo. Los beneficios de este programa son el mejoramiento de la

seguridad de la planta, menores riesgos a la salud por exposición a productos químicos tóxicos y la conservación del valor de los productos que no se pierden.

9.1.2 Número de Componentes

El primer elemento de un programa de control consiste en determinar el número de componentes. Esto puede realizarse de diversas formas, dependiendo del grado deseado de exactitud. Puede hacerse un conteo preciso de las bombas y compresores a partir de las listas de equipos o de los registros de mantenimiento, junto con los tipos de sellos empleados.

Llegar a un estimado de la cantidad de válvulas, bridas, drenajes, etc. es difícil y exige mucho tiempo. Aparte de la suposición, el método menos preciso, pero más rápido consiste en determinar estos valores para unidades seleccionadas dentro de la refinería y multiplicarlos por la cantidad de unidades.

El procedimiento más exacto consiste en realizar el conteo de los componentes de cada unidad dentro de la refinería. De ser posible, se podrían utilizar planos de construcción, siempre y cuando no estén desactualizados.

Se recomienda que esta información se registre por computadora. Los componentes deberán clasificarse según el tipo, el fabricante, las dimensiones y la metalurgia/temperatura/presión de su servicio. Por ejemplo: las válvulas deberán clasificarse según el tipo (de compuerta, de bola, de macho, etc.), además de los detalles acerca de los vástagos de válvula (ascendente, no ascendente, etc.) y del empaque. Deberá llevarse un registro de los antecedentes de mantenimiento. Deberán registrarse las composiciones típicas de vapor.

Al crearse una base de datos electrónica, la refinería podrá controlar qué tipo de equipos son más apropiados para determinados servicios de refinería.

9.1.3 Factores de Emisión

La determinación de la cantidad de hidrocarburos que escapa como emisiones fugitivas de un componente es un problema constante. Obviamente, a medida que el componente se desgasta, la proporción va en aumento. Esta sección no trata acerca de las pruebas de rutina. Existe una variedad de factores que pueden utilizarse para calcular la proporción de pérdidas fugitivas. Estos se analizan en orden de complejidad y exactitud teórica.

La elección del factor ejercerá influencia sobre el estimado final. Existe la opinión generalizada que la cantidad de emisiones calculadas con los métodos actuales son sobreestimadas.

Un conjunto de factores, que a menudo se observa en la literatura, son los valores de SOCM I (Industria de Fabricación de Productos Químicos Orgánicos Sintéticos), originalmente desarrollados

en tres refinerías de petróleo. La industria petrolera de Estados Unidos ha producido otro conjunto análogo. Dependiendo del tipo de componente y del servicio de hidrocarburos, estos factores pueden oscilar de 20% a 325% de los niveles de SOCM I correspondientes. Un estudio de compuestos químicos específicos determinó que

la medición directa daba resultados de un orden de magnitud inferior a la de los valores de SOCMI. Esto no implica que un conjunto sea más exacto que otro, sino ilustra la necesidad de emplear factores apropiados.

Los factores mencionados en el párrafo anterior se basan en una combinación promedio de las condiciones de cada componente. Se considera que una determinada porción de los componentes presentan fuga. Las primeras leyes y la determinación de los factores consideraban que 10,000 ppmv en el aire circundante, medido por un detector, constituía una fuga. Asumiendo que se escoja el factor apropiado, las emisiones generales para ese tipo de componente son el factor por el número de componentes.

Una mejora en ese método radica en emplear factores de fuga/no-fuga. Para este método, así como para los subsiguientes, es necesario contar con datos de control para cada componente en la forma de lectura del detector de hidrocarburos. A los componentes que presentan fuga (con mediciones mayores de 10,000 ppmv) se les asigna un factor y a los que no presentan fuga se les asigna otro.

Una etapa adicional consiste en la utilización de factores de emisión estratificados. En esta opción, la categoría que no presenta fuga se divide en dos subcategorías: 0-1000 ppmv y 1001-10,000 ppmv.

El Cuadro 9.2 proporciona factores para calcular las emisiones fugitivas. Estos sólo son valores típicos. Existen algunas deficiencias que aún no han sido tratadas. No existe registro de las dimensiones de los equipos, las condiciones físicas (presión, temperatura y material), ni de la edad del componente. Asimismo, a los componentes que no presentan fuga se les asigna una proporción de emisión definida, al margen del hecho de que en muchos casos no emiten ninguna sustancia, por ej.: la válvula de alivio equipada con discos de ruptura.

En donde estén disponibles, se recomienda la utilización de factores específicos al lugar.

El trabajo se inició relacionando la lectura del detector de control con la velocidad de liberación. A continuación, los valores se someten a regresión lineal para obtener factores. En la actualidad, sólo se ha estimado algunas categorías de componentes/servicio.

El mejor método de estimación consiste en embolsar cada componente y recolectar la muestra de gas en un período de tiempo determinado. Este es un método que demanda demasiado tiempo y dinero, por ello no se recomienda para controles de rutina. Podría utilizarse con un grupo estadísticamente significativo de componentes con el fin de derivar las correlaciones de valores para obtener las velocidades de emisiones específicas al lugar.

Se recomienda que la refinería determine los factores apropiados para cada componente individual, sean valores existentes o específicos a la situación.

La elección del método de cálculo ejercerá influencia sobre el resultado final. Como ejemplo de esto, las emisiones

fugitivas de una refinería hipotética se calcularon empleando los factores promedio, y los factores de emisión estratificada/fuga/no-fuga, que se enumera en el Cuadro 9.2. El porcentaje de componentes que corresponde a las agrupaciones de 0-1000, 1001- 10000, >10000 ppmv se extrajo del Cuadro 9.3, el cual se basa en los estudios de detección para refinерías realizado en Estados Unidos. En promedio, se descubrió que un 8.5% de todos los componentes presentaban fugas. También se proporciona una segunda columna con una tasa de frecuencia de fugas de 2%.

Frecuencia de fugas 8,5% 2,0%

Factores promedio 100% 100%

Fuga/No-Fuga 136 40

Emisiones estratificadas 141 51

La tabla muestra un punto muy importante. La frecuencia de los componentes que presentan fuga disminuirá a medida que evolucione el programa de control de emisiones. Si se utiliza un método de cálculo simplificado, como el que emplea factores de emisión promedio, la cantidad de pérdidas calculada puede resultar considerablemente exagerada. Para determinar los beneficios reales del programa de control, es necesario emplear un procedimiento de cálculo más exacto.

Los estimados de contaminantes individuales pueden determinarse multiplicando la proporción de emisión por la composición. En este cálculo se introducirá algún margen de error. Los actuales factores de emisión se basan en vapor orgánico total. Sin embargo, las emisiones reales de vapores tóxicos específicos dependen de un gran número de parámetros físicos y químicos que no figuran en las ecuaciones de los factores de emisión que existen actualmente.

En muchos componentes de emisión fugitiva, puede asumirse que las composiciones de vapor son idénticas a las composiciones de flujo promedio. En los casos en que haya algún motivo para dudar de este supuesto, y en los casos en que haya presencia de tóxicos críticos como el benceno, se recomienda que se tome muestras embolsadas y que se determine las composiciones específicas en la situación.

9.1.4 Control (Clasificación)

Existe un gran número de instrumentos con los que se puede contar para llevar a cabo controles en la refinería. Evidentemente, deben ser fácilmente transportables y resistentes, deben guardar conformidad con los códigos vigentes contra incendios, deben tener suficiente potencia para

durar ocho horas o más sin recarga; y deben ser exactos en un rango de 0 a más de 10,000 ppm.

Los detectores más comúnmente empleados utilizan ionización de flama (FID) y foto-ionización (PID). El detector de ionización de flama mide el contenido de carbono total del vapor, pero no el CO₂ ni el CO. Debe instalarse un filtro a fin de eliminar el vapor de agua y particulados. El instrumento también presenta problemas para detectar alifáticos altamente halogenados como el cloroformo y el tetracloruro de carbono. No proporciona las concentraciones de compuestos individuales.

El detector de foto-ionización presenta problemas para detectar un compuesto específico si existen otros en el aire. No obstante, puede utilizarse para compuestos que la FID no puede medir bien.

A pesar de estos inconvenientes, la FID es la forma recomendada de detectores para refinerías. Cabe la probabilidad de que se tenga que adquirir más de un detector.

El instrumento deberá ser calibrado por lo menos una vez al día, pero lo ideal sería tres veces al día. Deberá emplearse muestras estándares de alta y baja concentración. Estos generalmente son 100 ppm y 10,000 ppmv de metano en el aire. El instrumento deberá ser calibrado para determinar los factores de respuesta de las mezclas de vapor.

Todos los componentes accesibles deben ser controlados, a lo que se conoce también como clasificación. El sensor del instrumento debe colocarse en la superficie del componente donde podría producirse una fuga. El sensor debe mantenerse perpendicular a la superficie. Luego debe moverse lentamente hasta que se obtenga una lectura máxima. Las lecturas de fondo se toman a una distancia de 30 cm. a favor y en contra del viento con respecto al componente.

Se recomienda que se registre la lectura real (no simplemente "fuga" o "no fuga"). Esto proporcionará una indicación en caso que las velocidades de fuga estén cambiando y permitirá el uso de correlaciones de las velocidades de emisión de lectura.

Los componentes con lecturas en la categoría de fugas deben volver a ser verificados en días posteriores para establecer la validez de la lectura.

Las muestras embolsadas pueden hacerse mediante un procedimiento de vacío o "soplado". El primero es el método más exacto, aunque se prefiere el segundo en el caso de muestreo de componentes con grandes fugas. El volumen se mide con un medidor de gas seco.

Aunque el embolsamiento normalmente se efectuaría en componentes que, se sabe presentan fugas, el procedimiento también debería realizarse ocasionalmente en componentes con un buen funcionamiento a fin de probar la eficacia del detector ante lecturas bajas.

Si se desea evitar la duplicación de esfuerzos, cada vez que se embolsa una muestra, debe utilizarse

simultáneamente un detector y debe analizarse el gas.

Toda lectura de control debe registrarse en la base de datos, junto con todo el trabajo de mantenimiento efectuado en los componentes que presentan fuga. Dichos registros deben conservarse por un mínimo de dos años.

A medida que disminuye el porcentaje de componentes que presentan fuga, puede disminuir la frecuencia del control, aunque se recomienda que se calcule el estimado de emisiones fugitivas anualmente.

9.1.5 Requerimientos de Personal y Costos del Programa

Los programas de control de emisiones fugitivas requieren mucha mano de obra. Tomando como base los programas reales, determinar la cantidad de componentes, etiquetarlos y configurar la base de datos (electrónica o en papel) que requiere aproximadamente tres hombres- año.

Se ha calculado que tres personas pueden controlar 500 componentes en un período de 8 horas. Una refinería promedio fácilmente podría tener 50 000 componentes. Es evidente la necesidad de mantener el porcentaje de componentes que presentan fuga lo más reducido posible, con el fin de disminuir la frecuencia de las pruebas. Para la realización de pruebas mensuales en dicha refinería se requeriría 10 personas, además de personal para supervisión, actualización de la base de datos, mantenimiento de los instrumentos y reparación de los componentes.

Los detectores cuestan aproximadamente \$10,000 dólares americanos cada uno. También debe contarse con muestras para pruebas de calibración, piezas de repuesto y herramientas para reparación de los equipos.

9.1.6 Tendencias en Equipos

Los cambios en los equipos de la refinería pueden lograr una reducción significativa en las emisiones fugitivas.

Entre estos podemos mencionar:

q La utilización de válvulas de vástago no ascendente, en vez de las de vástago ascendente. Los factores de emisión de las válvulas de compuerta son 30 veces mayores que los de las válvulas de bola.

q Los datos de emisión son pocos pero las pérdidas de las válvulas de compuerta empaquetadas con grafito son aproximadamente un 10% de las pérdidas que presentan las válvulas empaquetadas con asbesto.

q Utilice cargas vivas para mantener una carga constante en las prensaestopas. Cada válvula debe ser diseñada en forma separada. Este es un procedimiento costoso pero hay

reducciones significativas en las emisiones (aproximadamente 95%).

q Todas las bombas en el servicio de hidrocarburos deben tener sellos mecánicos. En tanto sea posible, mejore los sellos de las bombas. La efectividad de los siguientes puntos

va en aumento: empaque con sellador, un sello de un solo lavado, sello tándem o doble sello mecánico. Cada etapa tiene emisiones de una orden de magnitud inferior, salvo la última que es incluso más drástica. Los sellos de cartucho de una sola pieza se están convirtiendo en el estándar para los sellos mecánicos.

q El cambio a compresores y bombas sin sello eliminaría las emisiones. En la actualidad, sólo se cuenta con bombas sin sello en los servicios de baja presión y bajo flujo. Son bastante más costosas que las bombas convencionales y menos eficaces. Actualmente, se están instalando compresores de gas húmedo con impulsión magnética y dimensiones razonablemente grandes en las craqueadoras catalíticas.

q Los compresores generalmente tienen sellos presurizados y las fugas usualmente desfogon hacia la antorcha. Entre los posibles medios para lograr mejoras se incluye las cargas vivas en las prensaestopas de los compresores reciprocantes y sellos mejorados. Los sellos de gas seco representan una nueva tecnología en la cual se elimina el sistema de aceite de sellos. Las reducciones reportadas de emisiones son mayores del 50%.

q Los discos de ruptura pueden instalarse debajo de las válvulas de alivio de presión.

q Las válvulas de alivio en las líneas de vapor deben conectarse a sistemas cerrados que incluyan instalaciones de purgas y quemado en antorcha (flare).

q Las válvulas de seguridad en las líneas que contienen líquidos peligrosos o inflamables deben descargar en sistemas cerrados.

q Las líneas de extremos abiertos deben ser tapadas o cerradas por una segunda válvula.

q En donde sea factible, debe instalarse líneas de purga de muestras en circuito cerrado.

q Se ha tomado en cuenta la instalación de sellos de agua en las líneas de drenaje. Salvo en situaciones especiales, no se recomienda esto. Sería sumamente costoso remodelar los sistemas existentes. El aceite caliente vertido por el drenaje causaría la ebullición del agua ocasionando problemas de olor, incendio y seguridad. Una vez que el aceite haya sido enviado al drenaje, el sello de agua tendría que ser reemplazado, ya sea manualmente o mediante una compleja red de tuberías. El concepto no es práctico en regiones sujetas a temperaturas de congelamiento.

Estrictamente hablando, las emisiones fugitivas también comprenden las pérdidas de la superficie de los separadores API, estanques igualadores, otros depósitos para el tratamiento de aguas residuales y torres enfriadoras.

Deberán tomarse medidas de operación y diseño de los equipos a fin de asegurarse que los contaminantes en el aire provenientes de tratadores de aguas residuales no excedan los límites indicados en el Cuadro 5.2.

La medición directa de las emisiones es prácticamente imposible debido al área superficial cubierta por dichos "componentes". La técnica más exacta consiste en efectuar un balance de masa alrededor del componente. Esto deberá realizarse para los hidrocarburos totales y para todo producto químico específico de importancia.

En vez de esto, existen factores disponibles para las pérdidas promedio de los separadores de petróleo/agua y las torres enfriadoras. El parámetro es el caudal de alimentación de la refinería o el flujo de aguas residuales. Véase los valores típicos líneas más abajo.

