



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

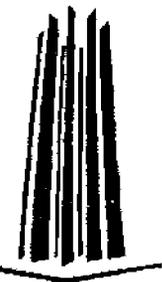
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ARAGÓN**

**“ANÁLISIS DE SISTEMAS UTILIZADOS PARA
EL CONTROL DE EMISIONES DE VAPORES DE
GASOLINA EN UNA PLANTA DE
ALMACENAMIENTO DE LA CIUDAD DE
MÉXICO Y PROPUESTA DE INSTALACIÓN”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO ELÉCTRICO
Á R E A : M E C Á N I C O
P R E S E N T A :
HÉCTOR CORTÉS MENESES**

**ASESOR DE TESIS:
ING. JORGE ANTONIO RODRÍGUEZ LUNA**



MÉXICO

m. 344354

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

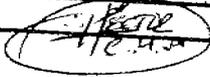
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Ante de la Dirección General de Boleteros de la
Fuerza Armada Boliviana - Estación de Boleteros
CORRIENTE de los trabajos recepcionados

NOMBRE CORTÉS MEÑEZES
HÉCTOR

FECHA: 27 - ABRIL - 2005

FIRMA: 

Dedicatoria:

*A mi hijo Miguel Santiago,
Por ser mi razón y motivo de superación.*

*Sueña lo que tú quieras soñar,
Ve a donde tú quieras ir,
Sé lo que tú quieras ser,
Porque sólo tienes una vida
y una oportunidad, para hacer
Todas las cosas que quieres hacer.
Que Dios te tenga en la palma de su mano,
Y que los Ángeles te cuiden siempre.*

Quiero dedicar mi tesis principalmente a mis padres
*Gloria Meneses Sta maría y
Juan Cortés Rodríguez,*
quienes han sido siempre mi apoyo.

*También con mucho amor,
A mis hermanos Alberto, Gustavo, Baldemar y Dalila.
A mi Tía "Betha",*

*A mis sobrinos Alberto, Irving, Erick, Sofia y Yalin
A Mi entrañable amigo Ing. Alberto Adalid Diez.*

*A mi tía Manuela
A todos mis primos.*

*y a mis amigos Ing. Sergio Angeles, Ing. Ruth, Ing. Marco Antonio Glez,
Victor Silva, Recaredo Viggiano, Alma Montero, Judith Gomez,
Verónica Glez. Juan Lara, Victor H. Garcia, Fco. Martinez, Ricardo,
La Catocha, Ana García, Mi cuais el memo, Marybell ...*

Agradecimientos:

Gracias a Dios por brindarme la oportunidad de llegar a este momento.

*A mi Madre,
Por ser la persona que me dio la vida
La felicidad aguarda a quienes lloran,
A quienes sufren,
A quienes han buscado,
A quienes se han esforzado,
Porque sólo esas personas pueden
Apreciar la importancia de quienes han
Dejado huellas
en su vida.*

*A mi padre,
Por sus enseñanzas*

*A mis hermanos,
por su apoyo incondicional siempre que lo necesito*

*A mis primos y amigos,
Por todos los momentos que pasamos juntos*

*A mi asesor, Ing. Jorge Antonio Rodríguez Luna, por su gran esfuerzo
para que esto terminara a tiempo.*

Alberto,

*Si piensas que estas vencido, lo estas
Si piensas que no te atreves, no lo intentarás
Si piensas que no puedes, no lo lograrás
Si piensas que perderás, ya has perdido
Porque en el mundo encontrarás que el éxito
Comienza con la voluntad del hombre
Los buenos resultados dependen de tu actitud ante la vida
porque muchas carreras se han perdido antes
de haberse corrido y muchos cobardes han
fracasado antes de haber empezado su trabajo
la batalla de la vida no siempre se gana
el hombre mas fuerte o el mas hábil,
tarde o temprano el hombre que gana,
es aquel que creyo poder.*

Baldemar,

*No te preocupes de las actividades humanas.
El preocuparse es lo menos productivo.
Enfrenta cada problema según llega,
De todas maneras solo puedes manejarlos uno a uno.
No revivas el ayer,
El ya se ha ido para siempre. Concéntrate en lo que
esta pasando en tu vida y se feliz ahora.
Se un buen oyente,
Sólo cuando escuchas, obtienes ideas diferentes a las
que tienes.*

Dalila,

Tu eres parte de la fuerza de tu vida,

Levántate y mira el sol por las mañanas,

Y respira la luz del amanecer.

Ahora despiértate, lucha, camina, decídetete

Y triunfarás en la vida; nunca pienses en la suerte...

"porque la suerte es el pretexto de los fracasados".

Cuida tus pensamientos que se volverán palabras,

Cuida tus palabras que se volverán tus actos,

Cuida tus actos que serán tus costumbres,

Cuida tus costumbres pues formarán tu carácter,

Cuida tu carácter que será tu destino y tu destino será tu vida.

Gus,

Nunca te quejes de nadie, ni de nada,

Porque fundamentalmente

Tu vida es el resultado de tus propias decisiones.

Acepta la dificultad de edificar a ti mismo

Y el valor de empezar corrigiéndote.

El verdadero triunfo del hombre surge de

las cenizas de su error.

Aprende de los audaces, de los fuertes,

De quien vivirá a pesar de todo,

Piensa menos en tus problemas y mas en tu trabajo

Y tus problemas sin eliminarlos morirán.

Ave Fenix,

El amor, es el eje que mueve el mundo... es la razón de la cordura, y

el hilo que ata a la locura... si has de perderlo o ganarlo "TODO" que

sea por AMOR

Denice,

Tu amistad es un preciado regalo, que agradeceré eternamente...

Sé que puedo contar contigo en momentos difíciles.

Ing. Alberto Adalid

Que dios lo colme de Bendiciones

Gracias, por todo su apoyo y confianza.

ÍNDICE GENERAL

JUSTIFICACIÓN DEL TEMA.	1
INTRODUCCIÓN.	2
CAPÍTULO 1. CARACTERÍSTICAS DE LAS GASOLINAS Y PROCESOS DE OBTENCIÓN.	3
1.1 Evolución de la Industria de Refinación.	3
1.2 La refinería y sus funciones.	4
1.2.1 Fraccionamiento.	6
1.2.2 Desintegra.	6
1.2.3 Rearregla (Reforma).	6
1.2.4 Combina.	6
1.2.5 Trata.	7
1.2.6 Mezcla.	7
1.3 Proceso de refinación.	7
1.4 Características de las gasolinas.	8
1.4.1 Composición química de una gasolina.	9
1.4.2 Propiedades de la Gasolina.	9
1.4.2.1 Presión de vapor REID (PVR).	9
1.4.2.2 Densidad o Peso específico.	9
1.4.2.3 La volatilidad.	9
1.4.2.4 Octanaje.	10
1.4.2.5 Las gomas preformadas y el período de inducción.	10
1.4.2.6 Contenido de Aromáticos, Olefinas, Parafinas, Plomo, Azufre, Benceno y Oxigenados.	10
1.4.2.6.1 Parafinas (Alcanos).	11
1.4.2.6.2 Olefinas (Alquenos).	11
1.4.2.6.3 Naftenos.	12
1.4.2.6.4 Aromáticos.	12
1.4.2.6.5 Alquinos.	13
1.4.2.6.6 Oxigenados.	14
1.4.2.6.7 Azufre.	14
1.4.2.6.8 Plomo.	14
1.4.2.6.9 Benceno.	14
1.4.2.6.10 Sales.	14
1.4.2.6.11 Dióxido de Carbono.	14
1.5 Métodos de obtención de la gasolina.	14
1.5.1 Destilación de Crudo.	15
1.5.2 Destilación al Vacío.	15
1.5.3 Gasolina Natural.	16
1.5.4 Gasolinas Reformadas.	16
1.5.5 Gasolina Directa.	17
1.5.6 Gasolina de Cracking.	18
1.5.7 Gasolina de Polimerización.	19
1.5.8 Gasolina de Alkilación.	20
1.5.9 Recuperación de Azufre.	21
1.5.10 Los Butanos.	21
1.5.11 Hidrodesulfuración.	21
1.5.12 Isomerización.	22
1.5.13 Unidad de mezclado de gasolina.	22

1.5.14 Coquizadora.....	22
1.6 Historia de la refinación en México.	23
1.7 Las gasolinas en México.	25
1.8 Composición de los vapores de gasolina.	26
CAPÍTULO 2. ESPECIFICACIONES DE LAS GASOLINAS, EMISIÓN, NORMALIZACIÓN Y PROTECCIÓN ECOLÓGICA.	28
2.1 La gasolina y el medio ambiente.	28
2.2 Clasificación de los principales contaminantes del aire.	29
2.2.1 Contaminantes Primarios:.....	29
2.2.1.1 Dióxido de Azufre.....	29
2.2.1.2 Monóxido de Carbono.....	30
2.2.1.3 Dióxido de Nitrógeno.....	30
2.2.1.4 Hidrocarburos.....	31
2.2.2 Contaminantes Secundarios:.....	31
2.2.2.1 Ozono.....	31
2.2.2.2 Plomo.....	32
2.3 Evolución de los requerimientos de calidad de los productos petrolíferos.	32
2.4 Nuevos requerimientos en las especificaciones de la calidad de las gasolinas.	36
2.4.1 Programa "Auto - Oil"......	36
2.5 Metas ambientales del acta del aire limpio.	37
2.6 Emisiones contaminantes por el uso de gasolina y repercusiones.	37
2.7 Fuentes latentes de emisiones contaminantes durante el manejo de gasolina.	39
2.7.1 Tanques de Almacenamiento.....	39
2.7.2 Descargaderas y Llenaderas.....	40
2.7.3 Pipas.....	40
2.7.3.1 Pérdidas en las Pipas.....	42
2.7.3.2 Sobrellenado de las Pipas.....	42
2.7.4 Automóviles.....	43
2.7.5 Estaciones de Servicio.....	43
2.8 Contaminantes emitidos por el sistema de recuperación de vapores.	44
CAPÍTULO 3. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN DE VAPORES.	46
3.1 Proceso de recuperación de vapores.	46
3.2 Diagrama Unifilar.	46
3.3 Descripción del proceso.	46
3.3.1 Cabezal de Combustible.....	46
3.3.2 Auto tanque e Islas.....	47
3.3.3 Tanque de drenes de las Islas.....	47
3.3.4 Tanque Igualador.....	48
3.3.5 Retenedor de vapor.....	48
3.3.6 Tanque de drenes de las Unidades.....	49
3.3.7 Tanque de Retorno.....	50

3.4 Normalización de las emisiones.	50
3.5 Componentes básicos de un sistema de control de vapores.	51
3.5.1 Baja presión en las instalaciones del sistema recuperador de vapores.	51
3.5.2 Tanques almacenadores de vapor.	51
3.5.3 Tanques de Tope.	51
3.6 Clasificación de los sistemas de recuperación de vapores.	52
3.6.1 Sistema de Recuperación de Vapores por CONDENSACIÓN.	52
3.6.1.1 Expansión Directa.	52
3.6.1.2 Refrigeración Mecánica.	53
3.6.1.2.1 Estudio de Riesgo.	54
3.6.1.2.2 Funcionamiento.	54
3.6.1.2.3 Eficiencia.	55
3.6.1.2.4 Operación.	55
3.6.1.2.5 Sistema.	56
3.6.1.2.6 Descripción del Equipo.	56
3.6.1.2.7 Especificaciones del Equipo.	58
3.6.1.2.8 Puntos de Interés.	58
3.6.1.2.9 Problemas del sistema y costos.	58
3.6.2 Sistema de Recuperación de Vapores por ADSORCION-ABSORCION.	59
3.6.2.1 Descripción del Sistema.	59
3.6.2.2 Estudio de Riesgo.	59
3.6.3 Sistema de Recuperación de Vapores por COMPRESION. ABSORCIÓN Y TERMO-OXIDACION.	61
3.6.3.1 Descripción del Sistema.	61
3.6.3.2 Estudio de Riesgo.	61
3.6.4 Sistemas de Recuperación de Vapores por INCINERACIÓN.	62
3.6.5 Sistema de Recuperación de vapores por ADSORCIÓN de CARBÓN.	64
Inconvenientes.	64
3.6.6 Sistema de recuperación de Vapores por ABSORCIÓN de ACEITE POBRE.	65
CAPÍTULO 4. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES DE VAPORES.	69
4.1 Memoria de cálculo. Proyecto: Recuperación de Vapores de Gasolina. Lugar: México, D.F.	69
4.2 Pronóstico de consumo de gasolina PEMEX-PREMIUM.	69
4.3 Pronóstico de consumo de gasolina PEMEX-MAGNA.	69
4.4 Consumo total de gasolinas PEMEX MAGNA y PEMEX PREMIUM.	69
4.5 Bases de Cálculo.	69
4.6 Bases de Diseño.	70
4.7 Cálculo del volumen de hidrocarburos recuperados.	70
4.8 Composición química de los vapores de gasolina (Típica)	70
4.9 Condiciones de operación: México, D.F.	71
4.10 Peso de la mezcla Aire-Hidrocarburos (Entrada).	71
4.11 Composición de la mezcla Aire-Hidrocarburos en % peso, reportado por EPA.	71
4.12 Balance general de masa	72

4.13 Cálculo de la masa de vapores de hidrocarburos generados.	73
4.14 Evaluación de procesos existentes (Barriles / Día a Recuperar).	74
4.15 Valor anual estimado de hidrocarburos recuperados en pesos, considerando \$6.30/Litro y 335 días hábiles.	74
4.16 BDC de hidrocarburos líquidos emitidos a la atmósfera utilizando una eficiencia determinada.	75
4.17 Costo estimado de las instalaciones en dólares a diferentes capacidades.	76
4.18 Recuperación de la inversión por costo de adquisición.	77
CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES	78
ANEXO A. GRÁFICAS	82
INDICE DE FIGURAS	87
INDICE DE TABLAS.	88
GLOSARIO.	89
BIBLIOGRAFÍA.	93

JUSTIFICACIÓN DEL TEMA.

Los efectos que tienen los contaminantes emitidos por el uso de gasolinas en el aire son sobre la salud del ser humano, por lo que su concentración en la atmósfera se regula mediante normas de calidad del aire. En este caso la temática se justifica con la norma oficial mexicana **NOM-092-ECOL-1995**, que emite la norma oficial mexicana (**NOM**), la cual regula la contaminación atmosférica y establece los requisitos, especificaciones y parámetros para la instalación de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio; y por la EPA (Environment Protection Agency), que hace referencia de lo mismo para las plantas de almacenamiento.

La importancia de la instalación de un sistema recuperador de vapores de gasolina se hace latente durante los procesos de almacenamiento, distribución, transvasado y venta de gasolina; ya que durante éstos, se generan emisiones importantes de hidrocarburos aromáticos, los cuales son precursores en la formación de ozono, entre otros contaminantes. Debido a que los niveles de ozono exceden frecuentemente los criterios de calidad del aire, es necesario controlarlos permanentemente, esto con la finalidad de asegurar la calidad del aire en beneficio de la salud de la población y el equilibrio ecológico.

Es definitivo que este trabajo está enfocado a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) generados en las plantas de almacenamiento ubicadas en México, D.F.

Este tema se identificó como resultado de los problemas ambientales que hay en las áreas urbanas densamente pobladas, la concentración industrial vehicular y la regulación de emisiones de vapores de gasolina a la atmósfera. Por otro lado, un mal dato sobre las capacidades de los componentes de un sistema de control de vapores de gasolina puede ocasionar un mal funcionamiento del equipo.

Hasta el momento no existe ninguna experiencia con este tema, pero lo que me obligó a realizar este, fue el problema que tuvieron en una planta de almacenamiento, cuando al comprar e instalar un sistema recuperador de vapores se encontró que estaba sobrado de capacidad, y en lugar de licuar los gases los solidificaba, ocasionando obstrucciones dentro de las líneas de vapor. Luego entonces, procediendo con averiguaciones, se llegó a la conclusión de que la capacidad del condensador era mayor que la necesaria para licuar un cierto flujo de vapores y no podía ser utilizable, hasta que aumentara el flujo de vapores, cosa que sucedería en 5 años (como mínimo) después de la instalación, ya que en este tiempo estaba previsto que aumentaría el consumo de combustibles.

La importancia de este estudio, es que estamos tratando con un tema novedoso, existe poca información, puede ser utilizado como introducción para la elección de sistema de recuperación de vapores y lo que es más importante, es un sistema que se utiliza para minimizar las emisiones de vapores de gasolina y ayudar a preservar la calidad del aire.

INTRODUCCIÓN.

Este documento presenta una visión de la industria de refinación del petróleo, con un enfoque particular en las actividades de almacenamiento y transvasado de gasolina para la prevención de emisiones contaminantes a la atmósfera.

La tesis la podemos dividir en cuatro partes funcionales:

La 1a. parte se enfoca al conocimiento del concepto, qué es la gasolina y sus propiedades, con una introducción acerca de la importancia de las gasolinas, la evolución de la industria de la refinación, el proceso de refinación, manufactura, significado y composición de la gasolina.

La 2a. parte justifica el porqué de este estudio, la gasolina ocasiona detrimentos contra la salud del ser humano, se hace un análisis del binomio gasolina-medio ambiente en donde se estudian los tipos de contaminantes, las normas, fuentes de emisiones contaminantes y repercusiones por el uso y manejo de gasolina.

La 3a. parte genera propuestas que solucionen el problema, como la implementación de sistemas para recuperar los vapores de gasolina que se envían a la atmósfera. Se hace una descripción del proceso de control (recuperación) de vapores de gasolina cuando la pipa llega a cargar combustible, y los vapores son desplazados a través de las tuberías colectoras de vapor a los sistemas controladores de vapor. Por otra parte se clasifican los diferentes tipos de sistemas de control de vapores para su análisis, aplicación y descripción.

La 4a. parte muestra los resultados de la implementación del sistema, esto es, aborda la memoria de cálculo en donde se hace el pronóstico de consumo de gasolina para poder calcular el manejo diario de combustible en una planta de almacenamiento; y éste es el punto de partida para calcular las cantidades de hidrocarburos recuperados emitidos a la atmósfera y en función de su eficiencia elegir el sistema de control de vapores, tomando en cuenta el costo total de la unidad que también se calcula en este capítulo. Determinará mediante análisis costo-beneficio, la viabilidad de instalación de un sistema de control de vapores de gasolina. Se calculará la cantidad de hidrocarburos recuperados e hidrocarburos enviados a la atmósfera, durante el proceso de llenado de auto tanques, en función del peso y balance general de masa de los hidrocarburos.

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

CAPÍTULO UNO



CARACTERÍSTICAS DE LAS GASOLINAS Y PROCESOS DE OBTENCIÓN

CAPÍTULO 1. CARACTERÍSTICAS DE LAS GASOLINAS Y PROCESOS DE OBTENCIÓN.

1.1 Evolución de la Industria de Refinación.

La refinación del petróleo se remonta al año de 1735, cuando ya se destilaba petróleo en Rusia. En América, el precursor de la refinación fue Samuel M. Kier, quién destiló petróleo en un alambique en Pittsburgh, Pennsylvania en Estados Unidos, en el año de 1850. Sin embargo, el acontecimiento que significó la iniciación de la era del petróleo fue la perforación del primer pozo petrolero, realizado por Drake en 1859.

La refinación a escala industrial comenzó en 1860, consistiendo en la separación por destilación del Aceite Iluminante, realizada de una manera rudimentaria en primitivos alambiques, con el desperdicio total de las otras fracciones de hidrocarburos presentes en el petróleo crudo.

La refinación es un proceso de una compleja mezcla de hidrocarburos dentro de un número de otra mezcla de hidrocarburos complejos, por eso ha evolucionado continuamente en respuesta a los cambios que demanda el consumidor por mejores y diferentes productos. El requerimiento original fue producir el querosén como una barata y mejor fuente de luz que el aceite de la ballena. El desarrollo del motor de combustión interna llevó a la producción de gasolina y combustibles diesel. La evolución del avión creó una necesidad primero por una gasolina de alto-octano y entonces para el motor de reactor una forma más sofisticada del producto original, el querosén. Hoy en día las refinerías producen una variedad de productos, dentro de los cuales se incluyen muchos que se utilizan en la industria petroquímica.

Los procesos de la destilación. La primera refinería, abierta en 1861, producía querosén por destilación atmosférica. Sus derivados incluyeron alquitrán y nafta. Fue descubierto pronto que la alta calidad de lubricación de los aceites podía ser producida por destilación de petróleo bajo vacío. Sin embargo, para los siguientes 30 años el querosén fue uno de los productos más buscado por los consumidores. Dos eventos significativos cambiaron esta situación: (1) la invención de la luz eléctrica disminuyó la demanda para el querosén, y (2) la invención del motor de combustión interna creó una demanda para el combustible del diesel y gasolina (la nafta).

Proceso de agrietamiento térmico. Con el advenimiento de producción en masa y la Primera Guerra Mundial, el número de vehículos gasolina-impulsados aumentó en forma dramática y la demanda para la gasolina creció acordemente. Sin embargo, los procesos de la destilación producían sólo una cierta cantidad de gasolina del petróleo crudo. En 1913, el proceso de cracking térmico fue desarrollado, el cual sometía combustibles pesados a presión y calentamiento intenso, rompiendo las moléculas grandes físicamente en más pequeñas para producir gasolina adicional y combustibles destilados. Pos-cracking, otra forma de agrietamiento térmico, se desarrolló mas tarde en 1930 para producir productos más deseables y valiosos.

Los procesos catalizadores. Los motores de alta -compresión de gasolina requerían gasolina de alto octano con mejores características antidetonantes. La introducción de procesos de agrietamiento cracking catalítico y polimerización, a mediados de los 1930's encontró la solución a la demanda, para proporcionar mejoras en el campo de la gasolina y números de octano más altos.

La alquilación es otro proceso catalizador desarrollado a principios de los 1940's, produjo gasolina de aviación de alto-octano, sustancias petroquímicas para explosivos y caucho sintético. Subsecuentemente, la isomerización catalítica fue desarrollada para convertir los hidrocarburos a grandes cantidades de materia prima para el proceso de alquilación. Los catalizadores mejorados y métodos del proceso como el hidro-agrietamiento (hydrocracking) y reformado, fueron desarrollados a lo largo de los 1960's para aumentar el rendimiento de la gasolina y mejorar las características antidetonantes. Estos procesos catalizadores también produjeron las moléculas del hidrocarburo con una atadura doble (alquenos) y formaron la base de la industria petroquímica moderna.

A lo largo de la historia de la refinación varios métodos de tratamiento se han usado para quitar los no hidrocarburos, impurezas, y otros constituyentes, que adversamente afectan las propiedades del producto final o reducen la eficiencia de los procesos de la conversión. El tratamiento puede involucrar reacción química y/o la separación física. Los ejemplos típicos de tratamiento son dulcificante químico, ácido de tratamiento, arcilla de contacto, lavado cáustico, hidro-tratamiento, secado y extracción de solvente.

Después de la Segunda Guerra Mundial, varios procesos de reformado mejoraron la calidad y rendimiento de la gasolina y produjeron productos de mayor calidad. Algunos de éstos involucrados en el uso de catalizadores y/o hidrógeno para cambiar moléculas y quitar el azufre. Ver Tabla 1.

Tabla 1. Historia de la Refinación.			
Año	Nombre del proceso	El propósito	Productos derivados
1862	Destilación atmosférica	Produce queroseno	Nafta, alquitrán
1870	Destilación al vacío	Lubricantes(original) Materia prima (cracking)	Asfalto, coque
1913	Agrietamiento térmico	Incrementar gasolina	Residual, combustible barcos
1916	Endulzante	Reduce Azufre y olor	Azufre
1930	Reformado térmico	Mejorar número de octano	Residual
1932	Hidrogenación	Remover azufre	Azufre
1932	Coque	Produce gasolina base	Coque
1933	Extracción de solvente	Mejorar índice de viscosidad de un lubricante	Aromáticos
1935	Solventes de cera	Mejorar pobre punto	Ceras
1935	Polimerización catalítica	Mejorar rendimiento de gasolina y número de octano	Materias primas petroquímicas
1937	Cracking catalítico	Alto octano en gasolina	Materias primas petroquímicas
1939	pos-cracking	Reduce viscosidad	Incrementa destilado, alquitrán
1940	Isomerización	Produce materia prima para la alquilación	Nafta
1942	Cracking catalítico fluido	Incrementar rendimiento de gasolina y octano	Materia prima para industria petroquímica
1950	Desalfasto	Incrementa materia prima para cracking	Asfalto
1952	Reformado catalítico	Convertir la baja calidad de la nafta	Aromáticos
1954	hidro-desulfurización	Remover azufre	Azufre
1956	Inhibidor endulzante	Remover mercaptano	Desazufrados
1957	isomerización catalítica	Convertir a moléculas con alto número de octano	Materia prima de alquilación
1960	Hidrocracking	Mejorar calidad y reducir azufre	Materia prima de alquilación
1974	Descerado catalítico	Mejorar su pobre punto	Cera
1975	Hidrocracking residual	Incrementar el rendimiento de gasolina desde el residual	Residuales pesados

1.2 La refinería y sus funciones.

La principal tarea de las refinerías es la producción de gasolina y combustóleo, no obstante que día a día ganan mayor importancia los derivados del petróleo, tales como productos petroquímicos. Ver Fig. 1.

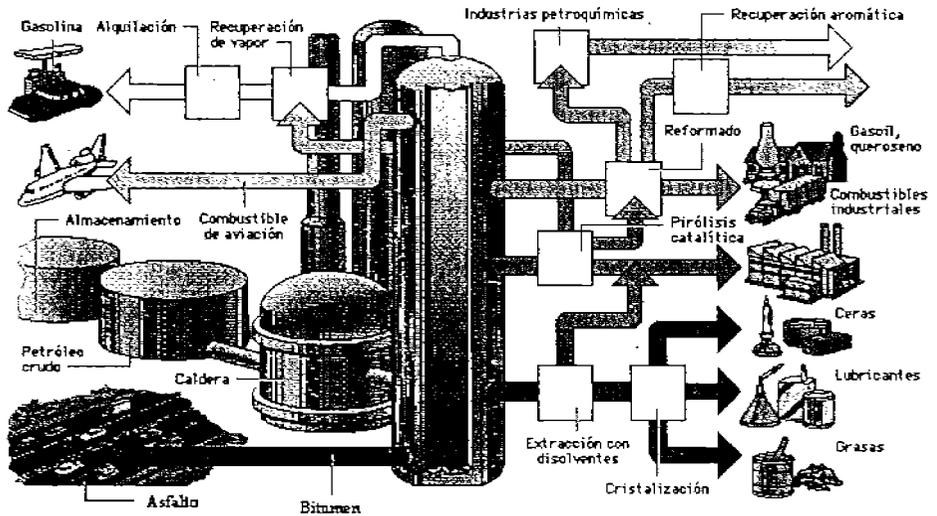


Figura 1. Principales Productos de la Refinación del Petróleo.

Funciones de la refinería:

1. Recibe petróleo crudo.
2. Fracciona, desintegra, reforma, combina y mezcla materiales para producir:
 - Gasolina con y sin plomo
 - Gas LP
 - Combustóleos
 - Asfaltos
 - Coque
 - Azufre (subproducto)
3. Agrega plomo, compuestos antidetonantes y otros aditivos.
4. Usa (genera y/o compra) una variedad de servicios tales como:
 - Electricidad
 - Aire
 - Agua
 - N⁽²⁾
 - Catalizadores
5. Retorna materiales de desecho al medio ambiente después de un adecuado tratamiento.

La refinería moderna podría ser llamada también una planta de manufactura de productos químicos y combustibles. La materia prima es petróleo crudo. Los productos finales son gasolina, querosina, nafta, lubricantes, asfalto, azufre, gas licuado de petróleo (gas LP¹) y otros productos útiles derivados del petróleo. Ver Fig. 2.

Por lo tanto, podemos decir que la refinería convierte y produce una variedad de derivados del petróleo crudo, a través de una serie compleja de reacciones químicas y cambios físicos.

¹ EQUIVALENCIA gas LP= gas licuado del petróleo.

1.2.5 Trata.

Convierte contaminantes en procesos que sean transformadores de éstos en productos de utilidad posterior.

1.2.6 Mezcla.

Mezcla cualquier combinación de líquidos para obtener los productos finales deseados. En la siguiente figura se muestra un esquema de una refinería típica (proceso de refinación).

1.3 Proceso de refinación.

La refinación de los hidrocarburos brutos se hace con tres fines:

1. Separar sus numerosos constituyentes naturales.
2. Aumentar la proporción de alguno de ellos, más importante que los demás.
3. Mejorar dichos productos naturales o convertirlos en otros productos diferentes.

La refinación del petróleo consiste en calentarlo progresivamente, de esta forma los hidrocarburos comienzan a evaporarse y ascenden por una columna que presenta varias salidas a distintas alturas. En esta columna se separan las distintas fracciones de hidrocarburos.

Las fracciones más volátiles o ligeras están constituidas por los compuestos gaseosos y líquidos ligeros (gasolina), estas fracciones salen de la columna por la parte superior.

Las fracciones más pesadas (aceites y ceras), de la parte inferior de la columna. Ver Fig. 3.

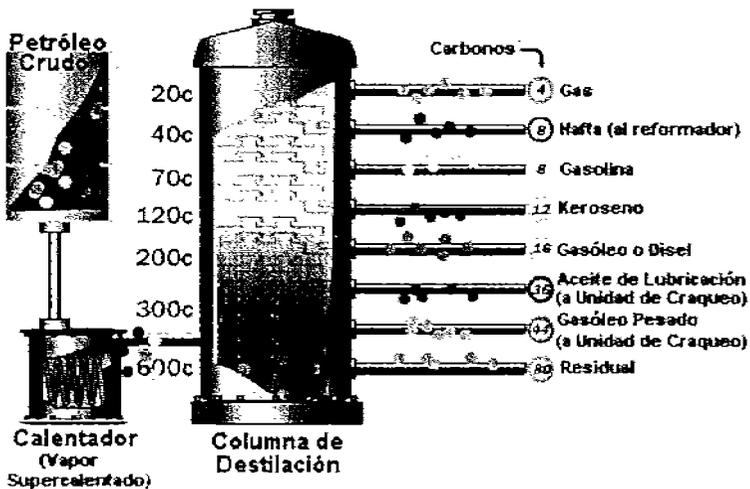


Figura 3. Refinación de Gasolina.

Tabla 2. Fracciones Obtenidas en la Destilación del Petróleo.

FRACCIÓN	No. DE ÁTOMOS DE CARBONO DE LOS COMPONENTES	INTERVALO DE EBULLICIÓN °C	USOS Y APLICACIONES
GAS	C(1)-C(5)	-165° a 90°	Combustibles gaseosos: metano, propano, butano; obtención de negro de humo, hidrógeno y gasolina por polimerización.
ETER DE PETRÓLEO O LIGROÍNA	C(5)-C(7)	-30° a 90°	Disolventes; lavado en seco
LIGROÍNA Y NAFTAS LIGERAS		-90° a 110°	Disolventes; pinturas y esmaltes sintéticos
GASOLINA	C(5)-C(12)	-30° a 200°	Combustibles para motores
QUEROSENO	C(12)-C(16)	-175° a 275°	Combustibles para calefactores
ACEITE VOLATIL, ACEITE COMBUSTIBLE, ACEITES PESADOS O ACEITES DIESEL	C(15)-C(18)	-275° a 400°	Combustibles para hornos, calefactores y para motores diesel
ACEITES LUBRICANTES, VASELINAS	C(16) y más La mejor C(26)-C(30)	-350° y más	Lubricación
CERAS DE PARAFINA	C(20) y más	Fusión 52° a 57°	Velas, bujías, cerillas, impermeabilizantes.
CERAS DE PARAFINA	C(18)-C(32)	27° a 69°	
PETROLATUM	C(34)-C(43)	71° a 84°	
BETÚN, ALQUITRÁN, ASFALTOS		Residuo	Asfaltos artificiales, recubrimientos, adhesivos
COQUE DE PETRÓLEO		Residuo de destilar a sequedad	Electrodos de carbón

Este proceso se conoce como destilación primaria o descabezamiento y es el primer paso de refinación del petróleo. En esta fase el petróleo crudo producido es destilado a presión atmosférica. El residuo es tratado de tres maneras principales: craqueo, fabricación de aceites lubricantes y fabricación de asfalto. Así, el descabezamiento puede ir seguido por un craqueo térmico, o por reducción al vacío y craqueo catalítico. Finalmente una pequeña porción (5-7%) de la capacidad total de petróleo crudo es tratada para la fabricación de aceites lubricantes.

