



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“TECNOLOGÍAS DISPONIBLES PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE
COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
VÍCTOR URIEL URUETA PÉREZ



MÉXICO, D.F. 2015



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Antonio Ortiz Ramírez.**

VOCAL: **Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara.**

SECRETARIO: **Profesor: Juan Pablo Aguayo Vallejo.**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Sergio Adrián García González.**

2° SUPLENTE: **Profesor: Alejandra Mendoza Campos.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: TORRE DE INGENIERÍA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. José Antonio Ortiz Ramírez

SUSTENTANTE:

Víctor Uriel Urueta Pérez

CONTENIDO

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	2
3. Desarrollo.....	3
3.1. Principales contaminantes atmosféricos	3
3.2. Clasificación y emisiones de los Compuestos Orgánicos Volátiles.....	4
3.2.1. Emisiones de COV en la Zona Metropolitana del Valle de México	5
3.3. Regulaciones para la emisión de COV en operaciones de carga y descarga de autotanques	7
3.3.1. Regulaciones nacionales	8
3.3.2. Regulaciones internacionales.....	9
3.4. Generación de COV en las operaciones de llenado de autotanques.....	11
3.5. Estimación de emisiones de COV en las operaciones de llenado de autotanques	14
3.5.1. Cálculo de emisiones de COV para un caso típico de estudio	19
3.6. Sistemas de control de emisiones de COV en las operaciones de llenado de autotanques	25
3.6.1. Tecnologías de recuperación.....	27
3.6.1.1. Adsorción-Absorción.....	27
3.6.1.2. Condensación criogénica.....	34
3.6.1.3. Membranas	40
3.6.2. Tecnologías destructivas	45
3.6.2.1. Oxidación térmica	45
3.6.2.2. Oxidación catalítica	52
3.6.2.3. Biofiltración	56
3.7. Guías rápidas de aplicación de tecnologías	61
3.7.1. Naturaleza de emisiones	61
3.7.2. Porcentaje de eliminación de COV	62
3.7.3. Condiciones de proceso.....	64
3.8. Criterios de selección de tecnologías para el control de COV	65
4. Conclusiones.....	73

I. Lista de tablas	76
II. Lista de figuras.....	76
III. Glosario.....	77
IV. Acrónimos.....	77
V. Referencias Bibliográficas	78

1. INTRODUCCIÓN

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son definidos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) como sustancias con bajos puntos de ebullición y una presión de vapor mínima de 0.13 kPa a 25 °C cuya estructura molecular contiene uno o más átomos de carbono (excluyendo CO y CO₂).

Si bien las emisiones de COV pueden ser generadas por diversas fuentes puntuales como la quema forestal, uso de solventes orgánicos, procesos industriales, desechos sólidos, industria petroquímica, etc., este trabajo se enfocará en la descripción de las tecnologías disponibles para el control de emisiones de COV generadas en las operaciones de carga de autotanques designados a la distribución de dichos combustibles a las estaciones de servicio y consumo final.

Las emisiones de COV generados en las operaciones de llenado de autotanques se han convertido en un problema de atención internacional, los problemas ambientales que causan tienen consecuencias desfavorables para el bienestar del planeta y la salud humana, debido a que los COV reaccionan con los óxidos de nitrógeno (NO_x) mediante procesos fotoquímicos produciendo ozono troposférico (O₃) también llamado ozono ambiental u ozono de bajo nivel.

El control de emisiones de COV que se generan en las operaciones de llenado de autotanques en las terminales de almacenamiento y reparto, no solo tiene un beneficio ambiental, la recuperación de estos compuestos representa un beneficio económico ya que al tratarse de vapores de combustibles pueden ser reprocesado y recuperados, si la tecnología lo permite pueden ser enviados directamente a los tanques de almacenamiento de dichos combustibles.

De igual forma, el control de emisiones de COV que se generan en las operaciones de llenado de autotanques en las terminales de almacenamiento y reparto tienen un impacto en la seguridad de los centros de trabajo, el control de estas emisiones representa un factor fundamental para evitar la generación de atmósferas explosivas debidas a las

concentraciones de vapores de hidrocarburos en las zonas de llenado de autotanques y en las áreas contiguas de estas terminales.

Los primeros intentos por mitigar las emisiones de precursores del ozono troposférico tuvieron lugar en la década de los 70s, sin embargo, a pesar que en México se ha tenido una disminución en las emisiones por fuentes móviles, las emisiones por fuentes fijas han ido en aumento.

Es importante resaltar que dentro de las primeras etapas de la ingeniería de proceso, la selección de tecnologías disponibles se convierte en una serie de actividades fundamentales que permitirán dictaminar la tecnología de proceso más adecuada para satisfacer las necesidades de un proyecto, es por ello que ante la presencia de la necesidad ambiental, económica y de seguridad que representa el control de las emisiones de COV y a la gran variedad de alternativas tecnológicas disponibles para dicho fin, es indispensable establecer las bases de selección de tecnologías de proceso más adecuadas para el control de emisiones.

2. OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Describir el proceso de generación de COV en las operaciones de almacenamiento y reparto de combustibles.
- Identificar las regulaciones Nacionales e Internacionales que establecen los niveles máximos de emisiones de COV en las operaciones de carga de combustibles en autotanques.
- Aplicar la metodología de la USEPA para la estimación de emisiones de COV en las operaciones de carga de combustibles en autotanques para un caso de estudio propuesto.

- Determinar y describir las tecnologías disponibles para el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles.
- Establecer los criterios principales de selección de tecnologías para el control de emisiones de COV.

3. DESARROLLO

3.1. PRINCIPALES CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

Dentro de los principales contaminantes atmosféricos existe un grupo de ellos denominados contaminantes criterio (dióxido de nitrógeno (NO_2), ozono (O_3), partículas (MP), plomo (Pb), monóxido de carbono (CO) y dióxido de azufre (SO_2)), estos contaminantes se han clasificado como altamente perjudiciales para la salud y su nombre se debe a que en los primeros años del estudio de la calidad del aire, se emitieron documentos “*criterio*” para establecer niveles permisibles de emisión que garantizaran la salud y el bienestar de los seres vivos, por lo que también fueron los primeros para los que se desarrollaron mecanismos de monitoreo y planes de disminución de emisiones, sin embargo los compuestos orgánicos volátiles también están catalogados dentro de los principales contaminantes atmosféricos debido a sus propiedades como precursores de ozono (contaminante criterio) y otros oxidantes presentes en la tropósfera

El ozono troposférico es un contaminante secundario formado por una serie de reacciones químicas entre los contaminantes primarios o precursores (óxidos de nitrógeno y COV) en presencia de luz solar. El ozono troposférico es el componente principal del smog, e incluso en pequeñas concentraciones tiene efectos nocivos en la salud asociados con el daño que ocasiona a las células en las vías respiratorias, por lo que se incrementa la incidencia de infecciones respiratorias. La exposición al ozono ocasiona depresión del sistema inmunológico, además de cambios agudos en la función, estructura y metabolismo pulmonar.

3.2. CLASIFICACIÓN Y EMISIONES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Como se estableció en el punto anterior, los contaminantes atmosféricos pueden clasificarse de distintas formas, sin embargo este trabajo se enfocará en las emisiones de los compuestos orgánicos, específicamente en las emisiones de COV generados en las operaciones de carga de autotanques.

Los COV forman parte de una familia de compuestos orgánicos que ha sido clasificada bajo diversos criterios, siendo los criterios de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (USEPA) los más aceptados.

Los criterios de clasificación de la USEPA se basa en dos propiedades fundamentales, estas propiedades son:

- Presión de vapor (P_{vap})
- Temperatura de ebullición (T_{eb})

En tabla 1 se muestran los parámetros de clasificación de los compuestos orgánicos por los parámetros de Presión de vapor y Temperatura de ebullición.

Tabla 1.- Clasificación de compuestos orgánicos.