Se ha intentado tomar en cuenta la gran variedad de flujos de hidrocarburos y las condiciones de operación (temperaturas del aire y del agua, velocidades de aereación, uso de surfactantes, geometría del separador, velocidad del viento, etc.) que puede encontrarse en las instalaciones para el tratamiento de las aguas residuales.

Un primer intento fue la fórmula de Litchfield:

$$\text{Pérdida} = 0.3356 + 0.05742 x - 0.05148 y + 0.3861 z$$

donde la pérdida se expresa como un porcentaje de volumen del petróleo recuperado, x es

la temperatura ambiental del aire, y es el 10% del punto de destilación TBP y z es la temperatura del agua afluyente (todas las temperaturas se expresan en °C).

	Emisiones No controladores	Emisiones Controladas
Separadores de petróleo /agua		
Kg/m3 de aguas residuales		
kg/m3 alimentac. de la refinería		
	0,6	
	0,6	
		0,024
		0,03
Torres enfriadores		
Kg/1000m3 de agua de enfriamiento		
Kg.m3 alimentac. de la refinería		
	0,7	
	0,03	
		0,083
		0,004

Se deberá obrar con prudencia al utilizar estos factores o la fórmula de Litchfield. Dependiendo de los caudales relativos de alimentación de la refinería y de aguas residuales, los estimados que se basan en los dos factores podrían diferir en un 50%. La ecuación de Litchfield puede diferir hasta en una orden de magnitud.

Los separadores API deben estar cubiertos con el fin de reducir las emisiones. Lo común es encerrar las antecámaras en una caja de concreto y cubrir el resto del separador con persianas. Una alternativa consiste en encerrar los separadores en una edificación, pero por lo general, esto no es factible desde el punto de vista económico.

En la medida de lo posible, deben evitarse los canales abiertos que potencialmente podrían transportar agua.

Debido a las dimensiones, es difícil cubrir los estanques igualadores y los depósitos. Probablemente también constituyen la fuente más grande de emisiones fugitivas en el tratador de aguas residuales. En un estudio se calculó que entre un 50 y un 80% de las emisiones de aire de dicha unidad se pierden en los estanques igualadores. Una opción posible es el paso del agua aceitosa a un tanque igualador, equipado con una unidad de recuperación de vapores.

Existen varios procedimientos operativos que pueden efectuarse con el fin de reducir las cargas de petróleo de las instalaciones de tratamiento de las aguas residuales. Esto no sólo disminuirá las emisiones de aire sino que también mejorará el tratamiento de las aguas en sí.

- v Asegurarse que se reduzca al mínimo el drenaje de hidrocarburos al sistema de desagüe de proceso. Una fuente principal de este petróleo es el resultado de un drenaje inadecuado de la salmuera de los desaladores de petróleo crudo.

- v Mantener una operación apropiada del equipo dentro del tratador, especialmente los separadores API.

- v Desnatar el petróleo de las pozas de compensación y depósitos de aereación tan frecuentemente como sea posible.

- v Los sumideros del desagüe de proceso en las unidades de operación deberán conservarse exentas de petróleo recolectado, mediante un frecuente desnatao. A los separadores API se deberá enviar la menor cantidad de petróleo posible.

Además de producir un aumento de las emisiones de aire en la torre enfriadora, los hidrocarburos que fugan al sistema de agua de enfriamiento pueden ocasionar un aumento en el crecimiento de algas (suciedad) y un deterioro en la eficacia de los enfriadores/condensadores. Las emisiones de la torre enfriadora se controlan mejor mediante un continuo control del sistema y reparación de los intercambiadores con fugas tan pronto como sea posible.

Las pérdidas por evaporación en los tanques pueden oscilar entre 30 y 200% del valor de las emisiones fugitivas.

La cantidad depende del número, la dimensión y el tipo de tanques, así como de los tipos de producto y movimientos (es decir, el material bombeado dentro y fuera de los tanques).

9.3.1 Definiciones

Debe considerarse dos tipos de pérdidas por evaporación. Las cantidades relativas de cada uno dependerán del tipo de construcción del tanque. La construcción más simple es el tanque de techo fijo (o cónico). Estos tipos de tanque tienen pérdidas por evaporación sumamente elevadas si se llenan con sustancias volátiles. El método más común para reducir las pérdidas en

este tipo de tanque consiste en instalar un pontón o techo que flote sobre la superficie del líquido. El tanque luego será conocido como tanque de techo flotante interno. También puede instalarse un techo flotante en un tanque abierto por la parte superior, en cuyo caso se denomina tanque de techo flotante externo o flotador abierto. En las regiones sujetas a altos niveles de precipitación deberá tenerse cuidado con este tipo de tanque. La acumulación de lluvia o nieve en el techo puede ocasionar su hundimiento.

Las pérdidas de respiración (algunas veces denominadas estacionarias) ocurren como consecuencia del descenso y aumento diurno de la temperatura en el espacio de vapor sobre el líquido. En el caso de los tanques con techo, a medida que el espacio de vapor se calienta, el vapor será expulsado por los conductos de ventilación. En la noche, el vapor se contrae y entra aire fresco al tanque. Puesto que ahora el espacio de vapor no está saturado, se evaporará más líquido.

Los techos flotantes son efectivos porque crean un espacio de vapor mucho más reducido sobre el líquido (esto es, el espacio entre el nivel de líquido y el sello, y en algunos casos, la brecha entre el líquido y la parte inferior del techo flotante). Los vapores también pueden ser sifonados del tanque por el viento que pasa por los conductos de ventilación, pero ésta es sólo una fracción muy pequeña de la pérdida de respiración. En el caso de tanques con techo flotante externo, el vapor escapa a través de las brechas en los cierres entre el techo y la pared del tanque, y es transportado por acción del viento.

La pérdida de trabajo ocurre como consecuencia de las acciones del llenado o vaciado del tanque. Cuando se llena un tanque de techo fijo, se expelen por el venteo un volumen de vapor equivalente al volumen ingresado de líquido. Cuando se retira el líquido del tanque, se introduce el aire al tanque para mantener la presión. El líquido luego se evapora hasta que ocurra la saturación.

En el caso de tanques con techo flotante, al retirar líquido del tanque, desciende el nivel del techo y se exponen las paredes del tanque, las cuales se encuentran húmedas con hidrocarburos. Estos se evaporan. La cantidad de

líquido en las paredes se denomina adherencia y dependerá de la suavidad de la pared y la efectividad de los sellos limpiadores.

Existen procedimientos de cálculos realizados por computadora que emplean ecuaciones revisadas para estimar las pérdidas. Son mucho más precisos que las antiguas técnicas con nomogramas pero requieren una mayor cantidad de entrada de datos al crear el programa. Debido al tiempo requerido para que las condiciones del tanque lleguen a un equilibrio, los procedimientos de cálculo funcionan mejor durante períodos de largo plazo. El problema en ese caso consiste en obtener datos representativos.

Los datos de ingreso (propiedades de los productos y construcción de los tanques) se enumeran en "Estimation of Evaporative Losses from Tankage" (Cálculo de las pérdidas evaporativas de los tanques) de N. Franklin, Julio de 1989.

Las composiciones de los gases en el espacio de vapor sobre el líquido, pueden utilizarse para calcular los niveles de emisión de los gases individuales. Los valores típicos se enumeran en el Cuadro 9.4. Observe que aunque el asfalto generalmente es el producto de refinería más pesado, emite una significativa cantidad de vapor. En realidad, en varios casos, la temperatura de almacenamiento ha sido suficientemente elevada como para ocasionar una desintegración térmica y la generación de gases ligeros más allá del límite de concentración explosiva.

Existen varios sellos disponibles para evitar la emisión de vapores a través del espacio entre el techo flotante y la pared del tanque. Estos se clasifican como primarios y secundarios. El modelo más simple es un limpiador flexible, generalmente hecho de BUNA 'N' o neopreno, el cual se une al techo y cepilla la pared del tanque. Una calza mecánica es una tira de metal flexible, denominada sello de mandil, unida a una (calza) manga de metal que es presionada contra la pared del tanque por un pantógrafo con contrapeso, o en algunos casos, por un resorte.

Otro sello simple emplea una especie de cámara de llanta (generalmente uretano), rellena de espuma.

Los sellos elásticos montados en líquido o vapor son llenados con espuma o un líquido con el fin de mantener su forma contra la pared. Si el sello se asienta en el producto se denomina sello montado en líquido. Si se asienta en el espacio de vapor, se trata de un sello montado en vapor.

Los sellos montados en líquido son preferibles. Los niveles de emisión son comparables, o mejores que los obtenidos mediante calzas mecánicas o sellos montados en vapor. Incluso con sellos secundarios, estos dos últimos tipos no muestran ninguna ventaja significativa sobre los sellos primarios montados en líquido.

Además, si el sello montado en líquido se desgasta y aparece una brecha a lo largo del reborde, el producto actúa

como una forma de sellador. Si lo mismo sucede con un sello montado en vapor, la presión ejercida por el viento en el lado a favor del viento del tanque hará que esta barra el espacio de vapor entre el sello y el nivel del producto. Los vapores luego escapan en el aire por el lado en contra del viento del tanque a través de las brechas a lo largo del reborde.

No es común instalar cierres de calza mecánica en los tanques con techo flotante interno.

Un cierre secundario es aquél ubicado sobre el sello primario. Generalmente se trata de un raspador pero también puede ser un sello elástico. En términos estrictamente económicos, la instalación de un sello secundario es difícil de justificar, especialmente en los tanques con techo flotante interno. Si debiera reemplazarse el sello primario, los costos adicionales relacionados con el sello secundario pueden resultar suficientemente bajos como para justificar la instalación de éste último. Algunas veces se agregan los sellos secundarios si los sellos primarios están propensos a fugas excesivas.

9.3.2 Cambios en los Equipos a fin de Reducir las Pérdidas por Evaporación

La reducción de las emisiones de los tanques de almacenamiento se puede lograr con las tecnologías bastante comunes que se mencionan líneas abajo. La mayoría hace referencia a tanques con techo flotante interno o techo fijo.

La instalación de techos flotantes dentro de los tanques con techo fijo interior es un método sumamente efectivo. Esto sólo debe efectuarse únicamente en los tanques que contienen sustancias volátiles. A menos que el contenido del tanque sea particularmente corrosivo para los sellos, se recomienda sellos primarios montados en líquido, especialmente en el caso de productos de presión elevada de vapor. La necesidad de un sello secundario dependerá del contenido y diámetro del tanque. Véase Figura 9.2. Observe que se muestra sólo con fines ilustrativos. Las condiciones específicas al lugar pueden tener un profundo efecto sobre los beneficios de añadir aditamentos a un tanque. La elección de un nuevo equipo deberá realizarse sobre la base de cálculos rigurosos.

q Las unidades de recuperación de vapor comprimen los vapores y los vuelven a inyectar en la entrada del tanque. El dimensionamiento del equipo depende del porcentaje de flujo de vapor. Los costos están en el mismo orden de magnitud que los de instalación de techos flotantes internos en tanques con diámetros de 30 metros. En el caso de tanques que están juntos y contienen productos similares, podrá unirse varios tanques con la misma unidad de recuperación de vapor.

q Los conductos de ventilación del tanque podrían ser entubados en recipientes con carbón activado para absorber los vapores de hidrocarburo. Estos frecuentemente se encuentran en los tanques de asfalto. Cuando el carbón activado está saturado con vapores

de hidrocarburo, puede devolverse al fabricante para ser regenerado. Tratándose de un desecho peligroso, la eliminación final se hace por incineración o entierro en un relleno seguro.

En el caso de tanques con muy pequeños ciclos de llenado/vaciado, las pérdidas de respiración serán el primer componente de las pérdidas evaporativas. Los siguientes comentarios se aplican más a esta situación.

q Los grupos de tanques en el mismo servicio a veces están conectados mediante líneas de balance de vapor. Los cambios en el nivel de líquido en un tanque o las fluctuaciones diurnas en el aire hacen que el vapor se expela hacia el espacio de vapor o se extraiga de él sobre los otros tanques en el sistema. El aumento excesivo de la presión debido a grandes inlfujos de líquido debe ser liberado del sistema. El vapor desfogado preferiblemente deberá ser recuperado. El sistema de quemado es una práctica común pero es factible sólo si los tanques se encuentran ubicados cerca a una antorcha. Deberá evitarse el desfogue directo hacia la atmósfera.

q Se han instalado cúpulas geodésicas en los tanques con techo flotante externo. Algunas veces, estas cúpulas tienen diafragmas internos. Esta construcción es sumamente

efectiva para evitar pérdidas. Sin embargo, como en el caso anterior, el vapor deberá ser recuperado o quemado. El precio de estas unidades es bastante costoso.

9.3.3 Procedimientos Operativos y de Mantenimiento para Reducir Pérdidas

Existen diversas acciones operativas y de mantenimiento que pueden tomarse a fin de reducir las pérdidas evaporativas de los tanques. Estas deberán aplicarse sin tener en cuenta la inversión de capital para reducir las pérdidas por evaporación.

- v Inspeccionar regularmente todos los equipos utilizados para controlar vapores: techos flotantes internos, sellos, diafragmas internos, techos móviles, etc. Efectuar, tan pronto como sea posible, las reparaciones necesarias.
- v Conservar las paredes de los tanques en buenas condiciones. El herrumbre aumenta en gran medida la adhesión de líquido a las paredes del tanque en los tanques con techo flotante. Esto aumenta la pérdida de trabajo.
- v Pintar los tanques, especialmente los tanques con techo fijo (es decir, sin techo flotante interno), empleando colores claros. En la Figura 9.3 apreciará el efecto del color en las pérdidas evaporativas.
- v Mantener la pintura de los tanques en buenas condiciones. La pintura antigua y envejecida por la intemperie hará que las emisiones aumenten.
- v Tomar las precauciones adecuadas para evitar hundir un techo flotante. Los porcentajes iniciales de llenado en los niveles de líquido bajos del tanque deberán ser bastante reducidas, particularmente si el líquido que está siendo bombeado al tanque tiene una elevada presión de vapor. No se deberá permitir que la lluvia se acumule en el techo. El principal motivo para que un techo se hunda es el desnivelado. Si un techo se hundiera, el tanque deberá ponerse fuera de servicio tan pronto como sea posible y deberá repararse el

techo. En la actualidad, los techos flotantes están siendo fabricados como módulos llenos de espuma que no se hundirán, según las afirmaciones de los fabricantes.

20 v Se pueden lograr ahorros significativos en las pérdidas de respiración, aumentando el ajuste de la válvula de alivio de presión/vacío en el venteo. Obviamente, el ajuste deberá ser lo suficientemente bajo como para evitar un daño estructural en el tanque, especialmente cuando el nivel de líquido es bajo. En el caso de presiones por encima de al
al ambar, los tanques con una base plana requerirán una fundación de anclaje de concreto al cual se deberá fijar el casco.

Las emisiones de hidrocarburos ocurren como resultado de la carga y la descarga de camiones/tanque de carga y descarga, vagones tanque y, en algunas refinerías, de buques y barcasas.

Durante la carga, los vapores se emiten desde las bodegas de carga provenientes de dos fuentes: el vapor original en el compartimiento y el vapor generado mediante turbulencia en el momento del llenado. A medida que el líquido es bombeado a la bodega, se expelen un volumen equivalente de aire/vapor.

Estas pautas no hacen referencia a las modificaciones que se exigen a los vehículos a fin de acomodarse a los controles de emisión instalados en las refinerías. Obviamente, debe haber compatibilidad entre los equipos para las conexiones de tuberías e instrumental de seguridad (alarmas e interruptores de paredes).