El sistema completo de tratamiento se ha dividido en ocho partes y la relación entre ellas se indica también en la Fig. 3. El crudo viscoso reducido, obtenido del fraccionador del crudo, es sometido a un tratamiento de craqueo suave para reducir la viscosidad e incorporarlo, justamente con el combustible de craqueo, al combustible residual. En las refinéras que producen aceites lubricantes, el petróleo crudo reducido se usa como material de carga para la planta de lubricante. Por lo tanto, podemos concluir que la refinación de hidrocarburos consiste en una serie de destilaciones y condensaciones de los diferentes compuestos del petróleo, que pasan por varias columnas hasta lograr la separación y purificación total.

1.4 Características de las gasolinas.

1. La gasolina es una mezcla de varios cientos de compuestos llamados hidrocarburos que se obtienen de la refinación del petróleo.

2. La gasolina produce energía mediante su combustión, por lo tanto, se utiliza para hacer funcionar los motores de los vehículos de combustión interna como son automóviles, motocicletas, taxis, minibuses y algunos camiones de carga ligeros. También se utiliza en otros motores pequeños como los de las podadoras y en lámparas y estufas de campamento o como disolvente en las reparaciones mecánicas.
3. Las gasolinas contienen más de 200 hidrocarburos de cadenas de menos de 12 carbonos que se agrupan por familias. Todos estos hidrocarburos difieren entre sí por el número de átomos de carbono e hidrógeno en sus moléculas y el arreglo de estos átomos en la estructura de la molécula. Esta circunstancia establece diferencias entre los distintos tipos de hidrocarburos que afectan a su vez las características de las gasolinas en que se encuentran.

1.4.1 Composición química de una gasolina.

El petróleo o crudo, se extrae del subsuelo y se formó por la descomposición química de material orgánico (vegetales y animales), que hace millones de años quedaron atrapados y que ahora en algunas regiones del mundo forman parte del subsuelo. El petróleo natural no presenta utilidad comercial así como se encuentra, y por ello es necesario someterlo a un proceso de refinación para obtener una gran cantidad de compuestos útiles para la industria química.

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos (compuestos formados principalmente por carbono e hidrógeno), que adicionalmente contiene algunos contaminantes entre los que se pueden citar pequeñas cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales.

El total de hidrocarburos que típicamente están presentes en el petróleo crudo varían, desde un átomo de carbono hasta varios cientos. Debido a la complejidad de identificar toda esta gama de componentes, la industria petrolera los agrupa en familias, así se tienen las de las parafinas (cuya fórmula típica es $C_n H_{2n+2}$), siendo la más simple el metano (CH_4); las olefinas (fórmula típica $C_n H_{2n}$), estos son hidrocarburos insaturados como es el caso del etileno ($CH_2=CH_2$); los nafténicos (fórmula típica $C_n H_{2n}$), representado por el ciclohexano; y los aromáticos (fórmula típica $C_n H_{2n-6}$), cuyo compuesto más conocido es el benceno.

1.4.2 Propiedades de la Gasolina.

Las especificaciones de las gasolinas contemplan tanto características físicas como químicas, ambas están definidas para garantizar su manejo y distribución, su buen funcionamiento en el automóvil, así como la prevención del deterioro del medio ambiente.

Entre las características físicas se pueden citar:

1.4.2.1 Presión de vapor REID (PVR).

Mide la presión ejercida a una temperatura dada por el vapor formado sobre un volumen de líquido en un recipiente cerrado. Nos indica la cantidad de hidrocarburos de bajo punto de ebullición, por lo tanto, es determinante de la volatilidad de la gasolina.

1.4.2.2 Densidad o Peso específico.

La densidad de una gasolina nos indica su cantidad de masa por unidad de volumen, nos permite saber si está formulada con componentes ligeros o pesados.

1.4.2.3 La volatilidad.

La volatilidad de la gasolina determina el tipo de dispositivos que deberán instalarse en los tanques de almacenamiento, con el fin de reducir la pérdidas por evaporación y a su vez, las de emisiones de

compuestos orgánicos volátiles (Volatile Organic Compounds -VOC's), considerados precursores de la formación de ozono en las áreas urbanas.

Entre las características químicas se pueden citar:

1.4.2.4 Octanaje.

Es la capacidad de una gasolina para no quemarse espontáneamente, es decir, para no sufrir auto ignición en un motor de combustión interna y no producir cascabeleo (golpeteo en el motor).

Es un retardador de la explosividad, determinado por el diseño de los motores. El índice de octano es la medida de la calidad y capacidad antidetonante de una gasolina y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión, eliminando la presencia de explosiones múltiples dentro del motor de forma tal que se produzca la máxima cantidad de energía útil.

1.4.2.5 Las gomas preformadas y el periodo de inducción.

El período de inducción determina el tiempo máximo de almacenamiento del combustible sin que éste se oxide, generando la formación de depósitos que pueden en su momento, impedir el bombeo del producto desde las refinerías a las terminales y de éstas a las estaciones de servicio.

La tendencia a la formación de herrumbre es el parámetro que establece el efecto corrosivo de las gasolinas hacia las tuberías, tanques de almacenamiento, bombas, etc., usadas en el manejo del producto en las refinerías, terminales y estaciones de servicio.

Las gomas preformadas determinan la tendencia del combustible a la formación de depósitos de carbón en los motores, situación que se traduce en una operación deficiente y por lo tanto, en un incremento en el consumo de combustible y en una mayor generación de emisiones contaminantes.

1.4.2.6 Contenido de Aromáticos, Olefinas, Parafinas, Plomo, Azufre, Benceno y Oxigenados.

Prácticamente todos los hidrocarburos encontrados en una gasolina son miembros de cinco grandes grupos: Parafinas, Olefinas, Naftenos (Cicloparafinas), Isoparafinas y Aromáticos. Ver fig. 4.

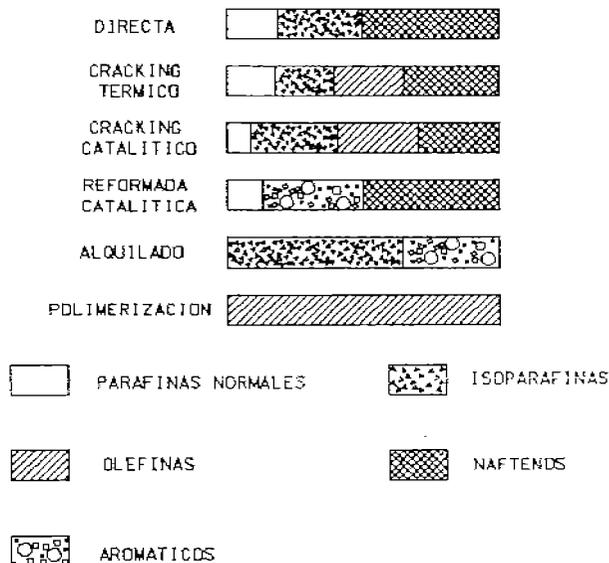


Figura 4. Composición en Hidrocarburos de los Componentes de una Gasolina.

1.4.2.6.1 Parafinas (Alcanos).

Las parafinas o hidrocarburos saturados son compuestos de cadena abierta, obtenidos en la destilación del crudo y pueden ser normales ó isómeras. El arreglo más compacto de las isómeras, comparadas con las normales, se refleja en sus características antidetonantes, siendo las isómeras de muy superior índice de octano a las parafinas normales. Las parafinas, son compuestos lineales poco reactivos, los ligeros aumentan la volatilidad de la gasolina.

La fórmula general es: C_nH_{2n+2} (donde n es un número entero, normalmente de 1 a 20). Son cadenas directas (normal) o ramificadas (isómero) de átomos de carbono; y pueden ser gases o líquidos a temperatura ambiente dependiendo de la molécula los ejemplos de cadenas directas: el metano, el etano, el propano y el butano (gases que contienen desde uno hasta cuatro átomos de carbono), pentano y hexano (líquidos con cinco a seis átomos de carbono). Las cadenas ramificadas son usualmente encontradas en las fracciones más pesadas del petróleo y tienen números de octano mayores que las parafinas normales (el isobutano). Estos compuestos están saturados de hidrocarburos con todas las ataduras del carbono completas, esto es, la cadena del hidrocarburo lleva el complemento lleno de átomos de hidrógeno.

Tabla 3. Parafinas Típicas.		
Ejemplo de molécula simple de HC (CH_4):	Ejemplos de cadena directa (Butano) y ramificada (Isobutano) en molécula de parafina con la misma fórmula química (C_4H_{10}):	
<p>METANO (CH_4)</p> <pre> H H-C-H H </pre>	<p>BUTANO (C_4H_{10})</p> <pre> H H H H H-C-C-C-C-H H H H H </pre>	<p>ISOBUTANO (C_4H_{10})</p> <pre> H H H H-C-C-C-H H H H-C-H H </pre>

1.4.2.6.2 Olefinas (Alquenos).

Los alquenos son monolefinas con fórmula general C_nH_{2n} , y son hidrocarburos semejantes a las parafinas, excepto que tienen dos átomos de hidrógeno menos y una doble ligadura entre dos de sus átomos de carbono. El alqueno más simple es etileno, con dos átomos de carbono unidos por un doble lazo y cuatro átomos de hidrógeno.

Las olefinas son compuestos con dobles enlaces muy reactivos en la formación de ozono. En general las olefinas son mucho menos estables que las parafinas. Presentan una gran tendencia a reaccionar con oxígeno, con otros compuestos y con otras olefinas. Su índice de octano es bueno en general, pero su susceptibilidad al tetraetilo de plomo, TEP es mala.

Tabla 4. Alquenos.		
Alqueno simple (C ₂ H ₄):	Alquenos típicos con la misma fórmula química (C ₄ H ₈) pero diferente estructura molecular:	
ETILENO (C ₂ H ₄)	1-BUTANO (C ₄ H ₈)	ISOBUTANO (C ₄ H ₈)
<pre> H H C=C H H </pre>	<pre> H H H H C=C-C-C-H H H H </pre>	<pre> H H H H-C=C-C-H H-C-H H </pre>

1.4.2.6.3 Naftenos.

Son hidrocarburos cíclicos saturados con fórmula general C_nH_{2n}. Los encontramos en las gasolinas de destilación directa, pero en menos proporción que las parafinas, y tienen en general buen índice de octano.

Tabla 5. Naftenos Típicos.	
Ejemplo típico simple, anillo de nafteno:	Ejemplo de nafteno con la misma fórmula química (C ₆ H ₁₂), pero diferente estructura molecular:
CICLOHEXANO (C ₆ H ₁₂)	METIL CICLOPENTANO (C ₆ H ₁₂)
<pre> H H H-C-C-H / \ / \ V V H-C C \ / V / \ H-C-C-H H H </pre>	<pre> H H H-C-C-H \ / H \ H-C-C-H / \ / H-C-C-H H H </pre>

1.4.2.6.4 Aromáticos.

Los hidrocarburos aromáticos son nombrados así porque muchos de ellos despiden fuertes aromas, además de poseer propiedades químicas muy especiales. Son hidrocarburos que presentan una estructura molecular tipificada por el benceno, pero comprenden cientos de compuestos semejantes como el tolueno, xileno, cumeno, etc. Son compuestos de muy buen índice de octano y de poca susceptibilidad al TEP. A causa de mayor densidad dan más calorías por litro y por lo mismo más rendimiento en kilometraje.

Además de estas cuatro series de hidrocarburos, se encuentran trazas sin importancia de hidrocarburos pertenecientes a otras series. Hay también pequeñas cantidades de compuestos conteniendo azufre, oxígeno o nitrógeno.

Los aromáticos son compuestos cíclicos insaturados que aumentan el octano y son precursores del benceno, los cuales reaccionan rápidamente ya que tiene átomos de carbono que son deficientes en hidrógeno.

Compuestos como los alcoholes, aldehídos, éteres, cetonas, etc., que presentan buena calidad de combustión, no se consideran satisfactorios como componentes de gasolina, porque presentan técnicamente desventajas tales como: tolerancia de agua, menos valor calorífico, baja solvencia en los hidrocarburos, etc., y económicamente, es su mayor costo de manufactura el factor principal en contra de su uso en la gasolina.

Tabla 6. Aromáticos Típicos.	
Ejemplo de un compuesto aromático simple:	Ejemplo de un compuesto aromático simple con doble anillo:
<p>BENZENO (C₆H₆)</p> <pre> H H C=C / \ H-C C-H \ / C-C H H </pre>	<p>NAFTALENO (C₁₀H₈)</p> <pre> H H C-C // \\ H-C C-H \ / C=C / \ H-C C-H // \\ C-C H H </pre>

1.4.2.6.5 Alquinos.

Los alquinos son hidrocarburos insaturados, tienen un carbón-carbón triple atadura en la molécula, su fórmula general es C₂H_{2n-2}. Son insaturados porque contienen menos de la cantidad de hidrógenos necesarios para saturar todas las valencias de los átomos de carbono.

Tabla 7. Alquinos.		
Alquino simple: (C ₂ H ₂):	TDiolefina típica con la misma fórmula química (C ₄ H ₆) pero diferente estructura molecular:	
ACETILENO (C ₂ H ₂)	1,2-BUTADIENO (C ₄ H ₆)	1,3-BUTADIENO (C ₄ H ₆)
<p>H-C≡C-H</p>	<pre> H H H C=C=C-C-H H H </pre>	<pre> H H H H C=C=C=C H H </pre>

Este compuesto es más reactivo que las parafinas o los naftenos y se combina rápidamente con otros elementos tales como hidrogeno, cloro y bromo.

1.4.2.6.6 Oxigenados.

Los éteres son compuestos oxigenados que mejoran la combustión y el octano; el más usado en las gasolinas es el MTBE².

1.4.2.6.7 Azufre.

Se analiza para establecer la capacidad corrosiva de una gasolina. Puede estar presente en el petróleo crudo como sulfuro de hidrógeno (H₂S), como compuesto (mercaptano, sulfuro, disulfuro) o como elemento azufre. El sulfuro de hidrógeno es el principal contribuyente a la corrosión en las unidades de procesamiento de refinación. La combustión de productos derivados del petróleo contiene compuestos de azufre indeseables, tales como ácido sulfúrico y dióxido de azufre. El proceso de hidro-tratamiento catalítico, tal como la hidro-desulfurización, remueve el azufre de los vapores, producto de la refinación. Los procesos de endulzamiento remueven los compuestos de azufre o los convierten en olorosos disulfuros, como es el caso del mercaptano.

1.4.2.6.8 Plomo.

Cubre dos funciones en la gasolina, la primera es la de proporcionar la lubricación necesaria al sistema de válvula-asiento del motor, esto se debe a que estos elementos en los autos con metalurgia antigua, presentan en su construcción metales de diferente dureza, que requieren del plomo para contrarrestar el desgaste provocado por esta diferencia de resistencia mecánica de los mismos; y el segundo efecto es el incremento del octano en las gasolinas.

1.4.2.6.9 Benceno.

Compuesto aromático considerado tóxico, ya que es precursor de cáncer en los seres humanos. La composición química de una gasolina es, en términos generales, de interés para el fabricante únicamente, por la necesidad que tiene de saber qué compuestos mejoran la calidad de la gasolina, y qué compuestos la perjudican. Si su calidad de combustión es satisfactoria, es suficiente para el consumidor.

1.4.2.6.10 Sales.

El petróleo crudo frecuentemente contiene sales inorgánicas, tales como cloruro de sodio, cloruro de magnesio, y cloruro de calcio en suspensión o a la entrada de agua (brisa). Estas sales deben ser removidas o neutralizadas antes del procesamiento, para prevenir corrosión en el equipo y falla. La corrosión por sal es causada por hidrólisis de algunos cloruros de metal a cloruro de hidrogeno (HCl), y la subsiguiente formación de ácido hidroclorato cuando el petróleo es calentado.

1.4.2.6.11 Dióxido de Carbono.

El dióxido de carbono resulta de la descomposición de bicarbonatos presentes dentro o agregados al petróleo o por el vapor usado en el proceso de destilación.

1.5 Métodos de obtención de la gasolina.

Las características de los componentes empleados en la formulación de la gasolina es muy variada y depende de cada uno de los procesos empleados en su producción, así como de la calidad de la materia prima alimentada a cada uno de ellos.

² EQUIVALENCIA MTBE= Metil Terbutil Eter.

Los componentes principales usados en la formulación de la gasolina son:

1.5.1 Destilación de Crudo.

En la unidad de destilación de crudo inicia el proceso de refinación. Aquí el petróleo crudo es bombeado y calentado a temperaturas variables. Esto vaporiza y separa el crudo en varios componentes en la torre de destilación.

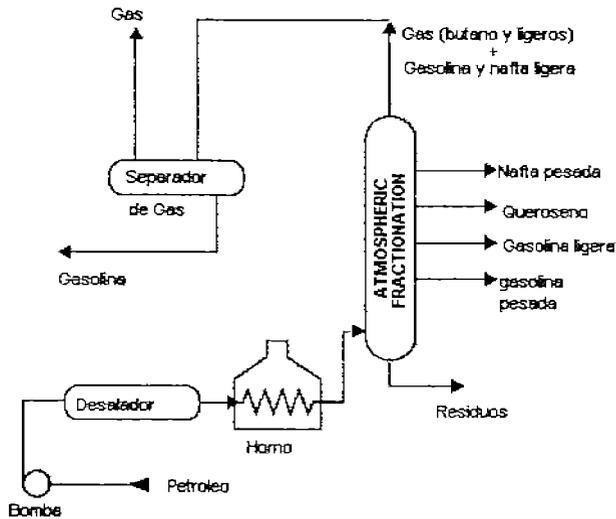


Figura 5. Destilación Atmosférica.

Tabla 8. Proceso de Destilación Atmosférica.			
Materia Prima	De	Proceso	Productos típicos A
Petróleo	Desalación	Separación	Gases Torre destilación atmosférica
			Naftas. Reformado o tratamiento
			Queroseno o destilados. . . . Tratamiento
			Gasolina Catalítico cracking
			Crudo Reducido Torre de vacío o post-cracking

1.5.2 Destilación al Vacío.

En la unidad de destilación al vacío se alimenta al crudo reducido proveniente de la unidad de destilación de crudo y se somete a un mayor calentamiento, destilándose los siguientes productos:

Gasóleo ligero, gasóleo pesado, aceites lubricantes, asfalto.

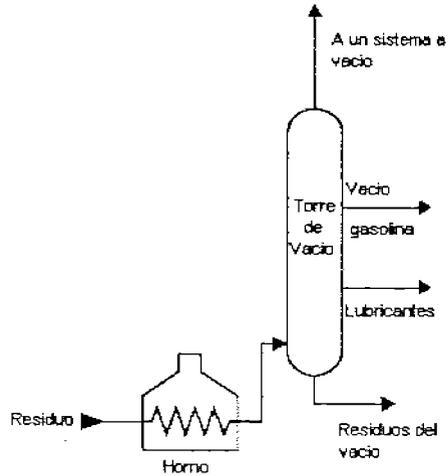


Figura 6. Destilación al Vacío.

Tabla 9. Proceso de Destilación al Vacío.			
Materia prima	de	Proceso	Productos típicos.A
Residuales	Torre Atmosférica	Separación	Gasóleos. Catalítico agrietamiento
			Lubricantes Hidrotratado o solvente
			Residuales Desasfaltador, pos-agrietamiento o coquizadora

1.5.3 Gasolina Natural.

La llamada gasolina natural se obtiene por la recuperación de los hidrocarburos normalmente líquidos, que contiene el gas natural presente en los pozos de petróleo o el de algunos pozos que dan gas natural no asociado con petróleo. Estos hidrocarburos tienen puntos de ebullición bajos y se mezclan con la gasolina de refinería para aumentar su volatilidad.

Esta constituida por hidrocarburos saturados como el butano y más pesados que el gas natural. La gasolina natural como tal, no es un producto terminado para el consumo. Su uso principal es en mezclas con otra gasolina o adicionada a materiales que se usan como carga para posteriores procesos.

1.5.4 Gasolinas Reformadas.

La nafta desulfurizada es bombeada hacia la unidad de reformación y sus hidrocarburos son re-arreglados por medio de desintegración en catalizador de platino o cloruro de aluminio bimetalico (Pt/Al), para producir gasolina de alto octano.

Productos:

Gasolina reformada de alto octano

Hidrógeno

Gas combustible

Residuos ligeros (propanos y butano)

Dentro de las características químicas que se han establecido en las gasolinas reformuladas se encuentran: el contenido de benceno, aromáticos y olefinas; en las físicas se establece una menor volatilidad controlada a través de su presión de vapor.

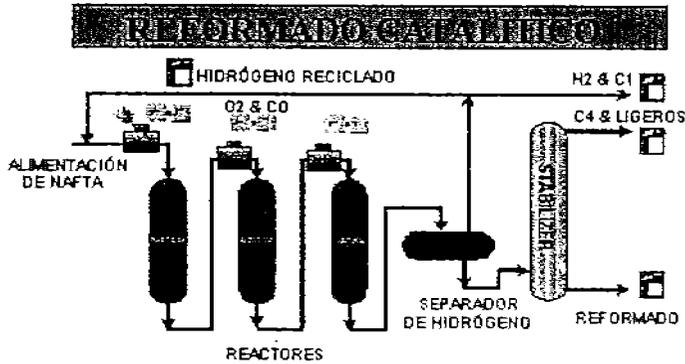


Figura 7. Reformado Catalítico.

En la reformación ya sea térmica o catalítica, se forman hidrocarburos aromáticos que mejoran la calidad antidetonante de la carga.

Puede mencionarse también la obtención de gasolina sintética, que actualmente se produce en escala comercial en Alemania e Inglaterra. Sus costos de producción son muy elevados, pero sus características no difieren materialmente de las obtenidas del petróleo.

El proceso de reformación de gasolina se usa para mejorar la calidad antidetonante de las fracciones de una gasolina obtenida de cracking o de la destilación de un crudo.

Como ventaja adicional, este proceso logra la eliminación de los compuestos de azufre, transformándolos en gas sulfhídrico, que puede ser separado de los hidrocarburos mucho más fácilmente que los compuestos originales de azufre.

El reformado, es un producto obtenido del proceso de reformación catalítica de las naftas primarias hidro-tratadas, componente de alto contenido de aromáticos pero sin azufre y con buen índice de octano, a veces con elevadas concentraciones de benceno.

1.5.5 Gasolina Directa.

La gasolina directa se produce por el fraccionamiento primario del petróleo crudo. Comprende el destilado que hierve entre 40°C y 200°C.

Es la obtenida por simple destilación de un crudo, variando muy ampliamente sus características, dependiendo del crudo del cual fue destilada.

Entre las gasolinas directas destiladas de varios tipos de crudos, hay marcadas diferencias en los porcentajes de fracciones de gasolina en los crudos, así como en gravedad, destilación y presión de vapor.

1.5.6 Gasolina de Cracking.

Las gasolina de cracking o pirolíticas (craqueo, rotura térmica, pirolisis, descomposición pirogénica), son el producto de la conversión térmica (pirolisis) de hidrocarburos petrolíticos de punto de ebullición elevado en hidrocarburos de punto de ebullición bajo.

Algunos de los hidrocarburos producidos de esta manera, pueden someterse a un tratamiento secundario que les permita satisfacer las necesidades de los motores de los automóviles y de los aeroplanos.

Son las obtenidas a partir de las fracciones de hidrocarburos más pesados que los habituales en una gasolina, por rompimiento de moléculas de estos hidrocarburos.

El resultado del cracking puede dar lugar a la formación de hidrocarburos que caen dentro del rango de ebullición de una gasolina. En la práctica actual se tienen muchos otros cambios en la estructura de los hidrocarburos sujetos a un proceso de cracking.

Los procesos de cracking han hecho posible que se pueda producir un 30% de gasolina de cada barril de crudo procesado. Esto es muy importante en el logro de cubrir la creciente demanda del mercado.

Además, se tiene una calidad antidetonante más alta por la formación de olefinas de altos números de octano, y la transformación de parafinas en sus isómeros o en aromáticos de alta calidad antidetonante.

El cracking catalítico resulta ser un arma muy flexible en la refinación, ya que no únicamente cumple su propósito básico de convertir hidrocarburos pesados en componentes de una gasolina, produciendo componentes de muy alta calidad antidetonante porque se obtienen considerables cantidades de isoparafinas, olefinas y aromáticas. Usualmente, reduce también el contenido de azufre en el producto terminado. Esta unidad toma gasóleo de la unidad de destilación al vacío o rompe los hidrocarburos del gasóleo mediante un catalizador de compuestos de sílice de aluminio.

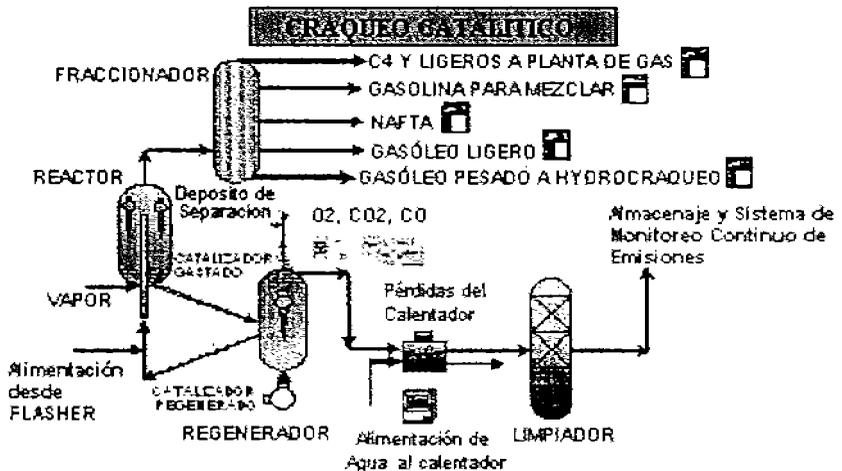


Figura 8. Cracking Catalítico.

La gasolina catalítica (conocida en la industria como gasolina FCC), resultado del proceso de desintegración catalítica de los destilados pesados obtenidos en las plantas de destilación primaria y

de alto vacío (gasóleos pesados primarios, ligero y pesado de vacío), es de alta concentración de aromáticos, olefinas y azufre.

Durante el proceso de desintegración se forma coque (depósito de carbón) en el catalizador, reduciendo su actividad. El catalizador es regenerado quemando el coque con aire.

Productos:

Gasolina catalítica
Destilados ligeros
Gasóleos (usados para combustóleos destilados)

1.5.7 Gasolina de Polimerización.

Es la combinación de dos o más hidrocarburos ligeros, para formar otro adecuado para ser componente de una gasolina.

Toma propilenos producidos en la planta de desintegración catalítica y los hace reaccionar en presencia de ácido fosfórico o sílice sólida. Esta reacción forma gasolina de polimerización.

Productos:

Gasolina de polimerización de alto octano
Gas LP

La polimerización resuelve una parte del problema de utilizar los gases ligeros producidos en otros procesos. Un ejemplo de polimerización es la combinación de dos moléculas de isobutileno para dar lugar al trimetilpentano, que por hidrogenación nos da el 2.2.4 trimetilpentano. Los compuestos isomerizados (generalmente isómeros de pentanos y hexanos), se obtienen de la conversión de la fracción ligera de la nafta primaria; este componente es parafínico y sin azufre.

El proceso de isomerización se utiliza para mejorar el octanaje de los hidrocarburos de bajo octano. Los compuestos de cadena ramificada tienen mucho mayor octanaje que los compuestos de cadena lineal. Luego entonces, el principal objetivo de la unidad de isomerización es el cambiar los compuestos de cadena lineal de bajo octano, en compuestos de cadena ramificada de alto octano.

Las corrientes de pentanos-hexanos procedentes de las unidades destilación de crudo y de las plantas hidrodesulfuradoras a 180°C, son mezcladas con una corriente de hidrogeno de recirculación en el cambiador de calor. La cantidad de hidrógeno adicionada es necesaria para llevar a cabo la conversión de los n-pentanos y n-hexanos; se debe mantener una relación de hidrógeno/hidrocarburo de 2:1. La corriente de hidrógeno esta disponible a una presión lo suficientemente alta para el flujo en el sistema sin una compresión adicional.

La mezcla hidrógeno/hidrocarburo es calentada en el intercambiador de calor y posteriormente en el precalentador de alimentación al reactor para entrar a éste. La temperatura óptima variará con la composición de la carga, la vida del catalizador y las reacciones efectuadas en el reactor. La alimentación del reactor desciende sobre la cama de éste. El catalizador empleado es platino impregnado en alumina. Es aquí donde ocurren una serie de reacciones; estas reacciones son exotérmicas.

Las variables que afectan al reactor son comúnmente la presión, la temperatura y la relación hidrógeno/hidrocarburo. Incrementando la temperatura de alimentación al reactor y la concentración de hidrógeno, generalmente se incrementan las reacciones indeseables; las cuales son la formación de carbono (cracking) y desintegración de hidrocarburos, que traen como consecuencia la desactivación del catalizador. Por otro lado, si la presión máxima de operación es mayor a la

presión del sistema, aumenta la temperatura de operación y aumenta la formación de reacciones secundarias. La alimentación del reactor debe permanecer en fase líquida, ya que el hidrógeno es consumido progresivamente en la reacción, disminuyendo la temperatura y la relación hidrógeno/hidrocarburo. Cuando la acumulación de carbono llega a niveles inaceptables se recomienda que la unidad pare y el catalizador tenga que ser regenerado.

Posteriormente el producto de la reacción es enfriado y alimentado al tambor de flasheo, en donde se separa el hidrógeno de recirculación, el cual es enviado de nuevo al proceso junto con el hidrógeno de reposición que sea necesario.

El effluente pasa a una torre fraccionadora, en donde se separan los compuestos de cadena ramificada de los compuestos de cadena lineal. El sistema de domos de la torre fraccionadora incluye un condensador de reflujo. Los ligeros terminan en el acumulador y después son enviados como vapor al sistema de gas. El agua y otros condensados son colectados en el acumulador. El agua se drena automáticamente a una alcantarilla. Los hidrocarburos líquidos se colectan en el acumulador y son reflujados a la torre. Un calentador interno en el fondo de la torre suministra la energía para mover a la torre fraccionadora. El vapor se usa para calentamiento. La corriente de fondos de la torre fraccionadora es tratada como producto isomerizado, el cual generará gasolina de alto octano.

1.5.8 Gasolina de Alkilación.

Es semejante a la polimerización, excepto que permite combinar una olefina con una parafina para obtener una parafina de más alto peso molecular. Un ejemplo es la combinación del butileno con isobutano, para dar un isooctano. En la práctica actual se usa una variedad de olefinas como propileno, butilenos y axilenos.

El producto final o alquilado abarca un número de isómeros de las parafinas, como los isooctanos de alta calidad antidetonante.

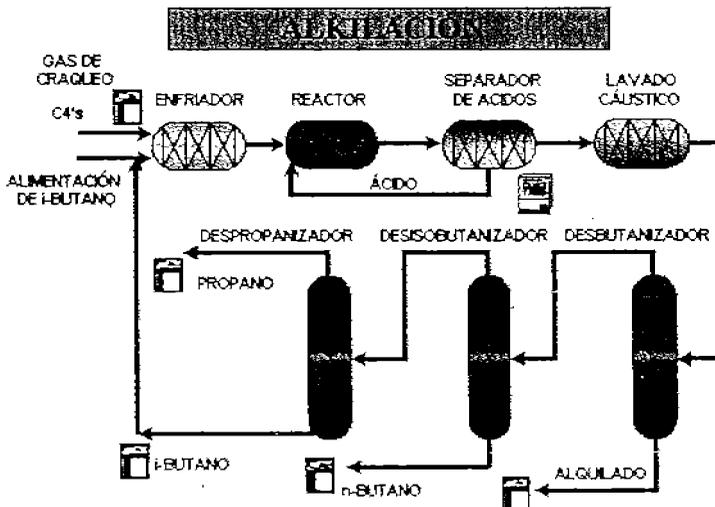


Figura 9. Gasolina de Alkilación.

Los butanos-butilenos, provenientes de otras unidades de proceso en la refinería, se hacen reaccionar juntos en esta unidad para formar el alquilado ligero. Se usa como catalizador para esta reacción ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico.

- Los alquilados son productos obtenidos de la conversión de olefinas (butilenos) e isoparafinas (isobutano), de donde se producen parafinas ramificadas; de alto octano y con muy bajo contenido de azufre.

Productos:

Alquilado ligero de alto octano
Gas LP

- Los éteres (compuestos oxigenados como el MTBE y TAME), se producen a partir de las olefinas producidas en los FCC's; son productos de alto octano y con muy bajo contenido de azufre.

1.5.9 Recuperación de Azufre.

El ácido sulfhídrico es recolectado, proveniente de varias unidades de proceso (usualmente de las hidrodesulfuradoras), en forma gaseosa o en soluciones portadoras (normalmente aminas); y es convertido en materiales comercializables tales como azufre o ácido sulfhídrico.