Clasificación	Presión de vapor	Temperatura de ebullición
Volátiles(COV)	$P_{vap} > 0.13$ mmHg	$T_{eb} < 100^{\circ}\text{C}$
Semivolátiles (COSV)	10^{-7} mmHg $< P_{vap} < 0.1$ mmHg	$100^{\circ}\text{C} < T_{eb} < 325^{\circ}\text{C}$
No Volátiles (CONV)	$P_{vap} < 10^{-7}$ mmHg	$T_{eb} > 350^{\circ}\text{C}$

Fuente: USEPA

En este caso en particular, solo se considerarán los COV que se generan a partir de las operaciones de llenado de autotanques, sin embargo la generación de COV durante operaciones relacionadas a las actividades de almacenamiento y reparto de hidrocarburos representa en promedio el 7.12 % de las emisiones mundiales de COV a la atmósfera, por lo que la disminución de estas emisiones se considera un área de oportunidad fundamental para el mejoramiento de la calidad del aire.

3.2.1. EMISIONES DE COV EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es el área de la República Mexicana que incluye a 59 municipios pertenecientes al Estado de México, 1 municipio perteneciente al estado de Hidalgo y las 16 delegaciones del Distrito Federal. La ZMVM tiene una superficie de 7854 Km² y una población de 29 millones de habitantes hasta el año 2010.

Como parte de la colaboración de estas tres entidades para la mejora de la calidad del aire, se ha desarrollado la actualización del programa de mejora de la calidad de aire, denominado "Proaire 2011-2020". Este programa establece políticas públicas en materia de calidad del aire para el Valle de México, que además de mostrar datos estadísticos sobre las emisiones de contaminantes criterio, tóxicos y de efecto invernadero, desarrolla capítulos para el diagnóstico de la calidad del aire y hace un resumen sobre los avances generales en materia de protección ambiental.

En la tabla 2 se presenta información correspondiente al inventario de emisiones anuales de COV en la ZMVM por día de la semana, mientras que en la tabla 3 se presentan las emisiones de COV en la ZMVM por sector productivo.

Tabla 2.- Emisiones anuales de COV en la ZMVM por día de la semana

Contaminante	Promedio de emisiones [ton/semana]	Promedio de emisiones [ton/día]		
		Entre semana	Sábado	Domingo
Compuestos Orgánicos Volátiles	11,217	1,666	1,557	1,330

Fuente: Proaire 2008

Tabla 3.- Emisiones anuales de COV por sector productivo.

Sector	Emisiones (ton/año)
	COV
Fuentes puntuales	129,178
Productos alimenticios, bebidas y tabaco	7,432
Textiles, prendas de vestir e industria del cuero	11,845
Industria de la madera y productos de madera	1,745
Papel y productos de papel, imprenta y editoriales	23,035
Sustancias químicas, productos derivados del petróleo y del cartón, de hule y de plástico	64,149
Productos minerales no metálicos	1,315
Industrias metálicas básicas	2,080
Productos metálicos, maquinaria y equipo	15,940
Otras industrias manufactureras	1,495
Generación de energía eléctrica	142
Fuentes de área	241,252
Combustión comercial institucional	52
Combustión habitacional	224
Operación de aeronaves	2,053
Recubrimiento de superficies industriales	24,994
Pintura automotriz	2,711
Recubrimiento de superficies arquitectónicas	23,403
Limpieza de superficies industriales	21,346
Lavado en seco	7,614
Artes gráficas	7,905
Distribución y almacenamiento de GLP	4,637
Fugas en instalaciones de GLP	27,964
HCNQ en la combustión de GLP	34,658
Rellenos sanitarios	11,643
Caminos pavimentados	NA
Caminos sin pavimentar	NA
Productos de cuidado personal	20,729
Productos de consumo doméstico	7,091
Plaguicidas	15,956
Productos para el cuidado automotriz	12,001
Adhesivos y selladores	5,182
Otras fuentes de área	11,089
Fuentes móviles	185,384
Autos particulares	90,653
Taxis	14,362
Vagonetas y combis	7,585
Microbuses	14,063
Pick up	9,526
Vehículos de carga de hasta 3 toneladas	4,816
Tractocamiones	4,544
Autobuses	5,588
Vehículos de carga mayores a 3 toneladas	7,985
Motocicletas	26,225
Metrobuses	37
Vegetación y suelos	35,585
Vegetación	35,585
Erosión eólica del suelo	NA
Total	591,399

Fuente: Proaire 2008

De acuerdo con el programa de mejoramiento de la calidad del aire “Proaire 2011-2020” y a su clasificación de fuente puntual, que establece que será reconocida como fuente puntual toda aquella fuente estacionaria, única y fácilmente identificable donde se desarrollen procesos industriales, comerciales, de servicios o el desarrollo de actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera, podemos determinar que las Terminales de Almacenamiento y Reparto de combustibles (TAR), pueden ser clasificadas como fuentes puntuales por lo que su inclusión en el programa para el mejoramiento del aire es crucial para la obtención de resultados satisfactorios en temas de protección ambiental.

Las Terminales de Almacenamiento y Reparto (TAR) son centros de trabajo dedicados al almacenamiento de combustibles para su posterior reparto a los establecimientos de consumo final como estaciones de servicio, industria en general, entidades del gobierno federal y estatal, entre otros distribuidores. En México, estos centros de almacenamiento y reparto están a cargo de Petróleos Mexicanos a través de la Subdirección de PEMEX Refinación. PEMEX Refinación cuenta con 77 TAR, divididas en cuatro Gerencias de Almacenamiento y Reparto (GAR) GAR Norte, GAR Centro, GAR Golfo y GAR Pacífico.

En la ZMVM se encuentran instaladas y operando 5 TAR, tres de ellas están localizadas en el Distrito Federal (TAR 18 de Marzo, TAR Añil y TAR Barranca del Muerto) y dos más en el Estado de México (TAR San Juan Ixhuatepec y TAR Toluca). La presencia de estos centros de trabajo en la ZMVM y la posible instalación de nuevas terminales hace prioritaria la creación de herramientas normativas específicas para la regulación de emisiones de COV generadas en estas terminales.

3.3. REGULACIONES PARA LA EMISIÓN DE COV EN OPERACIONES DE CARGA Y DESCARGA DE AUTOTANQUES

Debido a los efectos nocivos que tienen las emisiones de COV sobre la calidad del aire, se han desarrollado regulaciones nacionales e internacionales para las emisiones de COV, sin embargo es importante resaltar que las emisiones de COV provienen de diversas

fuentes (puntuales, de área, móviles, naturales) por lo que en dichas regulaciones, además de hacerse una distinción por zona geográfica de aplicación, se distingue el rango de aplicación de las regulaciones en función de la fuente de emisión.

En el siguiente listado se incluyen regulaciones vigentes internacionales y la única regulación nacional Mexicana (NOM-092-SEMARNAT-1995) que a pesar de haber sido derogada en el 2012, que no se haya emitido una regulación equivalente en su lugar, además que su rango de aplicación solo establece los requisitos, para el diseño, instalación y puesta en marcha de sistemas de recuperación de vapores en las estaciones de servicio y autoconsumo ubicadas en el valle de México, se menciona debido a que representa un parámetro adecuado para una posible publicación de una norma oficial mexicana en materia de regulación de emisiones máximas de COV en las terminales de almacenamiento y reparto.

3.3.1. REGULACIONES NACIONALES

NOM-092-SEMARNAT-1995 (DEROGADA) Esta norma establece los requisitos, especificaciones y parámetros para el diseño, instalación y puesta en marcha de sistemas de recuperación de vapores de gasolina en estaciones de servicio y autoconsumo ubicadas en el Valle de México. Su desarrollo se centra en la metodología de comprobación de la eficiencia de recuperación de los sistemas de control de emisiones de vapores de gasolina. Esta norma establece los rangos de emisiones de vapores de gasolinas mediante una relación entre los vapores emitidos y el combustible cargado.