9.4.1 Camiones Tanque y Vagones Cisterna

Existen tres clases de técnicas de carga: superior (también se le conoce como por salpicadura), sumergida, y por el fondo. En el primer caso, el brazo de carga se introduce en la escotilla superior del camión o vagón cisterna y el líquido cae en la bodega de carga. Si el brazo de carga es suficientemente largo de modo que la caída libre del líquido sea de 30 cm. o menos, se utiliza la carga denominada "sumergida". En la carga por el fondo, la tubería se conecta a acoplamientos en la parte inferior del camión o vagón. Todo lo demás es igual, las cargas sumergidas emiten entre 35 y 40% de los vapores relacionados con la carga por salpicadura. Las cargas por el fondo emiten de 30 a 35%.

Las plataformas de llenado de cisternas deberán modificarse para permitir las cargas por el fondo. Se recomienda que, en la medida de lo posible, se utilice esta forma de carga. Las cargas por el fondo no sólo producen menos emisiones sino que la recuperación de vapor es mayor y más fácil.

Si el camión tanque o vagón no está equipado con carga por el fondo, asegúrese de que el brazo de carga sea suficientemente largo para que pueda llegar a la parte inferior de la bodega de carga. Los dispositivos que pueden reducir al mínimo las salpicaduras son válvulas de abertura lenta y contactos en el brazo de carga que evitan el llenado a menos que el brazo llegue a la parte inferior de la bodega. No se deberá efectuar cargas por salpicadura.

La carga por el fondo elimina la necesidad de colocar correctamente el brazo de carga. Sin embargo, el operador no tiene ninguna indicación directa del nivel de líquido ascendente. Se necesitará un dispositivo de cierre por alto nivel y un arreglo interconectado para abrir el venteo del compartimiento cuando la válvula de entrada esté abierta. La tubería de entrada deberá construirse de forma tal que reduzca al mínimo la cantidad de derrames al desacoplar la tubería del vehículo.

Una línea de retorno de vapor (del vagón/camión tanque a los tanques) cierra la escotilla en el compartimiento del vehículo y transfiere los vapores, expelidos por el líquido ascendente, de

regreso al tanque de carga. (También puede diseñarse para que funcione en forma inversa). Esto tiene el beneficio adicional de reducir la formación de nuevos vapores en dicho tanque. Los sistemas de carga superior por el fondo pueden ser equipados con estas facilidades. Obviamente, este método funciona sólo en los tanques herméticos (por ej.: tanques horizontales de propano, esferas de butano) o tanques con techo fijo. En el caso de tanques con techo flotante, las tuberías de retorno de vapor se conectan con una unidad de recuperación. Véase a continuación.

Puesto que el sistema está completamente sellado, deberá tenerse cuidado al utilizar los conductos de retorno de vapor. Deberán haber dispositivos de cierre de alto nivel para evitar reboses. Deberá instalarse un dispositivo de seguridad de respaldo para romper el sello entre la escotilla y el brazo de carga con el fin de evitar someter a presión excesiva el compartimiento o las tuberías. Deberán instalarse parallas en las tuberías. Las instalaciones deberán estar diseñadas para reducir al mínimo las emisiones al desconectar las tuberías de la escotilla.

Debido a la posibilidad de aspirar aire en el sistema, las bombas reforzadoras (boosters) no son recomendables para instalaciones con retorno de vapor. Por lo tanto, las plataformas de llenado de cisternas deberán estar razonablemente cerca del tanque de carga.

Si el tanque de carga recibe los vapores de retorno (es decir, no hay espacio de vapor en los tanques con techo flotante externo, y habría pérdidas relativamente altas en los tanques con techo flotante interno), los vapores pueden ser eliminados o recuperados, dependiendo del tamaño de la operación.

Se recomienda que, en la medida de lo posible se instalen líneas de retorno de vapor.

En los casos en que la instalación de líneas de retorno de vapor no sea factible, se recomienda que todas las instalaciones de las plataformas de llenado/descargado de cisternas estén equipadas con instalaciones de recuperación de vapor o de eliminación (esto es, quemado) de vapor.

Los principales tipos de unidades de recuperación utilizan refrigeración o compresión/absorción. El rendimiento de

los diseños anteriores no era satisfactorio pero, en la actualidad, los modelos recientes pueden lograr una eficacia de 95%. En la mayoría de casos, basta una unidad de recuperación de vapor con una sola etapa. La instalación de una segunda etapa -generalmente de absorción con carbón regenerado- algunas veces se efectúa para aumentar la recuperación a un 100%. En la eficacia general del sistema también deberá considerarse la sección de recolección de vapor. Las pruebas en Europa descubrieron niveles globales de recuperación de 80% en las cargas por salpicaduras y sumergidas y de 90% en las cargas por el fondo.

En el Cuadro 9.5 encontrará un compendio de las tecnologías más comunes para recuperar vapores, incluyendo sus beneficios y desventajas.

Con el fin de garantizar un nivel de alimentación más uniforme hacia la unidad de recuperación, a veces se instalan tanques retenedores de vapor, que contienen un dispositivo grande similar a un globo, antes de la unidad de recuperación.

Se deberán tener en cuenta los factores de seguridad apropiados al diseñar una unidad de recuperación de vapor. Las mezclas inflamables de aire-vapor están presentes en las unidades de compresión y de refrigeración.

Deberán efectuarse inspecciones de rutina a fin de asegurar que no haya fugas en todas las tuberías. La inspección visual de las bodegas de cargamento de los vehículos deberá reducirse al mínimo y no exceder los tres minutos.

9.4.2 Instalaciones Marítimas de Carga/Descarga

Muchas de las tecnologías de control disponibles para el tratamiento de las emisiones de hidrocarburo de las embarcaciones son similares a las empleadas en las instalaciones de carga/descarga de camiones y vagones. Sin embargo, hay algunos factores que son peculiares al manejar el tráfico marítimo. En el Cuadro 9.5 encontrará medidas comunes de recuperación.

En esta sección se asume que la refinería es responsable del control de las emisiones en el desembarcadero.

Se recomienda la instalación de medidas de control (recuperación, eliminación y recirculación del vapor) para reducir las emisiones en un 95%. Resulta preferible efectuar la recuperación/reutilización del vapor antes que la eliminación de éste.

El gas que se emite durante la primera mitad de una operación de carga se encuentra prácticamente libre de hidrocarburos. De allí en adelante, hay un aumento sumamente rápido hasta casi la total saturación. Debido a la mayor altura de compartimientos, puede haber estratificación de las emisiones de hidrocarburos.

Por lo general, los niveles de carga son cíclicos, con un inicio y relleno lento y elevados caudales de flujo

intermedio. Estos hechos, unidos a las cargas simultáneas de varios tipos de producto pueden producir una gran variación en la alimentación a cualquier unidad de recuperación.

Con frecuencia, los barcos y barcazas no pueden soportar siquiera cantidades modestas de contrapresión o vacío. Por lo tanto, hay una fuerza impulsora muy pequeña para el gas y las distancias del muelle al área de tratamiento son generalmente bastante extensas. Si se utilizan compresores de refuerzo para aumentar la presión en el conducto de transferencia, quizá sea necesario agregar gas natural, o un equivalente, para mantener la mezcla fuera del rango explosivo.

Los líquidos se condensarán en el conducto: se requerirán instalaciones de drenaje y recolección.

Las escotillas deberán mantenerse cerradas y se utilizarán dispositivos mecánicos, en lugar de inspección visual para controlar el nivel en el compartimiento.

El uso de líneas de retorno de vapor es una buena forma de evitar la generación de vapores frescos. Sin embargo, la elección de este método puede verse limitada si los tanques de carga/receptores tienen techos flotantes. Se tendrán que instalar sistemas de recolección de vapores a fin de manejar los vapores desplazados por las operaciones de lastrado/deslastrado.

Si se utilizan las instalaciones con sistema de quemado para eliminar vapor, el sistema de quemado deberá ser de tipo encerrado, con la boquilla de la antorcha lo suficientemente elevada de forma que esté por encima de cualquier posible nube de vapor en el caso de un rebose. La antorcha deberá tener por lo menos 30 metros de distancia desde la nave. Se requerirá gas piloto y combustible adicional. Se deberá instalar un sello líquido, válvulas automáticas de doble bloqueo y purga y un parallama. La eficiencia de eliminación de hidrocarburos deberá ser de 98% como mínimo. En el caso de sistemas de quemado abiertos, es más probable que esto implique el uso de combustible adicional. Las velocidades de salida, en cuanto a la boquilla de la antorcha, deberán estar por debajo de los 18 m/segundo.

Existen varias áreas dentro de una refinería donde las emisiones de hidrocarburos pueden reducirse o incluso eliminarse mediante cambios del proceso. Sin embargo, en este manual no se analizan los cambios del proceso para fabricar productos reformulados o para mejorar la seguridad de la refinería (por ej.: pasar a alquilación con ácido sulfúrico de hidrofúrica).

La refinería deberá asegurarse que se reduzca al mínimo las emisiones a la atmósfera de todos los flujos que contienen hidrocarburos. En la medida de lo posible, estos flujos deberán enviarse a unidades de recuperación, o si eso no resulta, deberán quemarse como combustible. La eliminación térmica o catalítica se deberá considerar si las dos opciones anteriores no son factibles.

El gas del despojador de agua ácida deberá enviarse a una unidad de recuperación de azufre. En primer lugar, deberá enfriarse para eliminar la mayor cantidad de agua posible. El quemador de entrada en la unidad de azufre deberá tener capacidad para eliminar completamente el amoníaco acarreado desde el agotador de agua ácida (1200-1260°C). Si esto no es posible, el gas deberá quemarse en un caldero o calentador del proceso. Debido al alto contenido de azufre y amoníaco del gas, se deberá tener cuidado de que no haya una excesiva corrosión del refractario del calentador.

El gas de la columna de vacío deberá quemarse en un calentador del proceso. Nuevamente, se deberá tener cuidado de evitar la corrosión del refractario del calentador.

Las tuberías de inyección para los gases residuales quemados en un calentador, (gas ácido, gas de columna de vacío, deberán estar equipadas con dispositivos de cierre automático, en el caso de alguna falla de la llama en la cámara de combustión.

Antes del cierre provisional de una unidad, o de varias unidades, los productos líquidos que se encuentran dentro de los recipientes y otros equipos deberán bombearse a tanques de almacenamiento o a tanques para desechos. Los recipientes deberán ser despresurizados hacia la llama y luego purgadas hacia el sistema de quemado mediante nitrógeno o vapor. La velocidad de flujo del gas de purga no deberá ser demasiado elevada, de lo contrario la llama en la boquilla del sistema de quemado se extinguirá. El procedimiento de cierre deberá ser secuencial de modo que el gas del sistema de quemado tenga suficiente valor calorífico para mantener la llama en la boquilla del mismo. (Otra opción consiste en quemar gas natural en el sistema de quemado).

Los recipientes no deberán ventilarse ni deberán purgarse con vapor/nitrógeno hacia la atmósfera, salvo que sea absolutamente necesario.

Una reducción en la presión de vapor de gasolina tendrá efectos definidos en las emisiones de refinería. Los tipos de combustibles podrían alterarse, el porcentaje de producción de gasolina disminuirá y el octano de la gasolina también descenderá salvo que se efectúen modificaciones en el proceso.

Con la finalidad de lograr la reducción de la presión de vapor, deberá eliminarse el butano de la gasolina. Parte de esto puede ser quemado como combustible. Existe un contenido máximo de butano en el gas combustible, luego del cual empezará a condensarse. El combustible pesado de petróleo podría ser retirado de la lista alternativa de combustibles que la refinería actualmente quema. Esto reduciría las emisiones de CO₂, NO_x y SO_x, pero deja el problema de la utilización del combustible pesado. (El hidrocrackeo de los residuales es una opción). Si la refinería utiliza gas natural externamente adquirido, dichas adquisiciones podrían ser reducidas. Puesto que el gas natural es

más ligero, las emisiones de dióxido de carbono aumentarían ligeramente, pero los costos de combustible descenderían.

Al eliminar el butano disminuye la producción general de gasolina. Si la refinería opta por mantener su producción de gasolina, la cantidad de petróleo crudo procesado deberá aumentar. Esto dará como resultado un aumento en las emisiones de todos los contaminantes manteniendo igual el resto de condiciones.

El butano proporciona una parte significativa del octano de la gasolina. Se tendrían que tomar medidas para recuperar este déficit. Uno de los primeros procedimientos, en caso exista capacidad, consiste en aumentar la severidad del reformador catalítico y producir más productos aromáticos. En consecuencia, habrá un aumento de las emisiones de benceno, tolueno y xilenos.

Otro enfoque para elevar el octanaje del stock de gasolinas consiste en isomerizar la gasolina ligera de destilación directa y aumentar la capacidad de alquilación. El uso de oxigenados se está volviendo una práctica común. El éter de metil terciario de butilo (MTBE) y el éter metil terciario de amilo (TAME) probablemente sean la fuente dominante de oxígeno para la gasolina reformulada. Su costo más elevado y las mayores precauciones que hay que tener en su manejo, hacen que el etanol sea una opción no tan atractiva.

La forma más común de oxidación es la combustión u oxidación térmica. La oxidación catalítica es una tecnología alternativa que está ganando terreno. Utiliza menos combustible (costos y emisiones resultantes), menos equipo y genera menos emisiones de NOx. Como ejemplo, se comparan las temperaturas de oxidación para los siguientes productos químicos:

	Térmica	Catalítica
Benceno	560°C	204°C
Tolueno	480	204
Formaldehído	430	149
Metil-etil-cetona	516	246
Monóxido de carbono	609	160

Entre los productos químicos que pueden experimentar oxidación catalítica efectiva se encuentran los hidrocarburos halogenados como el tetracloruro de carbono, 1,2-diclorobenceno, benceno, 1,1,2-tricloroetano,

clorobenceno y fluorobenceno, flujos gaseosos de plantas químicas, proyectos de recuperación de suelos y acuíferos, e incineradores de desechos peligrosos.

La oxidación catalítica del gas de cola de la Planta Claus ha sido aplicada ampliamente en Europa durante varios años.

Referencias

Allied Signal, Inc.; Catalytic Oxidation of Halogenated VOCs; presentación por A.Frost, J.Sawyer en la conferencia NEWSCAUM sobre The Role and Importance of Nitrogen Oxides Emissions Controls in Ozone Attainment Strategies for Eastern North America; Mayo30 - Junio 1, 1990.

British Petroleum Report No.09-77-0111; Refinery Loss Study: An Investigation into the Elements of Refinery Losses-Real And Apparent; por W. van der Meer; Londres, Inglaterra; 30 de Mayo de 1977.

Canadian Council of Ministers of the Environment; Environmental Code of Practice for Vapour Recovery in Gasoline Distribution Networks; Ottawa; Marzo 1991.

Canadian Petroleum Products Institute; Fugitive Hydrocarbon Emissions Discussion Paper (Draft); elaborado para CPPI por ENSR Consulting and Engineering; Ottawa; Noviembre de 1990.

Canadian Petroleum Products Institute; Fugitive Hydrocarbon Emissions Workshop; una serie de presentaciones señaladas a continuación; Ottawa; 24-25 de marzo de 1991.