Productos:
Azufre

1.5.10 Los Butanos.

Los butanos son gases subproductos de varios procesos en las refinerías, los cuales se someten a fraccionamiento para separarlos del propano y el propileno, siendo la fuente principal el proceso de desintegración catalítica; son de alta concentración de olefinas y mediano contenido de azufre.

1.5.11 Hidrodesulfuración.

La unidad de hidrodesulfuración purifica los hidrocarburos alimentados básicamente, para que de esta manera se eliminen los compuestos de azufre.

El proceso también elimina nitrógeno, oxígeno y metales pesados, para proteger los catalizadores empleados en otras unidades de la refinería.

Los hidrocarburos seleccionados, provenientes de las unidades de destilación de crudo y desintegración catalítica, se hacen reaccionar en esa unidad con hidrógeno convirtiendo varios compuestos de azufre en sulfuro de hidrógeno, el cual es eliminado en forma de gas.

Productos:
Gasolina desulfurizada de destilación directa
Nafta ligera desulfurada
Nafta pesada desulfurada
Combustibles destilados desulfurizados
Combustibles catalíticos desulfurizados

- Las naftas primarias hidrodesulfurizadas, son el producto de someter al proceso de hidrotatamiento (eliminación de azufre y nitrógeno con hidrógeno) las naftas primarias, que son usadas principalmente como alimentación del proceso de reformación de naftas. Son productos con índice de octano bajo y poco o nulo contenido de azufre.

Como vimos en las primeras paginas, en la tabla 1 y 2 se presentan las características más relevantes de cada uno de estos componentes.

1.5.12 Isomerización.

La materia prima es gasolina desulfurizada de destilación directa, producida por la unidad HDD³. Esta unidad también rearregla o reacomoda los hidrocarburos de la gasolina en presencia de un catalizador de platino o cloruro de aluminio (pt/Al).

Productos:

Gasolina de alto octano

1.5.13 Unidad de mezclado de gasolina.

Recibe componentes para el mezclado de gasolina provenientes de varias unidades de proceso de la refinería; después la mezcla y agrega aditivos (principalmente compuestos de plomo), antidesnantes y cantidades de gasolina para su comercialización.

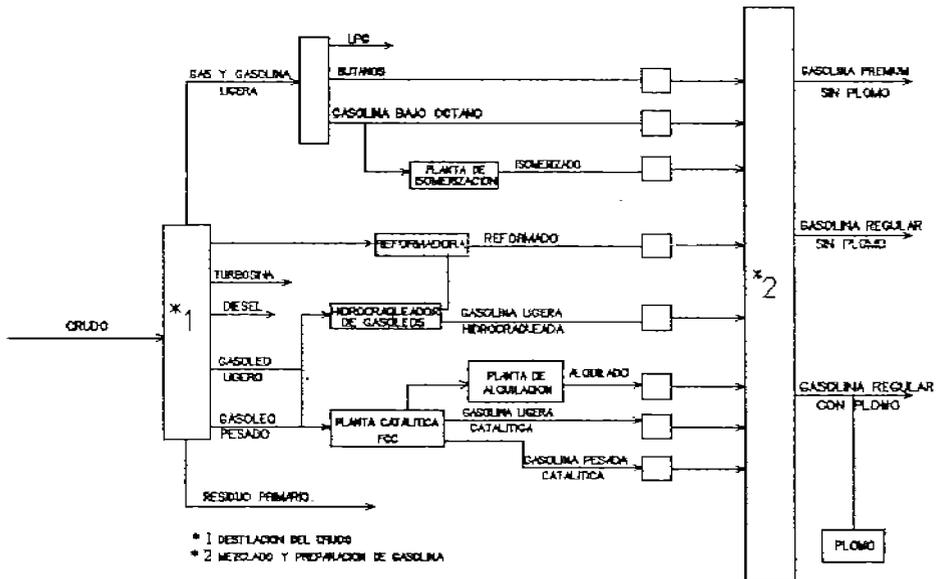


Figura 10. Mezclado de Gasolina.

Productos:

Gasolina sin plomo de alto octano

Gasolina sin plomo de bajo octano

Gasolina con plomo de alto octano

Gasolina con plomo de bajo octano

Gas avión

1.5.14 Coquizadora.

Se desintegra térmicamente para convertirse en combustibles ligeros y en coque.

Productos:

Gas combustible

Nafta

Gasóleos

Coque

³ EQUIVALENCIA HDD =hidrosulfurizadora.

1.6 Historia de la refinación en México.

En México, la primera refinería fue construida por la Waters Pierce Oil Co., en el puerto de Veracruz en 1886. Su capacidad de proceso era de 500 barriles por día (bpd) de petróleo crudo importado de los Estados Unidos.

Sin embargo, fue en Ébano San Luis Potosí, donde principió la historia del petróleo en México. En esa región, en 1903, la Mexican Petroleum Co. construyó la primera refinería en el país destinada a la producción de asfalto.

En virtud de que la intención de las compañías extranjeras no era industrializar a México, sino obtener el máximo provecho posible, la refinación no se desarrolló aquí al mismo ritmo que en los Estados Unidos.

En 1938, la refinación del petróleo en los Estados Unidos había sufrido un cambio notable ya no era únicamente la preparación rudimentaria del aceite iluminante, habían aparecido y desarrollado, hasta cierto grado un número considerable de procesos de separación y de conversión del petróleo.

Al surgir Petróleos Mexicanos en 1938 el país contaba con seis refinerías cuya capacidad total instalada era de 102 mil barriles por día (MBD) de destilación primaria, 15 MBD en procesos de desintegración y 650 MBD de producción de lubricantes.

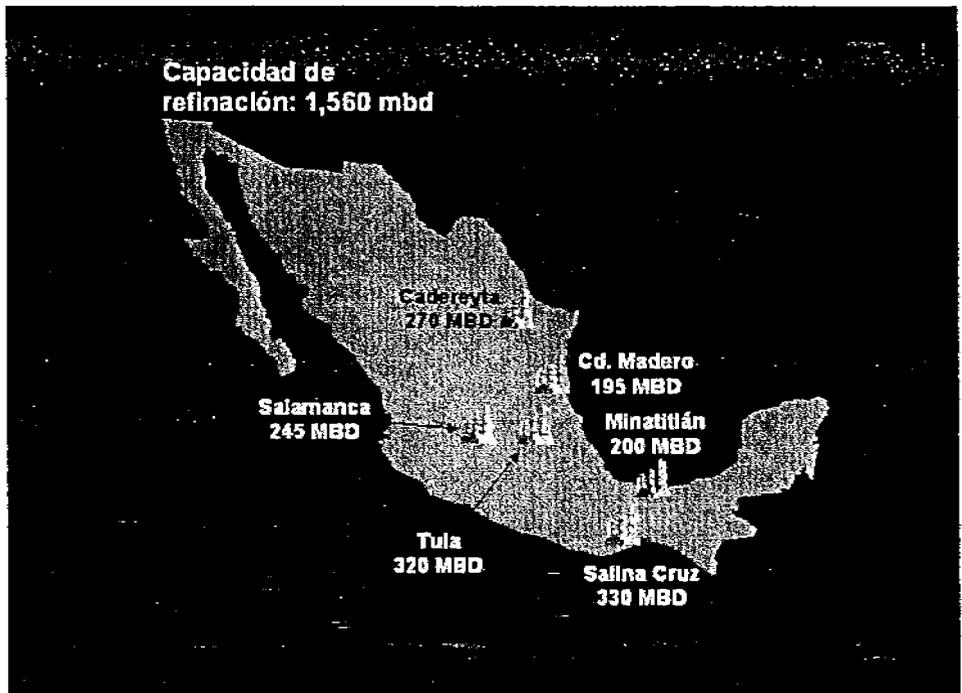


Figura 11. Refinerías en México.

Con las refinerías, a Petróleos Mexicanos le fue entregada la responsabilidad de garantizar el proceso de desarrollo del país, basado en la industria de refinación, columna dorsal de los energéticos.

Con ese fin, se implantó un plan general de reconstrucción de plantas y aumento de capacidad e incorporación de nuevos procesos, para ajustar la producción a la demanda, siempre creciente tanto en calidad como en cantidad.

En 1945 se modernizó la refinería 18 de Marzo (Azcapotzalco), aumentándose su capacidad a 50 MBD, donde se operaron instalaciones para la elaboración de gasolina de suficiente octano y calidad para uso de la aviación.

Posteriormente, en la segunda mitad de la década de los cincuenta, se amplió su capacidad a 90 MBD y se completó su integración con una planta de destilación al vacío, otra de desintegración catalítica y tres unidades petroquímicas. Esta instalación fue cerrada en 1991.

La actual refinería de Minatitlán fue construida en los terrenos que ocupaban antiguas instalaciones inglesas. Ha venido creciendo paulatinamente hasta alcanzar una capacidad total instalada de 200 MBD de crudo y de 90 MBD de líquidos de gas.

La refinería de Ciudad Madero se construyó en la zona noreste del país y substituyó a las cuatro pequeñas refinerías que operaban en esa área. Actualmente tiene una capacidad de proceso de 195 MBD y contaba, en su momento, con la planta de desintegración catalítica más grande del país, así como con procesos que permiten una alta conversión de residuales a destilados: coquización, viscorreducción, una planta desmetalizadora y desasfaltadora (DEMEX).

Al finalizar la década de los cuarenta, Petróleos Mexicanos inició la construcción de su primera refinería totalmente nueva en Salamanca, Guanajuato: instalación que inició operaciones en 1950. Posteriormente se le adicionó un grupo de plantas para la elaboración de lubricantes. Actualmente cuenta con una capacidad para refinar 260 MBD de crudo, elabora aceites básicos de alta calidad que el país demanda y cuenta con una unidad desintegradora de residuales.

El sistema nacional de refinación se incrementó y así, en 1974 la capacidad instalada del sistema nacional había alcanzado 760 MBD, esto es, siete y media veces la capacidad que se tenía en 1938.

En los años setenta, con la experiencia obtenida de las refinerías anteriormente mencionadas, se llegó a la concepción, diseño, construcción y puesta en operación de la actual refinería de Tula, con tecnología mexicana en un porcentaje mayor al 90 por ciento. En 1976 inicia su operación este centro de refinación, con una capacidad inicial instalada de 150 MBD de proceso de crudo. A la fecha, esta instalación tiene una capacidad total instalada de 320 MBD.

Estando en proceso de construcción la refinería de Tula, Petróleos Mexicanos decidió la construcción de nuevos centros de producción, uno en el noreste, en Cadereyta, Nuevo León, que en una primera etapa inició operaciones en 1978, con una capacidad de 100 MBD y en 1980 alcanzó 235 MBD. El otro centro de refinación se localizó en la Costa del Pacífico, en el puerto de Salina Cruz, Oaxaca, con el fin de cubrir la demanda progresiva de ese litoral del país. Esta instalación entró en operaciones en 1979, con una capacidad inicial de 160 MBD; actualmente cuenta con un total de 330 MBD.

En suma, la capacidad total de proceso instalada del sistema nacional de refinación es de poco más de 1.5 millones de barriles por día y de 40 MBD de gasolina natural.

De 1938 a 1972 se alcanzó una capacidad similar a la que se ha instalado en las tres nuevas instalaciones (Cadereyta, Salina Cruz y Tula).

En la actualidad la capacidad instalada del sistema nacional de refinación, satisface en cantidad y calidad los requerimientos del mercado nacional en materia de productos derivados del petróleo, cuyo crecimiento es cada día más vigoroso.

Nuestras refinerías tienen el esquema típico de una refinería moderna, siendo más parecidas a las de Estados Unidos que a las Europeas, por la similitud en la estructura de la demanda de productos petrolíferos; situación que corresponde a una demanda elevada de gasolina y diesel, a una moderada de combustibles para avión impulsados por turbinas (turbosina) y una menor demanda de combustibles residuales para uso industrial (combustóleo), en comparación con el consumo de este producto en los países europeos.

Es importante hacer notar la diferencia fundamental entre los esquemas de proceso de las refinerías norteamericanas, las de Petróleos Mexicanos, las europeas y las japonesas. Las primeras hacen un mayor énfasis en los procesos de conversión, lo que les permite reducir sus rendimientos volumétricos de producción de residuales a niveles del orden de 8 al 10 por ciento. En el caso de México, el rendimiento obtenido es del orden del 30 al 34 por ciento; mientras que en Europa y Japón, su esquema les permite obtener 50 por ciento de residuales y 50 por ciento de destilados, debido a la estructura de demanda de productos que se presenta en esos países.

Actualmente las refinerías del sistema nacional procesan en promedio 1.3 millones de barriles de crudo por día, cuya composición está integrada por un 35 por ciento de crudo pesado tipo Maya y la diferencia, 65 por ciento, de crudo ligero.

Este aumento de proceso de crudo pesado lleva consigo el incremento en la producción de residuales, situación que no ha sido el caso de nuestra industria, al mantenerse los mismos rendimientos volumétricos de combustóleo como resultado del aumento en la capacidad de producción de destilados.

1.7 Las gasolinas en México.

La gasolina, es un factor importante en el progreso de nuestro país en materia de caminos y de autotransportes.

Nuestra red de caminos se ha desarrollado en forma extraordinaria, ya que en el breve lapso de 35 años, la extensión de la red ha aumentado 70 veces y el número de vehículos de motor ha crecido cerca de 20 veces en el mismo período (ver fig. 12).

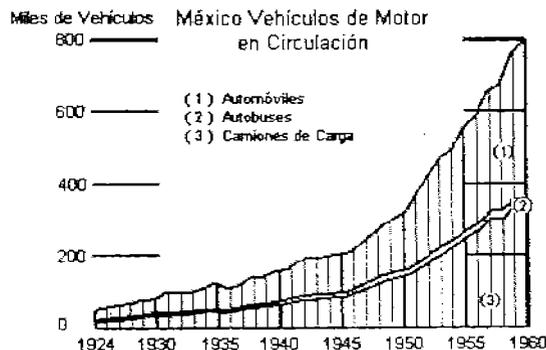


Figura 12. Muestra el Aumento de los Vehículos de Motor Durante 1924-1960.

El consumo de gasolina nos da un índice de la intensidad con que se usa el sistema de autotransportes, baste decir que en los últimos 36 años ha aumentado en más de 30 veces dicho consumo. (ver fig. 13)

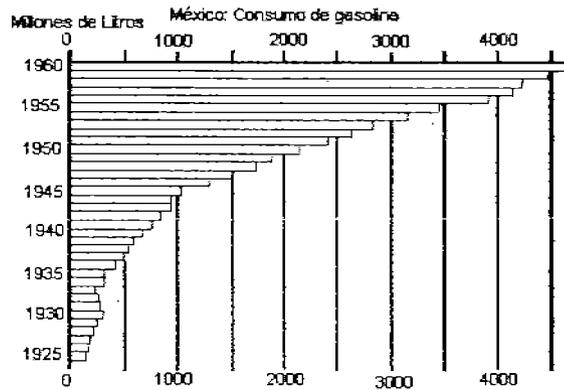


Figura 13. Muestra el Consumo de Gasolina en México de 1925-1960.

Ilustran lo anterior las gráficas que nos permiten apreciar el aumento de vehículos de motor en circulación entre 1925 y 1960, y el notable aumento del consumo de gasolina para el mismo período. El significado de la gasolina en la economía nacional es difícil precisarlo, pero sin duda es de importancia, ya que es indiscutible su intervención en el progreso de sistemas de autotransportes, como combustible; y como fuente de trabajo, brinda ocupación a miles de operarios que intervienen en su elaboración.

Se emplean además en su manufactura, varias sustancias químicas que en su mayoría se importan y que podrán ser fuente de ingreso para nuestro país cuando la producción de esos productos químicos se integre a la industria nacional.

Siendo la gasolina un combustible de tanta importancia y de un uso tan universal, es de interés conocer los factores que afectan su calidad para llegar, a través de una breve descripción de los métodos de refinación y de las especificaciones que deben cubrir, al conocimiento de los problemas que hay que afrontar para tener un combustible de inmejorable calidad.

En la siguiente exposición se presentan los aspectos más importantes de los factores que determinan la calidad y en consecuencia, el futuro desempeño de una gasolina en su función como combustible.

1.8 Composición de los vapores de gasolina.

Un análisis de composición de 15 muestras de motor a gasolina es mostrado en la tabla 11.

El principal componente encontrado en todos los vapores de gasolina son $c_{(4)}$ y $c_{(5)}$ (parafinas y olefinas ver tabla 10). El peso molecular promedio de vapores venteados desde las pipas, durante la operación de carga de gasolina, está dentro del rango de 68.

Los vapores venteados desde el equipo de control de vapores son típicamente los de menor peso molecular, ya que las moléculas de hidrocarburos pesados son recuperadas más fácilmente.

<i>COMPONENTE</i>	<i>VOL. %</i>	<i>PESO %</i>
AIRE	58.1	37.6
PROPANO	0.6	0.6
ISOBUTANO	2.9	3.8
BUTANO	3.2	4.0
N-BUTANO	17.4	22.5
ISO-PENTANO	7.7	12.4
PENTANO	5.1	8.00
N-PENTANO	2.0	3.1
HEXANO	3.0	8.00
TOTAL	100.00	100.00

Miligramos de hidrocarburos, HC emitidos por litro de gasolina cargada.

COMPONENTE	% WT	COMPONENTE	% WT
SATURADOS:		OLEFINAS Y ACETILENOS:	
Metano.....	-	etileno.....	-
Etano.....	-	propileno.....	-
isobutano.....	1	isobutileno/1-butano.....	-
n-butano.....	7	2-butano.....	-
isopentano.....	10	2-metil-1-butano.....	1
n-pentano.....	4	2-pentano.....	1
2, 3-dimetilbutano.....	2	2-metil-2-butano.....	2
2- metilpentano.....	3	2-metil-pentano.....	1
3- metilpentano.....	2	1,3-butadieno*.....	-
n- hexano.....	2	2-metil-1.....	-
metil ciclopentano.....	1	3-butadieno.....	-
2, 4 dimetilpentano.....	2	acetileno.....	-
ciclo hexano.....	1	metil acetileno.....	6
2- metil hexano.....	5	AROMÁTICOS:	
2,2,4- trimetilpentano.....	6	benceno.....	1
n- heptano.....	1	tolueno.....	6
metil ciclo hexano.....	1	etil benceno.....	1
2,4- dimetil hexano.....	1	m y p xileno.....	5
2,3,4 trimetilpentano.....	2	o-xileno.....	2
2,3,3 trimetilpentano.....	1	n-propilbenceno.....	1
2- metil -3- etilpentano.....	1	1-metil-4 etil benceno.....	1
3,4- dimetilhexano.....	1	1,3,5- trimetilbenceno.....	1
2,2,5 trimetilhexano.....	1	1,2,4 trimetil benceno.....	3
n- octano.....	1	1,2,3 trimetil benceno.....	1
otros saturados.....	6	otros aromáticos.....	4

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

CAPÍTULO DOS



**ESPECIFICACIONES DE LAS GASOLINAS, EMISIÓN,
NORMALIZACIÓN Y PROTECCIÓN ECOLÓGICA**

CAPÍTULO 2. ESPECIFICACIONES DE LAS GASOLINAS, EMISIÓN, NORMALIZACIÓN Y PROTECCIÓN ECOLÓGICA.

2.1 La gasolina y el medio ambiente.

La preservación de la ecología es una de las principales prioridades en la comercialización de gasolina, con base a lo anterior se han realizado una serie de actividades tendientes a llevar a cabo la conservación de nuestro entorno.

El observar puntualmente las necesidades y requerimientos en las instalaciones, permite prevenir la contaminación del subsuelo a través de fugas de hidrocarburos, así como durante el suministro de combustible. De aquí se parte para tomar una serie de medidas tendientes a evitar la contaminación atmosférica a través de la instalación de los sistemas de detección de fugas, de control de presión a la descarga de bombas sumergibles, de descarga hermética, de recuperación de vapores, que es el tema de nuestro estudio y el de drenaje con trampa de combustibles en toda la red de manejo de combustible.

El compromiso de la industria de refinación es la introducción de gasolina oxigenada, control de emisiones atmosféricas en todas las refinerías, construcción de sistemas de tratamiento de aguas residuales, así como el programa para el llenado de autos y carros tanques por el fondo en terminales de almacenamiento y locales de ventas.

Se ha implementado también el programa de instalación de membranas flotantes a los tanques de almacenamiento de gasolina, reduciéndose con ello hasta en un 97% las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera.

Durante la última década del milenio, la sensibilidad creciente de la opinión pública hacia los problemas de la protección ambiental motivó que se diera mayor énfasis a la producción de combustibles cada vez más limpios, a las actividades de exploración y producción no contaminante, tanto en tierra como en mar, y al establecimiento de normas más estrictas sobre estas actividades.

Asimismo, y como consecuencia de la permanente preocupación de **Petróleos Mexicanos** hacia la protección del ambiente en todo el país, se ha dado prioridad al desarrollo de proyectos que llevan a la supresión total del plomo de las gasolinas automotrices, a mejorar su índice de octano y a reducir la presión de vapor y el contenido de componentes nocivos, principalmente el benceno.

Para el caso del diesel, empleado en la transportación masiva y en la industria se han desarrollado importantes proyectos para disminuir su contenido de azufre, de aromáticos, de nitrógeno y de metales pesados.

Asimismo, se hacen estudios de control ambiental en la perforación de pozos, en el transporte de hidrocarburos y su procesamiento, en las diferentes refinerías y complejos petroquímicos del sistema con que cuenta **Petróleos Mexicanos**, así como en el almacenamiento de los productos elaborados.

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, y es resultado de las actividades del hombre.

El aire puro es una mezcla gaseosa compuesta por un 78% de nitrógeno, un 21% de oxígeno y un 1% de diferentes compuestos tales como el argón, el dióxido de carbono y el ozono. Entendemos pues, por contaminación atmosférica, cualquier cambio en el equilibrio de estos componentes, lo cual altera las propiedades físicas y químicas del aire.

2.2 Clasificación de los principales contaminantes del aire.

2.2.1 Contaminantes Primarios:

Son los que permanecen en la atmósfera tal y como fueron emitidos por la fuente. Para fines de evaluación de la calidad del aire se consideran:

- a) Dióxidos de azufre,
- b) Monóxido de carbono,
- c) Dióxido de nitrógeno,
- d) Hidrocarburos y partículas.

2.2.1.1 Dióxido de Azufre.



Figura 14. Dióxido de Azufre.

Características del Contaminante

Gas incoloro con olor picante, que al oxidarse y combinarse con agua forma ácido sulfúrico; principal causa de la lluvia ácida.

Fuentes Principales

Combustión de carbón, diesel, combustóleo y gasolina con azufre. Fundición de betas metálicas ricas en azufre, procesos industriales -chimeneas de fábricas- y erupciones volcánicas.

Efectos Principales

Salud.- Irrita los ojos y el tracto respiratorio. Reduce las funciones pulmonares y agrava las enfermedades respiratorias como el asma, la bronquitis crónica y el enfisema.

Materiales.- Corroe los metales, deteriora los contactos eléctricos, el papel, los textiles, las pinturas, los materiales de construcción y los monumentos históricos.

Vegetación.- Provoca lesiones en las hojas y reducción en la fotosíntesis.

2.2.1.2 Monóxido de Carbono.



Figura 15. Monóxido de Carbono.

Características del Contaminante

Gas incoloro e inodoro, que se combina con la hemoglobina para formar la carboxihemoglobina y puede llegar a concentraciones letales.

Fuentes Principales

Combustión incompleta de hidrocarburos y sustancias que contienen carbono, tales como la gasolina, el diesel, etc. Otra importante fuente de formación del monóxido de carbono son los incendios.

Efectos Principales

Salud.- La carboxihemoglobina afecta al sistema nervioso central, provocando cambios funcionales cardiacos y pulmonares, dolor de cabeza, fatiga, somnolencia, fallos respiratorios y hasta la muerte.

2.2.1.3 Dióxido de Nitrógeno.



Figura 16. Dióxido de Nitrógeno.

Características del Contaminante

Gas café rojizo de olor picante.

Fuentes Principales

Combustión a alta temperatura en industrias y vehículos. Tormentas eléctricas.

Efectos Principales

Salud.- Irrita los pulmones, agrava las enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

Materiales.- Desteñimiento de pinturas.

Vegetación.- Caída prematura de las hojas e inhibición del crecimiento.

Otros.- Disminución de la visibilidad.

2.2.1.4 Hidrocarburos.*Características del Contaminante*

Compuestos orgánicos que contienen carbono e hidrógeno en estado gaseoso. Se pueden combinar en presencia de la luz solar con óxidos de nitrógeno, participan en la formación del smog fotoquímico.

Fuentes Principales

Combustión incompleta de combustibles y otras sustancias que contienen carbono; procesamiento, distribución y uso de compuestos derivados del petróleo tales como la gasolina y los solventes orgánicos; incendios, reacciones químicas en la atmósfera, y descomposición bacteriana de la materia orgánica en ausencia del oxígeno.

Efectos Principales

Salud.- Trastornos en el sistema respiratorio; algunos hidrocarburos provocan el cáncer.

2.2.2 Contaminantes Secundarios:

Son los que han estado sujetos a cambios químicos, o bien, son el producto de la reacción de dos o más contaminantes primarios en la atmósfera. Entre ellos destacan:

- a) los oxidantes fotoquímicos
- b) los radicales de corta existencia como el ozono.

A nivel nacional, la contaminación atmosférica se limita a las zonas de alta densidad demográfica o industrial. Las emisiones anuales de contaminantes en el país son superiores a 16 millones de toneladas, de las cuales el 65 % es por el uso de la gasolina. En la Ciudad de México se genera 23.6 % de dichas emisiones, en Guadalajara el 3.5 %, y en Monterrey el 3 %. Los otros centros industriales del país generan el 70 % restante. De aquí deriva la importancia de saber las características de los diferentes tipos de contaminantes del aire.

2.2.2.1 Ozono.*Características del Contaminante*

Compuesto gaseoso incoloro producido en presencia de luz solar. Oxida materiales no inmediatamente oxidables por el oxígeno gaseoso.

Fuentes Principales

Reacciones atmosféricas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno bajo la influencia de la luz solar.

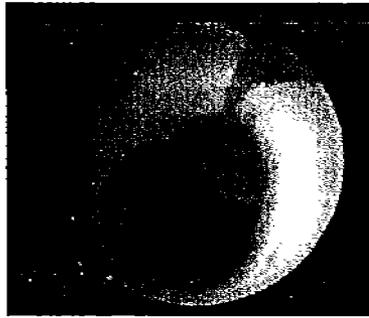


Figura 17. Ozono.

Efectos Principales

Salud.- Irritación de los ojos y del tracto respiratorio. Agravan las enfermedades respiratorias y cardiovasculares.

Materiales.- Deterioran el hule, los textiles y la pintura.

Vegetación.- Provocan lesiones en las hojas y limitan su crecimiento.

Otros.- Disminución de la visibilidad.

2.2.2.2 Plomo.

Características del Contaminante

Metal pesado no ferroso que se presenta en forma de vapor, aerosol o polvo.

Fuentes Principales

Combustión de gasolina con plomo, minería, fundición y procesos industriales.

Efectos Principales

Salud.- Se acumula en los órganos del cuerpo, causa anemia, lesiones en los riñones y el sistema nervioso central (saturismo).

2.3 Evolución de los requerimientos de calidad de los productos petrolíferos.

La calidad de los productos derivados del petróleo (en particular de la gasolina y el diesel) han evolucionado en sus requerimientos, en función del desarrollo tecnológico de los vehículos y de la normatividad, en materia de emisiones resultante de la combustión de los energéticos en los motores.

El binomio energía - medio ambiente es el problema actual en el mundo, su solución demanda de una acción coordinada entre la calidad de los combustibles y las tecnologías de los equipos en donde se emplean, a fin de obtener como resultado final menores emisiones por unidad de energético consumida.

En el caso particular de la gasolina, su uso masivo da inicio en la época de los treinta con el desarrollo del automóvil. En esos tiempos los requerimientos de calidad de estos productos era

mínima, situación derivada del incipiente desarrollo tecnológico de la industria de refinación y automotriz, así como de la inexistencia de regulaciones en materia de emisiones vehiculares.

En la época de los años 30's las exigencias de calidad de la gasolina eran mínimas; básicamente se producía un combustible por destilación del crudo que resultaba de muy bajo octano (del orden de 57), medido en base al procedimiento del método de investigación (Research Octane Number, RON). En el caso de México se le identificaba con el nombre de Gasolina.

En los años 40's la industria automotriz desarrolló motores de mayor relación de compresión, los cuales demandaban de una gasolina de mayor octanaje, así en esas épocas, nace en México el producto identificado con el nombre de Mexolina; éste presentaba un octanaje RON de alrededor de 70.

Entre los años 50's y 70's, las exigencias de calidad de las gasolina cambiaron como resultado de nuevos desarrollos tecnológicos de los motores, para cumplir con los requerimientos, se incorporaron nuevos procesos en la industria de refinación para producir naftas de alto octano. Para atender esta demanda, en nuestro país se comercializaban las siguientes gasolinas: Mexolina (70 octanos RON), Super Mexolina (80 octanos RON), Gasolmex (90 octanos RON) y la Pemex 100 (100 octanos RON).

En la década de los 70's, resultado del embargo petrolero en el Medio Oriente, se presenta a nivel mundial una crisis energética. Como respuesta a este evento, la industria automotriz diseña automóviles con menor peso y tamaño, pero con una mayor economía de combustible (expresada como kilómetros recorridos por litro de gasolina consumida o millas por galón); en respuesta, en nuestro país se eliminan los diferentes tipos de gasolina comercializados, para dar paso a dos tipos de combustibles identificados como Nova y Extra (la primera de 81 octanos y la segunda de 92 octanos, ambos valores expresados en RON).

Desde la época de los 30's hasta los 70's, la industria de refinación obtenía principalmente el incremento de octano a través de la incorporación de un aditivo antidetonante a base de plomo (tetraetil de plomo, TEP); los valores típicos de concentración del metal fluctuaban entre 3 y 4 gramos por galón de gasolina (0.8 a 1.0 gramos por litro).

A mediados de los 70's, resultado de evaluaciones sobre el impacto a la salud del plomo y de la búsqueda de reducir la contribución de las emisiones vehiculares a la contaminación atmosférica, se inicia en Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo en las gasolinas. Esta acción demandó el desarrollo de nuevos procesos en la industria de refinación, que permitiesen sustituir el incremento de octano logrado con el TEP, por componentes obtenidos a través de la conversión de corrientes de bajo por alto octano.

Esta época es el parte aguas a nivel mundial; a partir de ella se empieza el establecimiento de límites más estrictos a las emisiones generadas en los vehículos. La reducción y eliminación del plomo obedeció, como se citó en primer lugar, a los efectos nocivos que para la salud este metal tiene y, en segundo lugar como una exigencia de la industria automotriz, quien incorporó la primera generación de dispositivos anticontaminantes (convertidores catalíticos), con el fin de satisfacer los requerimientos de las autoridades ambientales para obtener menos emisiones por distancia recorrida de los vehículos.

En Estados Unidos el proceso de eliminación del plomo se inició en 1974, con la aparición en el mercado de vehículos equipados con convertidor catalítico del tipo identificado como "dos vías" (por solo reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados, HC y monóxido de carbono, CO).

En nuestro país, a partir de los años 80's se inició el proceso de reducción del plomo en las gasolinas, siendo la primera etapa el Valle de México, continuando las acciones al Resto del País. En esta época se comercializaban dos tipos de productos, la Nova Plus y la Extra Plus (la primera de 81 octanos y la segunda de 92 octanos, ambos expresados como RON).

Para atender la compleja problemática de la Zona Metropolitana del Valle de México, Pemex inicia, en 1986, un proceso de mejoramiento continuo de la gasolina que se consumen en esta región del país.

Así, se inicia la reducción de los límites máximos especificados de contenido de plomo en la gasolina Nova Plus, pasando de un valor de 3.5 a 1.0 gramos de plomo por galón (gr.Pb./gal). En esa época se incorpora un aditivo del tipo detergente con el fin de prevenir y controlar la formación de depósitos en los sistemas de admisión y escape de los vehículos, flotilla caracterizada por autos carburados.

En cuanto a la Extra Plus, no se le adicionaba plomo, pero se le permitía un límite máximo de 0.05 g Pb/gal, condición que no hacía viable la incorporación de dispositivos anticontaminantes en los vehículos, sumado a una casi nula regulación de emisiones.