NAEDF-001-AMBT-2006 Se trata de una norma ambiental emergente aplicable solamente al Distrito Federal, en ella se establecen los métodos de prueba para determinar la eficiencia de los sistemas de recuperación de vapores de gasolina y su límite mínimo permisible, que deberán cumplir los propietarios o responsables de las estaciones de servicio y autoconsumo instaladas dentro de la entidad.

3.3.2. REGULACIONES INTERNACIONALES

Estándar 40 Parte 63 Subparte R de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de América (USEPA) Establece una emisión máxima de 10 gramos de COV por cada metro cúbico de combustible suministrado (10 gramos/ m³ combustible suministrado).

Directiva europea 94/63/CE Reducción de las emisiones de COV resultantes de la evaporación de gasolina en todas las fases de la cadena de almacenamiento y de distribución de los carburantes.

Estándar TA-Luft Alemania Establece una emisión máxima de 1.5 gramos de COV por cada metro cúbico de combustible suministrado (1.5 gramos / m³ combustible suministrado).

Estándar Comunidad Europea Establece una emisión máxima de 35 gramos de COV por cada metro cúbico de combustible suministrado (35 gramos / m³ combustible suministrado).

Debido a la ausencia de normatividad oficial mexicana que regule las emisiones de COV a la atmósfera dentro de las terminales de almacenamiento y reparto, la normatividad emitida por la USEPA es la más adecuada para ser tomada como referencia para los efectos de este trabajo, además de ser un precedente adecuado para su consideración en la creación próxima de normatividad específica

La USEPA también cuenta con el reporte de la composición típica de los COV generados en las operaciones de carga de autotanques correspondiente a las estadísticas y mediciones generadas por la experiencia de los fabricantes y proveedores de estos sistemas.

En la tabla 4 se presenta la composición típica de los COV generados por la evaporación de combustibles.

Tabla 4.- Composición típica de COV generados en operaciones de almacenamiento y reparto de hidrocarburos

COMPONENTE	% VOLUMEN
AIRE	70
PROPANO	0.01
I-BUTANO	0.09
N-BUTANO	1.38
I-PENTANO	8.03
N-PENTANO	10.95
N-HEXANO	4.79
N-HEPTANO	2.59
N-OCTANO	2.16

Si bien la composición de los COV y la cantidad de emisiones por unidad de combustible cargado dependerá del tipo de combustible que se trate, las condiciones de humedad, presión y temperatura del sitio, los aditivos de la mezcla, entre otros, la generación de COV en las TAR puede ser descrita mediante el uso de algunos parámetros fisicoquímicos de los combustibles y con el conocimiento de los diferentes tipos de llenado utilizado en cada terminal. Estos parámetros están identificados en la metodología de estimación de emisiones de COV descrita en el capítulo siguiente.

3.4. GENERACIÓN DE COV EN LAS OPERACIONES DE LLENADO DE AUTOTANQUES

La emisión de COV en las operaciones de carga y descarga de autotanques, representa un porcentaje significativo de las emisiones de COV a la atmósfera (7.12 %), por lo que es importante describir y comprender el mecanismo de generación de COV, esto permitirá desarrollar planes y propuestas de modificaciones que estén enfocadas a la disminución de emisiones en los procesos de llenado de autotanques. Para este ejercicio es fundamental establecer los factores principales que afectan las tasas de emisión de COV e identificar las etapas de generación de estos compuestos.

La generación de COV en las operaciones de carga y descarga de autotanques, también denominada pérdidas por carga (*Loading Losses*) considera de forma general los siguientes factores:

Vapores generados por la evaporación de residuos de hidrocarburos remanentes de las cargas previas en autotanques: Se refiere a los vapores generados dentro del autotanque por combustibles anteriormente cargados y que debido a la evaporación normal de los mismos al ser vaciados, el volumen total del autotanque es ocupado por los COV.

Vapores generados en el autotanque debido a la carga de nuevos hidrocarburos: Se refiere a los COV generados por la evaporación de los combustibles que se cargan a los autotanques. La mayor generación de COV a partir de combustibles se presenta en esta etapa, por lo que considerar sólo esta etapa de generación, es un buen estimado para determinar los perfiles de emisiones del proceso de almacenamiento y reparto de combustibles a través de autotanques.

Vapores transferidos desde otro tanque de almacenamiento en operaciones de descargas a estaciones de servicio: Se refiere a la transferencia de vapores generados en los tanques de almacenamiento de las estaciones de servicio hacia los autotanques en la descarga de estos hacia los tanques de almacenamiento, en la figura 1 se representa esta fase de transferencia de COV.

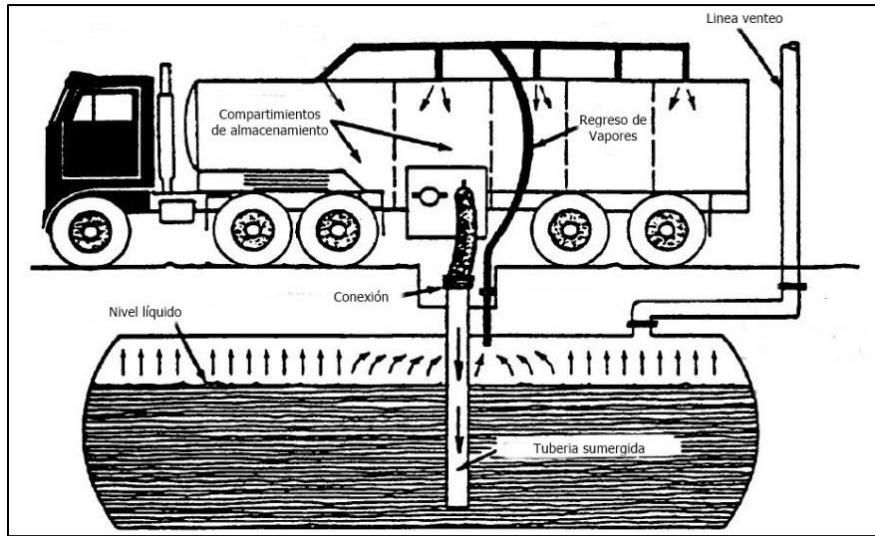


Figura 1.- “Descarga de combustibles a tanque de estación de servicio”

Fuente: “Documento AP-42 de la US-EPA Capítulo 5”

Características fisicoquímicas de los productos de la nueva carga: Para la estimación de emisiones, el conocimiento y adecuada determinación de las características fisicoquímicas de los hidrocarburos es fundamental, debido a que como se estableció en un principio, la presión de vapor es un factor crucial en la estimación de las emisiones de hidrocarburos.

Metodología de carga de autotanques: Este punto se refiere al perfil de carga del autotanque. Los perfiles de carga, es decir el flujo de llenado de los autotanques es fundamental para las estimaciones ya que de este dependerán las tasas de emisiones de COV. Además de lo anterior, se debe establecer si el tipo de carga es mediante un flujo “controlado” o un flujo a “chorro”.

En las figuras 2 y 3 se representan las condiciones de llenado antes mencionadas.