News U.S. Regulations Limiting Hazardous Organic Chemical Leaks from Valves, Pumps, Flanges, and Compressors in Chemical Processes por R.Ajax

Actions to Reduce Fugitive Hydrocarbon Emissions por P.Baltais

Equipment Design to Reduce Fugitive Hydrocarbon Emissions por J.Jenkins

Clean Air Act Amendments (1990) por K.Ritter

Implementation of the FHE Program por T.Wood

CBI Industries, Inc.; Evaporation Loss Control Effectiveness for Storage Tanks ; monografía por R. Laverman; Plainfield, Illinois; sin fecha Chemical Engineering; Fugitive Hydrocarbon Emissions; artículo por D.Rosebrook; 17 de Octubre de 1977

Chemical Engineering; Nonpoint Emissions Get Pinpoint Scrutiny ; páginas 42-46, Mayo 1990

Chemical Engineering, Controlling Emissions from Marine Loading Operations , artículo por J. Hill; Mayo 1990

Chemical Engineering, Sealing Capabilities Continue to Improve; páginas 123-133; Junio 1990

Chemical Engineering; Sealless Magnetic-Drive Pumps: Stronger Than Ever; artículo por J. Doolin, L. Teasdale; Agosto 1990

Chemical Engineering; Shutting Off Fugitive Emissions, artículo por N. Surprenant; Setiembre 1990

Chemical Engineering; A Less-Costly Way to Destroy VOCs página 25; Marzo 1991

Chemical Engineering; Get Tough on Point-Source Emissions; páginas 161-168; Marzo 1991

Chemical Engineering; Fugitive Emission Control in Packed Valves; artículo por S. Lipton; Agosto 1990

Chemical Engineering; Select the Right Zero-Emission Pump; artículo por D. Fegan; Setiembre 1990

Chevron Research Co.; New Findings Change Conventional Ideas on Asphalt Tank Explosions; documento por L. Dimffl; Richmond, California; sin fecha

CONCAWE Report N° 4/78 Hydrocarbon Emissions from Gasoline Storage and Distribution Systems; informe por Special Task Force; Den Haag, Holanda; Diciembre 1978

CONCAWE Report N° 90/52; VOC Emissions from Gasoline Distribution and Service Stations in Western Europe - Control Technology and Cost-Effectiveness; informe por Special Task Force; Bruselas, Bélgica; Marzo 1990

Franklin, N.; Other Known Losses ; memorando en el que se señala los flujos de pérdida identificados dentro de una refinería de petróleo; Calgary; Abril 28, 1989

Franklin, N.; Estimation of Evaporative Losses from Tankage; manual para manejar la hoja de cálculo LOTUS 123 en la que se incluye las últimas correlaciones de evaporación de los tanques de American Petroleum Institute; Calgary; Julio 13, 1989

Franklin, N.; Position Paper - Air Contaminants Issue ; señala los diversos aspectos y métodos para reducir las emisiones; Calgary; Junio 20, 1990

Henry Vongt Machine Co; A Treatise on Leakage; boletín por G. Jolly; Louisville, Kentucky; sin fecha

Hydrocarbon Processing; Pick the Right Seal; artículo por R. Hills, D. Neely; Octubre 1978

Novaro Industries Inc.; The Sandborn Floating Roof for the Reduction of Loss by Evaporation of Volatile Fluids; boletín sobre la construcción e instalación del techo flotante Sandborn; sin dirección; sin fecha

Oil & Gas Journal; Procedure Calculates Benefits of Tank Roof Seals; artículo por R. Thiltgen; Setiembre 22, 1986

Oil & Gas Journal; Better Understanding Needed for Asphalt Tank-Explosion Hazards; artículo por D. Trumbore, C. Wilkinson; Setiembre 18, 1989

Worcester Controls Newsletter; Fugitive Emission Journal Marzo 1991

Cuadro 9.1

Análisis Típico de los Flujos de Emisiones de Hidrocarburos Fugitivos.

Cuadro 9.2

Diversidad de Fuentes.

Cuadro 9.3

Distribución Típica de los Valores de Clasificación de las Emisiones Fugitivas.

Cuadro 9.4

Chevron Research Co.; New Findings Change Conventional Ideas on Asphalt Tank Explosions (Los nuevos descubrimientos cambian las ideas convencionales de las explosiones de tanques de asfalto); documento por L. Dimfl; Richmond, California; sin fecha.

Cuadro 9.5

Chemical Engineering, Controlling Emissions from Marine Loading Operations (Control de las emisiones de las operaciones de cargas marítimas); artículo por J. Hill; mayo 1990

Figura 9.1

Oil & Gas Journal; Procedure Calculates Benefits of Tank Roof Seals (Procedimiento para calcular los beneficios de los sellos de techos de tanques); artículo por R. Thiltgen; setiembre 22, 1986 plus American Petroleum Institute; API Publications (Publicaciones de API) 2517, 2518 y 2519; Washington, D.C. EE.UU.

Figura 9.2

Franklin N.; Estimation of Evaporative Losses from Tankage (Estimado de las pérdidas evaporativas de los tanques); manual para manejar una hoja de cálculo LOTUS123 en la que se incluye las últimas correlaciones de evaporación de los tanques de American Petroleum Institute, Calgary; julio 13, 1989

Figura 9.3

Franklin N.; Estimation of Evaporative Losses from Tankage (Estimado de las pérdidas evaporativas de los tanques); manual para manejar una hoja de cálculo LOTUS 123 en la que se incluye las últimas correlaciones de evaporación de los tanques de American Petroleum Institute; Calgary; julio 13, 1989

10.0 AZUFRE (SO_x, H₂S)

Por lo general, los óxidos de azufre consisten en dióxidos de azufre (95 - 99%) y trióxido de azufre (1 - 5 %).

Esta sección trata acerca de la reducción de emisiones de azufre proveniente de las siguientes áreas:

- q Unidades de recuperación de azufre.
- q Gas de combustión de regenerador FCC.
- q Gas de combustión y gas combustible de calentadores y calderas.

La desulfuración y otros procesos de hidrotratamiento se utilizan como pretratamiento de corrientes internas de las plantas de gas de refinerías. El estudio de estos temas sobrepasa el alcance de esta guía.

Durante los últimos veinticinco años, se ha desarrollado una cantidad considerable de procesos con el fin de mejorar la eficiencia de las unidades de recuperación de azufre, particularmente con respecto a la limpieza del gas de cola. Este documento asume, como un caso base, una unidad Claus de recuperación de azufre.

La tecnología Claus ha estado disponible durante muchos años y se ha calculado que el 95% de todas las plantas de recuperación de azufre emplean este diseño. Por lo tanto, no se brindará una descripción del mismo. Sin embargo, como referencia, en la figura 10.1 encontrará un diagrama de flujo esquemático.

En esta sección se señala brevemente algunas propuestas recientes para modificar las unidades Claus, incluyendo el desarrollo de nuevas tecnologías; algunos de los numerosos procesos de limpieza del gas de cola; los medios de degasificar el sulfuro de hidrógeno de los pozos de azufre.

10.1.1 Eficiencias en la Eliminación de Azufre

Con los actuales niveles de tecnología, las siguientes eficiencias de recuperación de azufre son prácticas para las nuevas plantas o para aquellas que experimentan una expansión de su capacidad:

Tamaño de Planta, % de

toneladas/d eliminación

de S

>2000 99,8

50-2000 98,5-98,8

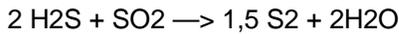
10-50 96,2

5-10 90

< 5 70

10.1.2 Unidades Claus

En conjunto, más de 25 reacciones se producen en el proceso Claus, pero la fundamental es:



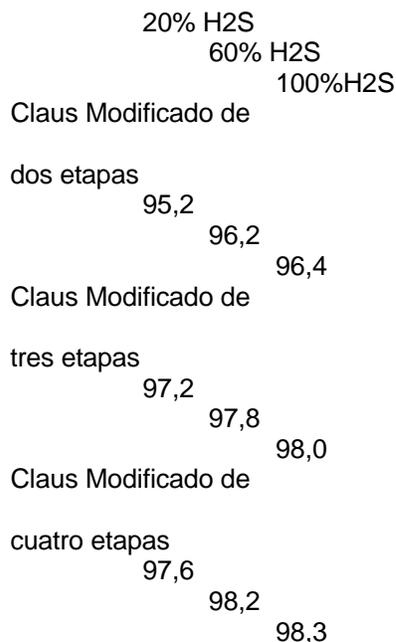
En consecuencia, es muy importante que se inyecte sólo suficiente aire para quemar un tercio del sulfuro de hidrógeno (para convertirlo en dióxido de azufre) y todos los demás combustibles en el quemador principal.

La presencia de hidrocarburos en el gas ácido dará como resultado que se consuman grandes cantidades de oxígeno, en detrimento de la reacción principal. Además, se depositarán grandes cantidades de coque en el catalizador y se decolorará el azufre. Igualmente, los mercaptanos en la alimentación igualmente consumen oxígeno y los estudios de simulación computarizada han demostrado que se puede reducir significativamente el porcentaje de recuperación de azufre.

El amoníaco y los cianuros reaccionan con los productos de azufre para formar el sulfuro y sulfato de amonio, los cuales taponan los lechos del catalizador. Se ha determinado que el agua es la principal causa del envejecimiento del catalizador. El agua y el amoníaco ingresan a la unidad Claus como componentes del gas del despojador de agua ácida. Es necesario contar con un condensador en esa unidad para eliminar la mayor cantidad de agua que sea posible.

La máxima eficiencia de una unidad Claus está regulada por la cinética de la reacción. El valor es una función de la cantidad de etapas de conversión y de la concentración de sulfuro de hidrógeno.

20% H₂S 60% H₂S 100%H₂S



Las unidades Claus de dos etapas pueden reducir significativamente las emisiones de azufre del gas de cola añadiendo una tercera etapa y manteniendo así una recuperación promedio de 97 % de azufre o más sobre el ciclo de operación. Sin embargo, el aumento en la eficiencia al añadir una cuarta etapa es tan pequeño que la opción no resulta factible a menos que se adopte una configuración de reactor oscilante debajo de la temperatura de rocío. Las eficiencias reales tienden a ser uno o dos por ciento menores debido, al quemado inadecuado, las impurezas en la alimentación, el envejecimiento del catalizador, etc.

Una nueva tecnología que se asegura es más eficiente que la unidad Claus convencional de lecho fijo y que también se asegura es más barata de construir y operar, es el proceso de recuperación de azufre MTE. Este proceso tiene un horno y un condensador de azufre similar, al del proceso Claus, pero el catalizador es regenerado en un sistema de circulación de catalizador parecido al de las unidades FCC.

10.1.3. Tratamiento del Gas de Cola

Una comparación de las eficiencias previstas de recuperación de azufre, que se muestra en la sección 10.1.1, con las eficiencias de equilibrio de la unidad Claus (véase sección anterior), demuestra claramente que el aumento de recuperación puede lograrse después de la unidad básica de recuperación de azufre; tratando el gas de cola (el gas final que sale de una unidad de recuperación de azufre), la cual en el pasado generalmente se incineraba. Se han desarrollado muchos procesos con el fin de reducir la cantidad de contaminantes al mínimo, elevando así la eficiencia general de recuperación de azufre de la unidad.

El procedimiento más común de limpieza del gas de cola es el proceso de Claus de la Shell (SCOT). El gas se calienta a 300°C y se mezcla con hidrógeno (o con cualquier otro gas reductor). Todos los compuestos de azufre se convierten en sulfuro de hidrógeno por medio de un reactor de hidrogenación. Este vapor luego se enfría en una caldera de calor residual y una torre de enfriamiento con agua. Se absorbe el sulfuro de hidrógeno con una amina, la cual es altamente selectiva del H₂S ante la presencia del dióxido de carbono, si las concentraciones de CO₂ hacen conveniente su separación. De lo contrario, se utiliza un solvente no selectivo, como el di-isopropanalamina (DIPA). El gas de salida proveniente del absorbedor se envía al incinerador. Las emisiones de dióxido de azufre se encuentran por debajo de 500 ppmv. Observe que el 20 - 30% del dióxido de carbono en la alimentación de gas del absorbedor puede ser absorbido por la amina. La amina puede despojarse del sulfuro en un regenerador de aminas convencional y el gas ácido se recicla nuevamente hacia la entrada de la unidad Claus.

El proceso SCOT es una tecnología convencional con una eficiencia muy alta de lavado y una buena confiabilidad. Aunque los costos de operación son reducidos, la inversión de capital es aproximadamente la mitad de la unidad

Claus que lo antecede en el flujo. Si el gas de cola de Claus contiene cantidades significativas de dióxido de carbono, una alternativa para la unidad SCOT puede ser el proceso Beavon-Stretford, aunque se presentan algunos problemas.

Las unidades Stretford han estado en servicio durante muchos años. Son el ejemplo más común de una familia de tratamientos denominada Recuperación del Azufre Redox Líquido. Esta tecnología utiliza oxígeno, en un proceso de una sola etapa a presión y temperatura ambiente, para convertir el sulfuro de hidrógeno en azufre en varios servicios, incluyendo el tratamiento del gas de cola del proceso Claus.

El gas de salida frecuentemente tiene menos de 10 ppm de H₂S. Se puede manejar de forma efectiva una variedad de volúmenes de alimentación y concentraciones de sulfuro de hidrógeno. Los procesos Stretford, Unisulf y Sulfolin utilizan un catalizador de vanadio; LO-CAT y SulFerox utilizan Quelato de hierro; Hiperion utiliza tanto Quelato de hierro como Naftaquinona.

Las unidades Stretford utilizan ácido disulfónico de naftaquinona (ADA) para regenerar el vanadio (IV) - formado durante una reacción intermedia cuando los iones de bisulfuro son oxidados a azufre elemental - nuevamente a vanadio (V).

Se considera que los demás compuestos de azufre (disulfuro de carbono y sulfuro de carbonilo) no reaccionan con la solución Stretford. No se sabe cuanto contribuyen al olor u otros problemas en el oxidador. Aparentemente, las sustancias orgánicas no reaccionan con la solución, pero pueden ocasionar espuma, flotación de azufre y olores.

Debido a la acumulación de sales de sulfato y tiosulfato, es necesario cambiar la solución Stretford. La eliminación del catalizador de vanadio y del ADA presenta algunos problemas ambientales. Existen varias técnicas para tratar la solución gastada de Stretford con la finalidad de recuperar productos químicos y convertir otros componentes residuales en subproductos útiles. Debe tenerse la debida precaución al manipular los compuestos de ADA y el polvo de vanadio.

Estos problemas ambientales y de seguridad, y la eficiencia de los procesos con metildietilamina (MDEA) han ocasionado que las unidades Stretford sean opciones menos populares para el tratamiento del gas de cola.

El proceso Unisulf fue desarrollado por Unocal. Ellos sostienen que se elimina prácticamente toda formación de sales subproductos. Tampoco tienen fundidor de azufre. También afirman que el proceso Sulfolin (Linde AG) tiene una baja producción de sal pero se cuenta con datos muy limitados.

Recientemente, el proceso LO-CAT de ARI Technology ha gozado de un considerable éxito, especialmente en el caso de unidades de recuperación de azufre más pequeñas. Sin embargo, la variedad de aplicaciones comerciales aún es limitada en comparación con Stretford y sus derivados. LO-CAT utiliza dos quelatos de hierro propios, un biocida y un surfactante. Los costos químicos parecen ser mayores que los de los procesos a base de vanadio, pero las dimensiones de los equipos (y el desembolso de capital) y los costos de unidades auxiliares son menores.