En el período de 1980 a 1990, la gasolina con plomo (Nova Plus), redujo su especificación máxima de contenido de plomo en el Valle de México de tal forma que al final de esta época la disminución represento más del 90%. Adicionalmente, se incorporaron a la formulación de la gasolina compuestos oxigenados (éter metil terbutílico, MTBE) y se sustituyó el aditivo detergente por uno del tipo detergente dispersante, con el fin de mejorar el proceso de combustión, prevenir y controlar la formación de depósitos; acciones que sumadas se traducen en menores emisiones producidas por kilómetro recorrido de los autos.

Cabe mencionar que la adición de los aditivos de tipo detergente y detergente-dispersante a las gasolinas comercializadas en nuestro país en ese período (Nova Plus y Extra Plus), se llevó a cabo en todo el territorio nacional y no solamente en el Valle Metropolitano.

Para poder dar paso a una normatividad de emisiones más estricta en materia vehicular, así como satisfacer los requerimientos de vehículos con mayor relación de compresión, a partir de 1990 se introduce a nivel nacional la gasolina sin plomo Magna Sin (hoy Pemex Magna); producto similar a la Unleaded Regular 87 Fungible de Estados Unidos.

La introducción de la gasolina sin plomo en 1990, permitió a la industria automotriz la incorporación de los convertidores catalíticos en los vehículos 1991 y posteriores; esfuerzo conjunto de la industria petrolera y automotriz para reducir el impacto de las emisiones de los autos.

En el caso del Valle de México, a partir de 1992, se establecieron límites máximos en el contenido de aromáticos, olefinas, benceno y se redujo el valor superior especificado a la presión de vapor, acciones encaminadas a reducir la toxicidad y reactividad de las emisiones vehiculares en esta región del país.

Cabe mencionar que, como una estrategia para reducir los episodios de contingencias ambientales durante la época invernal en el Valle de México, se concertaron con las autoridades ambientales límites más estrictos a los parámetros citados en el párrafo anterior, en particular los relacionados con el nivel máximo de aromáticos, olefinas y benceno.

En octubre de 1996, a solicitud de las autoridades ambientales, se establecen límites máximos más restrictivos de los compuestos foto reactivos y tóxicos presentes en la gasolina sin plomo Pemex Magna, así como una reducción significativa del contenido de azufre; acciones que sumadas se traducen en un mejor desempeño de los dispositivos anticontaminantes y en menores emisiones de compuesto precursores de la formación del ozono y tóxicos a la salud.

En nuestro país, la estructura de la demanda estaba cubierta por un 60 por ciento de gasolina sin plomo (Pemex Magna) y la diferencia 40 por ciento por la que contiene Plomo (Nova Plus). Cabe mencionar, que desde marzo de 1996, se inició en la región norte de nuestro país la comercialización

de la gasolina de alto octano Pemex Premium, producto que se oferta ya en todo el territorio nacional incluyendo la Zona Metropolitana del Valle de México (Z.M.V.M.), área que inició las ventas de ésta en diciembre de 1996.

La industria de refinación nacional, a lo largo de todo este tiempo, ha tenido que llevar a cabo cuantiosas inversiones en instalaciones de proceso para el mejoramiento de la calidad de las gasolinas, con el fin de atender las exigencias de los nuevos vehículos, de los dispositivos anticontaminantes y con ello, dar cumplimiento a una normatividad de emisiones cada día más estricta en nuestro país.

Las gasolinas reformuladas son de uso obligatorio en los lugares identificados como de no cumplimiento de la normatividad establecida para la calidad del aire (Non Attainment Areas, NAA).

Las gasolinas reformuladas presentan límites máximos en su contenido de aromáticos, olefinas y benceno. Éstas deben incluir la adición de compuestos oxigenados (MTBE, TAME, etc.), así como aditivos del tipo detergente-dispersante.

En cuanto a los aromáticos, olefinas y benceno, éstos se controlan porque los dos primeros promueven la formación de depósitos en el motor, situación que se traduce en la generación de emisiones de hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno. Respecto al benceno, éste se controla por ser un compuesto precursor del cáncer en los seres humanos. En cuanto a las olefinas, son hidrocarburos que presentan en la atmósfera una alta capacidad para la formación de ozono, razón por la cual su control es necesario en aquellas regiones donde existen problemas de deterioro de la calidad del aire por la presencia de este contaminante.

La volatilidad de las gasolinas tiene un control específico en las regiones donde existen altas concentraciones de ozono en la atmósfera, porque combustibles muy volátiles emiten elevadas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), que reaccionan en la atmósfera produciendo ozono.

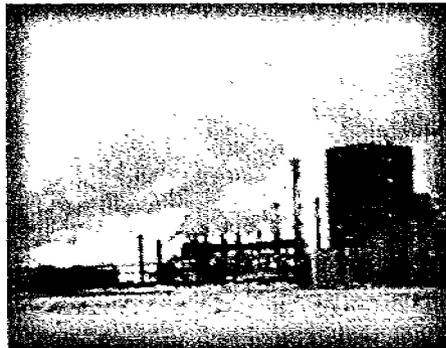


Figura 18. Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC's, Volatile Organic Compounds)

En lo que se refiere a las gasolinas con plomo, cabe mencionar que ya no se usa como aditivo el tetraetilo de plomo para incrementar el octano y a su vez, para proteger los motores de tecnología antigua contra el fenómeno de recesión del asiento de las válvulas de escape. El plomo es un metal pesado nocivo para el organismo humano, que se expulsa a la atmósfera en los gases de escape de los vehículos. Una de las razones de eliminar el plomo en las gasolinas obedece a sus efectos nocivos a la salud, pero además, que es un elemento que deteriora permanentemente los convertidores catalíticos, invalidando los beneficios ambientales de este tipo de dispositivos.

2.4 Nuevos requerimientos en las especificaciones de la calidad de las gasolinas.

En cuanto a nuevos requerimientos en las especificaciones de la calidad de las gasolinas, se pueden citar los siguientes:

- ✓ Límite en el contenido de azufre, el cual se puede situar en la banda de las 150 a 500 p.p.m. en peso máximo.
- ✓ Un contenido de olefinas de alrededor de entre el 6 al 10 por ciento en volumen.
- ✓ Los aromáticos en valores del orden de 25 por ciento y para el benceno de 1 por ciento, ambos valores expresados en forma volumétrica.
- ✓ Incorporación de paquetes de aditivos multifuncionales, que previenen y controlan la formación de depósitos en las válvulas de admisión y la cámara de combustión.
- ✓ Límites más restrictivos en la temperatura de ebullición del 50 y 90 por ciento de las gasolinas.
- ✓ Establecimiento de un valor máximo en el Índice de Manejabilidad.
- ✓ Inclusión de la prueba de corrosión ferrosa.

2.4.1 Programa "Auto - Oil".

En 1990, como resultado del planteamiento hecho por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA por sus siglas en inglés) de establecer estándares más estrictos de emisiones vehiculares, cuyo objetivo es la reducción del impacto ambiental en la calidad del aire que origina el uso de combustibles en los automotores a gasolina, las tres principales empresas fabricantes de automóviles y 14 de las más importantes compañías petroleras del vecino país del norte, desarrollaron un proyecto denominado Auto - Oil, para definir las características de las gasolinas, las tecnologías de los motores y los dispositivos anticontaminantes, a fin de cumplir con los requerimientos ambientales vigentes y futuros. Este programa, que en su primera etapa de ejecución tuvo una inversión de 40 millones de dólares, estudió con base en costo-beneficio, el efecto ambiental resultante de modificar las concentraciones de aromáticos, olefinas, benceno, azufre, la reducción de la presión de vapor Reid (PVR) y la incorporación de compuestos oxigenados (MTBE).

Como marco de referencia se usó la calidad de la gasolina en verano e invierno de 1990 (denominada Línea Base 1990, Base Line 90), así como una flota de autos viejos (modelos 1983-85), otra de actuales (1989) y algunos vehículos que operaban con mezclas de gasolina-alcohol. La evaluación costo-beneficio de los cambios propuestos se hizo usando un modelo computarizado que simula la atmósfera de tres ciudades de Estados Unidos (Dallas, New York & Los Angeles), regiones con el mayor acervo de datos sobre las emisiones generadas por los vehículos.

Como producto de este estudio, la USEPA estableció dos escenarios de aplicación del programa de reformulación de gasolina. Estos periodos se denominaron Modelo Simple y Complejo. En el primer caso, los cambios realizados a la formulación de las gasolinas deberían permitir una reducción de 15 por ciento en las emisiones de VOC's, 15 por ciento en los considerados tóxicos (Toxic Air Pollutants, TAP's), y no incrementar las emisiones de óxidos de Nitrógeno (NOx); mientras que en el segundo caso, la reducción esperada es de 25 por ciento de VOC's, 25 por ciento de TAP'S y 6 por ciento de NOx.

Es importante mencionar que la USEPA no establece especificaciones para el cumplimiento de los escenarios antes citados; su posición se sitúa en el establecimiento de metas ambientales. Por tanto,

cada refinador en Estados Unidos puede optar por el desarrollo de su propia fórmula, previa demostración de los resultados correspondientes o en su defecto, optar por una composición determinada por EPA que cumpla con los objetivos ambientales deseados, medidos con respecto a la Línea Base 90.

2.5 Metas ambientales del acta del aire limpio.

En las metas planteadas en 1970, el Acta del Aire Limpio (Clean Air Act, CAA), establecía la eliminación del uso de plomo en la gasolina a más tardar en 1995.

En 1990 se realizaron enmiendas a esta Acta, este último documento dicta las metas ambientales para el horizonte 1995 a 2000.

De acuerdo a lo establecido en 1990, las metas ambientales que se pretenden alcanzar se describen en la tabla 12.

Tabla 12. Metas Ambientales del Acta del Aire Limpio.		
Parámetro	Modelo Simple 1995-1997	Modelo complejo 1998-2000
Compuestos Orgánicos Volátiles (Volatile Compound, VOC's)	Reducción de 15 por ciento, respecto a la Línea Base de 1990	Reducción de 25 por ciento, respecto a la Línea Base de 1990
Compuestos Tóxicos a la Salud (Toxic Air Pollutants TAP's)	Reducción de 15 por ciento, respecto a la Línea Base de 1990	Reducción de 25 por ciento, respecto a la Línea Base de 1990
Oxidos de Nitrógeno (NOx)	Sin incremento respecto a la Línea Base de 1990	Reducción de 6 por ciento, respecto a la Línea Base de 1990

2.6 Emisiones contaminantes por el uso de gasolina y repercusiones.

Las principales formas en las que se emiten los contaminantes por el uso de gasolina son de dos maneras, por combustión y por evaporación.

Si la combustión fuera completa se produciría agua y bióxido de carbono, compuestos no considerados contaminantes, pero que contribuyen al efecto invernadero, es decir, al calentamiento global. Durante la combustión también se producen óxidos de nitrógeno y pequeñas cantidades de bióxido de azufre y plomo. Una combustión incompleta da lugar adicionalmente a emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos.

La gasolina al evaporarse emite hidrocarburos, de los cuales algunos son precursores en la formación del ozono y otros se han relacionado con efectos perjudiciales a la salud, cuando son inhalados en exceso. La evaporación de hidrocarburos también se deriva del uso de pegamentos, disolventes y limpiadores; su inhalación es igualmente perjudicial para la salud.

Para contrarrestar la evaporación de la gasolina se han iniciado varios programas, uno de ellos es suministrar gasolina con menor volatilidad, otro, la instalación de techos flotantes en los tanques de almacenamiento, un tercero, la recuperación de vapores en las gasolineras durante el suministro. El público en general, podría ayudar asegurándose que el tanque de gasolina de sus vehículos tengan tapas con sello hermético, lo mismo que los recipientes usados para transportar o almacenar disolventes. Otra manera sería adaptando recuperadoras de vapor en las llenaderas de carga y descarga de auto tanques.

Las gasolinas contienen algunos componentes perjudiciales para la salud, porque en todas las mezclas de hidrocarburos se encuentran productos químicos contaminantes y nocivos para la salud en general, aunque algunos son más perjudiciales que otros. En las gasolinas se tiende a disminuir selectivamente los más perjudiciales. Obviamente cada paso tiene un costo diferente y en algunos casos muy alto.

Los vehículos emiten monóxido de carbono como el contaminante más abundante (cerca de 2 millones de toneladas por año), siguen los hidrocarburos (por evaporación y combustión parcial, 300 mil toneladas por año) en menor cantidad están los óxidos de nitrógeno (90 mil toneladas por año), bióxido de azufre (12 mil toneladas por año) y relativamente, pequeñas cantidades de compuestos de plomo (350 toneladas de plomo por año).

El ozono es un contaminante secundario que se forma en la atmósfera mediante la acción de la luz solar sobre sus precursores, los hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. La concentración de ozono cada día depende de las condiciones meteorológicas, las proporciones relativas entre hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, la naturaleza de los hidrocarburos en la mezcla atmosférica. La relación entre el ozono y los vehículos es que éstos emiten cantidades importantes de precursores.

La diferencia más importante consiste en que el ozono, como contaminante secundario, se forma en la atmósfera a partir de otro tipo de compuestos, por lo que no puede atribuirse a una fuente en particular. Otros contaminantes provienen directamente de las distintas fuentes y por lo tanto, se les conoce como contaminantes primarios.

El ozono, por ser un contaminante secundario, no se origina en fuentes que se puedan controlar directamente. Los esfuerzos para evitar su formación se dirigen hacia el control de sus precursores, los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno. Al no haber fuentes de ozono, el abatimiento de su concentración en la atmósfera es mucho más difícil. Esta circunstancia contrasta con los contaminantes primarios, que al controlar las fuentes se disminuye proporcionalmente su concentración en el aire.

El monóxido de carbono constituye más del 90% del total de contaminantes en la atmósfera, las emisiones de hidrocarburos participan con el 30%, mientras que los óxidos de nitrógeno contribuyen con el 71%. Estos últimos contribuyen a la formación del ozono.

Como alternativas de combustible que sustituya a la gasolina y el diesel, se han empleado el gas natural, el gas licuado, el etanol y el metanol, aunque estos dos alcoholes, por su alta volatilidad y desventajas en su manipulación y rendimiento no se recomiendan para la ZMCM (zona metropolitana de la ciudad de México).

Algunos contaminantes pueden tener efectos sobre la salud de los habitantes, por lo que su concentración en la atmósfera se regula mediante normas de Calidad del Aire. Otros, que se conocen como precursores, propician la formación de nuevos contaminantes; tal es el caso de los hidrocarburos y los óxidos de nitrógeno que dan lugar al ozono. También tenemos los contaminantes que reducen la visibilidad.

El convertidor catalítico es un dispositivo colocado, en los modelos nuevos desde 1991, antes de la salida de los gases de escape, que disminuye las emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno. Al reducir las emisiones de escape mediante este dispositivo se evita la formación de ozono correspondiente.

Las reformulaciones consisten en elaborar una gasolina con menor contenido de compuestos tóxicos o cancerígenos, con una menor volatilidad y que se quema mejor. Por ello, su combustión emite menos contaminantes y en su manejo hay menor evaporación. Mediante la reformulación se trata de controlar las emisiones contaminantes, en particular las emisiones de hidrocarburos que son precursores en la formación de ozono.

La reformulación de gasolinas se hace para optimizar las ventajas que ofrecen mejoras en la tecnología de vehículos. En algunos lugares de EUA y Europa también responden a condiciones locales, por ejemplo, se adicionan compuestos oxigenados y se reformulan para ajustarse a las variaciones de las estaciones del año, en EUA, existe gasolina de invierno y de verano. Las reformulaciones, por sí mismas, no son capaces de contrarrestar o sustituir un mal mantenimiento de los vehículos, ni compensar tecnologías automotrices obsoletas.

Comparativamente, las ventajas que ofrece la reformulación, son mucho menores que las que otorga la incorporación de sistemas avanzados de control de emisiones como los convertidores catalíticos, la inyección de combustible, el control de emisiones evaporativas o la variación computarizada de la relación aire/combustible de los autos modernos. Debido a la normatividad en la ZMCM se ofrece una gasolina de especificaciones más estrictas, esto es, menor volatilidad y menor contenido de compuestos tóxicos. El ozono detiene los rayos ultravioleta del sol, que de otro modo tendrían efectos nocivos sobre la salud.

2.7 Fuentes latentes de emisiones contaminantes durante el manejo de gasolina.

Las emisiones de hidrocarburos en las terminales de almacenamiento de gasolina podrían ocurrir en:

2.7.1 Tanques de Almacenamiento.

Existen por lo menos tres operaciones de almacenamiento en la comercialización de productos después de la refinación, almacenamiento en la refinería, almacenamiento durante la transportación y almacenamiento en el mercado y es durante estas operaciones cuando se puede producir fuga de vapores de gasolina si los sistemas de almacenamiento no están adecuadamente empaquetados y sellados (ver figuras 19 y 20). Estas fugas son debidas a la propiedad de volatilidad del producto.

Se han establecido procedimientos de verificación de instalaciones en materia de protección al medio ambiente y de seguridad. Entre estos procedimientos se encuentran los programas de pruebas de hermeticidad, los cuales se efectúan periódicamente en tanques de almacenamiento y tuberías de distribución de productos, en función de la antigüedad de las instalaciones.

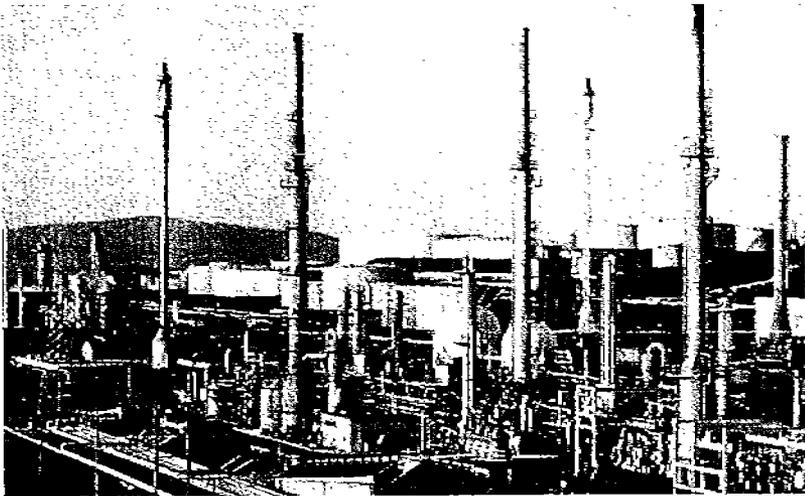


Figura 19. Almacenamiento de Gasolina en Refinería.

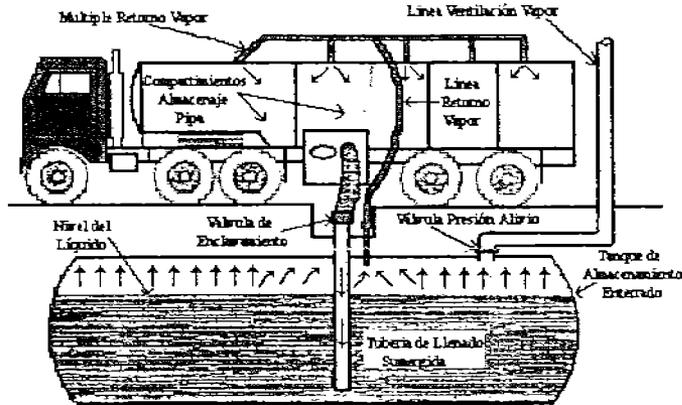


Figura 20. Almacenamiento de Gasolina en Pipa y Tanque de Gasolinera.

2.7.2 Descargaderas y Llenaderas.

La operación de llenado y vaciado de carros tanque es una fuente de emisión de contaminantes, debido al transvasado del producto de un sitio de almacenamiento a otro. Por otra parte, un accesorio al que no se le ha dado la importancia debida para la protección ecológica en la operación de las estaciones de servicio, lo constituye la válvula de prevención de sobrellenado, la que durante el proceso de descarga de hidrocarburos del auto tanque a los tanques de almacenamiento, evita que se rebase la capacidad de los mismos con los consecuentes derrames de hidrocarburos en las zonas de almacenamiento. En estos sitios los principales puntos de emisión de hidrocarburo son válvulas de escape de flujo, válvulas de alivio, medidores, bombas, etc.

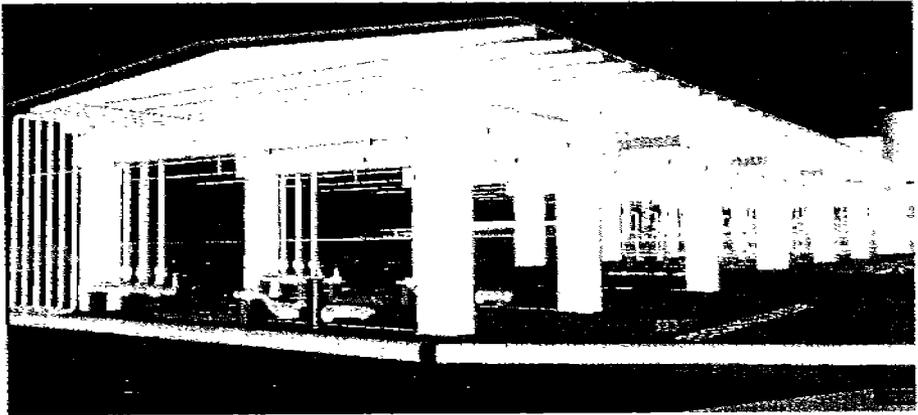


Figura 21. Llenaderas de Pipas en Planta de Almacenamiento de Gasolina.

2.7.3 Pipas.

Los VOC's son desplazados a la atmósfera cuando las pipas son llenadas con gasolina, los VOC's emitidos durante la carga de gasolina a las pipas son principalmente c(4) y c(5), parafinas y olefinas, las cuales son fotoquímicamente reactivas (precursores de oxidantes).

La carga de gasolina a las pipas podría ser por el método de llenado sumergido, método de llenado por arriba y método de llenado por abajo a través de las escotillas que están en la cima de las pipas (ver figuras 22, 23 y 24).

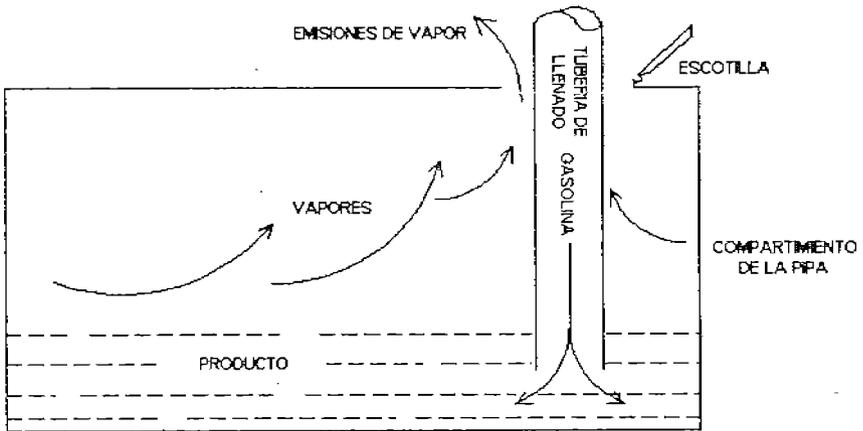


Figura 22. Carga de Gasolina con Tubería Sumergida.

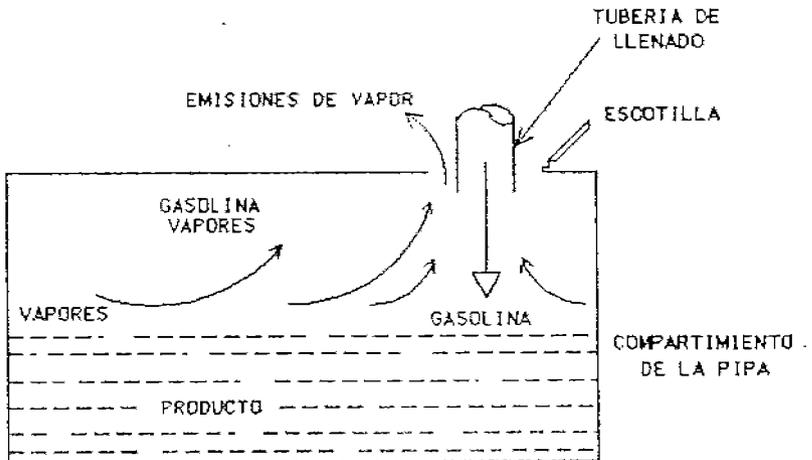


Figura 23. Carga de Gasolina por Arriba.

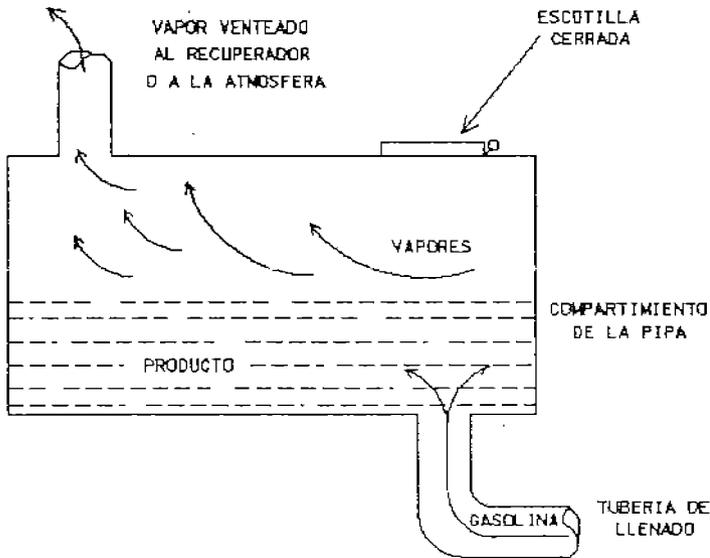


Figura 24. Carga de Gasolina por Abajo.

2.7.3.1 Pérdidas en las Pipas.

Uretano y otros compuestos resistentes a la gasolina y materiales de goma son usados para sellos de escotilla y conexiones de la pipa. La rotura en sellos y conexiones incorrectas pueden causar fugas cuando el equipo recuperador de vapor esta en operación. Recientes pruebas hechas por la EPA⁴, (Environmental Protection Agency) en terminales muestran apreciables pérdidas.

2.7.3.2 Sobrellenado de las Pipas.

Este caso ocurre cuando las pipas son llenadas por abajo con una cantidad medida de gasolina dentro de cada compartimiento. En algunas instancias, aparentemente debido a una incorrecta selección de la medida o gasolina residual en el compartimiento de la pipa, el sobrellenado ocurre debido a aparente falla por sobre flujo de la válvula de encendido y apagado. Si los sistemas de recuperación de vapores están en uso, el sobrellenado puede resultar en un llenado parcial de las líneas de vapor y un bloqueo de flujo en el sistema de recuperación de vapores. Los vapores de hidrocarbano, en esas instancias, podrían ventearse a través de válvulas de alivio de presión de las pipas o través de otras conexiones o líneas de escape (venteo) de vapor.

2.7.3.3 Puntos a lo Largo de la Conexión de Tubería-Pipa-Recuperadora de Vapor.

Los vapores de hidrocarbano desplazados desde los compartimientos de las pipas son venteados ya sea directamente a la atmósfera o a un sistema de almacenamiento de vapores y después al equipo de control de vapores. El aire e hidrocarbano residuales son venteados directamente a la atmósfera desde el equipo de control de vapores.

⁴ EQUIVALENCIA EPA = Environmental Protection Agency por sus siglas en ingles agencia de Protección ambiental

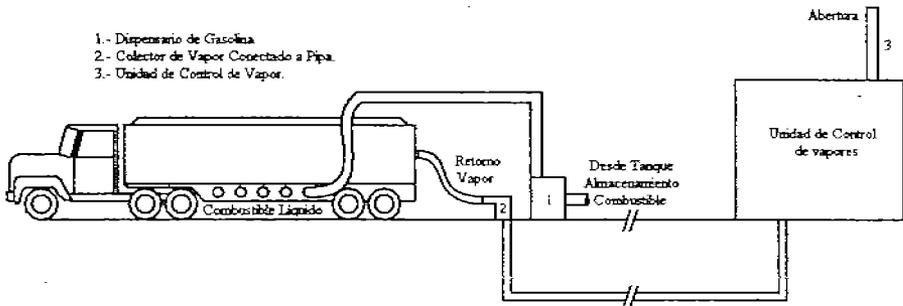


Figura 25. Fuga de Gasolina en Conexión de Tubería-Pipa-Recuperadora de Vapor.

2.7.4 Automóviles.

En los automóviles, las emisiones se producen cuando éstos no tienen los sellos (tapones) en su tanque de gasolina o no tienen el cierre adecuado. Esto ocasiona que la gasolina sea venteada a la atmósfera.



Figura 26. Fuga de Gasolina cuando es despachada a los Automóviles.

2.7.5 Estaciones de Servicio.

En las estaciones de servicio se presentan emisiones cuando se despacha combustible a los automóviles y durante la descarga de gasolina de los carros tanque a los tanques de almacenamiento de las estaciones de servicio.

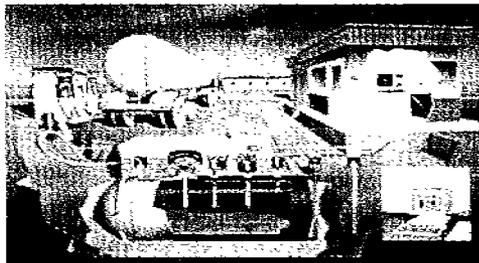


Figura 27. Estaciones de servicio de Gasolina.

2.8 Contaminantes emitidos por el sistema de recuperación de vapores.

Partes Por Millón ppm

Para determinar la concentración de una sustancia química en un volumen se utilizan las partes por millón. Se divide el volumen en un millón de partes iguales. Cada millonésima parte de este volumen, correspondiente a la sustancia de nuestro interés, se considera una parte por millón de la sustancia.

Las ppm se utilizan para determinar concentraciones muy pequeñas de gases en la atmósfera.

La cantidad de un contaminante gaseoso presente en el aire se expresa en ppm.

$$1 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ VOLUMEN DE CONTAMINANTE GASEOSO}}{10(6) \text{ VOLUMENES DE (CONTAMINANTES + AIRE)}} \dots\dots\dots (1)$$

La masa de un contaminante se expresa como microgramos de contaminante por metro cúbico de aire.

$$\frac{\mu \text{ g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{MICROGRAMOS}}{\text{METRO CÚBICO}}$$

La relación entre ppm y los microgramos por metro cúbico es:

- mcont. = masa contaminante
- Vaire = volumen de aire
- Dcont. = densidad contaminante
- Vcont. = volumen contaminante
- Mcont.(1) = peso molecular del contaminante
- P = presión
- R = constante de los gases ideales
- T = temperatura

$$\frac{m_{\text{cont.}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{(D_{\text{cont.}} \cdot V_{\text{cont.}})}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}} \cdot X \cdot P)}{(R \cdot T)} = \frac{(V_{\text{cont.}})}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}} \cdot X \cdot P)}{(R \cdot T)}$$

$$\frac{m_{\text{cont.}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{(V_{\text{cont.}})}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}})}{(R \cdot T)} = \frac{(M_{\text{cont.}} \cdot X \cdot P)}{(R \cdot T)}$$

(1) Se tomó como base cálculo el propano para el peso molecular, debido a que es el componente más ligero de la composición de la mezcla indicado por la EPA.

Considerando que el gas contaminante es un gas ideal y a condiciones de:

- P=1 atm,
- T=298 °K, y
- R=0.082 $\frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kg mol} \cdot \text{°K}}$

$$\frac{m_{\text{cont.}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{(V_{\text{cont.}} \cdot X \cdot P)}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}} \cdot X \cdot P)}{(R \cdot T)}$$

$$\frac{m_{\text{cont.}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{(V_{\text{cont.}})}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}} \cdot X \cdot 1 \text{ atm})}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{m}^3}{\text{kg mol} \cdot \text{°K}} \times 298 \text{ °K}}$$

$$\frac{m_{\text{cont.}}}{V_{\text{aire}}} = \frac{(V_{\text{cont.}})}{V_{\text{aire}}} \times \frac{(M_{\text{cont.}})}{24.5} = \frac{\text{kg mol}}{\text{m}^3}$$

CONVIRTIENDO A $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$

$$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{ppm}}{10(6)} \frac{M_{\text{cont.}}}{24.5} \frac{\text{Kg mol}}{\text{m}^3} \times \frac{\text{Kg}}{\text{Kg mol}} \times \frac{1 \times 10(9) \mu\text{g}}{1 \text{ Kg}}$$

$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} = \frac{\text{ppm}}{24.5} \frac{M_{\text{cont.}}}{10(3)}$

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

CAPÍTULO TRES



SISTEMAS DE RECUPERACIÓN DE VAPORES

CAPÍTULO 3. SISTEMAS DE RECUPERACIÓN DE VAPORES.