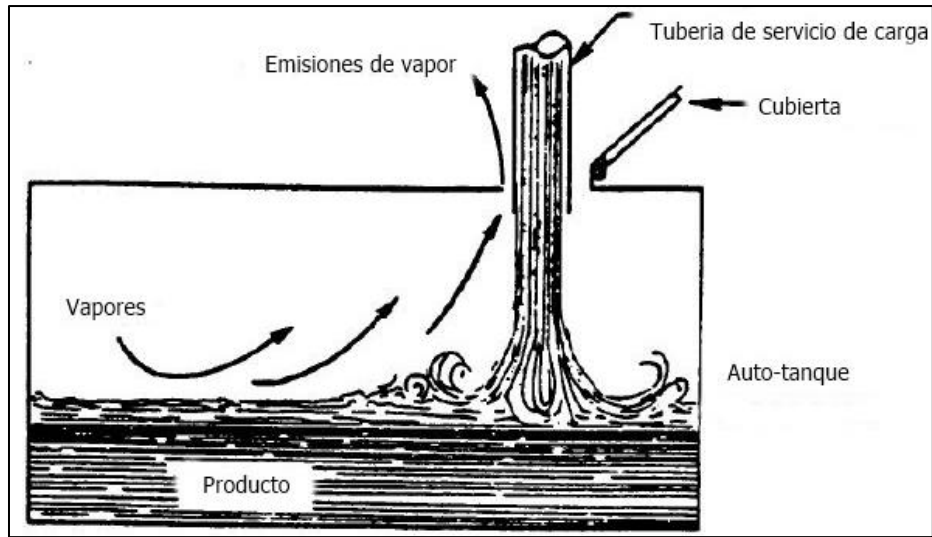


Figura 2.- Carga de combustibles a autotanque tipo “chorro”
 Fuente: “Documento AP-42 de la US-EPA”

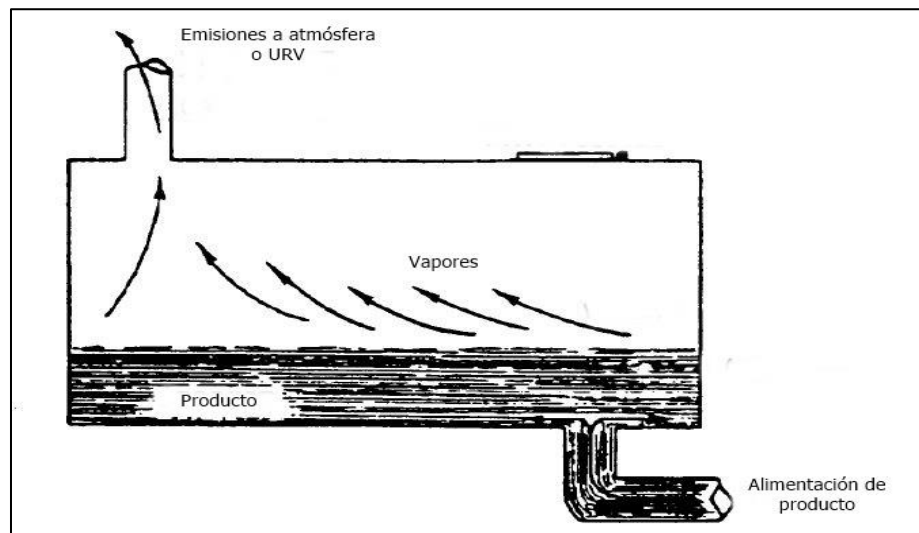


Figura 3.- Carga de combustibles a autotanque tipo “controlado”
 Fuente: “Documento AP-42 de la US-EPA Capítulo 5”

3.5. ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE COV EN LAS OPERACIONES DE LLENADO DE AUTOTANQUES

Existe un gran número de metodologías para la estimación de emisiones de COV en operaciones de almacenaje y reparto de hidrocarburos, cada metodología tiene sus propias consideraciones y presenta modelos detallados para dicho fin, sin embargo cada metodología presenta su propio rango de aplicación y tiene consideraciones distintas que conllevan a una serie de ventajas y desventajas de aplicación.

Las metodologías más comunes para la estimación de emisiones de COV son:

- Vazquez-Beggs
- E&P Tanks
- ProMax
- US EPA TANKS 4.09 (Software)
- Environmental Consultants Research Algorithm (EC/R) Method
- Gas Oil Ratio (GOR)
- GRI-HAPCALC 3.0

Para éste trabajo se utilizará la metodología de cálculo reportada en el AP-42 cuya edición está a cargo de la USEPA, esta metodología demuestra ser sencilla, pues su algoritmo de cálculo es fácilmente aplicable, además permite obtener un estimado inicial de las emisiones que puede servir de guía para las etapas tempranas de la ingeniería básica, en específico para la selección de las tecnologías empleadas en el control de emisiones de COV, éste tema y los parámetros de aplicación de cada tecnología serán desarrollados más adelante.

Las emisiones por carga de hidrocarburos pueden ser estimadas mediante la metodología presentada por la USEPA en su documento "AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Chapter 5". La ecuación principal es sencilla, las variables involucradas pueden ser fácilmente solicitadas en las terminales de almacenamiento y reparto o determinadas mediante muestras que sean enviadas a laboratorios especializados. En caso

de no contar con las anteriores fuentes de información, el documento AP-42 indica un resumen de las propiedades promedio necesarias para la estimación de las emisiones.

Las pérdidas por carga de combustible dependen, para esta metodología, de cuatro variables:

- **Factor de saturación (S)**

El factor de saturación es un número adimensional que permite involucrar la metodología de carga de autotanques como una variable más, este número está basado en la misma metodología de la EPA y es resultado de una serie de estadísticas en las que se ha demostrado que la metodología de carga de los autotanques es una variable determinante en la estimación de emisiones.

La ecuación refleja que las pérdidas por carga de combustible (LL) son directamente proporcionales al incremento de S, por lo que tanto, mientras mayor sea la magnitud del factor de saturación (S), mayores serán las emisiones.

En la tabla 5 se muestran los valores de S asignados para cada tipo de carga de autotanque, lo que junto con la conclusión anterior, nos demuestra que para una carga de autotanques habrá mayor cantidad de emisiones en una carga tipo “splash o chorro” que en una cuyo perfil de llenado sea controlado y de forma sumergida. Es por esto que la mayoría de las terminales de almacenamiento y reparto de combustible han decidido llevar a cabo las modificaciones en las instalaciones de las posiciones de llenado de tal forma que además de realizar el llenado de una forma controlada, cada posición cuente con un sistema de captación de COV conectado directamente al cabezal de alimentación de los sistemas de tratamiento de combustibles.

El factor S es adimensional por lo que deberá incluirse en el cálculo sin ninguna consideración de uso de unidades, simplemente se usará como la magnitud reportada en la tabla 5.

Tabla 5.- Factores de saturación para metodologías de carga de auto-tanques

Tipo	Tipo de carga	Factor S
Autotanques	Carga sumergida en un autotanque limpio	0.50
	Carga sumergida en un autotanque en servicio	0.60
	Carga sumergida en un autotanque con balance de líquido vapor	1.00
	Carga a chorro de un autotanque limpio	1.45
	Carga a chorro en un autotanque en servicio	1.45
	Carga a chorro en un autotanque con balance de líquido vapor	1.00

Fuente: "Documento AP-42 de la USEPA Capítulo 7"

- **Presión de Vapor (P_{vap})**

La presión de vapor es una variable crucial en la metodología, ya que engloba y determina la naturaleza del combustible en estudio, las pérdidas por carga son directamente proporcionales a la presión de vapor, indicando que un combustible con una presión de vapor mayor tendrá emisiones de COV mayores, por otra parte sabemos que los líquidos que presentan mayor presión de vapor son más volátiles que aquellos cuya presión de vapor es más baja, lo que de igual manera nos indica que combustibles más volátiles presentaran mayores pérdidas en las operaciones de llenado. La presión de vapor debe incluirse en el cálculo con unidades de lb/in^2 . Los valores típicos para combustibles se muestran en la tabla 6

Tabla 6.- Presión de vapor de algunos combustibles

Hidrocarburo	Presión de vapor [lb/in^2]						
	40 °F	50 °F	60 °F	70 °F	80 °F	90 °F	100 °F
Crudo	1.8	2.3	2.8	3.4	4	4.8	5.7
Gasolina RVP 7	2.3	2.9	3.5	4.3	5.2	6.2	7.4
Gasolina RVP 7.8	2.59	3.2	3.93	4.79	5.79	6.95	8.29
Gasolina RVP 8.3	2.78	3.44	4.21	5.12	6.18	7.41	8.83
Gasolina RVP 10	3.4	4.2	5.2	6.2	7.4	8.8	10.5

Hidrocarburo	Presión de vapor [lb/in ²]						
	40 °F	50 °F	60 °F	70 °F	80 °F	90 °F	100 °F
Gasolina RVP 11.5	4.08	4.99	6.09	7.31	8.75	10.4	12.29
Gasolina RVP 13	4.7	5.7	6.9	8.3	9.9	11.7	13.8
Gasolina RVP 13.5	4.93	6	7.25	8.7	10.37	12.28	14.46
Gasolina RVP 15	5.58	6.77	8.16	9.76	11.6	13.7	16.09
Keroseno	0.0041	0.006	0.0085	0.011	0.015	0.021	0.029
Residuos	0.00002	0.00003	0.00004	0.00006	0.00009	0.00013	0.00019

Fuente: "Documento AP-42 de la USEPA Capítulo 7"

- **Masa molecular del vapor (M)**

La masa molecular del vapor del combustible es directamente proporcional a las pérdidas de combustible, el valor de dicha variable puede consultarse en la Tabla 7. Este valor es estimado, sin embargo puede consultarse otras referencias para la adquisición de dicho valor, para este trabajo se utilizará el valor correspondiente que haya sido reportado por la metodología de la EPA.