SulFerox (Shell Oil/Dow Chemical) utiliza una solución de quelato de hierro de 2- 4% que produce una capacidad muy alta de eliminación del H₂S en la solución. Esto se traduce en dimensiones más pequeñas de los equipos.

Mantener la solución de hierro ha demostrado ser un problema importante. Existen muy pocos datos comerciales.

El proceso Hiperion (Ultrasystems) utiliza quelato de hierro y naftaquinona lo cual, según el fabricante, da como resultado menores tiempos de residencia (es decir, equipos más pequeños). A diferencia de las otras unidades de redox, el proceso Hiperion utiliza un filtro de placa y bastidor para la eliminación de azufre. Nuevamente aún hay pocas aplicaciones comerciales.

Comprimo y otras organizaciones holandesas han desarrollado el proceso Superclaus. Existen dos opciones: 99% ó 99,5% de recuperación de azufre. En el caso de la opción de 99%, se instala un reactor de oxidación selectivo a la salida del último condensador de azufre. El catalizador convierte más del 85% del del gas de cola en azufre, no es sensible al exceso de oxígeno (para formar el dióxido de azufre), otros combustibles no se ven afectados y el catalizador no es dañado por el agua. En el caso de la opción de 99,5% se inserta un reactor de hidrogenación y un enfriador de gas antes del reactor de oxidación selectiva (y una inyección de aire) para reducir los compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno.

A partir de la salida del reactor de oxidación selectivo, la corriente pasa hacia un condensador de azufre y se incinera el gas de cola de dicho equipo.

Esta tecnología implica una baja inversión de capital y reducidos costos de servicios auxiliares. Puede ser fácilmente acoplada a las unidades Claus existentes.

Mobil Oil AG ha desarrollado el Proceso Mobil de Oxidación Directa (Modop). El gas de cola de Claus se calienta y luego hidrogena sobre un catalizador de cobalto- (o níquel-) molibdeno. El gas se enfría para eliminar el agua que es enviada a un despojador de agua ácida. El gas luego se recalienta y se agrega aire para proporcionar la relación adecuada de oxígeno/sulfuro de oxígeno antes que el gas pase por el catalizador de óxido de titanio a 170-200°C.

La oxidación del sulfuro de hidrógeno a azufre es una reacción exotérmica, que se ve afectada en forma negativa si la temperatura sobrepasa los 250-270°C. Por lo tanto, sólo se agrega suficiente aire para alcanzar dichas

temperaturas y se instala un segundo reactor para lograr la máxima recuperación de azufre. Hay condensadores de azufre a la salida de cada uno. Si la unidad Claus tiene suficiente recuperación y el gas de cola no es demasiado rico en sulfuro de hidrógeno, bastará un reactor Modop.

El vapor de agua en el gas de cola reduce la eficiencia de este proceso catalítico. En algunos casos se utiliza un líquido higroscópico para reducir el contenido de agua después de la torre de enfriamiento por contacto directo.

Por lo menos tres unidades Modop han estado en servicio durante 4 y 8 años. El funcionamiento ha sido adecuado, con eficiencias de recuperación de 99,0 a 99,5 %.

10.1.4 Degasificación de Pozos de Azufre

La concentración de sulfuro de hidrógeno en los pozos de azufre es del orden de 200-300 ppm. Dos actividades, ambas presentes durante la carga y descarga de azufre, ocasionarán que el sulfuro de hidrógeno se libere rápidamente del azufre fundido: la agitación y el enfriamiento a 130°C, aproximadamente.

Al bombear azufre líquido a través de boquillas atomizadores ubicados en la parte superior del pozo de azufre y al pasar el gas de cola Claus a través del azufre atomizado, el sulfuro de hidrógeno es liberado y quemado en el incinerador o enviado al tratador de gas de cola. El catalizador es inyectado en el azufre para aumentar la velocidad de descomposición de los sulfanos. En un principio, este catalizador era el amoníaco pero, a pesar de ser muy efectivo, las sales de amoníaco ocasionaban deposiciones y atascamientos. ELF Aquitaine desarrolló Aquisulf. Este es un líquido estable con baja presión de vapor que es capaz de degasificar el azufre a 100 ppmw de H₂S. El proceso puede ser continuo o por partes.

La inversión de capital es relativamente baja (especialmente si se efectúa la conversión a partir de una inyección de amoníaco) y el costo de Aquisulf es aproximadamente el mismo que el del amoníaco, sobre una base de consumo. No obstante, los ahorros en mantenimiento son bastante significativos.

Exxon tiene un proceso similar, donde un catalizador propio se agrega en el pozo de azufre y permite que el sulfuro de hidrógeno se airee fuera del azufre. Si se desea o requiere la agitación puede reemplazar al tiempo de residencia. Se recomienda que las tuberías de adición del catalizador sean de acero inoxidable para evitar incrustaciones al ingresar al pozo. El gas de barrido mantiene el espacio de vapor del pozo por debajo del límite explosivo.

La cantidad de azufre que va hacia el regenerador FCCU es proporcional a la producción de coque, lo cual a su vez es una función del contenido de azufre de la alimentación, el nivel de conversión y el porcentaje de aceite reciclado. La cantidad que sale del regenerador en el gas de combustión depende de las condiciones presentes en dicho

recipiente. Por ejemplo, las emisiones de SO_x durante la combustión parcial de CO son 10-30% mayores que en el modo convencional de regeneración, con un quemado total de CO, 40-65% mayor.

Las emisiones de azufre de los regeneradores FCC pueden ser reducidas mediante:

- q Procesamiento sólo de alimentaciones dulces (menos de 0,30 peso % de azufre).
- q Desulfurización de la alimentación a menos de 0,30 peso % de azufre.
- q Depuración del gas de combustión.
- q Utilización de un aditivo de reducción de SO_x.

10.2.1. Calidad de la Alimentación a la FCCU

El procesamiento de cargas de bajo contenido de azufre se está haciendo cada vez más difícil puesto que los petróleos crudos tienen tendencia a ser más ácidos. La selección de esta opción dependerá del costo del petróleo crudo necesario, el valor de los productos obtenibles en el FCCU y de cualquier posible modificación en el equipo/operaciones.

Si se hidrotrata la carga de la FCCU se reducirá sustancialmente las emisiones de óxido de azufre, dando como resultado niveles inferiores de azufre en los productos como el combustible diesel. También mejorarán los rendimientos de FCCU y la vida útil del catalizador. Por otro lado, el hidrotratamiento de la carga de la FCCU es costoso. En algunos casos, puede requerirse una planta de hidrógeno. Muchas de las condiciones de operación y de los problemas que se presentan al hidrotreatar la carga de la FCCU son similares a las que se enfrenta al hidrotreatar residuos, como una mayor dificultad de desulfurización, un aumento en la producción de coque, el envenenamiento del catalizador por metales pesados, etc .

Deberá consultarse a los fabricantes de catalizadores sobre los beneficios de procesar cargas de FCCU más dulces. Adicionalmente, es necesario llevar a cabo estudios de ingeniería minuciosos en todas las unidades relevantes después de la craqueadora, con el fin de asegurar que sean adecuadas. Por ejemplo, las instalaciones de recuperación de azufre y tratamiento del gas combustible pueden requerir mejoras. Deberá emplearse programación lineal, con el fin de determinar el tipo de productos y porcentajes óptimos de producción y su valor.

El hidrotreatamiento de la carga de la coquificadora (asfalto de vacío) no parece ser rentable.

10.2.2 Depuración del gas de combustión de FCCU

Los lavadores del gas de combustión son un método eficaz para remover los óxidos de azufre. El sistema de Depuración de Gas Húmedo de Exxon (WGS) es un proceso típico. El gas de combustión del FCCU pasa a través

de un lavador de tipo Venturi empleando ya sea una caída de presión de gas o una tobera atomizadora. Las partículas se combinan con las gotitas del líquido y el dióxido de azufre se remueve mediante un líquido tampón y generalmente se trata de suspensión de Caliza. El líquido "sucio" se separa en un colector, que se encuentra equipado con un eliminador de niebla. Se añade el compuesto cáustico y se recircula la mezcla.

Una parte del líquido recirculado se retira hacia la unidad de tratamiento de purga. Se añade el producto cáustico para evitar el despojado con aire del dióxido de azufre y se agrega un polímero para fomentar la sedimentación.

Los sólidos luego se eliminan en un clarificador y posteriormente se concentran en un espesador. De ahí son enviados hacia un filtro de vacío de lecho granular para eliminar el agua libre. Luego, los sólidos húmedos restantes serán idóneos para el relleno sanitario.

El rebose de agua del clarificador se mezcla con aire comprimido para reducir la demanda química de oxígeno (DQO) a niveles de 50 mg/l o menos. A continuación, el agua se descarga (en algunos casos después de enfriamiento).

El sistema de Depuración de Gas Húmedo no reduce las emisiones de óxidos de nitrógeno. Varias pruebas demostraron que la eliminación de dióxido de azufre era de 93-95%, con valores de salida que iban de 5 a 62 ppmv. La eliminación de partículas fue aproximadamente de 85 %.

La ventaja de los lavadores radica en que los óxidos de azufre y las partículas pueden eliminarse efectivamente a niveles por debajo de las regulaciones más exigentes. Las desventajas son los costos de operación e inversión de capital sumamente elevados.

10.2.3 Aditivos para la Reducción de SO_x

Los aditivos para la reducción de SO_x, trabajan con el principio de que el azufre en el coque de FCCU es oxidado a dióxido de azufre, que a su vez reacciona con el oxígeno para formar el trióxido de azufre. Esta es la etapa limitante en el proceso. Luego el trióxido forma, relativamente rápido, un sulfato con el metal componente del aditivo y se envía nuevamente al reactor donde se reduce a sulfuro de hidrógeno. El sulfato también puede reducirse a sulfuro de metal en el reactor, en cuyo caso el vapor en el despojador del catalizador lo convertirá en sulfuro de hidrógeno.

El H₂S sale por encima y es capturado en la planta de gas y en la unidad de recuperación de azufre que está a continuación. La carga añadida en esta última unidad, generalmente, es de 5-20%. Nótese que algunos catalizadores de FCC como los producidos a partir de arcilla de caolín y que tienen matrices estables con alta alúmina, tienen la capacidad de catalizar la reacción de dióxido de azufre a trióxido.

La formación de trióxido de azufre se ve favorecida al aumentar el exceso de oxígeno y disminuir las temperaturas.

La conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono es mucho más rápida que la del SO₂ a SO₃. En consecuencia, se recomienda la adición del promotor de combustión de CO, asumiendo que hay suficiente exceso de oxígeno para llevar a cabo también la oxidación de azufre.

Existe una considerable variación en los resultados, pero prácticamente todas las experiencias de operación han demostrado que cuando se trabaja en la modalidad de quemado total de CO, los aditivos químicos eliminarán un porcentaje significativamente mayor del SO_x que con la modalidad de quemado parcial de CO.

La experiencia de operación ha demostrado que hay un volumen de consumo del aditivo de 1 kg por cada 5-25 kg de eliminado.

Figura 10.1

TÍPICA UNIDAD CLAUS PARA LA RECUPERACION DE AZUFRE

Las emisiones de SO_x pueden ser reducidas al tratar el gas combustible o el gas de combustión.

El tratamiento de gas combustible mediante el lavador de aminas es una práctica integral bien establecida en las refinerías. El sulfuro de hidrógeno y, si se desea, el dióxido de carbono se eliminan del gas combustible al entrar en contacto el gas con una solución acuosa de amina. El gas desulfurizado se envía al sistema de combustible. La solución rica en aminas luego se regenera empleando calor para expulsar el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono que se envían a la unidad de recuperación de azufre.

La elección de aminas depende del servicio. La más potente es la monoetanolamina (MEA). Tiene el peso molecular más bajo, y por consiguiente, la mayor capacidad de absorción de gases ácidos: Sulfuro de Hidrógeno y Dióxido de Carbono. Técnicamente es muy estable. Sin embargo, tiene una presión de vapor mayor que las demás y a veces se requiere un lavado con agua del flujo de gas desulfurizado con el fin de reducir las pérdidas por evaporación. La principal desventaja de la MEA radica en que reaccionará con el disulfuro de carbono y el sulfuro de carbonilo para formar compuestos corrosivos no regenerativos. Requiere un recuperador en la solución solvente para mantener la calidad.

Por lo general, la Dietanolamina (DEA) se selecciona cuando se encuentran presentes los gases de los procesos de craqueo. Tiene una presión de vapor más baja que la MEA y no reacciona con el sulfuro de carbonilo ni con el disulfuro de carbono. También se volverá corrosiva si la concentración de aminas y la carga de gas ácido se tornan demasiado elevadas.

Las siguientes soluciones de amina se están volviendo cada vez más populares y ofrecen algunas ventajas en muchas áreas de tratamiento.

La di-isopropanolamina (DIPA) es un excelente solvente. No es tan corrosivo como las aminas primarias (MEA, DEA). En consecuencia, se permiten mayores cargas de H₂S por mol de solvente circulado. Absorbe el sulfuro de carbonilo así como el sulfuro de hidrógeno y puede diseñarse para una absorción baja o muy alta de dióxido de carbono. También está en el mismo rango de precios de la DEA.

La Metildietanolamina (MDEA) es muy selectiva con respecto a la absorción de sulfuro de hidrógeno ante la presencia de elevadas concentraciones de dióxido de carbono. Es menos corrosiva y puede operarse con cargas mayores de H₂S que cualquier otra amina primaria o secundaria. La principal desventaja es su costo.

La Trietanolamina (TEA) fue la primera amina que se utilizó, pero su escasa capacidad de absorción y estabilidad hicieron que ésta se reemplazara. Actualmente, ya no se emplea.

Las aminas a veces se mezclan con el glicol de dietileno y agua (15-20% MEA o DEA, 5-10 % de agua, glicol de balance; o 30 % MDEA). Esto no sólo endulza sino que deshidrata el gas. La regeneración de la amina requiere menos vapor. Las desventajas son una purificación más difícil de la solución de Glicol-Amina contaminada y el hecho de que un proceso directo de deshidratación de Glicol es más efectivo.

La concentración de azufre de gas combustible puede reducirse mejorando el sistema de tratamiento de aminas.

Esto se puede lograr de distintas formas:

- v Manteniendo la calidad de la amina mediante adiciones más frecuentes de amina fresca.

- v Utilizando la amina más apropiada.

- v Remodelando los platos del lavador de gas combustible y del regenerador de aminas para mejorar la captura de sulfuro de hidrógeno en el primer recipiente y la eliminación de la amina en el segundo.

- v Operando la unidad de tratamiento de aminas en la forma más eficiente.

La eliminación de azufre frecuentemente se hace en el otro extremo del proceso de combustión - desulfuración del gas de combustión.

Se estudiarán tres tecnologías principales (lavado, desulfuración química húmeda, desulfuración química seca) seguido de breves descripciones de algunas recientes innovaciones.

El lavado puede realizarse mediante duchas, platos, deflector y torres empacadas. Las torres de rociado son las más eficientes para eliminar los óxidos de azufre. Las caídas de presión son bastante bajas. Sus principales desventajas son que el líquido de lavado debe estar libre de sólidos para evitar la obstrucción de las boquillas y que tienen bajas eficiencias de eliminación de partículas; no son efectivos en partículas de 5 y menos micrones.

Los lavadores de Deflector operan a baja presión. El líquido cae en cascada sobre una serie de deflectores mientras el flujo de gas pasa a través de la cortina de líquido que cae. Son múltiples las etapas que se emplea para lograr la eficiencia deseada. Puede eliminarse hasta el 90 % de las partículas que tengan un tamaño de 1 micrón o más. Las obstrucciones no constituyen un problema serio. Sin embargo, pueden ocurrir mezclas inadecuadas de líquido/gas. La instalación de estas unidades es relativamente económica.