3.1 Proceso de recuperación de vapores.

Es un conjunto de accesorios, tuberías, conexiones y equipos, especialmente diseñados para recuperar y controlar la emisión de los vapores de gasolina, producidos en las operaciones de transferencia de combustible en las estaciones de servicio y estaciones de autoconsumo, que de otra manera serían escapados libremente a la atmósfera.

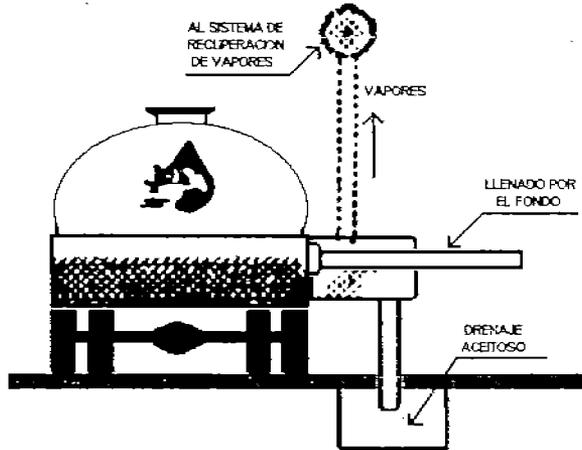


Figura 28. Proceso de Recuperación de Vapores (RV).

3.2 Diagrama Unifilar.

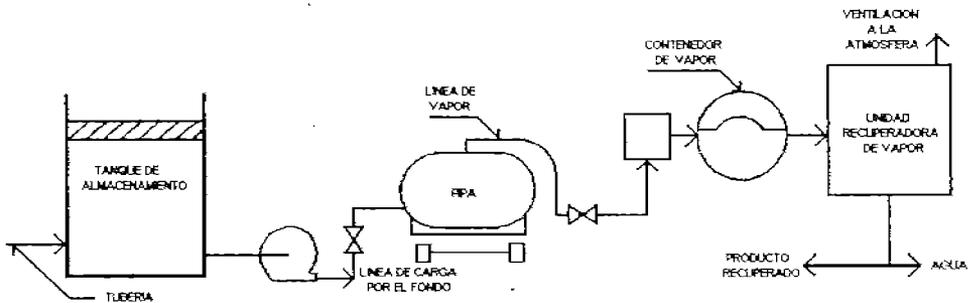


Figura 29. Recuperación de Vapores (RV), Diagrama Unifilar.

3.3 Descripción del proceso.

3.3.1 Cabezal de Combustible.

La operación se inicia con la llegada del auto tanque a la isla de llenado. El operador o el conductor de la unidad avisa que el auto tanque está en posición de carga y listo para ser llenado. Las mangueras de llenado y las de recuperación de vapores se conectan al auto tanque y se abre la

válvula principal de llenado, la cual a su vez activa la válvula controladora principal. La isla de llenado está lista para recibir el combustible a la presión adecuada.

3.3.2 Auto tanque e Islas.

Antes de posicionar el auto tanque(A/T) para llenado, si el conductor sabe que su vehículo trae residuos de combustible debe drenarlos por gravedad al tanque de drenes de las islas, mediante el procedimiento siguiente:

- 1.- Usando la manguera de drenado del auto tanque, conectarla a la tubería de descarga.
- 2.- Conectar el cople especial para drenarlo al otro extremo de la manguera del auto tanque (este cople se localiza en un recipiente especial en el punto de drenes líquidos de la isla).
- 3.- Conectar el otro extremo del cople especial al cabezal de drenes. El auto tanque estará listo para drenar por gravedad al tanque de drenes.

Al estar drenado, el operador puede mover la manguera del A/T para drenarlo completamente y al terminar debe cerrar la válvula del A/T, desconectar la manguera del A/T, desconectar el cople especial, regresarlo a su lugar y finalmente guardar la manguera de descarga del A/T.

El A/T puede ahora moverse a la posición de llenado. El A/T se conecta eléctricamente a tierra, se conecta la línea de recuperación de vapores al conector del A/T y luego, se conecta la manguera de combustible y el actuador de la válvula de llenado a la válvula de carga del A/T. Enseguida se abre la válvula de llenado del A/T y la válvula de vapores.

Para iniciar la carga de combustible, el operador registra la cantidad de combustible que desea y activa el actuador de la válvula de control. Si el A/T está conectado correctamente, se inicia la carga de combustible y el medidor registra el gasto y la cantidad total de combustible cargado al A/T.

A medida que el A/T es llenado, los vapores atrapados en la parte superior son forzados a fluir hacia el cabezal de recuperación de vapores. Los vapores que se desalojan del A/T pueden arrastrar algo de líquido, por tal motivo la línea de recuperación de vapores se divide en dos, la parte gaseosa fluye hacia arriba por la línea de 3 plg., a través del arresta flama al cabezal de vapores y luego al tanque de igualación. La parte líquida fluye hacia abajo, pasando por la trampa de líquidos. Este líquido va hasta el tanque de drenes de las islas desde donde periódicamente se bombea al tanque de gasolina recuperada. El tanque de drenes de las islas puede almacenar aproximadamente 50 gal. de combustible y la bomba para desalojo puede manejar aproximadamente 20 GPM⁵. Por lo tanto, tiene capacidad limitada, pero adecuada para manejar cantidades razonables de remanentes de A/T, más los condensados.

3.3.3 Tanque de drenes de las Islas.

El tanque de drenes de las islas recibe remanentes de combustibles del A/T y condensado de las islas, a través de las trampas "S" de cada isla. Los drenes de todas las islas se recolectan en un cabezal de 3" y fluyen por gravedad al tanque de drenes. El tanque de drenes está diseñado para retener aproximadamente 150 gal.; y por consiguiente, no es capaz de manejar volúmenes grandes de combustible del A/T, únicamente cantidades menores provenientes de condensaciones o de pequeños remanentes. El tanque de drenes de islas es de 36" de diámetro y está instalado dentro de un tanque envolvente de 42" de diámetro, en una fosa de concreto y suficientemente profundo para que el cabezal de drenes entre por la parte superior. La bomba y todos los controles estarán montados sobre la tapa de esta fosa.

⁵ EQUIVALENCIA GPM = Galones por Minuto.

El tanque de drenes de las islas está equipado con interruptores de nivel que activan la bomba de retorno de combustible y ésta bombea combustible al tanque de retorno de gasolina con un gasto entre 15 y 30 psig. El interruptor de presión activa la válvula solenoide, la que a su vez permite que la presión de la bomba mueva la válvula de control, permitiendo al combustible fluir al tanque de retorno. La bomba tiene una válvula check integrada para evitar que el combustible retorne al tanque vía la bomba.

3.3.4 Tanque Igualador.

El vapor del A/T se recolecta en un cabezal de 12" que lo conduce al tanque igualador. Si la concentración está dentro de los límites de flamabilidad, se enciende una luz de advertencia en el panel y se suspenden las operaciones. El vapor que llega de las islas está controlado por una válvula motorizada cercana al tanque.

En el tanque igualador el vapor es rociado con una corriente de gasolina suministrada por una bomba de recirculación, a través de una boquilla de aspersión. El interruptor de presión detecta la presión de descarga de la bomba para asegurarse que ésta opera adecuadamente.

El vapor saturado que sale del igualador pasa a través del arrestaflama localizado en la parte superior del tanque. El arrestaflama también actúa como separador de niebla de la corriente de vapor. Si el vapor que se recupera del A/T es pobre en hidrocarburos, la corriente líquida de recirculación que se esporea, satura los vapores. Si la corriente de vapores es muy rica en hidrocarburos, algo de éstos son absorbidos por la corriente de recirculación. Después de un período razonable de tiempo, el líquido contenido en el tanque igualador balancea su concentración con la del vapor recuperado.

La concentración de hidrocarburos contenidos en la fase vapor del tanque igualador, se mide en la corriente de salida de éstos por el detector de hidrocarburos. Si esta concentración es muy baja, debe renovarse el combustible del tanque igualador.

Cuando el detector encuentra baja concentración y el nivel de combustible está por abajo del máximo, se activa el solenoide lo que proporciona alta presión al actuador de la válvula, abriendo y permitiendo la entrada de combustible nuevo al tanque igualador. Cuando no se están cargando A/T y las unidades procesadoras de vapores no está en operación, la válvula una vez abierta, permanecerá abierta hasta que haya flujo de las islas o hasta que el tanque retenedor alcance alto nivel. El interruptor de alto nivel desactiva la válvula solenoide y activa el solenoide, cerrando la válvula de entrada de combustible y abriendo la válvula de salida. La bomba igualadora transfiere entonces combustible al tanque de retorno. El interruptor de presión comprueba el funcionamiento de la bomba y asegura que se tiene la presión suficiente para hacer llegar fluido al tanque de retorno hasta que la unidad para o se alcanza bajo nivel en el tanque. Se sugiere que si la concentración deseada de hidrocarburos en la corriente de vapores no se alcanza en un tiempo razonable, se cierre la válvula de entrada, se paren las unidades procesadoras de vapores y se notifique al supervisor. La carga del A/T debe suspenderse o los vapores pueden ventearse por la válvula:

El módulo igualador tiene también dos medidores de flujo; uno a la entrada y el otro a la salida. Estas unidades tiene totalizador integrado, la diferencia de lectura de los medidores indica el uso neto o la cantidad recuperada por el sistema.

3.3.5 Retenedor de vapor

El retenedor de vapor es un espacio de volumen variable que almacena vapor a una presión entre 0.4 y 0.8 pulgadas de agua. Este espacio variable está formado por un sistema de membranas dentro de un tanque de techo fijo auto soportado.

El sistema de membranas consiste de una membrana unida a un anillo de ángulo metálico que está fijo a las paredes del tanque, aproximadamente a mitad de altura. Este ensamble se une a otro anillo más pequeño flotante, el cual puede moverse desde el fondo hasta la tapa del tanque. Una membrana circular cubre la porción central del anillo. La membrana separa el espacio inferior de vapor del aire ambiente.

Cuando el aro central está en alguna de las posiciones extremas, descansando sobre el fondo del tanque o contra el techo, la membrana se encuentra tensada formando un cono truncado. Cuando el anillo central de la membrana se mueve desde el fondo hasta el techo, actúa como un pistón desplazando el volumen. La posición del anillo puede conocerse en cualquier momento mediante el medidor de nivel del tanque.

Otro tipo de contenedores de vapor han sido usados, la mayoría de ellos con membrana y un contrapeso central más pesado. Esas membranas han demostrado ser inestables y tiene un volumen útil menor, típicamente 38% contra 85% que tiene el sistema de cono.

Un medidor de nivel del tanque se usa para monitorear la posición de la membrana y/o volumen almacenado. Cuando el retenedor ha almacenado unos 3,500 pies cúbicos de vapor se arranca la primera unidad procesadora de vapor, esto corresponde aproximadamente a 10 minutos de trabajo.

Si el retenedor continua incrementando su volumen, hasta aproximarse a 6,500 pies cúbicos, se arranca la segunda unidad. De nueva cuenta esto corresponde a más o menos 10 minutos de operación de las dos unidades. A un nivel mayor, aproximadamente 2000 pies cúbicos por debajo del nivel máximo de almacenamiento, se acciona una señal de advertencia.

Aproximadamente de 500 a 1000 pies cúbicos antes de que el retenedor esté completamente lleno se acciona otra alarma. Si se continúa trabajando en las islas de llenado, el vapor se venteará por las válvulas de relevo.

Si el vapor que entra al tanque igualador tiene algo de niebla, estas partículas líquidas tienden a ir al fondo separándose de los vapores. El líquido se acumula en el drené y periódicamente es enviado al tanque de drenes de las unidades. Como se explicó anteriormente este hidrocarburo líquido se regresa al tanque de retorno.

3.3.6 Tanque de drenes de las Unidades.

El tanque de drenes de las unidades recibe los drenes de combustibles de las unidades procesadoras de vapores y del tanque retenedor. Todos estos drenes llegan al tanque por una línea de 2". Este tanque tiene un diámetro de 36" y estará enterrado en una fosa, lo suficientemente profundo, para que la línea entre a través de la tapa del tanque. A su vez, el tanque está dentro de un envolvente metálico de 42" de diámetro. La bomba de transferencia de drenes y todos los controles estarán montados sobre la tapa del tanque exterior, arriba del nivel de piso terminado.

El tanque de drenes está equipado con interruptores de nivel, los cuales activan la bomba, la que a su vez transfiere los drenes recuperados al tanque de retorno a un gasto entre 15 y 30 gpm. El interruptor de presión de la bomba se activa a aproximadamente 10 psig. Este interruptor de presión activa la válvula solenoide, que a su vez energiza la válvula controladora de presión, permitiendo que el combustible sea bombeado al tanque de retorno.

La bomba tiene una válvula check integral para prevenir flujo en sentido inverso a través de la misma bomba.

3.3.7 Tanque de Retorno.

El tanque de retorno sirve como colector de las corrientes líquidas del proceso y las recuperadas de drenes. El tanque de retorno colecta combustible de los siguientes puntos:

- ✓ Unidades procesadoras de vapor 1 y 2. Esta corriente se compone de dos porciones, cada unidad procesadora en operación usa 120 gpm. de combustible. El líquido fluye al sistema a través de la válvula reguladora. Líquido más producto recuperado, es enviado luego a través de la válvula controladora de nivel a la salida del absorbedor de regreso al tanque de retorno.
- ✓ El igualador. El tanque igualador podría acumular líquido si una mezcla rica de hidrocarburos entra al sistema. Esto puede ocurrir al arranque y/o al incrementarse la volatilidad del producto del igualador. El flujo de combustible que sale del igualador va al tanque de retorno, a través de la válvula, a un gasto máximo de 30 gpm.
- ✓ El tanque de drenes de las islas. Los restos de combustible dejados en los A/T y drenados por gravedad al sistema se colectan en el tanque de drenes de las islas a través de la trampa seca. Adicionalmente, existe un condensado entrampado en las corrientes de venteo del A/T, que se recuperan a través de las trampas "S" en el tanque de drenes de las islas. Controles de nivel en el tanque de drenes activarán la bomba, enviando producto al tanque de retorno a un gasto de 20 gpm.
- ✓ El tanque de drenes de las unidades. Este tanque colecta condensados de los eliminadores de niebla, condensados drenados del vapor y drenes de las tuberías de las unidades procesadoras. Los drenes de las unidades procesadoras consisten en pequeñas cantidades de líquido que arrastran las corrientes de vapor, usadas como fluido motriz de instrumentos en la válvula de control del absorbedor, más los niveles de control de drenes de condensados a la entrada y a la salida del compresor.
- ✓ Adicionalmente, el absorbedor puede ser drenado manualmente para reparación, a través de la válvula manual. Esta acumulación de combustible se retorna automáticamente, vía los controles de nivel del tanque de drenes y la bomba de retorno, al tanque de retorno a un flujo de 20 gpm. El control de nivel del tanque de retorno en serie con la señal del tanque de drenes de las islas, da la señal a la válvula para activar la lógica de control del tanque de retorno.

Primero se activa la bomba de retorno. Se verifica el funcionamiento de la bomba mediante el interruptor de presión, el cual activa la válvula solenoide, abriendo la válvula controladora de presión e iniciando de esta manera la transferencia de producto. Este producto es una mezcla de 250 gpm. del tanque de retorno y al menos 250 gpm. de gasolina fresca del cabezal de carga del A/T. La mezcla minimiza cualquier efecto calorífico que pudiera causarse al producto que esté fluyendo a los A/T. Los dispositivos de seguridad de nivel en el tanque de retorno actúan como alertas, interruptores redundantes por alto nivel e interruptores redundantes de seguridad por alto nivel. Los interruptores de alta seguridad paran las unidades procesadoras de vapor, el igualador y la válvula de entrada, causando que las islas de llenado sean venteadas a través de la válvula de relevo de las islas.

3.4 Normalización de las emisiones.

Ha sido asumido en este documento, como una mínima medida de control, que en todas las terminales de carga de gasolina el llenado de las pipas se realiza por abajo, para que por la parte de arriba de la pipa pueda equiparse (conectarse) el sistema de control de vapores.

El límite de emisión recomendado en terminales durante la carga de gasolina a las pipas que presenta la norma EPA a través de la aplicación de un sistema recuperador de vapor, es 80 miligramos de

hidrocarbón por litro de gasolina cargada. Un sistema de recuperación de vapor es considerado como una tecnología de control, que es capaz de reunir el límite más bajo de emisiones de una fuente particular, por la aplicación de esta tecnología de control, que además sea considerada tecnológica y económicamente factible.

El monitoreo operacional de la terminal y parámetros de operación de los sistemas de control, por observación visual y por el uso de detectores de hidrocarbón portátiles, podría garantizar que las pérdidas de vapor y líquido sean minimizadas.

Las emisiones de vapor (durante el llenado de las pipas) pueden ser destruidas o capturadas por incineración o recuperación respectivamente. Debido a que en la actualidad existen más productos de vapores a controlar (CO_2 , CO , NO_x , SO_x , mibe , etanol, etc.) y los niveles obligatorios de Presión de Vapor Reid (RVP) son más bajos, los niveles de emisión permitidos han sido reducidos de la siguiente manera;

80 mg/lt. - 1975
35 mg/lt. - hoy en día
10 mg/lt. - propuesta

3.5 Componentes básicos de un sistema de control de vapores.

1. Sistema colector de vapores
2. Sistema de monitoreo por sobrellenado
3. Vapor enriquecido/sistema de disolución
4. Vapor oxígeno/sistema de monitoreo de hidrocarbón
5. Quemador de vapor o sistema compresor
6. Sello de líquido
7. Procesador de vapor:
 - a) incinerador
 - b) recuperador
8. Almacén de producto recuperado
9. Panel de control para monitoreo de todo lo antes mencionado y alarma o sistema de paro cuando sea requerido.

3.5.1 Baja presión en las instalaciones del sistema recuperador de vapores.

Altos flujos de llenado, combinados con un sobredimensionamiento del sistema colector/recuperador de vapor, puede causar baja presión y pérdidas a través del pobre mantenimiento en sellos y válvulas de alivio de presión de vacío en las pipas.

3.5.2 Tanques almacenadores de vapor.

Las unidades de compresión, refrigeración, absorción y algunos dispositivos de incineración, así como otros tipos de sistemas de control, usan almacenadores de vapor para compensar al arranque con vapores desde las pipas e incrementar la concentración de hidrocarbón en la gasolina por arriba del límite de explosividad. Los almacenadores de vapor son equipados típicamente con membranas flexibles las cuales añaden una potencial fuente de fuga.

3.5.3 Tanques de Tope.

Algunos sistemas recuperadores de vapores utilizan tanques de tope, para recuperar líquidos condensados en la línea de vapor o capturar líquidos desde la operación de llenado, debido al sobrellenado o derramamiento.

Estos tanques normalmente incluyen una presión de vacío de venteo que es susceptible a fuga.

3.6 Clasificación de los sistemas de recuperación de vapores.

Las tecnologías de recuperación de vapores usadas en terminales de petróleo son clasificadas como sigue:

1. Condensación
 - ✓ Expansión directa
 - ✓ Refrigeración mecánica
2. Adsorción-Absorción
3. Compresión, Absorción y Termo-oxidación
4. Incineración
 - Oxidación térmica directa
 - Oxidación recuperativa
 - Oxidación regenerativa
 - Oxidación catalítica
5. Adsorción por carbón
6. Absorción de aceite limpio

3.6.1 Sistema de Recuperación de Vapores por CONDENSACIÓN.

La condensación de vapores es llevada a cabo por la disminución de la temperatura a:

- 80°F @ 80 mg/lit VOC's en la emisión
- 110°F @ 35 mg/lit VOC's y
- 185°F @ 10 mg/lit VOC's.

La temperatura puede ser disminuida usando alguna de las combinaciones siguientes:

- ✓ Expansión directa
- ✓ Refrigeración mecánica

3.6.1.1 Expansión Directa.

La expansión directa de un gas, tal como el nitrógeno, puede alcanzar temperaturas tan bajas como -320°F.

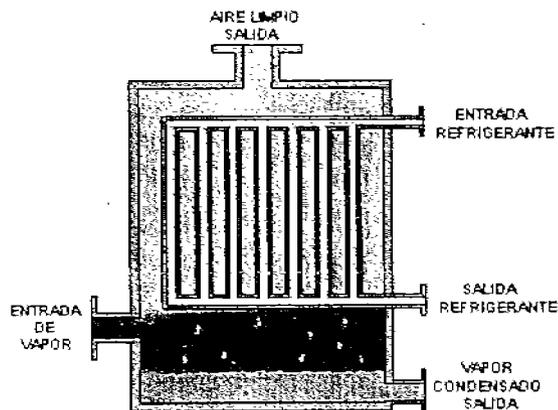


Figura 30. Diagrama Refrigeración por Expansión Directa.

Aplicaciones

Si existe un uso para el nitrógeno vaporizado después de ser usado para la condensación de los VOC's, éste puede ofrecer una alternativa económica.

Características de Seguridad.

Este método, que emplea la expansión directa, asegura la máxima recuperación con el mínimo costo de operación.

Una vez que los vapores entran al sistema de recuperación de vapor, su manejo se realiza por debajo del punto de expansión "flash point". Nunca ha habido ningún fuego o explosión atribuible al sistema.

Para uso en áreas densamente pobladas, el sistema representa la máxima seguridad sobre los otros sistemas.

3.6.1.2 Refrigeración Mecánica.

Los vapores de gasolina son recolectados de los A/T a través de ramales que conectan a un cabezal. Cada ramal está provisto de una manguera con conector rápido y un check integrado, válvula manual de mariposa, arrestador de flama y trampa de líquidos.

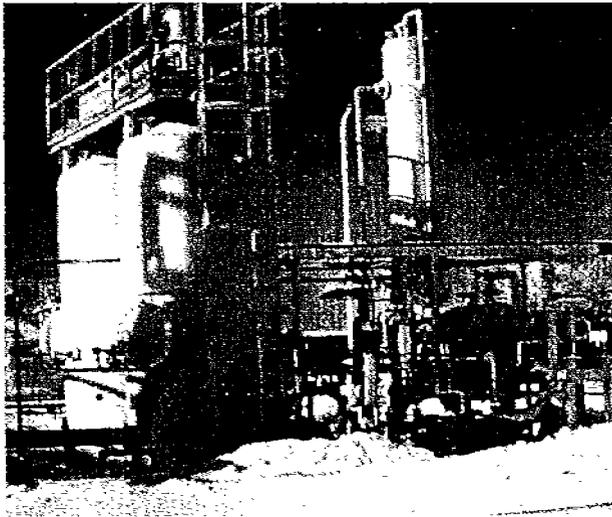


Figura 31. Recuperación de Vapores por Refrigeración.

Este sistema consta de tres etapas:

1ª. Etapa.- Los vapores pasarán a través de un serpentín vertical para condensar los vapores a 35 °F (1.6 °C). El refrigerante utilizado es clorofluorocarbonado R-22.

2ª. Etapa.- Posteriormente y en forma continua, los vapores pasan a través de otro serpentín vertical para condensar los vapores a $-100\text{ }^{\circ}\text{F}(-73\text{ }^{\circ}\text{C})$, el refrigerante utilizado es clorofluorocarbono R-23 y HP-62.

3ª. Etapa.- Solamente en caso de sobrecarga operará el tercer serpentín, manteniendo la temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{F}(-73.3\text{ }^{\circ}\text{C})$. El refrigerante utilizado es nitrógeno líquido.

Cuando la emisión es requerida a 10 mg/lt , este serpentín se condicionará para que opere enfriando los vapores a $-180\text{ }^{\circ}\text{F}(-117\text{ }^{\circ}\text{C})$.

3.6.1.2.1 Estudio de Riesgo.

1.- En caso de fuga del refrigerante HP-62 por falla de material y en presencia de flama, produce ácidos altamente corrosivos.

2.- En presencia de radiación o flama, al calentarse el tanque de nitrógeno o tuberías, puede producirse falla del material, derramándose nitrógeno líquido.

3.- En ambos casos se menciona la exposición a la radiación térmica o fuego directo, por lo cual, una vez realizado el análisis de riesgos de cada una de nuestras áreas operacionales, deberán considerarse las distancias siguientes:

Tabla 13. Distancia mínima de instalación de Recuperación de Vapores .	
DISTANCIA MÍNIMA	ÁREA DE PROCESO
30 mts.	Llenaderas de auto tanques
40 mts.	Casa de bombas
30 mts.	Del muro de tanques de 5000-10000 bls.
40 mts.	Del muro de tanques de 5000-20000 bls.
50 mts.	Del muro de tanques de 5000-30000 bls.
80 mts.	Del muro de tanques de 5000-55000 bls.
100 mts.	Del muro de tanques de 5000-100000 bls.

3.6.1.2.2 Funcionamiento.

El propósito de este instrumento es prevenir cualquier flama que se pudiera originar en el camión durante la descarga de gasolina, y que pudiera transmitirse a las otras islas de llenado y causar mayor daño.

Permite el flujo de los vapores en una sola dirección, es decir, circula siempre de la isla hacia la unidad de recuperación. Es un instrumento de seguridad ajustable, se ajusta para operar a 28 ° de columna de agua. Si la presión en el cabezal de vapores excede esta presión, el switch cierra la válvula de paso de la línea de vapor e interrumpe la operación de llenado.

Opera en forma simultánea a la apertura y al cierre con el sistema existente. El propósito es evitar que los vapores puedan salir del cabezal cuando el sistema de llenado no está siendo utilizado. Muestra al operador si la presión en la línea de vapores es la adecuada para operación segura. Indica cuando la línea de vapores puede estar llena de líquido y requiere de ser drenada, así como cuando el arrestador de flama requiere mantenimiento.

Previene al operador de un paro del sistema o de que hay alarma. Una estación indica que hay producto en la línea o en el cabezal. La luz amarilla indica que hay producto, la roja con la alarma mandan parar la unidad.

3.6.1.2.3 Eficiencia.

Recientemente se ha desarrollado y perfeccionado un sistema usando refrigeración mecánica, acoplando un sistema con nitrógeno líquido para crear una nueva generación de unidades recuperadoras de vapores criomecánicas. Un número de este nuevo diseño de unidades ha sido instalado y otros están en proceso de fabricación. El resultado ha sido excelente con respecto a emisiones, costo-utilidad y bajo mantenimiento.

El diseño de dicho equipo, cuando opera únicamente el sistema de refrigeración básico permite controlar las emisiones por debajo de la regulación de la EPA a 35 mg/lit procesado. Por la incorporación de la sección a base de nitrógeno líquido, LN(2), las emisiones se controlan por debajo de 10 mg/lit.

El sistema LN(2), es usado para condiciones de sobrecarga y para alcanzar bajos niveles de emisiones. La unidad LN(2) consume aproximadamente 24 ft³ de nitrógeno por cada 1000 galones de sobrecarga por hora. Cuando se requiere 10 mg/lit de emisiones, el consumo de LN(2) es de 48 ft³ x 1000 galones cargados. Usando el sistema LN(2), la recuperación de vapores continuará a la misma capacidad y eficiencia, aún en caso de mantenimiento mecánico en el sistema de refrigeración.

El porcentaje de eficiencia en la recuperación de hidrocarburos de esta unidad fue 85% en Diciembre. Durante esas pruebas, un indicador de temperatura, el cual monitoreaba los vapores salidos del condensador, indica una temperatura de condensación de -50 °F.

La predicción de equilibrio en la eficiencia de recuperación de hidrocarburo a -50 °F, para esta unidad, indica una eficiencia de recuperación de alrededor de 60%, esto podría ser alcanzable con la composición experimentada durante esta prueba.

3.6.1.2.4 Operación.

El equipo está diseñado para operar automáticamente con el mínimo de mano de obra. Un contador de tiempo (TIMER) se ajusta de acuerdo al perfil de operaciones de la terminal. Al final del trabajo diario apaga el sistema y automáticamente entra en ciclo de descongelado. Asimismo, automáticamente lleva el sistema a las temperaturas de operación para el reinicio a la primera carga del ciclo. En los casos en que se requiere una operación continua de 24 horas, una sección de los condensadores está en descongelado mientras la otra recupera los vapores. El cambio es automático, solamente se requiere un mantenimiento y limpieza normal. Las lecturas, registros y gráficas de operación, pueden ser manejadas como se desee.

Este sistema es conveniente, porque considera vapores provenientes de gasolina de alto peso molecular como son las utilizadas en México. A diferencia de los sistemas por adsorción, su eficiencia no disminuye.

El diseño es el único que por manejar el flujo de vapores a través de la sección de condensadores, no tiene obstrucción posible aún y cuando permite la formación de hidratos. Por no existir contacto entre vapores, refrigerantes y descongelante, la recuperación de vapores se hace en forma líquida y sin contaminación.

El sistema es diseñado para operar bajo las condiciones actuales de la EPA de control de emisiones a un máximo de 35 mg/lit, y en el caso de sobre flujo, el diseño básico permite su manejo por

períodos alternos de 2 ½ minutos, si el sobre flujo excede de los 2 ½ minutos, la sección de nitrógeno líquido entrará en operación para manejarlo.

Tal como se indicó anteriormente la sección LN(2) se usa conjuntamente con la de refrigeración para reducir las emisiones por debajo de 10 mg/lt.

3.6.1.2.5 Sistema.

El principio de operación de la unidad es relativamente simple.

Los vapores desplazados en la operación de llenado (carga) de pipas, son dirigidos directamente a un fino tubo condensador, donde la humedad y los hidrocarburos son condensados y separados desde su fase de vapor.

Los vapores de las pipas son pasados sobre un serpentín refrigerado, donde los hidrocarburos y agua son condensados como una mezcla de vapor. Esencialmente existen hidrocarburos libres en el aire existen en la cima del condensador. El condensado es primeramente bombeado a un separador de agua/hidrocarburo, donde el chorro de agua es dirigido a un dispositivo de tratamiento de agua y el hidrocarburo a un almacén de gasolina. La unidad es diseñada para continuo mantenimiento de los serpentines de condensación a una temperatura predeterminada. Un amplio flujo de vapor puede ser alojado en la unidad. No se requiere un tanque para el vapor de hidrocarburo.

3.6.1.2.6 Descripción del Equipo.

1. Primera etapa: serpentín de condensación de vapores.

Los vapores pasarán a través del primer serpentín vertical para condensar los vapores a 35 °F. El mismo serpentín enfriador es de 7/8" de diámetro exterior y acero inoxidable 304 con aletas de aluminio. El serpentín es instalado en una caja de aluminio. El exterior de la caja es de aluminio y esta aislada con espuma de uretano. Los tubos de drenado que saliendo de la caja serán de aluminio. Las conexiones de los tubos son con bridas, para facilitar el fácil intercambio del serpentín. El refrigerante es R-22 expandido directamente dentro de los tubos del serpentín.

2. Segunda etapa: serpentín de condensación.

Solamente en caso de sobrecarga operará este serpentín. Los vapores pasan inmediatamente al siguiente serpentín vertical para condensar los vapores a -100°F. Los serpentines refrigerantes son tubos de 7/8" de diámetro exterior y acero inoxidable 304 con aletas de aluminio.

Para descongelar el serpentín esta equipado con un segundo juego de tubos de 5/8" y acero inoxidable. El d-Limoneno (anticongelante) circula a través de estos tubos para descongelar. Cada serpentín es instalado en una caja de aluminio. El exterior de la caja es de aluminio, y la misma es aislada con espuma de uretano. Todos los tubos de drenaje que salen de la caja son de aluminio y se calientan. Las conexiones de tubos son con brida, para facilitar el intercambio del serpentín de solventes. El enfriador es R-23 en la baja etapa, directamente expandido dentro de los tubos del serpentín de condensación, el cual es entonces enfriado por el HP-62 en el sistema de etapa alta.

3. Tercera etapa: serpentín condensador de vapor.

Los vapores pasan a través de un serpentín final para mantener -100 °F, para obtener emisiones finales de 10 mg/lt. Este serpentín también es de tubo de acero inoxidable 304 con aletas de aluminio y montado en una caja de aluminio aislada. El descongelado es efectuado con aire de recirculación caliente, proveniente de la primera y segunda etapas del ciclo de descongelado, sobre este serpentín para calentarlos. El enfriamiento es con LN(2) expandido directamente dentro de los tubos del serpentín.

4. Recipientes para los serpentines de condensación.

Tres contenedores cubren todos los serpentines, cada serpentín tiene su propia cámara y línea de drenado. La línea de entrada de la cámara es construida de aluminio. La parte inferior del envolvente de la cámara se calienta por tubos vena. Una celda de poliuretano expandido separa la entrada de la cámara del recipiente exterior de aluminio. Todos los tubos de drenaje salen de cada cámara en el recipiente son de aluminio y se calientan. Los recipientes de los serpentines de condensación son montados en el patín de refrigeración.