Tabla 7.- Masa molecular de algunos combustibles

Hidrocarburo	Masa molecular del vapor a 60 °F [lb/lbmol]
Crudo	50
Gasolina RVP 7	68
Gasolina RVP 7.8	68
Gasolina RVP 8.3	68
Gasolina RVP 10	66
Gasolina RVP 11.5	65
Gasolina RVP 13	62
Gasolina RVP 13.5	62
Gasolina RVP 15	60
Keroseno	130
Residuos	190

Fuente: "Documento AP-42 de la USEPA Capítulo 7"

- **Temperatura del combustible (T)**

La temperatura del combustible hace referencia a la temperatura de carga de líquido, es decir, la temperatura del combustible en la descarga de la bomba de alimentación.

La ecuación (1) se utiliza para la estimación de emisiones en operaciones de carga de combustibles, de igual manera se incluye un resumen sobre el significado de cada variable y las unidades en las que debe ser utilizada para dicha ecuación.

$$L_L = 12.46 \frac{SPM}{T} \quad \text{ec. (1)}$$

$$L_L = \text{Pérdidas por carga.} \left[\frac{\text{Libras de COV's generados}}{1000 \text{ galones de hidrocarburo cargado}} \right]$$

- S= Factor de saturación.
- P= Presión de vapor del líquido cargado [lb/in²]
- M= Masa molecular de los vapores $\left[\frac{lb}{lbmol} \right]$.
- T= Temperatura de líquido cargado [R]

Por otra parte e incluyendo a sistemas de llenado de autotanques que cuentan con servicio de control de emisiones de vapores, las emisiones totales de COV a la atmósfera se puede calcular con la ecuación (2).

$$\text{Pérdidas por carga} = 12.46 \frac{SPM}{T} \left(1 - \frac{Eff}{100} \right) \quad \text{ec. (2)}$$

- Eff= $P_r * P_c$ =Eficiencia total de control de emisiones de COV
- P_r =Porcentaje de recuperación de vapores alimentados al sistema de control de emisiones (SCE)
- P_c =Porcentaje de COV retenidos o eliminados por el SCE

3.5.1. CÁLCULO DE EMISIONES DE COV PARA UN CASO TÍPICO DE ESTUDIO

En el punto anterior, se describió la secuencia de cálculo reportada en el documento AP-42 para la estimación de emisiones de COV en las operaciones de llenado de autotanques. Para este apartado, estableceremos un caso de estudio, se realizará la memoria de cálculo del procedimiento anteriormente descrito, se establecerán las consideraciones de cálculo y se hará un resumen de emisiones de COV.

Caso de estudio

Para este estimado de emisiones de COV se determinó establecer un caso de estudio en el cual se asume la existencia de una Terminal de almacenamiento y reparto la cual cuenta con 5 posiciones de llenado, todas ellas son multifuncionales, es decir pueden cargar varios tipos de combustibles en una sola posición de llenado.

En la tabla 8 se presentan los datos necesarios para la estimación de las emisiones de COV y a continuación se presentan las consideraciones asumidas para la estimación.

Tabla 8.- Datos estimación de emisiones.

DATOS PARA LA ESTIMACIÓN DE EMISIONES	
Posiciones de llenado de combustible	5
Factor de saturación S	1
Presión de vapor promedio P_{vap} [lb/in ²]	9.5
Masa molecular M[lb/lbmol]	62
Temperatura de llenado [R]	524.25
Flujo de llenado[m ³ /h]	144
Volumen de autotanque [m ³]	20
Tiempo llenado autotanque[min]	14.29

Consideraciones para la estimación

- Se considera como escenario crítico, que todas las posiciones de llenado operan simultáneamente y que el combustible cargado es gasolina, debido a que en este caso la emisión de COV es la máxima. El cálculo para posiciones de llenado de diferentes

tipos de hidrocarburos se debe realizar independientemente, es decir, la estimación de emisiones de COV debe realizarse por cada tipo de combustible en el caso de tratarse de una terminal de almacenamiento y reparto que distribuya varios tipos de hidrocarburos.

- Se consideró que el tipo de llenado de autotanques es por la parte inferior y que su factor de saturación corresponde a un tanque vacío que se encuentra en equilibrio líquido-vapor debido al equilibrio generado en cargas previas de combustibles.
- La presión de vapor de gasolina se estableció en 9.5 lb/in^2 , este valor se determinó considerando la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que indica que para la zona centro del país la clase de volatilidad de gasolinas es B para la mayoría de las temporadas de distribución al año.
- La masa molecular de los vapores de gasolina se determinó con ayuda de la tabla 7 para este caso se considera de 62 lb/lbmol .
- La temperatura se considera como la temperatura media de llenado de autotanques, en este caso se hace la consideración que la temperatura de llenado es muy cercana a la temperatura media ambiente de la para la Ciudad de México.
- El tiempo de llenado se estableció mediante la correlación del volumen total del autotanque entre el flujo máximo de entrega de combustible, el flujo máximo de llenado considerado para gasolina es de $144 \text{ m}^3/\text{h}$ mientras que para diésel se establece en un flujo máximo de $108 \text{ m}^3/\text{h}$, las limitaciones de flujo anteriores han sido objeto de estudio por parte de los propietarios de estaciones con estos procesos, estos mismos han determinado dichos límites de flujo para evitar la generación de energía estática en el momento de llenado.
- Se considera en este caso, que la capacidad promedio de los autotanques cargados es de 20 m^3 , sin embargo, pueden considerarse otras capacidades promedio de autotanques, dependiendo del parque vehicular disponible para el reparto en cada terminal.
- El factor de llenado de autotanque se estableció en 1 (completamente lleno).

Pérdidas de producto en carga de autotanque:

$$L_L = 12.46 \frac{SPM}{T} \quad \text{ec. (1)}$$

$$L_L = 12.46 \frac{1 * 9.5 * 62}{524.25} = \frac{14 \text{ lb de COV's}}{1000 \text{ galones de gasolina alimentada}}$$

$$L_L = \frac{0.014 \text{ lb de COV's}}{1 \text{ galon de gasolina alimentada}}$$

$$L_L = \frac{0.014 \text{ lb de COV's}}{1 \text{ galon de gasolina}} * \frac{453.59 \text{ g}}{1 \text{ lb}} * \frac{264.17 \text{ gal}}{1 \text{ m}^3} = \frac{1667.42 \text{ g de COV's}}{1 \text{ m}^3 \text{ de gasolina alimentada}}$$

Emisiones de COV

$$E_{COVs} = L_L * \text{Volumen de autotanque}$$

$$E_{COVs} = \frac{1677.42 \text{ g de COV's}}{1 \text{ m}^3 \text{ de gasolina alimentada}} * \frac{20 \text{ m}^3}{1 \text{ autotanque}} = \frac{33548.40 \text{ g}}{\text{autotanque}}$$

Emisiones totales por ciclo de llenado

$$E_{COVs \text{ TOTALES}} = E_{COVs} * \text{Número de autotanques llenados simultaneamente}$$

$$E_{COVs \text{ TOTALES}} = \frac{33548.40 \text{ g}}{\text{autotanque}} * 5 \text{ autotanques} * \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} = 167.74 \text{ Kg}$$

Flujo de COV generados en el llenado

$$F_{COVs} = \frac{E_{COVs \text{ TOTALES}}}{\text{Tiempo de llenado}}$$

$$F_{COVs} = 167.74 * \frac{1}{8.33 \text{ min}} = 20.13 \frac{\text{Kg}}{\text{min}}$$

Para el caso de estudio anterior, se pudieron determinar las emisiones de COV en el escenario de 5 posiciones de llenado, el modelo propuesto por la USEPA solamente nos permite determinar las emisiones de COV por cada 1000 galones de combustible cargado, sin embargo mediante la correlación de los flujos de llenado y las correspondientes conversiones de unidades, se puede determinar el perfil de flujo de emisiones de COV.