En los lavadores de Bandeja o platos, el gas pasa por una bandeja perforada con muchos orificios pequeños y luego golpea una placa de choque. Esto logra una eficiencia, de eliminación de SO_x y partículas, relativamente alta (aproximadamente 90%) en una sola etapa. Se obtiene una mayor eliminación utilizando varias bandejas. Los principales problemas son la obstrucción de los orificios, la formación de incrustación en la placa de choque y la necesidad de tener una placa móvil con el fin de acomodar flujos de gas variables.

Las torres de Lecho Empacado ofrecen una alta eliminación de óxido de azufre pero, por lo general, no son apropiadas para la eliminación de partículas.

Todos los Procesos Químicos Húmedos tienen capacidad para eliminar partículas. El rendimiento variará de acuerdo con las cargas, el tamaño de partícula y la caída de presión del sistema. Con frecuencia este equipo se instala corriente abajo de los filtros, precipitadores o ciclones. Esto no sólo reduce la carga de partículas en el lavador sino también el volumen de residuos a ser eliminados. Generalmente, los reactivos de sodio o calcio se utilizan para depurar el gas, pero algunos flujos residuales pueden ser apropiados. Se requiere cantidades sustanciales de líquido. Los problemas principales son la obstrucción y la incrustación en el lavador, la corrosión y la eliminación de los residuos que contienen azufre. Los procesos en base a sodio no generan residuos sólidos. Los líquidos son enviados a unidades de tratamiento de aguas residuales o a su eliminación en pozos profundos. Los lavadores de cal generan residuos sólidos: El lodo de sulfato de calcio es gelatinoso y presenta problemas para su eliminación.

Algunos diseños emplean el proceso de doble álcali, en el cual el dióxido de azufre reacciona para formar compuestos solubles (por ejemplo: sulfato sódico y sulfato sódico) en el mismo lavador. (También se ha utilizado amoníaco y metilamina, pero con mucha menor frecuencia). Luego se eliminan las sales solubles del lavador y éstas reaccionan para formar sales insolubles, como el sulfato y sulfato de calcio. Una ventaja de la tecnología del doble álcali consiste en que los iones de sodio se envían nuevamente al licor: el relleno de soda es por tanto pequeño y el residuo es fácilmente eliminado en un relleno de tierra.

Una alternativa para las refinerías de la costa puede ser el uso de agua de mar. El agua de mar es ligeramente alcalina y reaccionará con el dióxido de azufre. El gas de combustión se enfría hasta aproximadamente 200°C,

empleando agua salada, y luego se envía a un lavador de agua de mar de 2 etapas, donde entra en contacto con el agua salada.

El gas a estas alturas se encuentra a temperatura ambiente y se debe recalentar para proporcionar una elevación de pluma suficiente. El agua de mar ácida se neutraliza con más agua de mar y luego se airea (para formar sulfatos), antes de su liberación al mar. Antes de proceder de este modo, deberá verificarse el pH y oxígeno del efluente.

El depurado seco implica equipos mecánicos menos complejos que el depurado húmedo. El gas ácido ingresa a un secador de rocío y pasa a través de un rocío de cal o suspensión de soda. El calor del gas seca las sales. Las sales y la ceniza muy fina se transportan hacia arriba, a un dispositivo de recolección de partículas, como por ejemplo un precipitador electrostático o un filtro de bolsas. El residuo seco puede enviarse a un relleno de tierras o una parte puede reciclarse nuevamente hacia el secador de rocío con el objeto de hacer reaccionar completamente al reactivo.

Pueden lograrse eficiencias de eliminación mayores al 90%, siempre y cuando se utilicen altos porcentajes de alimentación molar de reactivo. Los reactivos a base de sodio (hidróxido o carbonato) reaccionan más que aquellos a base de calcio (Cal o caliza), pero su costo es considerablemente mayor.

La corrosión puede ser un problema significativo al depurar el gas de combustión. Los lavadores y absorbedores frecuentemente utilizan plásticos reforzados con fibra de vidrio, revestimiento de caucho y otras capas protectoras, las altas temperaturas pueden ocasionar su degradación. Los puntos de condensación del gas ácido deberán sobrepasarse antes del depurado y antes de que el gas ingrese a la chimenea.

Los sistemas de licor circulante pueden volverse bastante ácidos debido a la presencia de ácidos sulfúricos y clorhídricos. Los equipos de control de pH deben mantenerse en adecuado funcionamiento. El líquido deberá ser sólo ligeramente ácido: Si es demasiado ácido, se producirá corrosión, si es demasiado alcalino se formarán incrustamientos.

A continuación se presentan cinco procesos recientemente instalados o desarrollados.

En 1984, la refinería OMV AGE en Austria (27,500 m³/día calendario) instaló una unidad de desulfuración de gas de combustión, basada en la tecnología de Wellman-Lord. Ese proceso se ha utilizado por varios años, principalmente en la desulfuración de gas natural. En este caso, los gases de combustión provienen principalmente de dos plantas de energía, así como de las unidades de la refinería. Las plantas de energía queman residuos de reductoras de viscosidad y de vacío con alto grado de azufre.

Se agrega amoníaco a los gases de combustión mezclados para convertir el trióxido de azufre en sulfato de amonio con la finalidad de controlar el punto de condensación de ácido y minimizar la producción de sulfato sódico en el absorbedor. El sulfato de amonio se elimina en un precipitador electrostático. Los sólidos restantes se eliminan del gas mediante un baño con agua. El dióxido de azufre se depura del gas de combustión en el absorbedor mediante una solución de bisulfito/sulfito sódico.

El dióxido de azufre se despoja de la solución del absorbedor, parcialmente reducido por el hidrógeno y se envía a la unidad Claus.

Los datos de la planta demuestran que los gases de combustión provenientes del aceite combustible pesado, con contenido de azufre tan elevado como 3,75 peso %, pueden ser exitosamente tratados - 95 % de remoción.

El proceso de desulfuración de gas de combustión CT-121 de Bechtel National ha estado en el mercado desde 1986. Consiste en un reactor de burbujeo a chorro que combina la absorción, oxidación, neutralización y cristalización en un sólo recipiente de proceso. Las ventajas son una mayor eficiencia, menos espacio en planta y menos equipo de alto mantenimiento, como

las bombas de reciclaje, las boquillas atomizadoras de lechada y los tanques de reacción separados. Bechtel afirma haber logrado una eficiencia de eliminación de dióxido de azufre de más de 90 % y aproximadamente 100 % de confiabilidad en el flujo.

Natec Resources recientemente diseñó un lavador de dióxido de azufre seco para un calcinador de coque de petróleo. El proceso también es apropiado para gas de combustión proveniente de craqueo catalítico fluido, una unidad de coquificación fluida y otras unidades de refinería. El bicarbonato de sodio se inyecta en el flujo de gas de combustión, que debería tener por lo menos 150°C. El bicarbonato se descompone en carbonato, que a su vez reacciona con el dióxido de azufre para formar el sulfato de sodio. Un filtro de bolsas elimina el sulfato.

Existe también una eliminación parcial simultánea de óxidos de nitrógeno. Con bajas temperaturas de gas de combustión o altas tasas de eliminación de SO₂, puede haber algún grado de conversión de óxido nítrico a dióxido de nitrógeno. Si es necesario, se puede agregar al bicarbonato de sodio un reactivo en base a urea para suprimir esta conversión.

Los resultados de prueba en el calcinador de coque mostraron un 74-86% de eliminación del dióxido de azufre. Los óxidos de nitrógeno no presentaron problemas.

Suncor ha instalado la innovadora tecnología CANSOLV (Union Carbide Canada) en su planta de arena petrolífera en Fort MacMurray, Alberta. El proceso utiliza una sal de amina orgánica como un absorbente que reacciona

rápidamente con el dióxido de azufre en un lavador Turbotak Waterloo.

El SO₂ se elimina del absorbente (que es reciclado) y se envía para la recuperación del azufre. Union Carbide
Canada afirma que se puede recuperar un 99% de las emisiones de dióxido de azufre, con menos costos de operación y capital que los sistemas convencionales. Este proceso genera muy pocos residuos.

Ohio Edison ha diseñado el tratamiento de gas de combustión Noxso. El gas de combustión pasa de un precipitador electrostático hacia un enfriador de rocío, y de ahí hacia un absorbedor de lecho fluido. Un absorbente de aluminato sódico, en un substrato de gamma- alúmina, inicia una serie de reacciones mediante las cuales el dióxido de azufre se convierte en sulfato sódico y los óxidos de nitrógeno forman el nitrato y nitrito sódicos.

El gas depurado va hacia un filtro de bolsas para la eliminación de partículas y absorbente. El absorbente gastado se regenera en primer lugar mediante calentamiento en aire a aproximadamente 1,220°C y luego se reduce empleando ya sea hidrógeno (de preferencia) o gas natural (el funcionamiento de prueba de tres años está utilizando este método por motivos económicos). Este último requiere mayores temperaturas de regeneración. Los compuestos de azufre se reducen a H₂S, SO₂ y azufre elemental.

Ohio Edison afirma que el proceso Noxo elimina efectivamente los óxidos de nitrógeno y azufre, sin producir a su vez, residuos líquidos ni sólidos. El funcionamiento de prueba todavía está en experimentación.

Referencias

AKZO Chemie America; Effects of Feedstock Properties on Resid Hydroprocessing in Refinery Product Yields; documento de J. Hohnholt, C. Fausto; presentado en el simposio sobre hidrotreatmento de AKZO Chemie America; Houston, Texas; 24 de Mayo, 1985

AKZO Chemie America; Hydrodesulfurization Kinetics of Light Gasoil and the influence of H₂S; documento preparado por P. Nat; sin fecha

AKZO Chemie America; Increasing Profits for Hydrotreating Operations - Some Commercial Experiences; documento preparado por J. Martin; presentado en el simposio sobre hidrotreatmento de AKZO Chemie America; Houston, Texas; 24 de Mayo, 1985

Bechtel Briefs; Low-Cost Emission Control; página 13; Marzo-Abril 1987

Comité Consultor Federal-Provincial de Canadá sobre Calidad del Aire; Review of National Ambient Air Quality Objectives for Sulphur Dioxide (Desirable and Acceptable Levels); Ottawa; Abril 1987

C & EN; Major Stack-Gas Cleanup Process Trial for Ohio, página 35, 17 de Setiembre, 1990

Chemical Engineering, Removal of SO₂ from Industrial Waste Gases; artículo preparado por N. Kaplan, M.

Maxwell; 17 de Octubre, 1977

Chemical Engineering, Choosing a Flue-Gas Desulfurization System; artículo preparado por J. McCarthy; 13 de Marzo, 1978

Chemical Engineering, Materials of Construction for Flue- Gas-Desulfurization Systems; artículo preparado por R. Kirchner; 19 de Setiembre, 1983

Chemical Engineering, Wiping Out Air Pollution; Setiembre 1990

Chemical Engineering, Desulfurizing Fluegases; artículo preparado por R. McInnes, R. Van Royen; Setiembre 1990

Chemical Engineering Progress, An Overview of Liquid Redox Sulfur Recovery ; artículo preparado por D. Dalrymple, T. Trofe, J. Evans; Marzo 1989

Elsevier Science Publisher B.V.; A Review of Carbon- Supported Hydrodesulphurization Catalysts; documento preparado por G. Abotsi, A. Scaroni; publicado en Fuel Processing Technology, 22; Amsterdam, Netherlands; 1989

Energy Resources Conservation Board (ERCB); Sulphur Recovery Guidelines for Sour Gas Plants in Alberta; pautas conjuntas de ERCB y Alberta Environment; Calgary/Edmonton; Agosto 1988

Energy Processing Canada; Producing Hydrogen and Sulphur; artículo publicado en Green Corner, página 8, Calgary Julio-Agosto 1991

Hydrocarbon Processing; Look at Claus Unit Desing; artículo preparado por D. Parnell; Setiembre 1985

Hydrocarbon Processing; Mercaptans Affect Claus Units, artículo preparado por J. Chou, D. Chen, R. Walker, R. Maddox; Abril 1991

Hydrocarbon Processing; Sulfur Unit Circulates Catalyst artículo preparado por I. Simek; Abril 1991

Kaiser Aluminum & Chemical Corporation; Relationship of Activity and Porosity of Claus Catalysts; documento preparado por. M. Pearson, presentado en la Conferencia Canadian Chemical de 1986; Pleasonton, California; 3 de Junio, 1986

Katalistics International Inc. (actualmente una unidad de UOP); Catalytic SOx Abatement of FCC Flue Gases; documento preparado por A. Brattacharyya, G. Woltermann, J. Yoo, J. Karch, W. Cormier, presentado ante American Chemical Society National Meeting; 31 de Agosto - 4 de Setiembre, 1987

Katalistics International Inc. (una unidad de UOP); Reducing FCC Emissions With No Capital Cost; documento por

J. Sigan, W. Kelly, P. Lane, W. Letzsch, J. Powell; presentado ante AIChE 1990 Spring National Meeting; Des Plaines, Illinois; 1990

Ketjen Catalysts; Cetane Improvement by Hydrotreating ; documento preparado por J. Martin; presentado en Ketjen Catalysts Technical Seminar (seminario técnico sobre catalizadores); sin fecha

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 89-16; Heavy Oil Upgrading for the Future: The New Chevron Hydrotreating Process Increases Flexibility; documento preparado por B. Reynolds, D. Johnson, J. Lasher, C. Hung; Washington; Marzo 1989

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 89-32; New Support Finds Application in Severe Hydrotreating ; documento preparado por N. Nag, J. Graham, W. Johns, S. Penny; Washington; Marzo 1989

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 90-19; Hydrotreating for Ultra-Low Aromatics in Distillates ; documento preparado por M. Asim, D. Keyworth, J. Zoller, F. Plantenga, S. Lee; Washington; Marzo 1990

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 90-20; Strategies for Revamping Distillate Desulphurizers to Meet Lower Sulphur Specifications; documento preparado por D. Eastwood, H. Van de Venne; Washington; Marzo 1990

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 90-21; Reduction of Aromatics in Diesel Fuel; documento preparado por A. Suchanek; Washington; Marzo 1990

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 90-45; Scrubbing - Best Demonstrated Technology for FCC Emission Control; documento preparado por J. Cunic, R. Diener, E. Ellis; Washington; Marzo 1990

National Petroleum Refiners' Association, documento AM- 90-51; Aquisulf Sulfur Degassing Process; documento preparado por J. Lautier, A. Krueger, J. Nougayrede; Washington; Marzo 1990

Oil & Gas Journal; MEA Process to be Considered First; 21 de Agosto, 1967

Oil & Gas Journal; Sulfur Recovery from Natural Gas Involves Big Investment; artículo preparado por G. Goar; 14 de Julio, 1975

Oil & Gas Journal; Hydrogen Cost Runs High When Desulfurizing Residua; artículo preparado por W. Nelson; 21 de Febrero, 1977

Oil & Gas Journal; Catalytic Control of FCC SOx Emission Looking Good; artículo preparado por D. McArthur, H. Simpson, K. Baron; 23 de Febrero, 1981

Oil & Gas Journal; Resid HDS Gets Low Rating in Europe; artículo preparado por a Concawe task force; 7 de