5. Sistema de descongelado.

Se usa una aleación de acero inoxidable 304 para la construcción del tanque de descongelado, que se surte con d-Limoneno como líquido anticongelante. El tanque está aislado con 2" de espuma de uretano y la cubierta exterior es de acero inoxidable 304.

Se incluyen calentadores eléctricos, mirilla de vidrio, válvula de relevo y cojinetes de montaje. El tanque se monta en los patines de la unidad con todos sus tubos y cableado dentro de la unidad. También se incluye, si es necesario, un soplador de descongelado para los serpentines LN(2). Las unidades cotizadas con un sólo serpentín requieren de 2 horas por día para descongelar, tiempo durante el cual la unidad no puede procesar los vapores. Las unidades cotizadas con doble serpentín pueden ser descongeladas en forma alternativa sin dejar de procesar vapores cuando el descongelado se esté usando.

6. Decantador.

Se incluye un decantador con capacidad de 50 galones de agua-hidrocarburos; la separación se efectúa por gravedad. Incluye una bomba de condensados. El decantador será calentado con el líquido anticongelante, se incluye un medidor para fácil contabilización de los hidrocarburos recuperados.

7. Rendimiento

Se garantiza que las emisiones de vapores van de acuerdo con la presión de saturación de los vapores, los cuales ya han sido enfriados.

El monitoreo se realiza con un analizador de hidrocarburos en el efluente. Éste está incluido en el precio, junto con el registro de temperatura, así como el medidor de recuperados.

La vida normal de estos equipos es de 20 años y no se requiere reemplazo de componentes mayores o elementos de proceso, si se tiene un mantenimiento adecuado. En este proceso no se manejan materiales peligrosos y ningún subproducto que no sea agua del decantador.

Porque los vapores son tratados sobre la demanda (esto es, solo cuando se está llenando una pipa, trabaja el sistema) no se necesita retener el vapor. Mientras la humedad sube en la entrada del condensador de humedad vapor-aire y es colectado como escarcha sobre una fina placa (plato, charola) fría (congelada), el líquido de hidrocarburo condensado es recogido en la parte inferior del condensador de vapores.

La temperatura del refrigerante templado descarchador es mantenida por la recuperación de calor desde el equipo de refrigeración.

El descarchamiento es completado entre 10 y 30 minutos, dependiendo de la cantidad de escarcha recogida en el serpentín.

3.6.1.2.7 Especificaciones del Equipo.

Estos equipos son normalmente surtidos con una caseta que abarca un pasillo amplio para trabajos que permitan su operación de pie, diseñada para zonas peligrosas. En áreas donde esto no es aceptado, se pueden aplicar costos adicionales.

El cableado dentro del andador y el envolvente será iluminado y es a prueba de condiciones climáticas extremas conforme a NFPA⁶, artículo 496. Otros cableados en el área del condensador son NEC, Clase I, Grupo D, División I.

En el caso de que la puerta fuera dejada abierta demasiado tiempo o exista una falla en la energía, el sistema completo se para inmediatamente.

Las emisiones tienen un límite de 35 mg/lt procesado y cuando se requieran las reducciones a 10 mg/lt, esto se obtiene con el uso adicional de la unidad de Nitrógeno Líquido.

3.6.1.2.8 Puntos de Interés.

- 1.- Los requerimientos de energía a demanda cero, son del 10% de las cotizadas para máxima demanda y están basados en galones cargados en cualquier punto.
- 2.- Se esperan 20 años de vida útil para el equipo con mantenimiento apropiado.
- 3.- Ningún producto de consumo es usado en este equipo.
- 4.- El único subproducto es agua en pequeñas cantidades, 10 galones por cada millón de galones manejados.
- 5.- El sistema LN(2) es extremadamente sencillo y difícilmente falla. Si el sistema mecánico falla, el sistema LN(2) es capaz de operar la terminal completa por sí solo.
- 6.- Las unidades están hechas para áreas a prueba de explosión, usando una purga X, de acuerdo a la norma NFPA 496. Todas las unidades son automáticas y controladas con una unidad PLC⁷. Los transductores de presión y transmisores de temperatura dan las señales de alimentación a la unidad PLC Siemens 305.

Esta unidad genera los ciclos de los compresores, bombas, motores y los controles del sistema LN(2) conforme se requiera, para mantener la temperatura y/o presión apropiada. El descongelado está manejado por un controlador de tiempo (TIMER) y puede ser ajustado por el personal conforme se requiera, de acuerdo a las necesidades de operación. Todos los instrumentos y controles de alarma tienen un panel común de alarmas por falla.

- 7.- Este equipo está considerado como el más seguro en el mercado.

El equipo de refrigeración, por sus bajas temperaturas de operación, es más confiable; sin embargo puede ser afectado por la flama directa o radiación, por lo cual se recomiendan distancias seguras que van desde 30 mts. a llenaderas, 40 mts. a casa de bombas y diferentes distancias a tanques de almacenamiento.

3.6.1.2.9 Problemas del sistema y costos.

⁶ EQUIVALENCIA NFPA = National Fire Protection Agency.

⁷ EQUIVALENCIA PLC = Programable Logical Control.

El único problema que se presenta para la adquisición de una unidad de este tipo es la construcción de una unidad descarchadora sobre los serpentines refrigerantes, y este problema se puede solucionar incrementando los ciclos de descarchamiento.

La unidad recupera alrededor de 1 galón de vapor condensado por cada 1000 galones de gasolina cargada. Este valor puede, desde luego, incrementarse si las concentraciones de vapor de hidrocarburo en el espacio de la pipa son altas. El costo de operación de la máquina es alrededor de \$450 USD/Mes. El costo de compra de la unidad es \$37,000 dólares.

3.6.2 Sistema de Recuperación de Vapores por ADSORCION-ABSORCION

3.6.2.1 Descripción del Sistema.

Los vapores de gasolina son recolectados de los auto tanques a través de ramales que conectan a un cabezal. Cada ramal está provisto de una manguera con conector rápido y check integrado, válvula manual de mariposa, arrestador de flama y trampa de líquidos.

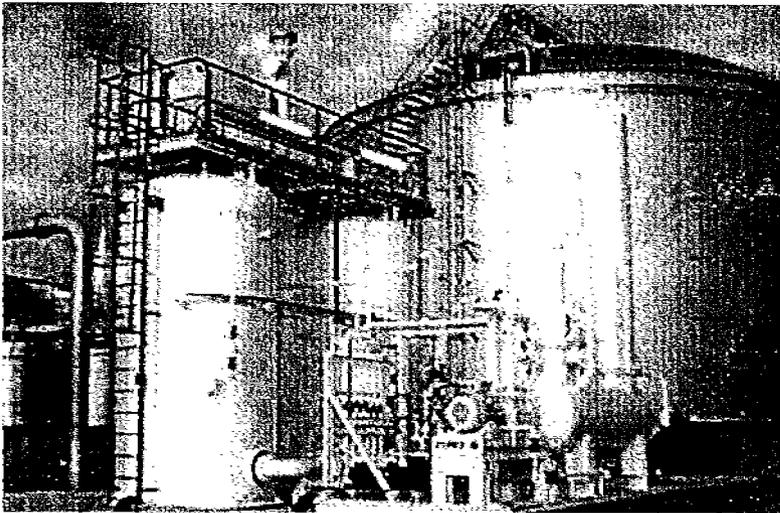


Figura 32. Sistema Recuperación de vapores por método de Absorción-absorción.

Los líquidos condensados a través del cabezal son purgados por una línea a un tanque colector de condensados, enterrado cerca del paquete recuperador, y los vapores van directamente a una de las torres de absorción-desadsorción, que trabajan alternamente cada 15 minutos durante el proceso.

Los vapores de estas torres se desabsorven por bombas de vacío, las cuales los canalizan a un tanque separador, mismo que por el esparado de gasolina fresca a contra flujo de los vapores, los recuperara, por medio de absorción, restituyéndolos al tanque de almacenamiento de gasolina.

3.6.2.2 Estudio de Riesgo.

En la literatura proporcionada por el propio fabricante, menciona que bajo ciertas condiciones en las torres de adsorción pueden acumularse altas temperaturas, por lo cual se tienen tres indicadores de temperatura distribuidos en la parte alta, media y baja de dichas torres.

Estos indicadores de temperatura, cuando llegan a detectar hasta 200 °F (93.3 °C) están diseñados para mandar una señal que dispara el sistema, sin embargo el proveedor ha reportado temperaturas mayores a 695 °F (343 °C), en incidentes en la puesta en marcha del equipo y durante la operación normal, siendo las causas las siguientes:

- 1.- Inadecuado preacondicionamiento del carbón activado virgen.
- 2.- Vapores de hidrocarburos conteniendo compuestos tales como; alcoholes, acetaldehídos, cetonas y ácidos orgánicos que promueven la oxidación en la cama de carbón, aumentando considerablemente la temperatura.

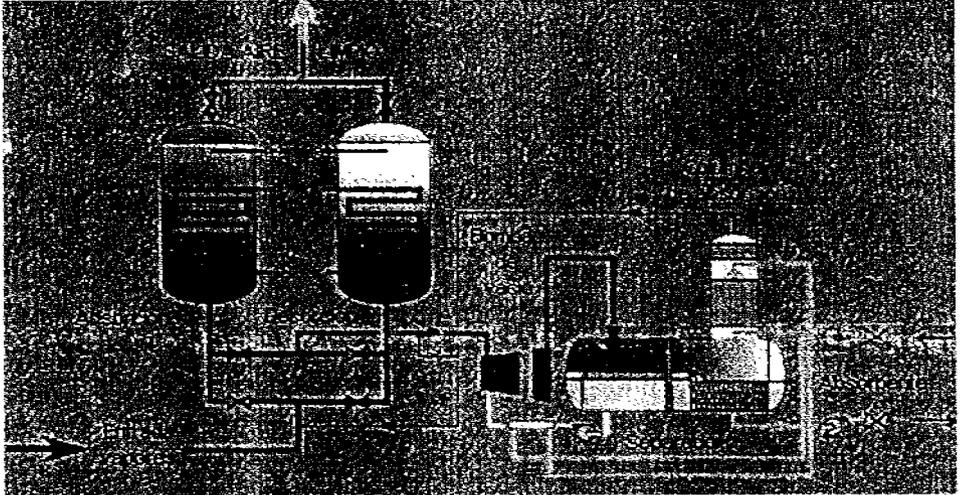


Figura 33. Proceso de RV Absorción-adsorción.

- 3.- Falla de indicadores de temperatura.
- 4.- Los aumentos de temperaturas son puntuales "hots spot".
- 5.- Exceso de tiempo de absorción por falla del interruptor para el cambio de los lechos de carbón.
- 6.- En caso de derrames en las áreas de llenaderas, tanques, casa de bombas, descargadera y poliducto, los vapores pueden desplazarse hacia el área de las torres de absorción-desorción, produciendo una combustión de los vapores e incendiando la fuga que los provoca.

Equipo de adsorción- absorción; por existir posibilidad de altas temperaturas en las torres, se recomienda su instalación a más de 100 mts de cada instalación de manejo de hidrocarburos.

Emisión a l atmósfera de 35 mg/lit de vapores de hidrocarburos

Emisión a l atmósfera de 10 mg/lit de vapores de hidrocarburos

Residuos industriales

Carbón activado degradado; al cual se le deben realizar análisis cretib y obtener la autorización de sedesol para su tratamiento y disposición final.

Etilen-glicol; residuo industrial que debe dársele disposición final genera residuos de carbón activado.

3.6.3 Sistema de Recuperación de Vapores por COMPRESION, ABSORCION Y TERMO-OXIDACION.

3.6.3.1 Descripción del Sistema.

Los vapores de gasolina son recolectados de los auto tanques a través de ramales que conectan a un cabezal, el cual va desde el área de llenaderas hasta el tanque de igualación. Cada ramal que conecta el auto tanque está provisto de una manguera con conector rápido y check integrado, válvula manual de mariposa, arrestador de flama y trampa de líquidos.

El cabezal de recolección esta diseñado con pendiente hacia el tanque de igualación, para evitar acumulación de líquidos y está provisto de una válvula automática de emergencia, que cierra dentro de los 30 segundos al detectar la condición de paro del sistema.

Cuenta con un equipo de monitoreo y registro de la concentración de hidrocarburos que alimenta al sistema.

1.- En el tanque de igualación, se homogeniza la composición de vapores de hidrocarburos, para bajar su explosividad, espreando gasolina líquida mediante una bomba. Este tanque actúa como un sello hidráulico, que separa al tanque amortiguador y a la unidad de recuperación de vapores del área de llenaderas. En la línea que conduce los vapores del tanque de igualación al tanque amortiguador, se tiene un arrestador de flama y un equipo de monitoreo de concentración de hidrocarburos.

2.- El vapor proveniente del tanque de igualación es enviado al tanque amortiguador, cuya función es absorber los picos de flujo máximo de vapores alimentados al sistema y regular un flujo continuo y uniforme a la unidad de recuperación.

3.- Los vapores provenientes del tanque igualador y del tanque amortiguador se reciben en un compresor. Los vapores comprimidos a una presión de 50-60 psig, se envían a un enfriador y posteriormente a la sección del fondo del absorbedor, donde en contracorriente se alimentan aproximadamente 120 gpm de gasolina fresca para la recuperación de hidrocarburos. La corriente de vapor ya pobre en hidrocarburos, es entonces enviada a través de un controlador de presión hacia el sistema de incineración; y la corriente de gasolina con los hidrocarburos líquidos recuperados, se envía hacia el tanque de almacenamiento de gasolina, previo paso por el enfriador de vapores.

4.- El paquete de incineración está constituido por un soplador de vapores y un incinerador, que a su vez incluye el soplador de aire y el sistema de control de flama.

Los gases de combustión se envían a la atmósfera con una concentración de hidrocarburos de aproximadamente 3mg/lt y a una temperatura de 982 °C.

3.6.3.2 Estudio de Riesgo.

Este sistema de recuperación de vapores ha instalado un tanque de igualación, para evitar la llegada de una mezcla explosiva al compresor, ya que al aumentar los vapores de hidrocarburos con el espreado disminuye el porcentaje de aire en la mezcla.

1.- En caso de falla en el esperado, se envía una mezcla explosiva al compresor, pudiéndose presentar el riesgo de una explosión, ya que en estas condiciones hay abatimiento en los puntos de auto ignición.

2.- Este sistema cuenta con un medidor de concentración de hidrocarburos y al detectar mezclas explosivas, manda cerrar una válvula automática de emergencia, la cual tiene un tiempo de respuesta hasta de 30 seg.; este tiempo no garantiza evitar la entrada de la mezcla explosiva al compresor.

3.- Asimismo, el medidor de concentración de hidrocarburos puede encontrarse descalibrado y por lo tanto nunca enviaría la señal de paro automático a la válvula de emergencia.

4.- Por otro lado, el contacto de vapores de hidrocarburos con gases de combustión a 982 °C a la salida de la chimenea del incinerador provoca una inminente ignición.

En caso de derrame en las áreas de llenaderas, tanques, casa de bombas, descargaderas y poliductos, los vapores pueden desplazarse hacia el área del incinerador, produciendo una combustión total de los vapores e incendiando la fuga que los provoca.

Asimismo, la falla de corriente eléctrica para el sistema, presentándose desfogue momentáneo de vapores no quemados en el incinerador, con posible flamazo, debido a la temperatura en el incinerador.

emisión a l atmósfera de 35 mg/lt de vapores de hidrocarburos

emisión a l atmósfera de 10 mg/lt de vapores de hidrocarburos

3.6.4 Sistemas de Recuperación de Vapores por INCINERACIÓN.

La mayoría de los sistemas de control de vapores actualmente instalados son del tipo de incineración. ¿Por qué?

Porque los sistemas recuperadores de vapores, llámense tipo refrigeración o adsorción de carbón, han sido mal aplicados a terminales de combustible y han probado un costoso mantenimiento y difícil operación. Debido a esto, la incineración ha sido seleccionada por default.

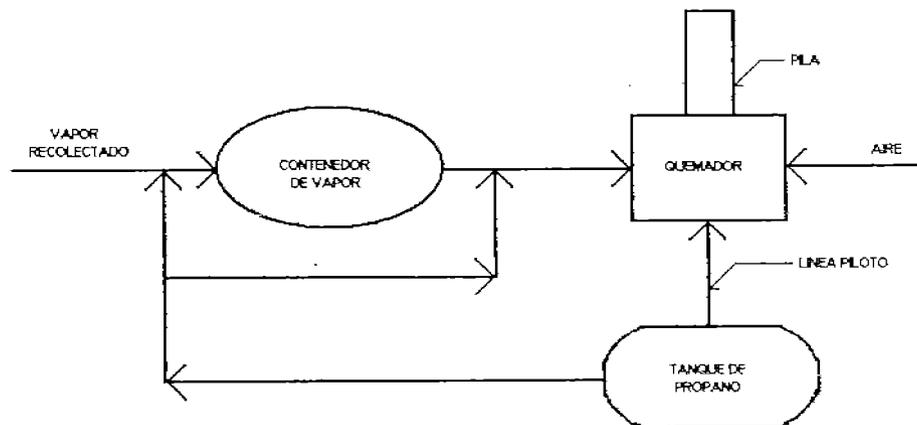


Figura 34. Recuperación de Vapores por Incineración.

Los hechos económicos de la incineración hoy en día son:

- a) alto costo inicial de capital
- b) alto costo de mantenimiento y
- c) alto costo de combustible

Alta contaminación.

Contaminación de CO_2 , CO , SO_x y NO_x ; en muchas localidades y estados está prohibido el uso de sistemas por incineración. Porque los VOC's, y combustible suplementario están siendo oxidados dentro de CO_2 , CO , SO_x y NO_x ; y están proporcionando un mayor riesgo de contaminación cuando los VOC's son incinerados.

En las futuras regulaciones de la calidad del aire podrían volverse obsoletos los sistemas de incineración que son instalados hoy en día.

Riesgo de fuego.

Los sistemas de incineración son sistemas de fuego y estos sistemas significan tener una fuente de ignición colocada cerca del almacenamiento de combustible y áreas de carga, donde una mala condición podría causar un fuego catastrófico. También un retroceso de la flama puede ocurrir a través de las líneas de colección de vapor al área de llenaderas.

En el pasado, cuando eran requeridos controles de emisiones mínimos y un bajo costo de flama (llamarada), un incinerador representaba una atractiva alternativa económica, sin embargo hoy en día, los altos oxidadores térmicos no tienen largas llamaradas.

Existen 4 tipos básicos de sistemas de incineración.

1. Oxidación térmica directa.

Una cámara de combustión usando combustible suplementario sin recuperar calor.

2. Oxidación recuperativa.

El sistema recuperativo usa intercambiadores aire-aire para calentar los VOC's y reducir los costos de combustible. La eficiencia del recuperador de calor es de 40%-70%. Se requiere aún combustible suplementario.

3. Oxidación regenerativa

El sistema regenerativo usa combustible para calentar una cerámica o silicón como el primer intercambio de calor medio. La recuperación por calor puede llegar hasta un 95%.

4. Oxidación catalítica

Usa los convertidores catalíticos para reducir las emisiones de NO_x y SO_x . Los VOC's siendo oxidados a baja temperatura y precalentados con intercambiadores, reducen el costo de combustible.

Algunas desventajas son:

- 1. Usa catalizadores tóxicos como -plomo, arsénico, mercurio, sulfuro, halógenos, etc.
- 2. Alto costo de reemplazo de los catalizadores.

3. Deterioro de la eficiencia con el tiempo.
4. Acumulación de partículas VOC's condensadas o hidrocarburos polimerizados sobre los catalizadores por lecho tapado.
5. Alta concentración de VOC's, pueden producir alta temperatura en el lecho del catalizador(1000-1100°C), causando fallas de éste.
6. La eficiencia de destrucción de VOC's depende de la posición, concentración catalizador, tiempo de residencia y velocidad en el espacio. El sistema debería ser diseñado para un radio en específico de volumen de entrada al catalizador

3.6.5 Sistema de Recuperación de vapores por ADSORCIÓN de CARBÓN.

La adsorción depende de la acción capilar de los numerosos espacios, micro poros, o pequeños túneles, para capturar las moléculas de VOC's. Cuando estos poros son llenados, los VOC's ya no son capturados y el carbón debe ser regenerado. A más alta concentración de VOC's, los poros se llenan más rápidamente. Los tipos de vapores de gasolina emitidos durante la carga están en muy altas concentraciones, tanto como 45%, llenando los espacios de los poros de manera muy rápida, requiriendo grandes lechos para el carbón y rápida regeneración. Cada vez que los lechos son regenerados, algunos de los VOC's más pesados permanecen en los poros y la capacidad del vapor para capturar los VOC's se reduce. Los lechos de carbón deben ser reemplazados muy frecuentemente a un costo muy alto. Un pequeño sistema cuesta aproximadamente \$ 50,000 y uno grande \$ 300,000.

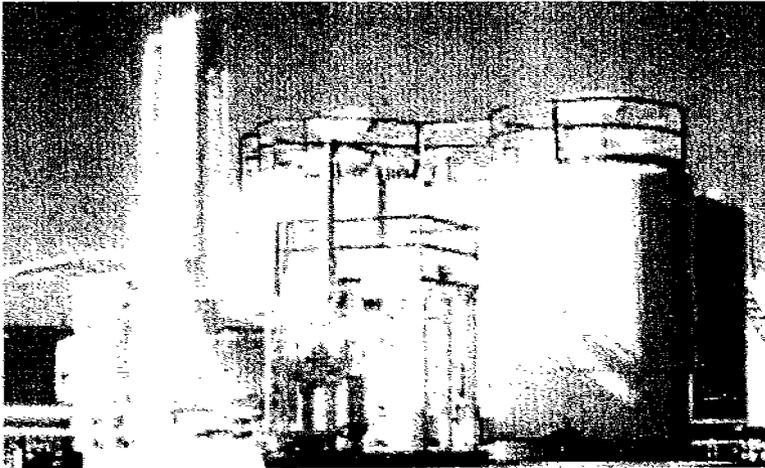


Figura 35. Sistema de Recuperación de vapores Adsorción de Carbón.

Inconvenientes.

1. La deshumidificación del torrente de vapor es requerida, la eficiencia decrece en relación al incremento de la humedad.
2. Potencial riesgo de fuego en lechos; puede ocurrir combustión espontánea, a temperaturas arriba de 350 °F. debido a la oxidación catalítica que genera calor exotérmico.
3. La eficiencia decrece con el incremento de la temperatura.

4. El alto potencial de corrosión en presencia de calor, humedad y producto HCL recuperado, cloroalcoholes y otras formas corrosivas.
5. La aplicación limitada por el peso molecular, fracciones de alto punto de ebullición ($c4+$), lechos de carbón contaminado.
6. Se puede requerir tratamiento secundario del agua desechada.
7. Existe un costoso reemplazo de carbón cada vez que este es regenerado, debido a que pierde su capacidad adsorciva.
8. Muchos componentes pueden matar, destruir, degenerar y contaminar.
9. El carbón muerto es un desperdicio riesgoso, que requiere de eliminación especial.

Aplicación

La adsorción se aplica más comúnmente para diluir mezclas de VOC's y aire (por ejemplo, limpiando solventes, botes de pintura, etc.), teniendo una concentración máxima de entrada de 10,000 partes por millón de volumen, PPMV ($<1\%$).

3.6.6 Sistema de recuperación de Vapores por ABSORCIÓN de ACEITE POBRE.

Los VOC's recuperados en un sistema de absorción se obtienen de la mezcla vapor/aire que entra por debajo de la torre en forma de caudal ascendente sobre un fluido absorbente, el cual entra por la parte superior de la torre, para que de esta manera, ambos flujos se unan(bañan) y caigan sobre una bandeja. El aire separado de los VOC's se va a la parte superior de la torre, por donde fluye hacia la atmósfera. Los VOC's son capturados por el fluido absorbente y salen por la parte inferior de la torre. ¡Este es un sistema muy simple!

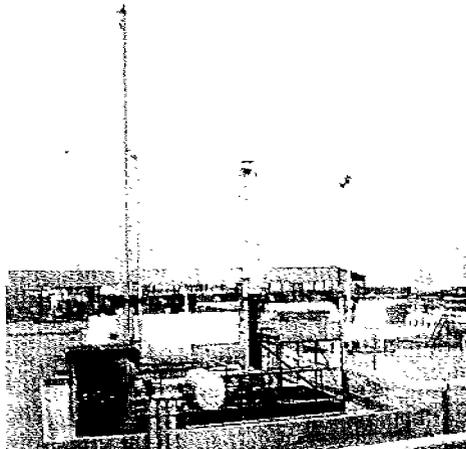


Figura 36. Sistema de Recuperación de Vapores por ABSORCIÓN de ACEITE POBRE.

Desventajas:

Produce emisión a la atmósfera

Regeneración del fluido absorbente

Para regenerarse, el sistema separa por fraccionamiento los vapores recuperados desde el fluido absorbente. El fluido absorbente es despojado de los vapores recuperados, y es recirculado al sistema otra vez. El fluido absorbente no necesita ser periódicamente remplazado. Los vapores recuperados son licuados y retornados al almacenamiento como un producto de mercado.

Absorción

El absorbedor podría estar localizado en el centro con absorbedores satelitales, dependiendo de la configuración del lugar. El ciclo de absorción opera independiente del ciclo de regeneración, es altamente confiable y consiste únicamente de un cobertizo y una bomba de aceite enriquecido. El cobertizo de bombas de aceite saca aceite desde un tanque de almacenamiento, localizado en un lugar centralizado y suministra la cantidad requerida a cada absorbedor. Las bombas de aceite rico son localizadas a cada uno de los lados de los absorbedores, para regresar el absorbente enriquecido a un tanque de almacenamiento de aceite enriquecido.

Un absorbedor, capaz de alcanzar la eficiencia de recuperación requerida a variables flujos de alimentación de vapor, desde 5000 hasta 30,000 BPH⁸ siendo desplazados de la carga a la pipa, es colocado cerca de las llenaderas. La tubería colectora de vapor es normalmente diseñada para permitir que entren los vapores colectados al absorbedor, sin crear mas de 22" de columna de agua de presión interna de retorno en el tanque de la pipa, con ésto, evita la necesidad de un soplador.

Un segundo absorbedor, con una capacidad de 6000 BPH se localiza en la vecindad de las llenaderas, para permitir que los vapores colectados entren al absorbedor sin crear excesiva presión de retorno en las pipas. En esta parte existe un sistema que se activa automáticamente cuando la carga de combustible empieza y se desactiva cuando la carga para.

Un tercer absorbedor se localiza en la vecindad de los tanques de almacenamiento, para permitir a los vapores colectados, a través de una abertura en la parte alta, entrar al absorbedor sin crear excesiva presión interna de retorno sobre los tanques de almacenamiento, evitando otra vez, la necesidad de un soplador. Los tanques de almacenamiento, reciben producto continuamente a 4000 BPH.

Regeneración

Unidades duales de regeneración son propuestas para ofrecer mayor flexibilidad y reducir el riesgo de retraso durante la carga de combustible, debido a malfuncionamiento del equipo.

1. Ambas unidades de regeneración estarán operando mientras carga una pipa, a un flujo máximo combinado de 30,000 BPH
2. Únicamente una unidad de regeneración estará operando durante la carga, a una capacidad máxima de 20,000BPH
3. La regeneración de los fluidos absorbentes estará activada únicamente cuando sea requerida, normalmente una vez por día.

Economía

Los Costos de Operación y mantenimiento son de aproximadamente \$0.0001 US por galón cargado

⁸ EQUIVALENCIA BPH = Barriles por Hora.

Tabla 14. Comparativo de Sistemas de Recuperación de Vapores.

Unidad de Recuperación de Vapores	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones	Características de seguridad
Refrigeración por expansión	<ul style="list-style-type: none"> - Bajo costo inicial. - Bajo costo de operación, no incluye nitrógeno. - Operación simple. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de Nitrógeno, si no se usa para otro propósito. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 30 mts. de llenaderas. 	<ul style="list-style-type: none"> - No maneja fuego. - El nitrógeno no contamina. - No emisiones a la atmósfera.
Refrigeración Mecánica	<ul style="list-style-type: none"> - Eficiencia se mantiene constante a diferencia de los equipos de absorción. - Opera solamente cuando están cargando las pipas de gasolina. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de Nitrógeno, si no se usa para otro propósito - La operación del equipo se vuelve mas complicada. - 450.00 dólares/mes costo de operación y mantenimiento. - El refrigerante HP-62 produce ácidos altamente corrosivos en presencia de fuego. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 30 mts. de llenaderas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza como refrigerante clorofluorocarbono precursor de la capa de ozono. - No emisiones a la atmósfera.
Adsorción-Absorción		<ul style="list-style-type: none"> - Opera cada 15 minutos durante el proceso de llenado de pipas. - Requiere carbón activado virgen que debe ser removido periódicamente. - Genera Residuos industriales como carbón activado degradado y etilen glicol. - En caso de sobrellenado de pipas los vapores podrían desplazarse al área de las torres produciendo combustión. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, de las torres de absorción-desorción 100 mts. de llenaderas, descargaderas, casa de bombas, tanques, poliducto y bridas de tubería. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maneja temperaturas de hasta 343°C. - Falla indicadores de temperatura. - Exceso de tiempo de absorción.
Compresión, Absorción y	Alcanza concentración de	<ul style="list-style-type: none"> - Genera gases de combustión 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 	<ul style="list-style-type: none"> - Alcanza temperaturas de 982 °C.

Termo-oxidación	hidrocarburos emitidos a la atmósfera de 3 mg/lit.		100 mts. de todo sistema que maneje gasolina.	<ul style="list-style-type: none"> - En caso de falla del espreado existe riesgo de explosión. - El cierre de la válvula de emergencia dura 30 seg. Esto no garantiza la entrada de mezcla explosiva al sistema. - Una mala calibración va en detrimento de la eficiencia, el funcionamiento y seguridad del sistema.
Incineración	- Fácil operación	<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo inicial de capital. - Alto costo de mantenimiento. - Alto costo de combustible. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 100 mts. de todo sistema que maneje gasolina. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alta contaminación. - Son fuente de ignición, donde una mala condición puede ocasionar riesgo de fuego.
Adsorción de carbón activado		<ul style="list-style-type: none"> - Alto costo de operación. - Alto costo de combustible. - Lechos de carbón deben ser reemplazados frecuentemente. - La eficiencia decrece con el incremento de la temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 100 mts. de todo sistema que maneje gasolina. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto potencial de corrosión. - Tratamiento secundario de agua desechada puede ser requerido.
Absorción de aceite limpio		<ul style="list-style-type: none"> - La eficiencia del sistema va depender de la capacidad de absorción del fluido empleado 	<ul style="list-style-type: none"> - Distancia mínima de instalación, 30 mts. de llenaderas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Produce emisiones a la atmósfera.

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

CAPÍTULO CUATRO

EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIÓN DE VAPORES.

CAPÍTULO 4. EVALUACIÓN TÉCNICA DE LOS SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES DE VAPORES.

4.1 Memoria de cálculo. Proyecto: Recuperación de Vapores de Gasolina. Lugar: México, D.F.

Cálculo del sistema de recuperación de vapores de gasolina PEMEX MAGNA y PEMEX PREMIUM, generados durante la operación de llenado de auto-tanques.

En las siguientes tablas se enlista una estimación, de las cantidades de gasolina consumida durante los años que marcan las columnas y de gasolina que será consumida en posteriores años, esto es para fines de cálculo de la gasolina recuperada por condensación y los costos que esto implica.

Los siguientes datos son tomados de las ventas diarias de una planta de almacenamiento de gasolina de la ciudad de México.

4.2 Pronóstico de consumo de gasolina PEMEX-PREMIUM.

AÑO	1997	2000
BDC (Barriles día combustible)	4,155	6,625
GAL/DIA (Galones/día)	174,510	278,250
LT/DIA (Litros/día)	660,520.35	1,053,176.25

4.3 Pronóstico de consumo de gasolina PEMEX-MAGNA.

AÑO	1997	2000
BDC (Barriles día combustible)	11,300	57,755
GAL/DIA (Galones/día)	474,600	2'425,710
LT/DIA (Litros/día)	1'796,361	9'181,312.35

4.4 Consumo total de gasolinas PEMEX MAGNA y PEMEX PREMIUM.

AÑO	1995	2000
BDC (Barriles día combustible)	15,455	64,380
GAL/DIA (Galones/día)	649,110	2'703,960
LT/DIA (Litros/día)	2'456,881.35	10'234,488.60

4.5 Bases de Cálculo.

En el área de llenaderas para el análisis, requerimos los siguientes datos de cálculo:

- No de llenaderas: 18 (para Premium y Magna) con 2 garzas cada una, 6 garzas no se usan.
- Requerimiento de bombeo: 400 gpm.
- Tiempo de llenado = $[(15,000 \text{ lt}) / (400 \text{ gpm})] / [(3.785 \text{ lt} / \text{gal})] = 9.9 \text{ min. (a/T)}$.
- Tiempo muerto: 10 min. (Dato proporcionado por la operativa, incluye conexión de tierra, conexión de garzas, desplazamiento de los auto-tanques, A/T).
- 2 turnos (8 horas x Turno).