Si bien este modelo pudiera parecer sencillo al determinar una relación entre los vapores de hidrocarburos generados por unidad de combustible cargado, su simpleza lo posicionan como una herramienta que permitirá determinar las bases de selección de tecnologías en etapas tempranas de evaluación tecnológica, la anterior característica tiene también el beneficio que la normatividad mundial vigente hace referencia a límites de emisiones por unidad de hidrocarburo cargado, permitiendo que el balance de eficiencia que deberá tener el SCE sea fácilmente identificable y permita ser, junto con otros criterios de selección de tecnologías de recuperación de vapores, uno de los parámetros para dicha elección.

Por lo anterior y partiendo de nuestro caso de estudio, determinaremos la eficiencia de tratamiento de COV requerida para cumplir con los estándares de emisiones de COV establecidos por la EPA en el documento "*National Emission Standards for Gasoline Distribution Facilities (Bulk Gasoline Terminals and Pipeline Breakout Stations- Subparte R*" que indica una emisión máxima de COV de 10 gramos por cada m³ de combustible suministrado.

En el caso de sistemas que cuentan con unidades recuperadoras de vapores, la ecuación que describe las emisiones queda de la siguiente manera:

$$\text{Emisiones totales de COV's} \left[\frac{\text{lb}}{1000 \text{ galones cargados}} \right] = 12.46 \frac{\text{SPM}}{T} \left(1 - \frac{\text{Eff}}{100} \right) \quad \text{ec. (2)}$$

La interpretación de las variables de la ecuación (2) son las mismas que para la ecuación (1), sin embargo se han agregado nuevas variables, estas variables están directamente relacionadas con la tecnología empleada para el control de las emisiones de COV, que dependen directamente de la capacidad de la propia tecnología para controlar o eliminar los COV de la corriente de salida de la unidad (tipo de tecnología, condiciones de operación, características principales de proceso, concentración de COV, etc.) y de las características del sistema empleado para la captación de COV que entran al SCE (hermeticidad de cabezal de recuperación de vapores, tipo de conexión del brazo de recolección con el autotanke, condiciones de conservación del autotanke, etc.)

- $Eff = P_r * P_c$

P_r = Recuperación de vapores alimentados al SCE. Los valores que puede tomar van desde 0 hasta 1 siendo 1 el escenario en el que el total los vapores emitidos por el llenado de autotankes son llevados hasta la entrada del SCE.

P_c = Porcentaje de COV retenidos, separados o eliminados por el SCE.

En un estado óptimo los vapores alimentados al SCE deberá ser el 100 % de vapores emitidos por el llenado del autotanke, garantizando que el proceso contenga cero fugas y que el riesgo por la recolección de vapores se administre hasta llegar al mínimo de probabilidad de incendio de los vapores de gasolina. Con la consideración anterior, el parámetro P_r tendrá un valor de 1 quedando el parámetro E_{ff} de la siguiente manera:

- $Eff = P_r * P_c$ $Eff = 1 * P_c$ $Eff = P_c$

$$Emisiones\ totales\ de\ COV's\ \left[\frac{lb}{1000\ galones\ cargados}\right] = 12.46 \frac{SPM}{T} \left(1 - \frac{Eff}{100}\right) \quad \text{ec. (3)}$$

Para éste caso ideal, la eficiencia de control de vapores de hidrocarburos, dependerá exclusivamente de las características de proceso, configuración y condiciones de operación del sistema seleccionado para el control de emisiones de COV.

Para el caso de estudio tenemos que:

$$L_L = 12.46 \frac{SPM}{T} = 12.46 \frac{1 * 9.5 * 62}{524.25} = \frac{14 \text{ lb de COV's}}{1000 \text{ galones de producto alimentado}}$$

Sustituyendo los valores referentes a las emisiones de nuestro caso de estudio en la ecuación (3).

$$\text{Emisiones totales de COV's} \left[\frac{\text{lb}}{1000 \text{ galones cargados}} \right] = \frac{14 \text{ lb de COV's}}{1000 \text{ galones de producto alimentado}} \left(1 - \frac{Eff}{100} \right)$$

Si consideramos que los límites de emisiones totales de hidrocarburos en este tipo de operaciones no debe ser mayor a 10 gramos por cada m³ de hidrocarburo suministrado, o su equivalente en unidades inglesas de 0.08 lb por cada 1000 galones de hidrocarburo suministrado, la ecuación (3) se convierte en una igualdad en la cual la única incógnita es la eficiencia de tratamiento de vapores que debe tener la unidad recuperadora de vapores

$$\frac{0.08 \text{ lb de COV's}}{1000 \text{ galones de producto alimentado}} = \frac{14 \text{ lb de COV's}}{1000 \text{ galones de producto alimentado}} \left(1 - \frac{Eff}{100} \right) \quad \text{ec. (4)}$$

Si en la ecuación (4) se despeja el término de la eficiencia, nos queda la siguiente igualdad

$$\left[1 - \frac{0.08 \text{ lb de COV's}}{14 \text{ lb de COV's emitidos}} \right] * 100 = Eff = 99.45 \%$$

Por lo anterior, nuestro sistema de control de emisiones de COV debe garantizar un porcentaje de remoción de vapores del 99.45 %, sin embargo como veremos en los capítulos posteriores, existen diferentes tipos de tecnologías para el tratamiento de emisiones de COV que a pesar de todas ser alternativas probadas a lo largo del desarrollo de la industria petroquímica, su rango de aplicación recomendado de acuerdo al porcentaje de tratamiento de COV está en función del tipo de proceso.

A pesar que en nuestro caso de estudio los SCE de COV recomendados serían aquellos cuya eficiencia de remoción fuera superior a un 99%, pueden presentarse gran cantidad de casos de estudio en los que debido a las diferentes propiedades de los hidrocarburos (presión de vapor, densidad, etc.) las emisiones de vapores sean mucho menores, tal es el caso del Diésel cuya presión de vapor es tan baja (0.3 lb/in^2) que la generación de vapores para un caso similar al anterior, sería apenas de 52.97 gramos por cada m^3 de diésel cargado, por lo cual la eficiencia del sistema de tratamiento de COV debería ser sólo mayor a un 82 %.

3.6. SISTEMAS DE CONTROL DE EMISIONES DE COV EN LAS OPERACIONES DE LLENADO DE AUTOTANQUES

En este capítulo se desarrollarán las características principales de las tecnologías de mayor aplicación en el control de emisiones de COV, para cada una se realizará la descripción general del proceso pues a pesar que gran variedad de tecnólogos ofrecen una misma tecnología, cada uno de ellos tiene preferencias y modificaciones que aun tratándose del mismo principio de proceso, las ventajas y desventajas de cada una de ellas es distinta.

La siguiente lista hace un resumen de las tecnologías desarrolladas a lo largo del tiempo para el control de emisiones de COV, algunas de ellas ya son obsoletas debido a la salida al mercado de tecnologías cuyos beneficios las han posicionado en los primeros lugares de aplicación, algunas de estas tecnologías solo se aplican para otros procesos, es decir a la recuperación o destrucción de COV como tolueno, xileno, isopropanol, éteres glicólicos, olefinas, naftas, destilados de petróleo, acetona, parafinas, metil-etil-cetona, aromáticos, tricloroetileno, solventes, limpiadores, lubricantes etc.