Setiembre, 1981

Oil & Gas Journal; FCC SOx Controlled Catalytically in Plants; artículo preparado por W. Blanton; 24 de Mayo, 1982

Oil & Gas Journal; Alternatives Available to Meet Diesel Cetane Quality Challenge; artículo preparado por J. Collins, G. Unzelman; 30 de Mayo, 1983

Oil & Gas Journal; Study Shows Marginal Cetane Gains from Hydrotreating; artículo preparado por A. Johnson; 30 de Mayo, 1983

Oil & Gas Journal; Analysis is Key to Hydrotreater Troubleshooting; artículo preparado por M. Edgar, A. Johnson, J. Pistorius, T. Varadi; Varasi; 4 de Junio, 1984

Oil & Gas Journal; New FCC Catalyst Cuts SOx Emissions; Cracks; artículo preparado por J. Byrne, B. Speronello, E. Leuenberger; 15 de Octubre, 1984

Oil & Gas Journal; Catalyst Selection Important for Residium Hydroprocessing; artículo preparado por R. Howell, C. Hung, K. Gibson, H. Chen; 29 de Julio, 1985

Oil & Gas Journal; Sulfur and Carbon Deposition on Claus Catalysts Examined; artículo preparado por K. Goodboy, J. Downing, H. Fleming; 4 de Noviembre, 1985

Oil & Gas Journal; System for Degassing Liquid Sulfur Can Reduce Total Hydrogen Sulfide to Acceptable Levels; artículo preparado por C. Schicho, E. Watson, K. Clem, D. Hartley; 9 de Diciembre, 1985

Oil & Gas Journal; Sulfur Plant Operations Experience Exchanged; sesión de preguntas y respuestas del encuentro de Canadian Gas Processors Association (Asociación Canadiense de Procesadores de Gas) 1986; 23 de Marzo, 1987

Oil & Gas Journal; New Claus Tail-Gas Process Proved in German Operation; artículo por R. Kether N. Liermann sobre el proceso Modop; 11 de Enero, 1988

Oil & Gas Journal; Revamp Increases Sulfur-Recovery Capacity at Corpus Christi's Champlin Refining Co.; artículo preparado por F. Rice, S. Siegmund, R. Hull; 18 de Enero, 1988

Oil & Gas Journal; Costs of Installing, Operating Flue- Gas Desulfurization Verified at Austrian Refinery ; artículo preparado por C. Garcia Fandino, P. Ferri, W. Fritsch, H. Sutherland, M. Wetzels; 7 de Noviembre, 1988

Oil & Gas Journal; Process Conditions and Catalyst for Low-Aromatics Diesel Studied; artículo preparado por R. Nash; 29 de Mayo, 1989

Oil & Gas Journal; Dry Scrubber Reduces SO₂ in Calciner Flue Gas; artículo preparado por G. Brown, D.

Roderick, A. Nastri; 18 de Febrero, 1991

Oil & Gas Journal; NPRA Question & Answer Session; 25 de Marzo, 1991

Oil & Gas Journal; Specialized Guard-Bed Technology Can Improve Resid Unit Operation; artículo preparado por

F. Platenga, Y. Imoue, N. Torihara; 21 de Octubre, 1991

Oil & Gas Journal; Union Carbide Claims 99% Effectiveness for Flue Gas Scrubber; 18 de Noviembre, 1991

Oilweek; Suncor Plant Tests New Technology; página 31, 23 de Abril, 1990

Petroleum Association for Conservation of the Canadian Environment (Asociación Petrolífera para la Conservación del Medio Ambiente en Canadá), informe PACE no. 80-1; Sour Water Stripper Manual; PACE cambió su nombre por Canadian Petroleum Products Institute (Instituto Canadiense de Productos Petrolíferos); Ottawa, Enero 1980

Power; Spray Tower: The Workhorse of Flue-Gas Desulfurization; artículo preparado por A. Saleem; Octubre 1980

Services (?); Superclaus Makes a Good Recovery ; artículo preparado por H. Borsboom, J. Lagas, G. Heijkoop; sin fecha

Syncrude Canada Ltd. Kinetics of Aromatics Hydrogenation and Prediction of Cetane Number of Synthetic

Destillates documento preparado por S. Yui, E. Sanford; presentado en el encuentro API Midyear Refining, 13-16 de Mayo, 1985; Edmonton, Alberta; sin fecha

Thimm, Dr. H. Rare Earth Element Profiles in Soil Contaminant Studies; documento presentado ante Air and Waste Management Association (CPANS - Asociación de Administración de Desechos y Aire); Calgary; 23-24 de Mayo, 1990

Thimm, Dr. H. Estimation of the Acid Sensitivity of a Soil; documento código CIM y AOSTRA 91-40; Calgary; 1991

Figura 10,1

Hydrocarbon Processing; Mercaptans Affect Claus Units; artículo preparado por J. Chou, D. Chen, R. Walker, R. Maddox; Abril 1991

11.0 MONOXIDO DE CARBONO (CO)

Por lo general, el monóxido de carbono se genera por la combustión incompleta de combustibles fósiles.

Adicionalmente, las partículas de carbón (carbono) pueden reaccionar con el dióxido de carbono para formar el

monóxido de carbono (la reacción Boudouard).

Una fuente principal de producción de monóxido de carbono es la regeneración del catalizador FCCU. Análisis típicos de gas de combustión no tratado, cuando se regenera el catalizador en modo convencional, muestran elevadas concentraciones de monóxido de carbono (5-10 mol%) y dióxido de carbono (8-14 mol%). Ello es debido a que el calor de formación del monóxido de carbono es menos de un tercio del mismo para el dióxido de carbono, esto representa una cantidad significativa de calor potencial que no está siendo utilizada.

Además, existe la tendencia a tener una considerable combustión en la fase diluida del catalizador, así como en la combustión retardada del monóxido de carbono en las tuberías de gas de combustión, lo cual puede ocasionar problemas metalúrgicos.

Las primeras técnicas para reducir emisiones de monóxido de carbono consistían en aumentar las temperaturas de la fase densa del regenerador a aproximadamente 700 °C de modo que se logre una completa conversión a dióxido de carbono o instalar un caldero de calor residual (caldero CO), en el que se quemaba el monóxido de carbono, junto con combustible adicional. La primera opción implicaba temperaturas cercanas a los límites de diseño de muchas unidades. Si la temperatura descendía por debajo de 700°C, la unidad podía volver rápidamente a la combustión convencional y afectar seriamente el rendimiento. La segunda opción, mientras producía vapor, no contribuía a mejorar el funcionamiento de la craqueadora.

El uso de promotores de combustión de CO ha eliminado la necesidad de esta parte externa del equipo mayor. Todo el carbono se convierte a dióxido de carbono, en una modalidad de operación conocida como combustión total de carbono.

El ingrediente activo del promotor es el platino o un metal similar (por ejemplo: paladio o iridio) que se ha impregnado en los poros de un tamiz molecular de zeolitas, el cual no permitirá que ingresen las moléculas de hidrocarburo. En consecuencia, la pequeña cantidad de metal no afecta la actividad de craqueo, la selectividad ni la estabilidad. La zeolita es similar al catalizador de craqueo, aunque menos resistente a la abrasión, y se inyecta en el catalizador de circulante. Este método de adición ha demostrado ser superior a la inyección líquida y a la impregnación directa del catalizador de craqueo.

Con la adición de un promotor de combustible, la combustión del monóxido de carbono se produce esencialmente dentro del lecho del catalizador, donde existe una buena transferencia de calor. Las temperaturas también son más uniformes en el lecho, eliminando así los puntos calientes. Al mismo tiempo, las temperaturas del regenerador de fase densa pueden reducirse a aproximadamente 650°C. Las pruebas muestran que la unidad tiene más probabilidades de permanecer en combustión total del carbono si la temperatura desciende por debajo de dicho

nivel.

El control primario de la temperatura de regeneración consiste en regular la velocidad del flujo de aire de la combustión. Si es necesario, se puede añadir vapor a los ciclones para su enfriamiento. Si la proporción aire/coque es menor que la cantidad estequiométrica, se producirá una combustión de CO parcial. Esto es ideal para regeneradores con metalurgia que no pueden tolerar las temperaturas relacionadas con la combustión total de carbono. Aunque se requiere más aire por kilogramo de coque producido cuando se utiliza promotor, la reducción en la producción de coque ocasiona un menor flujo de aire de combustión global.

El calor adicional generado permite que se reduzcan los niveles de circulación del catalizador, con mejoras resultantes en la selectividad del catalizador, la producción de gasolina y su octanaje.

Las emisiones de muchos otros contaminantes comunes pueden reducirse cuando se trabaja con las modalidades de operación de combustión parcial y (en un grado incluso mayor) total. Las pruebas realizadas con dos unidades FCC en una refinería mostraron disminuciones en las emisiones de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno. Hubo un aumento en NO_x emitido desde una unidad al pasar de la combustión parcial a la total, probablemente debido a las temperaturas menores de la fase diluida y a las mayores concentraciones de monóxido de carbono en la modalidad de combustión parcial). Las emisiones de dióxido de azufre disminuyeron al utilizar un promotor de combustión de CO en forma independiente pero aumentaron las emisiones de trióxido de azufre.

La función del promotor de CO en los tratamientos de NO_x y SO_x se describe más detalladamente en las secciones respectivas.

Las concentraciones de monóxido de carbono en el gas de combustión generalmente son bastante reducidas debido al exceso de aire. Sin embargo, los intentos de disminuir el consumo de energía reduciendo el aire hacia los calentadores puede ocasionar un rápido aumento de los niveles de emisión. Las pruebas han demostrado que esto empezará a suceder en niveles de exceso de oxígeno de 4% o menos en el gas de combustión. Los combustibles líquidos y gaseosos emiten aproximadamente la misma cantidad de CO si se mantienen el resto de condiciones igual.

Se recomienda que se instalen analizadores de monóxido de carbono en las chimeneas de los principales calentadores y calderas, y preferentemente en todas las chimeneas.

Referencias

British Petroleum Research Centre (Centro Británico de Investigación sobre Petróleo); Regenerator Flue Gas

Studies on Two FCCU's at Trafalgar Refinery, Canada - julio 1981; informe sobre el Proyecto N° 106 preparado por A. Wootton; Sunbury-on-Thames, Middlesex, England; 11 de Febrero, 1982

Canada Federal-Provincial Advisory Committee on Air Quality (Comité Consultor Federal-Provincial de Canadá sobre la Calidad del Aire); Review of National Ambient Air Quality Objectives for Carbon Monoxide (Desirable and Acceptable Levels); Ottawa, Abril 1987

Chemical Engineering Progress; Combustion in Fluidized Beds; artículo preparado por R. Dry, R. La Nauze; Julio 1990

Environment Canada; Canadian Emissions Inventory of Common Air Contaminants (1985), Ottawa; Marzo 1990

Environment Canada; Reference Method for Source Testing: Measurement of Releases of Carbon Monoxide from Stationary Sources; método de referencia EPS 1/RM/4; Ottawa; Julio 1990

Franklin N. Position Paper - Air Contaminants Issue; señala los diversos aspectos y métodos para reducir las emisiones; Calgary; 20 de Junio, 1990

Houndry Division, Air Products and Chemicals; Catalytically Promoted Combustion Improves FCC Operations; documento por L. Upton; remitido al Simposio sobre Adelantos en el Procesamiento de Petróleo en Honolulu; 1-6 de Abril, 1979

Mobil Research and Development; CO Oxidation Promoters in Catalytic Cracking; documento preparado por A. Chester, A. Schwartz, W. Stover, J. McWilliams, remitido al Simposio sobre Adelantos en el Procesamiento de Petróleo en Honolulu; 1-6 de Abril, 1979

Oil & Gas Journal; CO Burn Promoter Produces Multiple FCC Benefits, artículo preparado por F. Hartzell, A. Chester; 16 de Abril, 1979

Partículas

El polvo, que está conformado por partículas que no permanecen suspendidas se encuentra estrechamente vinculado a las partículas. Por lo general, las partículas de polvo tienen una dimensión de 1 micrón o más. Al superar los 10 micrones, las partículas tienen patrones de asentamiento bien definidos.

Los vahos contienen partículas con dimensiones de 0,1-10 micrones. Las partículas que se encuentran en los vapores generalmente son más pequeñas que 0,5 micrones. Los vahos y vapores también reciben el nombre de aerosoles.

Las partículas cuyo tamaño es inferior a 0,1 micrones generalmente no se consideran partículas.

La composición y distribución de las dimensiones de las partículas dependerá de la fuente. Por ejemplo: en la Tabla 12.1 se presentan análisis típicos de partículas de fuentes de refinería. La fuente de combustible (gas, petróleo combustible, aceite combustible para buques, coque) es un importante determinante de la cantidad de emisiones de partículas.

Al considerar la selección de equipos, es necesario conocer las variaciones previstas en las composiciones y caudales de flujo de las partículas, las condiciones de operación, la humedad y otros contenidos condensables, la caída de presión aceptable, los costos y dimensiones relativas de los equipos, así como la meteorología que prevalece.

Deberá considerarse la disposición de las partículas colectadas y, de ser posible, el agua de lavado.

Se puede utilizar una diversidad de técnicas para reducir las emisiones de partículas. Aquí se analizarán cuatro de ellas: lavadores (scrubbers), ciclones, precipitadores electrostáticos (ESP) y filtros de bolsas. Los siguientes parámetros de dimensionamiento y eficiencia se pueden utilizar como una guía aproximada para la selección de los equipos:

En el cuadro 12.2 se presenta eficiencias típicas de recolección para diversos equipos de control de partículas, en base a los datos de US EPA.

Con frecuencia, se utilizan los lavadores al manejar flujos cargados de partículas que también contienen gases ácidos. Los ciclones, debido a su capacidad, son instalados en regeneradores de catalizadores FCCU y otros servicios donde hay una carga de partículas sumamente elevada. Cada vez se está incluyendo más los filtros de bolsas y los precipitadores electrostáticos como parte del tratamiento de gas de combustión de los incineradores.

12.2.1 Lavadores

Los lavadores se utilizan para eliminar los líquidos y sólidos arrastrados. Mientras más pequeña sea la dimensión de la partícula que se va a eliminar, más complejo será el sistema que se requiera.

Con mucha frecuencia, el flujo de gas pasa a través del rocío líquido, que por lo general es agua o una solución acuosa diluida. No sólo elimina las partículas sólidas sino que también disuelve contaminantes gaseosos solubles en agua o reacciona con otros (por ejemplo, los líquidos cáusticos reaccionarán con los gases ácidos).

Entre los tipos de lavadores húmedos se encuentran las torres rociadoras, en las que el gas fluye hacia arriba a través de una lluvia de gotitas de agua descendente. (La velocidad de asentamiento de las gotas deberá superar a la del flujo de gas ascendente). En los lavadores Venturi, el gas entra en contacto con el rocío en la garganta del

Venturi. Con todos los depuradores, las partículas salen como suspensión, debiéndose filtrar o clarificar antes de la última eliminación.

Estas unidades son extremadamente versátiles: pueden manejar flujos de gas de hasta 3000 Nm³. El agua de lavado varía de 130-5300 l/m³ de gas. En la mayoría de casos, el agua se recircula.

Existen varias ventajas con los lavadores. Se eliminan las partículas y contaminantes gaseosos. La temperatura y, obviamente, el contenido de humedad no constituyen factores y la eficiencia es adecuada en un rango amplio de operación. No obstante, existen algunas desventajas: costos de energía relativamente elevados; eliminación de lodos húmedos; boquillas atomizadoras taponadas; corrosión y erosión; acumulación de materia en las cámaras de contacto (esto no ocurre con los lavadores Venturi); problemas de circulación de líquido.