4.6 Bases de Diseño.

Capacidad de A/T = 15,000 lt = 3963 gal.

Corrigiendo por tiempos muertos

Tiempo de llenado = $9.9 + 10 = 20 \text{ min} / (A/T)$

Si tenemos que una pipa es llenada en 20 minutos (dato que se desprende del cálculo por tiempos muertos); entonces, vamos a tener que en una hora se realizan tres cargas de A/T aproximadamente, luego entonces, tenemos los siguientes **galones manejados**:

1. En 10 min. (tiempo llenado) = $400 \text{ gpm} * 10 \text{ min} * 30 \text{ garzas} = 120,000 \text{ gal}$
2. En 20 min. (tiempo llenado) = $400 \text{ gpm} * 20 \text{ min} * 30 \text{ garzas} = 240,000 \text{ gal}$
3. En 30 min. (tiempo llenado) = $400 \text{ gpm} * 30 \text{ min} * 30 \text{ garzas} = 360,000 \text{ gal}$

	GALONES CARGADOS	LITROS CARGADOS	TIEMPO LLENADO	DEMANDA AÑO 2000
EVENTO 1	360,000	1'362,600	1 HORA	64,380 BDC 2'703,960 gal/día 10'234,488 lts/día
EVENTO 2	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 3	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 4	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 5	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 6	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 7	360,000	1'362,600	1 HORA	
EVENTO 8	360,000	1'362,600	1 HORA	
TOTAL	2'880,000	10'900,800	8 HORAS	

% de sobre diseño = $2'703,960 / 2'880,000 = .93$ 7%

Con base en lo anterior, se observa que el llenado no es continuo y por lo tanto, la generación de vapores es un proceso que se realiza intermitentemente durante la jornada de trabajo, por lo que de 16 horas, el 50 % del tiempo total (8 horas) son de producción de vapores. Además, la demanda del año 2000, se cubre con 8 horas de operación.

4.7 Cálculo del volumen de hidrocarburos recuperados.

Considerando la composición que indica la E.P.A. en el manual de control de hidrocarburos de terminales de carga de gasolina a A/T.

(EPA-450/2-77-026)

4.8 Composición química de los vapores de gasolina (Típica)

	% VOL	% PESO
AIRE	58.1	37.6
PROPANO	0.6	0.6
ISOBUTANO	2.9	3.8

<i>BUTENO</i>	3.2	4.0
<i>N-BUTANO</i>	17.4	22.5
<i>ISO-PENTANO</i>	7.7	12.4
<i>PENTENO</i>	5.1	8.0
<i>N-PENTANO</i>	2.0	3.1
<i>HEXANO</i>	3.0	8.0
	100.00	100.00

Balance de masa en la unidad de recuperación de vapores, de acuerdo al estándar de límite de emisiones a 35 mg de compuestos orgánicos totales por cada litro de gasolina cargada, de EPA.

4.9 Condiciones de operación: México, D.F.

$$P = 0.8 \text{ atm}$$

$$T = 23 \text{ }^\circ\text{C} = 296 \text{ }^\circ\text{K}$$

Base de cálculo: 500 galones por minuto (gpm) = 1892.5 lt / min de gasolina cargada.

$$M = \text{peso molecular de la mezcla} = 43.78 \text{ kg / kg mol.}$$

$$R = \text{constante universal de los gases} = 0.082 \frac{\text{atm m}^3}{\text{Kg mol } ^\circ\text{K}}$$

4.10 Peso de la mezcla Aire-Hidrocarburos (Entrada).

$$W = \frac{MPV}{RT} = \frac{(43.78 \text{ Kg/Kg mol}) \times (0.8 \text{ atm}) \times (1892.5 \text{ Lt/min.}) \times (1 \text{ m}^3/1000 \text{ Lt})}{0.082 \frac{\text{atm m}^3}{\text{Kg mol } ^\circ\text{K}} \times 296 \text{ }^\circ\text{K}} =$$

$$\frac{66.28292}{24.272} = 2.730838 \text{ Kg / min}$$

$$W = 2730.838 \text{ mg}$$

4.11 Composición de la mezcla Aire-Hidrocarburos en % peso, reportado por EPA.

Tabla 20. Mezcla Aire - Hidrocarburos	
	% PESO
AIRE	62.4
HIDROCARBUROS	37.5

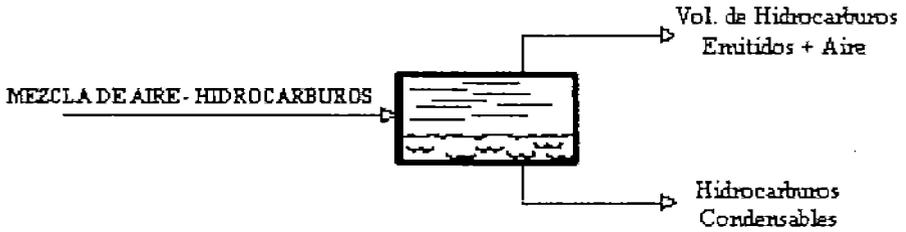


Figura 37. Mezcla de Aire – Hidrocarburos.

Volumen de hidrocarburos emitidos a la salida = $35 \text{ mg/lit} * 500\text{gpm} = 35 \text{ mg} / \text{Lt} * 1892.5 \text{ Lt} = 66237.5 \text{ mg}$.

4.12 Balance general de masa

$$M = V + C$$

Balance de masa de hidrocarburos:

$$W (\% \text{ PESO}) = \text{HIDROCARB. EMITIDOS} + C$$

$$(2'629,565 \text{ mg}) * (0.375) = (66237.5 \text{ mg}) + C$$

$$C = (2'629,565 \text{ mg}) * (0.375) - (66237.5 \text{ mg})$$

$$C = 919849.38 \text{ mg}$$

Balance de masa de aire:

$$W (\% \text{ PESO}) = \text{AIRE}$$

$$\text{AIRE} = (2'629,565 \text{ mg}) * (0.624)$$

$$\text{AIRE} = 1640848.6 \text{ mg}$$

Tabla 21. Propiedades de hidrocarburos.		
	HIDROCARBUROS CONDENSADOS	MEZCLA AIRE-HIDROCARBUROS
DENSIDAD	.1031	45.4542
PESO MOLECULAR	43.78	64.33

4.13 Cálculo de la masa de vapores de hidrocarburos generados.

$$GAL/DIA * FT^3/7.48 GAL * 0.1031 LB/FT^3 * DIA/24 HR * .4536 KG/LB$$

- 1.- 168000 * .133689 * .1031 * .041666 = 96.48 LB/HR
- 2.- 189000 * .133689 * .1031 * .041666 = 108.54 LB/HR
- 3.- 210000 * .133689 * .1031 * .041666 = 120.60 LB/HR
- 4.- 231000 * .133689 * .1031 * .041666 = 132.66 LB/HR
- 5.- 252000 * .133689 * .1031 * .041666 = 144.72 LB/HR
- 6.- 273000 * .133689 * .1031 * .041666 = 156.78 LB/HR
- 7.- 294000 * .133689 * .1031 * .041666 = 168.84 LB/HR
- 8.- 315000 * .133689 * .1031 * .041666 = 180.90 LB/HR
- 9.- 336000 * .133689 * .1031 * .041666 = 192.96 LB/HR
- 10.- 357000 * .133689 * .1031 * .041666 = 205.02 LB/HR
- 11.- 378000 * .133689 * .1031 * .041666 = 217.08 LB/HR
- 12.- 399000 * .133689 * .1031 * .041666 = 229.14 LB/HR
- 13.- 420000 * .133689 * .1031 * .041666 = 241.20 LB/HR

(2) condensando la totalidad de hidrocarburos.

	BDC CARGADOS	GAL/DIA CARGADOS	LB/HR DE (1) VAP. CARGADOS	LB/HR (2) CONDENSADAS	BDC CONDENSADOS
1	4000	168000	96.48	59.60	5.60
2	4500	189000	108.54	67.05	6.31
3	5000	210000	120.60	74.50	7.01
4	5500	231000	132.67	81.95	7.71
5	6000	252000	144.73	89.40	8.41
6	6500	273000	156.79	96.85	9.11
7	7000	294000	168.85	104.30	9.81
8	7500	315000	180.91	111.71	10.50
9	8000	336000	192.97	119.21	11.21
10	8500	357000	205.03	126.65	11.91
11	9000	378000	217.09	134.10	12.61
12	9500	399000	229.15	141.55	13.31
13	10000	420000	241.21	149.00	14.01

De análisis realizados, se encuentra que el volumen líquido no es equivalente al volumen de vapor, este último incrementa con la temperatura y con la gasolina magna, por lo que el flujo de vapores a desplazar se incrementara en un 30%, para efectos de dar la capacidad de diseño de la unidad de recuperación de vapores.

$$CAPACIDAD = 64380 BDC * 42 GAL/BARRIL * 1.3 = 3'515,148 GAL/Día$$

En lo que respecta a la composición de la mezcla aire-hidrocarburos, también esta varía con la temperatura ambiente y a medida que se va llenando el A/T, la mezcla se va enriqueciendo en hidrocarburos hasta en un 62.4% en volumen, para las condiciones de 31 °C y con gasolina magna.

4.14 Evaluación de procesos existentes (Barriles / Día a Recuperar).

Se consideró que los hidrocarburos líquidos que se recuperan son el 100% y se someterán a diferentes procesos existentes que tienen un porcentaje de recuperación, el cual se muestra en la tabla; por lo que se recuperarían:

Tabla 23. Barriles / Día a recuperar.

BDC	REFRIGERACION	ACEITE LIMPIO	OXID. TERMICA E INCINERACION	ABSORCION	ADSORCION	CONDENSACION
CONDENSADO	98 %	97%	99%	92%	97%	97%
5.60	5.48	5.44	.00	5.16	5.44	5.44
6.31	6.18	6.12	.00	5.80	6.12	6.12
7.01	6.87	6.80	.00	6.45	6.80	6.80
7.71	7.55	7.47	.00	7.09	7.47	7.47
8.41	8.24	8.15	.00	7.73	8.15	8.15
9.11	8.93	8.83	.00	8.38	8.83	8.83
9.81	9.61	9.51	.00	9.02	9.51	9.51
10.50	10.29	10.19	.00	9.66	10.19	10.19
11.21	10.99	10.87	.00	10.31	10.87	10.87
11.91	11.67	11.55	.00	10.96	11.55	11.55
12.61	12.36	12.23	.00	11.60	12.23	12.23
13.31	13.04	12.91	.00	12.25	12.91	12.91
14.01	13.73	13.59	.00	12.89	13.59	13.59

Para gráfica ver anexo A.

4.15 Valor anual estimado de hidrocarburos recuperados en pesos, considerando \$6.30/Litro y 335 días hábiles.

Tabla 24. \$ RECUPERADOS ANUALES

BDC Condensado	Refrigeración 98%	Aceite Limpio 97%	Incineración 99%	Absorción 92%	Adsorción 97%	Condensación 97%
5.6	1,841,454.84	1,822,664.49	0.00	1,728,712.71	1,822,664.49	1,822,664.49
6.31	2,074,925.01	2,053,752.31	0.00	1,947,888.79	2,053,752.31	2,053,752.31
7.01	2,305,106.87	2,281,585.37	0.00	2,163,977.88	2,281,585.37	2,281,585.37
7.71	2,535,288.72	2,509,418.43	0.00	2,380,066.96	2,509,418.43	2,509,418.43
8.41	2,765,470.58	2,737,251.49	0.00	2,596,156.05	2,737,251.49	2,737,251.49
9.11	2,995,652.43	2,965,084.55	0.00	2,812,245.14	2,965,084.55	2,965,084.55
9.81	3,225,834.29	3,192,917.61	0.00	3,028,334.23	3,192,917.61	3,192,917.61
10.5	3,452,727.83	3,417,495.92	0.00	3,241,336.33	3,417,495.92	3,417,495.92
11.21	3,686,198.00	3,648,583.74	0.00	3,460,512.41	3,648,583.74	3,648,583.74
11.91	3,916,379.86	3,876,416.80	0.00	3,676,601.50	3,876,416.80	3,876,416.80
12.61	4,146,561.71	4,104,249.86	0.00	3,892,690.59	4,104,249.86	4,104,249.86
13.31	4,376,743.57	4,332,082.92	0.00	4,108,779.68	4,332,082.92	4,332,082.92
14.01	4,606,925.42	4,559,915.98	0.00	4,324,868.76	4,559,915.98	4,559,915.98

Para gráfica ver anexo A.

Costo de hidrocarburos en pesos, por año recuperado, considerando \$ 6.30 / litro y 335 días hábiles.

$$\text{FACTOR DE SERVICIO} = 0.8 \text{ (335 DÍAS/AÑO)}$$

$$\text{BDC} * \text{EFIC.} * 335 \text{ DÍAS} * 158.987 \text{ LT/BARR} * \$6.30/\text{LT}$$

4.16 BDC de hidrocarburos líquidos emitidos a la atmósfera utilizando una eficiencia determinada.

$$BDC \text{ EMITIDOS A LA ATMÓSFERA} = BDC \text{ RECUPERADOS} * (1 - \% \text{ EFIC.})$$

Tabla 25. BDC de Hidrocarburos Líquidos emitidos a la Atmósfera.

BDC	REFRIGERACION	ACEITE LIMPIO	OXID. TERMICA E INCINERACION	ABSORCION	ADSORCION	CONDENSACION
CONDENSADO	98 %	97%	99%	92%	97%	97%
5.60	.11	.17	.06	.45	.17	.17
6.31	.13	.19	.06	.50	.19	.19
7.01	.14	.21	.07	.56	.21	.21
7.71	.15	.23	.08	.62	.23	.23
8.41	.17	.25	.08	.67	.25	.25
9.11	.18	.27	.09	.73	.27	.27
9.81	.20	.29	.10	.78	.29	.29
10.50	.21	.32	.11	.84	.32	.32
11.21	.22	.34	.11	.90	.34	.34
11.91	.24	.36	.12	.95	.36	.36
12.61	.25	.38	.13	1.01	.38	.38
13.31	.27	.40	.13	1.06	.40	.40
14.01	.28	.42	.14	1.12	.42	.42

Para gráfica ver anexo A.

Nota 1: los porcentajes de eficiencia de los sistemas se obtuvieron de información de los fabricantes.

$$LB/DÍA \text{ EMITIDA ALA ATM.} = [BDC \text{ EMITIDOS} * FT^{3}/0.178 \text{ BARRILES} * 45.4542] * [1 - \% \text{ EFIC.}] =$$

Tabla 26. LB/DÍA de Hidrocarburos Líquidos emitidos a la Atmósfera.

BDC	REFRIGERACION	ACEITE LIMPIO	OXID. TERMICA E INCINERACION	ABSORCION	ADSORCION	CONDENSACION
CONDENSADO	98 %	97%	99%	92%	97%	97%
5.60	28.62	42.93	14.31	114.49	42.93	42.93
6.31	32.20	48.30	16.10	128.80	48.30	48.30
7.01	35.78	53.67	17.89	143.12	53.67	53.67
7.71	39.36	59.04	19.68	157.43	59.04	59.04
8.41	42.93	64.40	21.47	171.74	64.40	64.40
9.11	46.51	69.77	23.26	186.05	69.77	69.77
9.81	50.09	75.14	25.05	200.36	75.14	75.14
10.50	53.65	80.47	26.82	214.60	80.47	80.47
11.21	57.25	85.88	28.63	229.01	85.88	85.88
11.91	60.82	91.24	30.41	243.30	91.24	91.24
12.61	64.40	96.60	32.20	257.61	96.60	96.60
13.31	67.98	101.97	33.99	271.92	101.97	101.97
14.01	71.56	107.34	35.78	286.23	107.34	107.34

Para gráfica ver anexo A.

Tabla 27. LB/1000 GAL emitidos a la Atmósfera.

BDC	REFRIGERACION	ACEITE LIMPIO	OXID. TERMICA E INCINERACION	ABSORCION	ADSORCION	CONDENSACION
CONDENSADO	98 %	97%	99%	92%	97%	97%
5.60	.17	.26	.09	.68	.26	.26
6.31	.17	.26	.09	.68	.26	.26
7.01	.17	.26	.09	.68	.26	.26
7.71	.17	.26	.09	.68	.26	.26
8.41	.17	.26	.09	.68	.26	.26
9.11	.17	.26	.09	.68	.26	.26
9.81	.17	.26	.09	.68	.26	.26
10.50	.17	.26	.09	.68	.26	.26
11.21	.17	.26	.09	.68	.26	.26
11.91	.17	.26	.09	.68	.26	.26
12.61	.17	.26	.09	.68	.26	.26
13.31	.17	.26	.09	.68	.26	.26
14.01	.17	.26	.09	.68	.26	.26

Para gráfica ver anexo A.

Actualmente, la agencia de protección ambiental (E.P.A.) establece en su reglamento que el máximo permisible de emisión de vapores de hidrocarburos a la atmósfera para los sistemas de recuperación de vapores es de .29 lb. de vapores orgánicos exentos de metano/1000 gal. de gasolina cargada, (35 miligramos/litro).

Se hace notar que en la Bahía de San Francisco, se ha adoptado 0.083 de vapores orgánicos exentos de metano/1000 gal de gasolina cargada como estándar voluntario.

4.17 Costo estimado de las instalaciones en dólares a diferentes capacidades.

Considerando un costo de equipo(b) de \$1'754,150.00 y una capacidad de equipo(b) de 1'367,000.00 gal/día de hidrocarburos cargados en la Terminal

$$COSTO EQUIPO_a = COSTO EQ_b * (CAPAC. EQ. a / CAPAC. EQ_b)$$

Tabla 28. Costo estimado de las Instalaciones.

CAPACIDAD EQUIPO "a" GAL/DIA	CAPACIDAD EQUIPO "a" BDC	COSTO EQUIPO "a" (I)
168000	4000	\$ 215,579.51
189000	4500	\$ 242,526.95
210000	5000	\$ 269,474.39
231000	5500	\$ 296,421.83
252000	6000	\$ 323,369.27
273000	6500	\$ 350,316.71
294000	7000	\$ 377,264.15
315000	7500	\$ 404,211.59
336000	8000	\$ 431,159.03
357000	8500	\$ 458,106.47
378000	9000	\$ 485,053.91
399000	9500	\$ 512,001.35
420000	10000	\$ 538,948.79

4.18 Recuperación de la inversión por costo de adquisición.

Considerando los siguientes costos anuales de operación y mantenimiento en dólares, a diferentes años y un interés del 20.16% anual (banco de México).

Tabla 29. Costo por Unidad	
	DOLARES VALOR PRESENTE
COSTO DE LA UNIDAD	(1)
COSTO ANUAL DE OPERACION	\$ 55,000.00
COSTO ANUAL MANTTO.	\$ 30,000.00

COSTO TOTAL = COSTO UNIDAD + COSTO MANTTO. + COSTO OPERACIÓN.

Tabla 30. Costo Total.			
BDC @ RECUPERAR	VALOR ANUAL RECUPERADO @ 97% EFIC. EN DOLARES	COSTO UNIDAD (1)	UNIDAD + OP. + MANTTO. @ 1 AÑO
4.90	\$ 44,172.67	\$ 215,579.51	\$ 300,579.51
5.60	\$ 50,483.05	\$ 242,526.95	\$ 327,526.95
6.31	\$ 56,793.43	\$ 269,474.39	\$ 354,474.39
7.01	\$ 63,103.81	\$ 296,421.83	\$ 381,421.83
7.71	\$ 69,414.19	\$ 323,369.27	\$ 408,369.27
8.00	\$ 72,065.40	\$ 350,316.71	\$ 435,316.71
8.41	\$ 75,724.57	\$ 377,264.15	\$ 462,264.15
9.11	\$ 82,034.95	\$ 404,211.59	\$ 489,211.59
9.81	\$ 88,345.33	\$ 431,159.03	\$ 516,159.03
10.50	\$ 94,621.83	\$ 458,106.47	\$ 543,106.47
11.21	\$ 100,974.56	\$ 485,053.91	\$ 570,053.91
11.91	\$ 107,276.47	\$ 512,001.35	\$ 597,001.35
12.61	\$ 113,586.86	\$ 538,948.79	\$ 623,948.79

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

Como ya vimos anteriormente, las pérdidas por evaporación es un proceso natural, según el cual un líquido es convertido a vapor con la subsecuente pérdida a la atmósfera. El líquido podría estar libre o podría estar encerrado en un contenedor, tal como un tanque de almacenamiento de combustible. Por definición, las pérdidas por evaporización ocurren únicamente cuando el vapor llega hasta la atmósfera y son comunes en todas las ramas de la industria del petróleo. Por lo tanto, es definitivo que no podemos evitar la emisión de vapores de gasolina a la atmósfera, pero sí las podemos controlar.

Tomando como base el análisis técnico que se realizó en la tabla # 13 del Capítulo III, se pueden derivar las siguientes conclusiones para la selección de un sistema de recuperación de vapores.

Conclusión de sistema de compresión absorción y termo-oxidación.

Si bien pudiéramos pedir que la válvula automática redujera su tiempo de respuesta de 30 seg. a una operación instantánea de 1 seg., nunca podríamos predecir la descalibración del medidor de concentración de hidrocarburos y por lo tanto, presentarse la explosión.

El riesgo de esta tecnología, se encuentra propiamente en la compresión de vapores, que en un momento dado puedan provocar una explosión; pero no en cambio así, podemos desechar la termo-oxidación, la cual cubriendo las distancias adecuadas, puede operarse con seguridad en las terminales.

A efecto de aprovechar el sistema del termo-oxidador, se tendrían que aplicar distancias seguras del incinerador a nuestras instalaciones de operación a más de 100 metros de distancia de llenaderas, descargaderas, casa de bombas, tanques y tuberías.

El sistema termo-oxidador se lleva a cabo por incineración de gases, por lo tanto, los gases de combustión se envían a la atmósfera con una concentración de hidrocarburos de aproximadamente 3mg/lt y a una temperatura de 982 °C.

Luego entonces, este sistema no aplica, porque produce emisiones a la atmósfera; las distancias que maneja de instalación sobrepasan lo requerido para una planta que no tiene mucho espacio para su instalación, aparte de que este sistema tiene riesgo de explosión lo cual puede ser catastrófico para una ciudad como el D.F. que esta densamente poblado.

Conclusión de sistemas de incineración.

A continuación, algunas de las causas por las cuales no seleccionar un sistema de Incineración para su instalación en la Cd. de México:

Alto costo de combustible. Un sistema de incineración puede ser altamente costoso, mes tras mes se tiene que estar comprando gas butano para quemar los vapores de gasolina que son capturados, y no existen productos recuperados para reducir esos costos.

Riesgo de fuego. Los sistemas de incineración son sistemas de fuego y se tienen una fuente de ignición colocada cerca del almacenamiento de combustible y áreas de carga, donde una mala condición podría causar un fuego catastrófico.

Alta contaminación de CO (2), CO, SO(x) y NO(x). Porque los VOC's, y combustible suplementarios están siendo oxidados dentro de CO (2), CO, SO(x) y NO(x) y proporcionan un mayor riesgo de contaminación cuando los VOC's son incinerados.

Alto costo inicial de capital, alto costo de mantenimiento y deterioro de la eficiencia con el paso del tiempo. Usa catalizadores tóxicos, plomo, arsénico, mercurio, sulfuro, halógenos; la distancia mínima de instalación de todo sistema que maneje gasolina es de 100 mts.

Alta concentración de VOC's. Pueden producir alta temperatura en el lecho del catalizador de 1000-1100°C causando fallas del catalizador.

La eficiencia de destrucción de VOC's depende de la posición, la concentración del catalizador, tiempo de residencia y velocidad en el espacio. El sistema debería ser diseñado para un radio en específico de volumen de entrada al catalizador.

Conclusión de sistemas de Adsorción-Absorción.

En caso de seleccionar un sistema de Adsorción-Absorción para la recuperación de vapores, las torres de absorción-desorción deberán ubicarse a distancias seguras para operación de las instalaciones, a más de 100 mts de distancia de llenaderas de auto tanques, descargaderas, casa de bombas, tanques, poliductos y bridas de tubería.

Este equipo requiere de carbón activado, el cual será removido periódicamente, de lo contrario disminuye la eficiencia del sistema, ya que el carbón actúa como absorbedor.

Este sistema genera residuos industriales como el carbón activado degradado, al cual se le deberán realizar sus análisis cretib y obtener la autorización de sedesol para su tratamiento y disposición final; etilen-glicol, residuo industrial que deberá dársele disposición final y que genera residuos de carbón activado.

Falla de indicadores de temperatura.

En caso de derrames en las áreas de llenaderas, tanques, casa de bombas, descargadera y poliductos, los vapores podrían desplazarse hacia el área de las torres de absorción-desorción, produciendo una combustión de los vapores e incendiando la fuga que los provoca.

Derivado de lo anterior, el sistema Adsorción-Absorción no es viable para su instalación en la ciudad de México.

Conclusión de sistemas de Adsorción de carbón

La deshumidificación del torrente de vapor es requerida, la eficiencia decrece en relación al incremento de la humedad.

Potencial riesgo de fuego en lechos, puede ocurrir combustión espontánea, a temperaturas lecho arriba de 350 °F, debido a la oxidación catalítica, generando calor exotérmico.

La eficiencia decrece con el incremento de la temperatura y puede requerirse un tratamiento secundario de agua deshechada.

Existe también un costoso reemplazo de carbón, tanto como este pierda su capacidad adsorciva, cada vez que éste es regenerado. El carbón muerto es un desperdicio riesgoso, el cual requiere de eliminación especial.

La distancia mínima de instalación de todo sistema que maneje gasolina son 100 mts., como éste es un sistema que maneja fuego, genera residuos contaminantes y algunos de los componentes que son empleados para el proceso de absorción, requieren tratamiento especial y la eficiencia va a depender de la frecuencia con que se cambie el carbón y de la capacidad adsorciva de éste, considero que este sistema no es idóneo para su instalación en la Ciudad de México.

Conclusión de sistemas de Adsorción de de aceite pobre.

Este equipo es recomendable para ser instalado en la Ciudad de México, porque la distancia mínima de instalación es 30 mts. a llenaderas.

Los costos de operación y mantenimiento son de aproximadamente \$0.0001 US por galón cargado.

Este sistema recupera combustible y de alguna manera se va pagando con el tiempo.

Las desventajas que presenta son las siguientes:

- ✓ Produce emisión a la atmósfera.
- ✓ La eficiencia del sistema depende de la capacidad de absorción del fluido empleado.
- ✓ Se proponen unidades duales de regeneración, para ofrecer mayor flexibilidad y reducir el riesgo de retraso durante la carga de combustible, debido a mal funcionamiento del equipo. Esto es, requiere de dos equipos para asegurar cualquier demanda y trabajo continuo.

Conclusión de sistemas de Refrigeración.

Derivado del análisis que se llevó a cabo en los capítulos 3 y 4, considero que un sistema de recuperación de vapores por refrigeración es la mejor inversión para una planta de almacenamiento de gasolina ubicada en la Cd. de México por las siguientes razones:

El equipo de refrigeración, por sus bajas temperaturas de operación, es más confiable, sin embargo puede ser afectado por flama directa o radiación, por lo cual se recomiendan distancias seguras que definidas en 30 mts. a llenaderas, 40 mts. a casa de bombas y diferentes distancias a tanques de almacenamiento.

Ventajas

1. Bajo costo de operación, si el costo del nitrógeno no es incluido
2. Operación simple

Desventajas

1. Alto costo del nitrógeno si no es usado para otro propósito.
2. Alto costo inicial

Aplicaciones

Si existe un uso para el nitrógeno vaporizado después de ser usado para la condensación de los VOC's, este puede ofrecer una alternativa económica.

En cuanto a seguridad este método que emplea la expansión directa, asegura la máxima recuperación con el mínimo costo de operación. Una vez que los vapores entran al sistema de recuperación de vapor, su manejo se realiza por debajo del punto de expansión "flash point". Nunca ha habido ningún fuego o explosión atribuible al sistema. Para uso en áreas densamente pobladas este sistema representa la máxima seguridad sobre los otros sistemas.

De acuerdo al análisis técnico de los sistemas de recuperación de vapores, para bajas capacidades de gasolina cargada, la recuperación de hidrocarburos es menor y debido a los altos costos de inversión, operación y mantenimiento, desde el punto de vista económico, no se justifica la adquisición de un sistema de recuperación; sin embargo debemos estar conscientes de la protección al ambiente y del equilibrio ecológico.

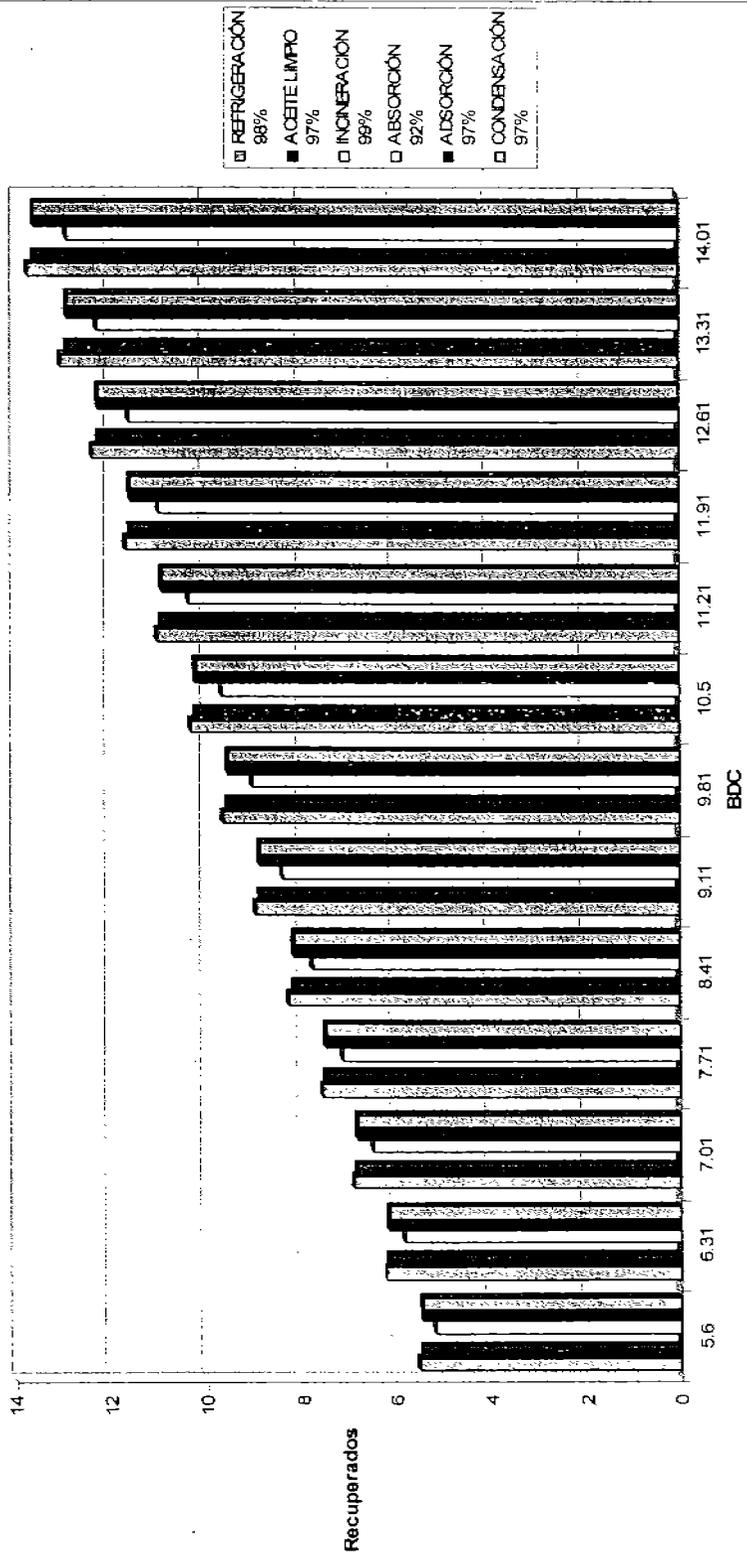
Para cumplir con las regulaciones citadas por la EPA, el costo de un sistema recuperador de vapor, se estima que es de 1.5 a 2 veces mayor que el costo de un sistema de incineración, sin embargo, el costo de la operación y mantenimiento de un sistema de incineración puede ser elevado, ya que mes tras mes se quema combustible, y no existen productos recuperados para reducir esos costos. Sin embargo, este sistema de recuperación de vapores tiene la virtud de retrabajar los vapores, convertirlos a líquido (gasolina) y que éste sea devuelto a los tanques de almacenamiento para su venta posterior.