Tecnologías desarrolladas para el control de emisiones de COV

- Oxidación térmica
- Oxidación catalítica
- Condensación Criogénica

- Adsorción-Absorción
- Absorción
- Quemadores
- Biofiltración
- Membranas
- Oxidación UV

Dentro de las tecnologías disponibles para el control de emisiones de COV en las operaciones de almacenamiento y transporte de hidrocarburos, existe una estructura bien definida para las 2 categorías de estas tecnologías. En una primera división, las tecnologías pueden clasificarse en destructivas y no destructivas. Por un lado las tecnologías destructivas se encargan de captar los COV para después destruirlos mediante procesos de oxidación o biofiltración, mientras que las tecnologías encargadas de la recuperación son procesos que captan los COV para su posterior almacenaje y uso, en caso de tratarse de una recuperación de COV generados por una variedad de combustibles, son enviados a reprocesamiento para su posterior uso como combustible.

A pesar que el desarrollo de tecnologías para el control de emisiones de COV ha tenido dentro de sus tecnologías a una gran variedad de procesos, actualmente sólo están en operación algunos de ellos, las tecnologías como Absorción y Adsorción por separado, fueron usadas en los años 70s y posteriormente se discontinuó el su uso debido a la integración de ambas tecnologías en el proceso conocido como Adsorción-Absorción.

Los procesos de condensación, comenzaron con la integración de procesos de compresión y condensación, sin embargo debido a que las regulaciones internacionales sobre los límites máximos de emisiones de COV se volvieron cada vez más estrictas, surgió la necesidad de modificar los procesos anteriores de tal manera que los procesos de condensación requirieron la inclusión de etapas de condensación criogénica para satisfacer los límites máximos de emisiones permitidos.

La tecnología que emplea membranas como componente principal, es la más reciente de todas, el proceso de recuperación de vapores no requiere el uso de agentes químicos u otros agentes que comprometan la calidad de los vapores recuperados, sin embargo los costos de las membranas son elevados y su uso se ve restringido al tratamiento de

corrientes con concentraciones bajas de vapores de hidrocarburos, a pesar de lo anterior es una tecnología cuya aplicación ha ido en aumento debido a que la principal ventaja de estos sistemas es la eficiencia de tratamiento de COV la cual es mayor a un 99.90 %.

Por otra parte las tecnologías de destrucción de COV como lo son la Oxidación térmica, Oxidación catalítica y Biofiltración han sido modificadas desde sus inicios adoptando sistemas de recuperación de energía y en el caso de la Biofiltración la simplificación de las tareas de operación.

En este capítulo se hará el desarrollo para la descripción de las tecnologías de Adsorción-Absorción, Condensación Criogénica, Membranas, Oxidación térmica, Oxidación catalítica y Biofiltración. Las tecnologías anteriores fueron escogidas debido a la aplicación de los procesos en el control de emisiones de COV, si bien la tecnología de Biofiltración se centra en el control de olores y de COV de otra naturaleza, se incluye debido a la innovación que resulta de la aplicación de procesos biológicos para el tratamiento de COV.

3.6.1. TECNOLOGÍAS DE RECUPERACIÓN

Estas tecnologías emplean procesos en los cuales es posible la recuperación de estos compuestos, desde el punto de vista económico, estos procesos representan mayores beneficios, pues a diferencia de las tecnologías de destrucción, la recuperación permite que los condensados de COV sean usados de nuevo inmediatamente e incluso se justifica en aquellos casos donde son enviados a reprocesamientos para devolverlos a sus características normales de uso.

3.6.1.1. ADSORCIÓN-ABSORCIÓN

Esta tecnología está fundamentada en dos procesos principales, adsorción y absorción. Tecnologías anteriores empleaban estos métodos de recuperación de COV por

separado, por una parte la aplicación de la tecnología de adsorción incluía una etapa de condensación de los COV adsorbidos, mientras que las tecnologías de absorción presentaban dificultades para la recuperación de los hidrocarburos debido a la ausencia de absorbentes adecuados para este proceso.

Posteriormente la integración de la adsorción y absorción dio como resultado la tecnología que será descrita a continuación, esta descripción se hace a la variante que incluye el uso de una bomba de vacío de tornillo seco en lugar de las primeras versiones de esta tecnología que hacían uso de bombas de vacío de anillo líquido.

Estas últimas bombas de vacío fueron utilizadas en las primeras aplicaciones de esta tecnología, esta variante emplea una mezcla de glicol para cierre hermético entre las partes fijas y giratorias de la bomba. El fluido de sello líquido y los hidrocarburos eran descargados desde la bomba de vacío hacia un separador donde, bajo la influencia de la diferencia de densidades y en algunos casos por acción ciclónica y/o una almohadilla de separador de partículas, el líquido de sellado se separaba de la fase vapor y caía al fondo del recipiente.

Posteriormente el uso de bombas de tornillo seco significó un ahorro energético en la operación de la bomba y en la eliminación de la etapa de separación, con ello fueron también eliminados los problemas asociados a la recuperación del lubricante y a la contaminación del producto recuperado.

Descripción del proceso

El proceso de adsorción-absorción comienza con la recepción de COV generados por la carga de autotanques, dichos COV se recogen mediante un cabezal conectado a cada posición de llenado. Posteriormente la corriente de COV es enviada mediante dicho cabezal hacia la entrada del SCE, en esta línea es instalado típicamente un arrestador de flama que evita la propagación de fuego desde y hacia el sistema.

La unidad opera en una primera etapa mediante la instalación de dos tanques adsorbentes en cuyo interior comúnmente están presentes adsorbentes como el carbón activado, zeolitas o adsorbentes poliméricos. La aplicación de cada adsorbente se ve

determinado por las características de la corriente de entrada ya que mientras que el carbón activado tiene una alta sensibilidad a la humedad de la corriente, las zeolitas y los adsorbentes poliméricos son menos susceptibles a los efectos nocivos de la humedad, sin embargo el costo del carbón activado es mucho menor por lo que se le usa con mayor frecuencia que los otros adsorbentes.

El sistema cuenta con dos cámaras de adsorción, mientras una se encuentra en modo de adsorción, la otra cámara se encuentra en proceso de regeneración. La instalación de estas dos cámaras adsorbedoras permite la operación continua de todo el sistema.

Una vez que los COV entran a alguna de las cámaras de adsorción, se lleva a cabo la adsorción física en la superficie del agente adsorbente, llegada la condición de saturación de los poros del agente adsorbente, la cual se alcanza en un tiempo aproximado de 15-30 minutos dependiendo el flujo de entrada de COV al sistema, esta cámara entra en modo de regeneración y de ser necesario, la cámara restante es alineada con el proceso para continuar con la adsorción de COV.

La regeneración de la cámara saturada se puede realizar mediante un tratamiento térmico, sin embargo debido a los riesgos que esto implica por la presencia de hidrocarburos, la regeneración se realiza mediante la bomba de vacío.

Una vez que los COV se han separado del carbón activado, se abre una válvula de purga que iguala la presión del contenedor con la presión del ambiente. En esta parte del proceso se produce una emisión a la atmósfera que contiene pequeñas concentraciones de COV. La bomba de vacío, además de separar los COV de la superficie del carbón activado, los envía a una torre de absorción.

Los COV enviados a la torre de absorción se hacen pasar en contra flujo con una corriente de gasolina fresca que es bombeada desde un tanque de almacenamiento hasta la parte superior de la torre de absorción. La gasolina fresca actúa como medio adsorbente, el cual tiene la función de recuperar los COV como un producto almacenable con otros combustibles.

Una vez que la gasolina recorre toda la torre de absorción, se deposita en un contenedor ubicado en el fondo de la torre para ser bombeada al mismo tanque de almacenamiento de donde procede la gasolina fresca y en caso de ser necesario, es enviada a tanques de almacenamiento de producto contaminado para su posterior reproceso. La corriente gaseosa es recirculada hacia las unidades adsorbedoras para continuar con su purificación.