La eficiencia de la neblina elimina los líquidos sin necesidad de emplear un rocío de agua. La selección del tipo apropiado dependerá del servicio. La elección final de una unidad deberá efectuarse luego de consultar con el fabricante de los equipos.

La eficiencia de los eliminadores de neblina depende de la velocidad del gas. Si ésta es demasiado baja, las gotitas del líquido serán transportadas junto con el gas; si es demasiado elevada, el líquido conglutinado no podrá drenar adecuadamente.

Los recipientes que contienen eliminadores de neblina acumularán agua condensada y/o hidrocarburos. Estas deberán estar equipadas con alarmas de alto nivel de líquido, particularmente si hay un soplador o un compresor flujo abajo.

Los eliminadores de neblina de choque de tipo paleta son muy efectivos para eliminar las gotitas de líquido de 10 o más micrones. Si la dimensión de las partículas es inferior a la antes indicada, la eficiencia desciende rápidamente. Canalizan el flujo de gas, haciendo que cambie de dirección al golpear las placas de choque. El líquido arrastrado dreña en ángulo recto al flujo de gas. La eficiencia depende del espaciado y la configuración de las paletas. Muchos fabricantes afirman lograr un 100% de eliminación de gotitas de 10 y más micrones con arrastre menor de 135 litros/MM Nm³.

Estas unidades no están diseñadas para eliminar las partículas sólidas. Hay una considerable pérdida de eficiencia al manejar únicamente las mezclas de gas/sólidos. La caída de presión varía entre los 5 y los 15 cm de agua, dependiendo del tamaño.

Los eliminadores de neblina de malla de alambre, generalmente, consisten en alambre tejido con una densidad de 190 kg/m³ y un 98% de espacio vacío. Son muy eficientes y sus costos de instalación son reducidos.

La velocidad de vapor óptima es de 3-5 m/s. Las caídas de presión generalmente están en el rango de 0,25 y 2,5 cm de agua cuando se utilizan paquetes de malla con un grosor entre los 10

y 15 cm (en el caso de neblinas finas, el grosor de las lozas podrá tener una altura de 30 cm.). Puede lograrse arrastres de líquido menores de 135 litros/MM m³ reales.

Los eliminadores de neblina con malla de alambre no son tan eficientes como el tipo de paleta para manejar los sólidos, puesto que la malla puede taparse.

Los eliminadores centrífugos de neblina se utilizan para separar las gotitas de líquido y las partículas de polvo de los gases. El vapor húmedo ingresa al ánulo exterior de un ciclón y es dirigido con un flujo en espiral hacia abajo del anillo y luego hacia arriba por un tubo central. El líquido se drena desde la parte inferior del ánulo. La separación eficiente depende de una velocidad de gas elevada. Se prefieren estas unidades para servicios que implican un gas de alta densidad y un líquido de baja densidad.

Con frecuencia, se utilizan ciclones múltiples en paralelo, de 5 cm. de diámetro. En el caso de velocidades de flujo de gas elevado, a menudo, se colocan los tubos en forma horizontal, con el fin de evitar vibraciones en las tuberías. A veces se instala un eliminador de choque flujo arriba de los ciclones para obtener una mejor separación.

Los fabricantes informan frecuentemente que el arrastre será menor de 135 litros/MM Nm³ y que se eliminará en su totalidad las partículas de 8 y más micrones. Se han observado eficiencias de 80-85% para partículas de un tamaño de 2 micrones.

Puesto que, el diámetro de la partícula eliminada varía en forma inversa a la raíz cuadrada de la velocidad del gas, la eficiencia es susceptible a variaciones en la velocidad del gas. Además, estas unidades tienen caídas de presión sumamente elevadas - normalmente 0,33 a 0,67 bars.

Mientras que los eliminadores de neblina de malla de alambre y las paletas de choque pueden construirse con una diversidad de materiales (incluyendo mallas de plástico temperaturas de servicio bajas), los tubos de ciclón deben ser de una aleación de acero resistente al desgaste.

Los lavadores de lecho fibroso se están volviendo más populares. En la disposición típica, el gas fluye a través de un paquete de filtros tubulares de fibra de vidrio. Las partículas sólidas son atrapadas en el filtro. El líquido pasa a través de la fibra de vidrio y coalesce. Luego, el gas húmedo fluye a través de tubos hacia la segunda parte de la unidad, donde un eliminador de neblina elimina las gotitas de líquido. En el caso de operaciones con una alta carga de líquido, las unidades podrán estar equipadas con sumideros.

Un filtro limpio tiene una caída de presión de 0,07-0,14 bars: cuando se encuentra sucio ésta es de aproximadamente

0,70 bars. El tiempo de servicio dependerá de la cantidad de partículas sólidas. El paquete filtrante se remueve mediante una tapa de apertura rápida y luego se reemplaza o limpia.

Normalmente se garantiza un 100% de eliminación de gotitas de líquido de 8 y más micrones; en el caso de sólidos de 3 y más micrones, un 100%; y en el caso de sólidos, de 0,5- 3 micrones, un 99%.

12.2.2 Ciclones

Con frecuencia, los ciclones son usados para separar las partículas sólidas de los gases. Una instalación común se localiza en la salida del gas de combustión de las unidades de craqueo catalítico fluido (FCC), con el fin de eliminar las partículas finas del catalizador. Son recipientes cilíndricos verticales que terminan en punta hacia la parte inferior. El gas entra tangencialmente en la parte superior y gira hacia abajo. Las partículas se lanzan contra las paredes y bajan hacia un sistema colector de polvo. El gas sale, a través de un anillo interno axial, por la parte superior. En algunos casos, el gas pasa por una segunda disposición de ciclones.

Al aumentar el área de entrada hacia el ciclón, se reducirá la eficiencia de recolección y aumentará la pérdida de energía. La velocidad del gas de entrada deberá ser mayor que la velocidad de saltación de modo que las partículas no se asienten en las tuberías de entrada. Por otro lado, no deberá ser tan grande que las partículas no puedan asentarse en el ciclón o, si lo hacen, posiblemente vuelvan a ser arrastradas. La velocidad de saltación (sedimentación) es una función de la densidad del particulado, no del tamaño.

Al aumentar la longitud del ciclón, se aumentará la eficiencia de recolección pero no cambiará la pérdida de energía. Al aumentar el diámetro del cilindro, disminuirá la eficiencia de recolección a la vez que aumentará la capacidad. Las pruebas han demostrado que la longitud del ciclón deberá ser por lo menos 1,6- 2 veces el diámetro del cilindro. De lo contrario, el vórtice de gas hará que las partículas vuelvan a ser arrastradas. La distancia mínima aparentemente no depende de la velocidad del gas. Si las partículas tienden a ser "pegajosas", habrá adhesión, y un posible bloqueo del ciclón debajo de este punto.

Se recomienda que el fabricante realice el diseño final de ciclones.

Varios estudios han demostrado que el arrastre de partículas hasta aproximadamente 4500 gm/m³ ocasionará una reducción significativa de la caída de presión a la mitad de la que se experimenta en el caso de gas únicamente.

Las capacidades típicas de gas varían de 365 a 1100 m³/m² del área de entrada. Cuanto más pequeña sea la partícula, menor será la eficiencia: 5-20 micrones, 80-95% removidos; menos de 5 micrones, 50-90%.

Las pruebas realizadas en dos ciclones de regenerador FCCU -uno en buen estado y el otro en muy buen estado- en una refinería mostraron la siguiente distribución del tamaño de partícula en el flujo de salida:

"Bueno" "Muy bueno"

0-2,5 micrones 38 peso% 54 peso%

2,5-15 44 38

>15 18 8

Los ciclones son simples y relativamente confiables e implican costos de energía reducidos por poco capital. La principal desventaja radica en la incapacidad de recolectar, en forma efectiva, partículas con un tamaño de 5 micrones y menos. Las velocidades de flujo elevadas requieren múltiples unidades.

Entre los problemas que se encuentran están los porcentajes de flujo reducidos, el taponeado de los materiales húmedos, la erosión que origina patrones de flujo irregulares y la distribución no uniforme del flujo de gas en arreglos con múltiples unidades.

Existen ciclones que combinan los efectos de un lavador agregando agua y vapor (lo cual proporciona una fuerza de impulsión de alta velocidad). Esta tecnología eliminará 99+% de partículas uniformes menores de un micrón. El costo de capital es bastante reducido pero hay un alto consumo de vapor.

12.2.3 Precipitadores electrostáticos

El vapor de gas fluye entre los electrodos que imponen una carga eléctrica sobre las partículas. Luego, éstos son atraídos hacia un electrodo de carga opuesta, donde se neutralizan. Las partículas se aglomeran. Si están secas, caerán en un depósito colector; si están húmedas, saldrán en el lavado de los electrodos.

Por lo general, los electrodos de descarga son cables y los electrodos de recolección pueden ser un cilindro montado axialmente alrededor de los cables, o placas planas. Los parámetros decisivos del diseño son la velocidad del flujo de gas y la distribución del tamaño de las partículas. Cuanto mayor sea el tiempo en el campo eléctrico, mejor será la eficiencia. Hay una temperatura óptima - determinada empíricamente.

La resistividad eléctrica es una característica a la que debe darse mucha importancia. Si la partícula no se neutraliza inmediatamente al entrar en contacto con el electrodo de recolección, la carga se acumula y se produce una pérdida de diferencia de potencial. Las partículas con baja resistividad, a veces, cambian de carga y "flotan" hacia atrás y hacia adelante desde el flujo de aire hacia el electrodo. La resistividad óptima está en el rango de 10⁹- 10¹⁰ ohm-cm. Por encima de 10¹¹ no habrá una adecuada precipitación electrostática. El vapor de agua podrá modificar la resistividad de ciertas partículas.

Siempre y cuando las condiciones del proceso se puedan mantener relativamente estables, estos sistemas son sumamente eficientes, especialmente en el caso de partículas muy pequeñas. Las caídas de presión generalmente son de 0,25-1,25 cm de agua. El consumo de energía es reducido. Sin embargo, la inversión de capital es alta. La factibilidad de expansión está compensada por los grandes requerimientos de espacio. Los costos de mantenimiento también tienden a ser elevados. Si el sistema de recolección de partículas es deficiente, puede haber un reingreso de partículas.

Deberá prestarse especial atención a los electrodos con el fin de evitar la acumulación de partículas, chispeo y desalineamiento.

12.2.4 Filtros de Bolsa

Esta tecnología tiene una larga historia. Puede eliminar partículas más pequeñas que los ciclones pero los costos de instalación, operación y mantenimiento son mayores. Los filtros de

filtro o tejidos son más comunes pero puede utilizarse arena, agregado y papel (este último ofrece una mejor capacidad de eliminación). Las bolsas de algodón son las más baratas aunque una mejor protección contra el ataque químico se logra con productos sintéticos como el poliéster. Las temperaturas mayores requieren fibra de vidrio, generalmente revestida con silicona (algunas veces grafito).

Los filtros de bolsas funcionan mejor una vez que una capa de partículas ha sido atrapada en el material, reduciendo así el espacio vacío en el tejido. Esto generalmente sucede con rapidez. Sin embargo, inmediatamente después de instalar un paño limpio, habrá una disminución de la eficiencia. Por consiguiente, habrá una mejora gradual hasta que el tejido se taponee y aumente la caída de presión.

Por lo general, los filtros son bolsas de tela suspendidos conectados a una tolva de recolección. El flujo de aire sale del interior del saco. Las partículas acumuladas son eliminadas del filtro mediante agitación, flujo de aire inverso o una propulsión de aire, a través de un anillo que se mueve continuamente hacia arriba y hacia abajo del saco. La modalidad de limpieza afectará el diseño de la unidad.

Los agitadores requieren que se detenga el flujo del aire al limpiarlos. Por consiguiente, deberán instalarse unidades múltiples con el fin de asegurar una filtración constante. El flujo de aire inverso (o chorro pulsátil) puede efectuarse en sacos individuales, de acuerdo con un programa, permitiendo que el resto de la unidad permanezca en línea. Puesto que la continua inyección de aire limpia el filtro, no hay posibilidad de acumular la capa de polvo antes mencionada. Por lo tanto, es preferible utilizar un tejido de filtro ajustado.

Los criterios de diseño para esta tecnología, también denominada cámara de bolsas, exigen velocidades bajas y volúmenes altos. Las velocidades de aire, por lo general, son de 0,6-0,9 m/seg y los volúmenes varían entre 300-15000 m³/min. Esto proporciona una carga de 0,3-2,4 m³/min/m² del área de tejido. Las caídas de presión son relativamente bajas: 1,25-7,5 cm de agua. El diseño deberá considerar el tiempo en que algunas secciones de la unidad se encuentran periódicamente fuera de servicio.

Las ventajas de los filtros de bolsas son las altas eficiencias de eliminación de, incluso, partículas muy pequeñas y la baja caída de presión. No obstante, su instalación es costosa y requiere bastante espacio. Las temperaturas del proceso se limitan a 290°C. Entre los problemas que se encuentra están la ruptura de las bolsas, la corta duración de las mismas y la inadecuada distribución del flujo de gas.

Referencias

Alberta Environment; Alberta Environment Report, Chapter 5, Comparison of Ambient Standards; Edmonton; Marzo 1982

British Petroleum Research Centre (Centro Británico de Investigación sobre Petróleo); Regenerator Flue Gas Studies on Two FCCU's at Trafalgar Refinery, Canada - julio 1981; informe sobre el Proyecto N° 106 por A. Wootton; Sunbury-on-Thames, Middlesex, England; 11 de Febrero, 1982

Chemical Engineering; Removing Particulates from Stack Gases; artículo preparado por R. Lasater, J. Hopkins; 17 de Octubre, 1977

Chemical Engineering; A Better Way to Calculate Cyclone Pressure Drop, artículo por A. Zanker; 19 de Marzo, 1984

Chemical Engineering; Determining Air Inlet-Velocity for Cyclones; artículo preparado por J. Casal, J. Martinez-Benet; 24 de Enero, 1983

Chemical Engineering; Evaluating Cyclone Efficiencies from Stream Compositions; artículo preparado por T. Tawari, F. Zenz; 30 de Abril, 1984

Chemical Engineering; Air Classifiers; artículo preparado por I. Klumpar, F. Currier, T. Ring; 3 de Marzo, 1986

Chemical Engineering; Sizing Gas Cyclones for Efficiency; artículo por M. Gonzales Valdez, I. Garcia, B. Beato; 14 de Abril, 1986

Environment Canada; Canadian Emissions Inventory of Common Air Contaminants (1985); Ottawa; Marzo 1990

Gulf Canada Limited; Measurement of Particulate Emission from Montreal Refinery CO Boiler Stack (julio 27-28, 1982); informe del Proyecto N° 264-82 preparado por N. Whitelegg, J. Leon; Sheridan Park, Ontario

Hydrocarbon Processing; How to Size Gas Scrubbers; artículo preparado por H. Sarma; Setiembre 1981

Hydrocarbon Processing; How Dust in Gas Effects Cyclone Pressure Drop; artículo preparado por H. Bryant, R. Silverman, F. Zenz; Junio 1983

Cuadro 12.1

Análisis típicos de las partículas de refinерías

Cuadro 12.2

Eficiencia de los recolectores de partículas