El costo de capital para 950,000 litros por día, en un carro tanque terminal, es estimado en el rango de \$176,000 a \$194,000 para una unidad recuperadora de vapores y \$140,000 para una unidad incineradora. Los porcentajes anualizados de costos son estimados en \$20,600 para una recuperadora de vapor y \$29,800 para incineradora de vapor. El valor recuperado es aproximadamente \$0.10 por litro.

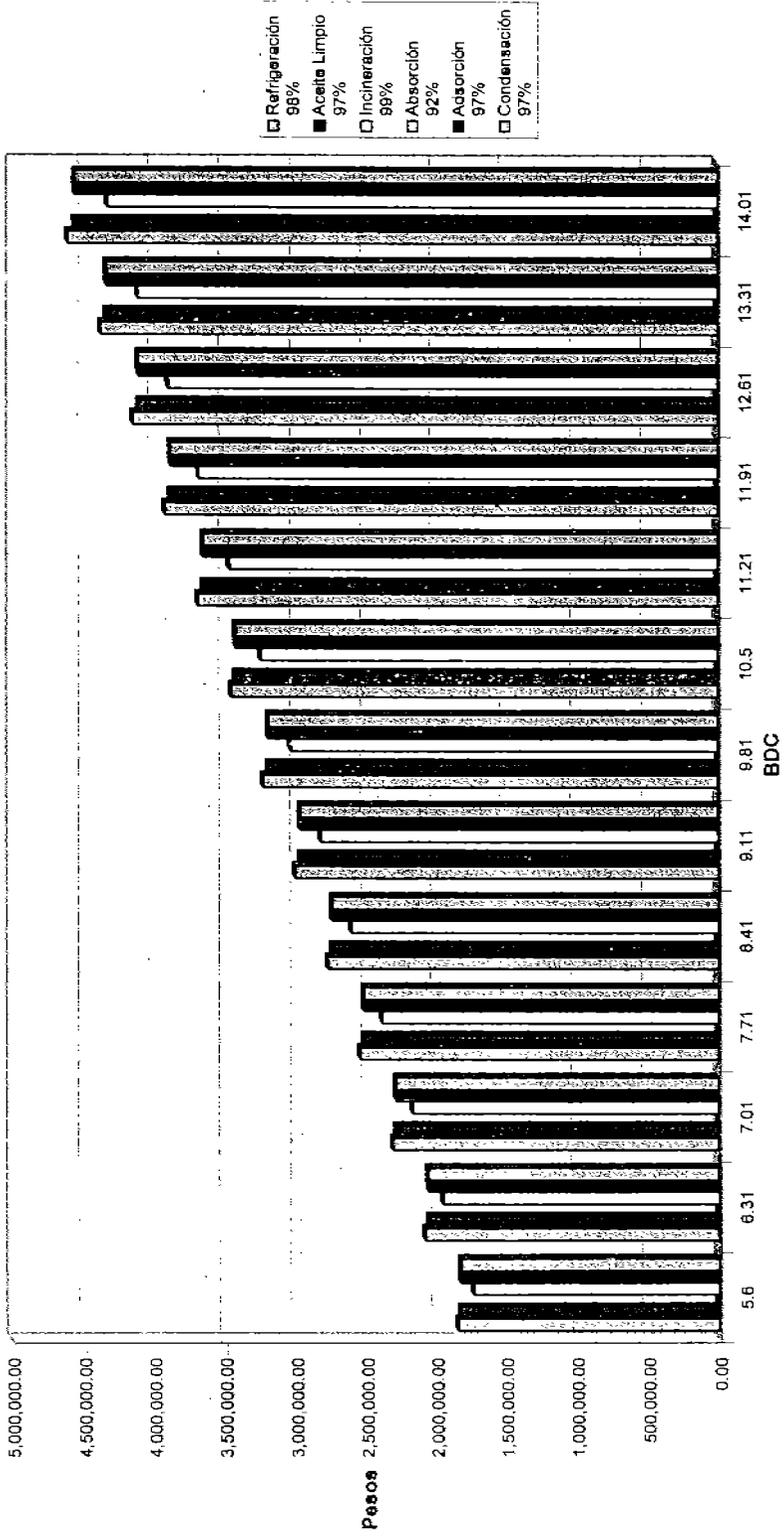
Si los sistemas de control de vapores son usados en los puntos de entrega de las pipas (estaciones de servicio, plantas pequeñas o comercios), los niveles de vapor de hidrocarbono en los tanques de servicio de estas fuentes podrían aproximarse a un factor de emisión de saturación de 1400 mg/lt., lo cual representa alta contaminación, que precisa la necesidad de recuperar los vapores emitidos a la atmósfera.

ANEXO A

Barriles/Día a recuperar



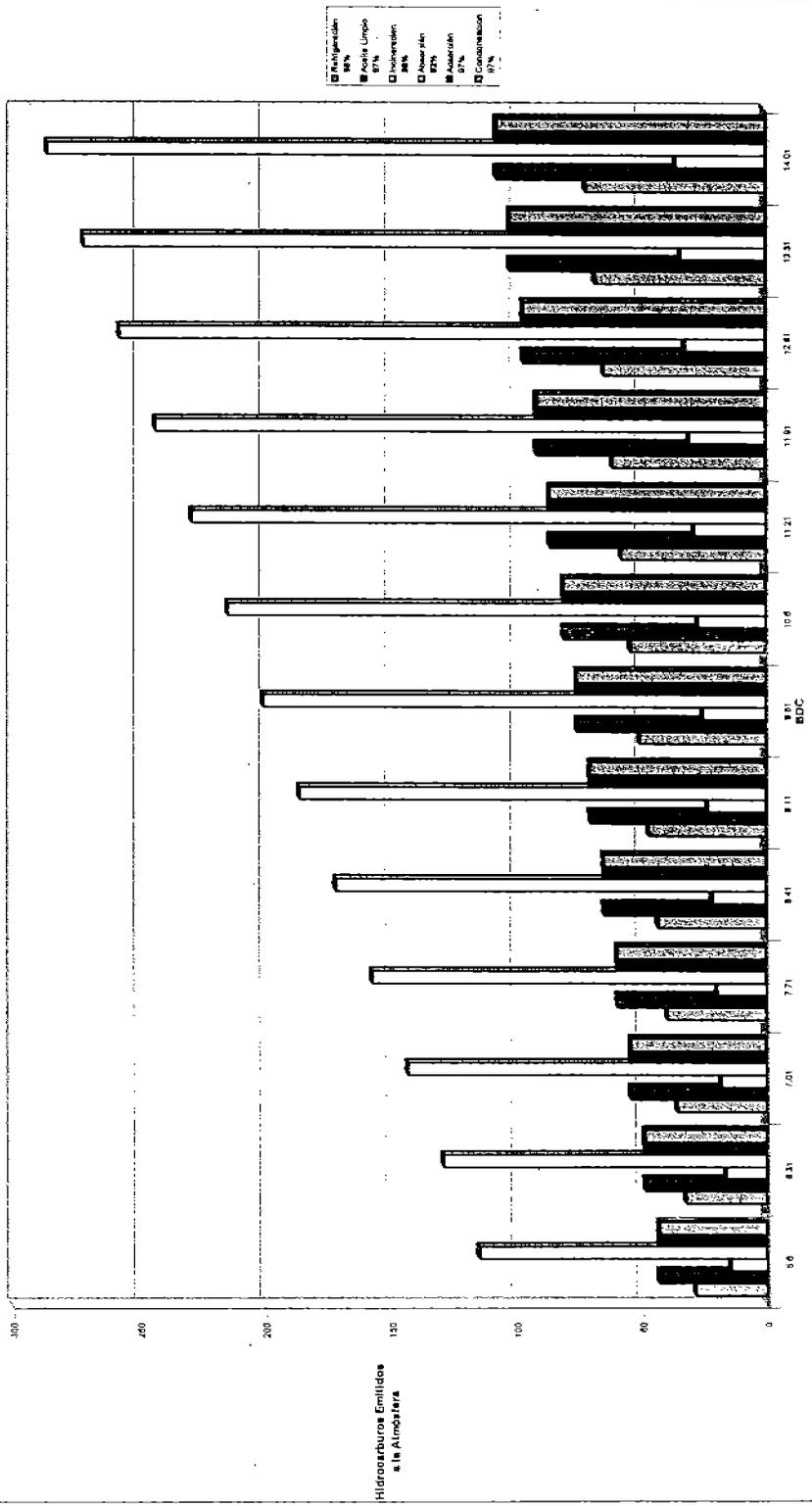
\$ Recuperados Anuales



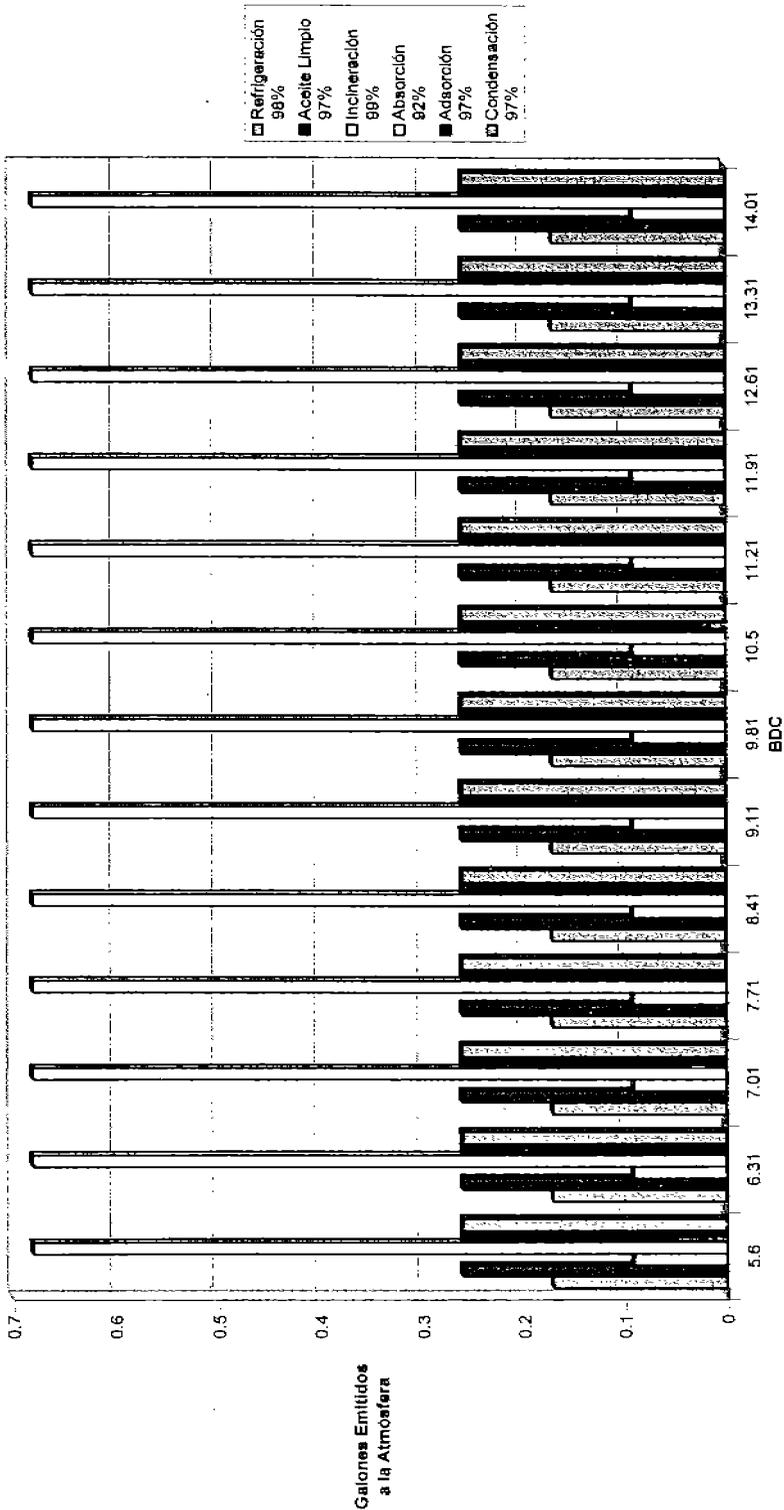
BDC de Hidrocarburos Líquidos Emitidos a la Atmósfera



LB/Día De Hidrocarburos Líquidos Emitidos a la Atmósfera



LB/1000 GAL Emitidos a la Atmósfera



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales Productos de la Refinación del Petróleo.	5
Figura 2. Esquema de Refinería Típica.	6
Figura 3. Refinación de Gasolina.	7
Figura 4. Composición en Hidrocarburos de los Componentes de una Gasolina.	10
Figura 5. Destilación Atmosférica.	15
Figura 6. Destilación al Vacío.	16
Figura 7. Reformado Catalítico.	17
Figura 8. Cracking Catalítico.	18
Figura 9. Gasolina de Alkilación.	20
Figura 10. Mezclado de Gasolina.	22
Figura 11. Refinerías en México.	23
Figura 12. Muestra el Aumento de los Vehículos de Motor Durante 1924-1960.	25
Figura 13. Muestra el Consumo de Gasolina en México de 1925-1960.	26
Figura 14. Dióxido de Azufre.	29
Figura 15. Monóxido de Carbono.	30
Figura 16. Dióxido de Nitrógeno.	30
Figura 17. Ozono.	32
Figura 18. Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC's, Volatile Organic Compounds)	35
Figura 19. Almacenamiento de Gasolina en Refinería.	39
Figura 20. Almacenamiento de Gasolina en Pipa y Tanque de Gasolinera.	40
Figura 21. Llenaderas de Pipas en Planta de Almacenamiento de Gasolina.	40
Figura 22. Carga de Gasolina con Tubería Sumergida.	41
Figura 23. Carga de Gasolina por Arriba.	41
Figura 24. Carga de Gasolina por Abajo.	42
Figura 25. Fuga de Gasolina en Conexión de Tubería-Pipa-Recuperadora de Vapor.	43
Figura 26. Fuga de Gasolina cuando es despachada a los Automóviles.	43
Figura 27. Estaciones de servicio de Gasolina.	43
Figura 28. Proceso de Recuperación de Vapores (RV).	46
Figura 29. Recuperación de Vapores (RV), Diagrama Unifilar.	46
Figura 30. Diagrama Refrigeración por Expansión Directa.	52
Figura 31. Recuperación de Vapores por Refrigeración.	53
Figura 32. Sistema Recuperación de vapores por método de Absorción-absorción.	59
Figura 33. Proceso de RV Absorción-absorción.	60
Figura 34. Recuperación de Vapores por Incineración.	62
Figura 35. Sistema de Recuperación de vapores Adsorción de Carbón.	64
Figura 36. Sistema de Recuperación de Vapores por ABSORCIÓN de ACEITE POBRE.	65
Figura 37. Mezcla de Aire - Hidrocarburos.	72

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Historia de la Refinación.	4
Tabla 2. Fracciones Obtenidas en la Destilación del Petróleo.	8
Tabla 3. Parafinas Típicas.	11
Tabla 4. Alquenos.	12
Tabla 5. Naftenos Típicos.	12
Tabla 6. Aromáticos Típicos.	13
Tabla 7. Alquinos.	13
Tabla 8. Proceso de Destilación Atmosférica.	15
Tabla 9. Proceso de Destilación al Vacío.	16
Tabla 10. Ejemplo de Composición Química de los Vapores de Gasolina.	27
Tabla 11. Análisis de Composición de 15 Muestras de Motor a Gasolina.	27
Tabla 12. Metas Ambientales del Acta del Aire Limpio.	37
Tabla 13. Distancia mínima de instalación de Recuperación de Vapores .	54
Tabla 14. Comparativo de Sistemas de Recuperación de Vapores.	67
Tabla 15. Consumo de Gasolina Premium.	69
Tabla 16. Consumo de Gasolina Magna.	69
Tabla 17. Consumo Total de Gasolina Premium y Magna	69
Tabla 18. Galones Manejados.	70
Tabla 19. Composición Química de vapores de gasolina	70
Tabla 20. Mezcla Aire - Hidrocarburos	71
Tabla 21. Propiedades de hidrocarburos.	72
Tabla 22. Masa de Vapores de Hidrocarburos Generados.	73
Tabla 23. Barriles / Día a recuperar.	74
Tabla 25. BDC de Hidrocarburos Líquidos emitidos a la Atmósfera.	75
Tabla 26. LB/DÍA de Hidrocarburos Líquidos emitidos a la Atmósfera.	75
Tabla 27. LB/1000 GAL emitidos a la Atmósfera.	76
Tabla 28. Costo estimado de las Instalaciones.	76
Tabla 29. Costo por Unidad	77
Tabla 30. Costo Total.	77

GLOSARIO.

Aceite o crudo: Es la porción del petróleo que es líquida en el yacimiento, y permanece líquida a condiciones atmosféricas de presión y temperatura.

Ácido : Compuesto que cuando se disuelve en agua produce iones H^+ .

Alambique.- existen varias fuentes modernas en la actualidad para los alambiques, y pueden ser de gas y/o eléctricas para calentarlas, pero las parrillas eléctricas son más seguras para trabajar que las flamas directas.

Alcano: Cualquier miembro de la serie saturada de los hidrocarburos. También se les llama parafinas.

Alcohol: Compuesto que tiene el grupo funcional $-OH$.

Alquilación: Proceso para la producción de un componente de gasolina de alto octano por síntesis de butilenos con isobutano.

Alquitrán: Líquido viscoso, de olor característico, obtenido por destilación seca de productos diversos (hulla, lignito, turba, madera, esquistos bituminosos).

Antraceno: Hidrocarburo aromático obtenido del alquitrán de hulla.

Aromáticos: Compuesto de carbono e hidrógeno que comúnmente contiene cuando menos un anillo bencénico con seis átomos de carbono.

Asfalto: Mezcla de hidrocarburos de color negruzco, muy viscosa, usada en pavimentos y revestimientos de muros.

Benceno: Hidrocarburo de fórmula C_6H_6 , perteneciente a la serie cíclica aromática, que se obtiene de la destilación seca de la hulla. Es un líquido incoloro, volátil e inflamable.

Butano: Hidrocarburo saturado gaseoso (C_4H_{10}), presente en las emanaciones gaseosas de los pozos de petróleo y de los productos del cracking de los aceites pesados.

Catalizador: Agente o sustancia capaz de acelerar o retardar una reacción, sin alterar el resultado final de la misma. Sustancia que aumenta la velocidad de un proceso químico sin consumirse en la reacción.

Coque: Materia carbonosa sólida y de color gris, resultante de la destilación del carbón.

Coquización: Proceso de descomposición térmica que produce hidrocarburos ligeros a partir de residuos pesados. Un subproducto de este proceso es el coque.

Cracking O Craqueo: Transformación de las fracciones del petróleo en productos de menor peso molecular, análogos a la bencina. Proceso en el que se rompe y modifica la estructura molecular de los hidrocarburos contenidos en el petróleo, para transformar los productos pesados en productos ligeros de mayor valor comercial.

Craqueo Catalítico: Rompimiento y modificación de la estructura molecular que se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

Crudo: Petróleo aún sin procesar, tal y como se obtiene del subsuelo.

Crudo Ligero: Petróleo con baja densidad y viscosidad. Normalmente tiene gran contenido de destilados.

Crudo Pesado: Petróleo con alta densidad y viscosidad, y generalmente bajo contenido de destilados.

Desintegración: Rompimiento molecular por medio de altas temperatura y presión para formar fragmentos más pequeños.

Destilación: Operación que se realiza calentando cuerpos sólidos y, recogiendo los gases y vapores que se desprenden. Proceso que consiste en hervir un líquido para formar vapor y luego condensar el vapor para formar nuevamente el líquido. Se usa para separar compuestos líquidos de sus impurezas.

Destilación Fraccionada: Proceso de destilación en donde los compuestos que tienen diferentes temperaturas de ebullición pueden ser separados. La destilación se efectúa calentando la mezcla en un recipiente (retorta) para provocar la ebullición del componente más volátil, y obligando a los vapores a pasar por un refrigerante, donde se enfrían y se condensan. Progresivamente se modifican tanto la composición de la mezcla contenida en el recipiente, como la del vapor que está en equilibrio con ella. Es, pues, posible recoger el destilado en fracciones de diferente composición; la más volátil y la menos volátil se recogen separadamente y las fracciones intermedias se destilan de nuevo, hasta lograr la separación en los diversos componentes de la mezcla.

Desulfuración: Proceso de eliminación de compuestos de azufre a las fracciones del petróleo.

Esquisto Bituminoso: Roca arcillosa de alto contenido en materia orgánica.

Gas Natural: Es la porción del petróleo que existe en fase gaseosa o en solución en el aceite en los yacimientos, y es gaseosa a condiciones atmosféricas.

Gasolina: Líquido incoloro, volátil e inflamable, procedente de la mezcla de hidrocarburos. Se emplea como combustible en los motores de explosión.

Gravimetría: Parte de la geofísica que trata del estudio y medición de la gravedad terrestre.

Hidrocarburo: Se les define como compuestos químicos de carbón (76 a 86%) e hidrógeno (14 a 24%). Elementos como el metano, etano, propano, butano y pentano entre otros son hidrocarburos que forman parte de otros compuesto de hidrocarburos como gas natural y petróleo.

Hidrocarburos aromáticos: los hidrocarburos aromáticos son nombrados así porque muchos de ellos despiden fuertes aromas, además de poseer propiedades químicas muy especiales. Son hidrocarburos que presentan una estructura molecular tipificada por el benceno, pero comprenden cientos de compuestos semejantes como el tolueno, xileno, cumeno, etc. Son compuestos de muy buen índice de octano y de poca susceptibilidad al TEP. A causa de mayor densidad, dan más calorías por litro y por lo mismo más rendimiento en kilometraje.

Hulla: Combustible mineral sólido procedente de la fosilización de sedimentos vegetales del periodo carbonífero. Su poder calorífico oscila entre 7,000 y 9,000 cal/kg.

Isomerización: Procedimiento que convierte la cadena recta de los hidrocarburos parafínicos en una cadena ramificada. El rearrreglo de la estructura de un compuesto sin aumentar o disminuir ninguno de sus componentes.

Nafta: Fracción ligera del petróleo natural, que se obtiene en la destilación de la gasolina.

Naftaleno (Naftalina): Hidrocarburo sólido, procedente del alquitrán de hulla, usado como desinfectante.

Naftenos: Hidrocarburos cíclicos saturados, generalmente contienen cinco o seis carbonos en el anillo.

Número De Octano: Índice de calidad de la gasolina para motor, el cual se obtiene por comparación con el iso octano.

Lícuar gases: la licuación de los gases se lleva a cabo, modificando las propiedades de estos, ya sea variando la presión atmosférica a la cual está sometido el gas dentro de un sistema, otra es variando la temperatura o usando catalizadores para cambiar sus propiedades es pasar de un estado de materia a otro, gas-líquido.

Olefina: Hidrocarburo de fórmula general C_nH_{2n} , en la que existe el agrupamiento $-C =$ o doble enlace.

Parafina: Mezcla de hidrocarburos alifáticos saturados, de fórmula general C_nH_{2n+2} .

Petróleo: Es una mezcla que se presenta naturalmente, de hidrocarburos en las fases gaseosa, líquida y/o sólida. En ocasiones contiene impurezas, como azufre y nitrógeno. También llamado "aceite mineral". Líquido aceitoso, de olor fuerte, más ligero que el agua. Su color varía entre amarillo, verde o casi negro. Se encuentra en el interior de la tierra y se compone de carbono e hidrógeno.

Propano: Hidrocarburo saturado de tres carbonos. Es un gas incoloro, inflamable, que se halla en el gas natural. Sirve como combustible.

Prospección: Conjunto de métodos y técnicas empleadas en la búsqueda de yacimientos de minerales útiles, aguas subterráneas e hidrocarburos líquidos o gaseosos.

Queroseno (Kerosene): Fracción del petróleo bruto que destila, aproximadamente, entre 150 y 300°C. Se emplea como carburante.

Refinación: La refinación es un proceso por el cual se recibe petróleo crudo, y este se somete a diversos tratamientos (Fraccionamiento, Desintegración, Reforma, Combinación y mezcla de materiales) para producir Gasolina con y sin plomo, Gas LP, Combustibles, Asfaltos, Coque, Azufre.

Sistemas de recuperación de vapores: es un conjunto de accesorios, tuberías, conexiones y equipos especialmente diseñados para recuperar y controlar la emisión de los vapores de gasolina producidos en las operaciones de transferencia de combustible en las estaciones de servicio y estaciones de autoconsumo, que de otra manera serían escapados libremente a la atmósfera.

Tolueno: Hidrocarburo (metilbenceno) de la serie aromática, usado en la preparación de colorantes, disolventes, medicamentos y trinitrotolueno.

Torre De Destilación: Equipo en el cual se lleva a cabo el proceso de separación de las fracciones, mediante etapas sucesivas de evaporación y condensación

Trinitrotolueno O Trinitrotoluo (Tnt): Producto sólido cristalino, derivado del tolueno, que se usa como explosivo. Es tóxico y produce dermatitis.

Vaselina: Producto de consistencia pastosa, blanco o amarillento, constituido por una mezcla de hidrocarburos sólidos y aceites minerales pesados. Se obtiene como residuo de petróleos pobres en asfalto.

VOC(compuestos orgánicos volátiles): La volatilidad de la gasolina tiene un control específico en las regiones donde existen altas concentraciones de ozono en la atmósfera, porque combustibles muy volátiles emiten elevadas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), que reaccionan en la atmósfera produciendo ozono.

Xileno: Hidrocarburo aromático llamado también xilol.

Xilol: Hidrocarburo aromático presente en el alquitrán de hulla, líquido incoloro, de olor característico, que se emplea como disolvente.

Yacimientos De Hidrocarburos: Es la porción de una trampa geológica que contiene hidrocarburos, la cual se comporta como un sistema intercomunicado hidráulicamente. Los hidrocarburos ocupan los poros de la roca almacenante, quedan confinados por una roca impermeable en la parte superior e inicialmente se encuentran a alta presión y temperatura, debido a la profundidad del yacimiento.

BIBLIOGRAFÍA.

LAS GASOLINAS DE MÉXICO. ING. MIGUEL ANGEL ORELLANA WIARCO. PETRÓLEOS MEXICANOS "BIBLIOTECA CENTRAL".

INDUSTRY ENGINERY CHEMICAL. R. HERZOG. BIBLIOTECA CENTRAL. CIUDAD UNIVERSITARIA.

PETRÓLEO REFINACIÓN. PETROLEOS MEXICANOS "BIBLIOTECA CENTRAL".

QUÍMICA III. MIGUEL ANGEL DOMINGUEZ ORTIZ. EDITORIAL NUEVA IMAGEN. 1994.

REVISTAS

TECNO INDUSTRIA. NUMERO 20. FEBRERO - MARZO. 1995.

OCTANAJE.

CUESTIONARIO SOBRE GASOLINAS. SUBDIRECCIÓN DE PROTECCIÓN AMBIENTAL. VERSION DEL 24 DE OCTUBRE DE 1996. BIBLIOTECA IMP.

ENVIROMENT PROTECTION AGENCY(EPA).

SEMARNAP.

VAPOR CONTROL SYSTEMS. FEDERAL REGISTER / VOL. 55, No 120 / THURSDAY JUNE 21, 1990 / RULES AND REGULATION.

CHEMICAL PROCESSING EQUIPMENT. REVISED BY W.J. BRADFORD, P.E. CHAPTER 10.

PLANT DESIGN AND ECONOMICS FOR CHEMICAL ENGINEERS MAX S. PETERS Y KLAUS D. TIMMERHAUS. Third Ed.

DIRECCIONES ELECTRÓNICAS.

HTTP://IXCHEL.IMP.MX/FRAMES/ASAMBLEA/CUESTION.HTML

Chemical Engineering Online Buyers Guide - click here
http://redirect.che.com/buyersguide/bg_detail.lasso?ID=11664

OPD Online Chemical Buyers Directory - Activated Carbon Suppliers - click here
http://www.chemexpo.com/op_frameset.asp?Target=Chemicals&Query=Activated Carbon&Action=Search&SelNumber=&Offset=1&Section=Chemicals
Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center (GWRTAC) Vendor Information Database - click here

<http://www.gwrtac.org/html/vendors.html>

ECO Services International - Environmental Green Pages Activated Carbon Supplier link - click here

<http://eco-web.com/cgi-local/sfc?a=index/index.html&b=register/04352.html>

EU-USA-Interprise Environmental Technologies 2000 - click here

<http://www.itut.de/registration/usa/pages/usa.shtml>

VerticalNet Pollution Online Marketplace - click here

<http://www.pollutiononline.com/BuyersGuide/CompanyProfile.asp?CoID=7215>

NEW! Water Technology 2002 Online Buyer's Guide - Activated Carbon Equipment - click here

http://www.watertechonline.com/buyers_guide.asp?IndexID=8201

WaterWorld Product Guide & Showcases - click here

http://ww.pennnet.com/BuyersGuide/VendorProfile.cfm?Publication_ID=20&VENDOR_ID=57087&VERSION_NUM_VENDOR=2

Thomas Register of American Manufacturers - click here

http://www93.thomasregister.com/ss/.28579093104/TRcsrch.cgi?sid=28579093104&search_type=company&st=&script_name=TRcsrch.cgi&pn=&search_string=UnitedManufacturingInternational2000&wherefrom=&pdn=&json=y&indexpage=y

Chemical Equipment Magazine Online Suppliers Guide - Activated Carbon Adsorption Equipment - click here

<http://www.chemequipmag.com/Scripts/Complst.asp?RPTID=COMPLIST&CAT=10&SUBCATG=1&PRODCODE=00150&DBSEC=PD&SEARCHTEXT=activatedcarbon>

Environmental Protection Magazine Online Buyers Guide - click here

<http://www.eponline.com/buyersframe.html>

Water & Wastewater Products 2002 Product Directory - Activated Carbon - click here

<http://www.wwp-online.com/buyersframe.html>

Chemyclopedia 2003 - The Worldwide Guide to Chemicals & Services - click here

http://www.mediabrain.com/client/chemecyclop/BG1/listing1.asp?SessionID={05A08A95-C526-464C-8719-96B2AEC2716E}&l={B6BF29F2-8E60-47FC-AB50-72F37911AF2C}&ct_categoryID=&ct_categoryName=&lit_ListingTypeID=&Priority=99

Ask a ChE.com Activated Carbon Adsorption Equipment - click here

<http://www.askache.com/>

Water & Wastewater.com Help Forum - click here

<http://www.waterandwastewater.com/cgi-bin/yabb/YaBB.pl?board=general>

Warner Nicholson Engineering Consultants, PC - Gasoline Vapor Recovery Specialists - click here

<http://www.vaporcontrol.com/carbonequip.html>

Adsorption Research Inc. - Isotherm Carbon Testing & R&D - click here

<http://www.adsorption.com/>

Jordan Technologies - Vapor Recovery, Air Filtration and Engineering Services - click here

<http://www.jordantech.com/vapor.htm>

MTZ - Global Technologies Inc. - Your Activated Carbon Technology Resource

<http://www.mtzglobal.com/>

AQUACOSM.COM Directory of Water Treatment Professionals - click here

http://www.aquacosm.com/dir_results.asp?type=business&company=UMI-2000&state=CA

California Environmental Yellow Pages - Activated Carbon Filtration Products & Services - click here

<http://www.enviroyellowpages.com/California/California3.htm>

MotionNet.com Engineering Directory - click here

<http://motionnet.com/cgi-bin/search.exe?a=sc&no=37962>

Envirotech List of Environmental Products & Services Web Site Links - click here

http://www.envirotech-list.com/Top_Science_Environment_Water_Resources_Wastewater_Products_and_Services.html

DoDWorld.com - for Government Purchasing Agents - click here

http://www.dodworld.com/cgi-bin/company_details.pl?id=17507

U.S. Exporter's Yellow Pages - Environmental Technologies - Water Resources Equipment - click here

http://yellowpages.myexports.com/directory/listing_free.taf?id=86062&cat=EnvironmentalTechnologies&subcat=WaterResourcesEq./Serv.

ecplaza.net - Your Gateway to the Far-East - click here

<http://my.ecplaza.net/UMI2000ActivatedCarbon/>

Sunway Internet Information - China Network - click here

<http://www.sw365.com/co/?UMI2000>

www.recoveryvaporsystems.com