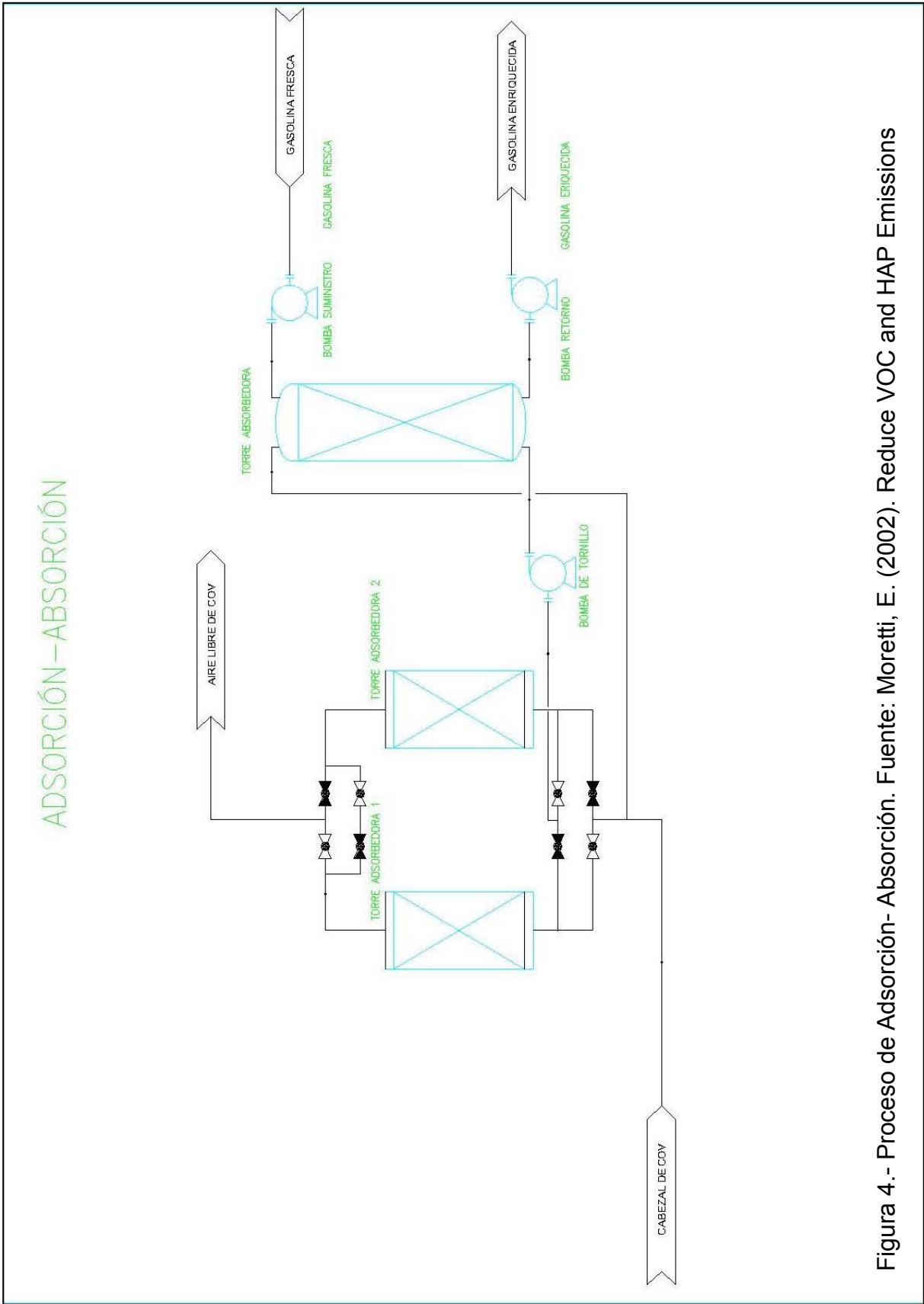


Figura 4.- Proceso de Adsorción- Absorción. Fuente: Moretti, E. (2002). Reduce VOC and HAP Emissions

Lista de equipo

Los equipos principales son:

- Dos tanques adsorbentes con lechos de agente adsorbente.
- Bombas de vacío de tornillo seco.
- Torre de absorción.
- Bombas de alimentación y retorno de gasolina.

Requerimientos de proceso

- La temperatura de operación del sistema va desde la temperatura ambiente hasta un máximo de 50 °C.
- Bomba de tornillo seco opera a menos de 60 °C.
- Esta tecnología es flexible a pesar que operar en condiciones mayores al 50 % de humedad relativa afecte la eficiencia del sistema para aquellas unidades que utilicen carbón activado como agente adsorbente, sin embargo el uso de este agente es justificable mediante el uso de un proceso previo de deshumidificación de la corriente de entrada a la unidad o considerando esta baja de eficiencia en el diseño de las cámaras de adsorción.
- No existen límites para rangos de flujo de operación de esta tecnología, sin embargo existen estudios que recomiendan la operación de los sistemas de absorción en el rango de concentraciones de COV que va desde 20 hasta 5,000 ppm.
- Los flujos volumétricos en los que puede operar el sistema están dentro un intervalo de 200 m³/h y 100,000 m³/h siendo la etapa de absorción la que determine estos límites de aplicación.
- En algunos casos será necesario instalar sistemas de pretratamiento como: enfriamiento, remoción de partículas o deshumidificación.

Mantenimiento

- Los equipos de Adsorción-Absorción requieren de mantenimiento preventivo cada 4 meses para garantizar la operación dentro de los rangos a que fue diseñado el sistema.
- Requiere principalmente la revisión de instrumentos de medición y mantenimiento típico de bombas.
- La bomba de tornillo seco debe tener un mantenimiento preventivo después de las 40,000 horas de funcionamiento.

Capacidad de escalarse

Estos sistemas no tienen capacidad de expansión debido a que se diseñan a condiciones de flujos, concentraciones, temperaturas y presiones propias del sitio donde se instalará el sistema, sin embargo un análisis de desempeño del equipo puede arrojar resultados en los que las recomendaciones sean la instalación de una bomba de vacío extra, la adición de este equipo es justificable en los casos en que los perfiles de flujo de carga de gasolina sean mayores o incluso en el caso que la terminal requiera una expansión de las posiciones de llenado para satisfacer la demanda de las mismas por condiciones de mercado o modernización de las instalaciones. La decisión sobre la instalación de este equipo extra a la unidad recuperadora de vapores que se encuentre en operación o la compra e instalación en paralelo de otra unidad recuperadora de vapores dependerá de un análisis económico sobre los beneficios de ambas alternativas, además de considerar otros aspectos como por ejemplo las condiciones de disponibilidad de espacio en el sitio, modificaciones a las instalaciones de tuberías de proceso, reubicación de equipos, pero en las actividades normales de la terminal, capacidad de bombeo del sistema de suministro de gasolina fresca a la unidad absorbadora, por mencionar algunos.

Tiempo de vida media

Este sistema tiene un tiempo de vida estimado de 20 años, las variaciones de este periodo de vida dependerá de que las condiciones de diseño y operación no sean comprometidas a lo largo del tiempo de funcionamiento de estas unidades. El cambio en la

composición que sufra la mezcla de COV debida la incorporación de nuevos aditivos que afecten las propiedades fisicoquímicas de hidrocarburos es un factor de extrema consideración pues estos cambios comprometerían el desempeño del sistema.

Agentes químicos

Esta tecnología utiliza solamente dos de estos requerimientos, el agente de adsorción (carbón activado, zeolitas, adsorbentes poliméricos) y debido a que la unidad absorbadora es del tipo líquido-vapor, dicha unidad requiere la alimentación de gasolina fresca (medio absorbente) para dicho fin, este requerimiento representa una de las desventajas de este sistema debido a que se requiere de una fuente confiable de abastecimiento de gasolina fresca que serán analizadas posteriormente en este trabajo.

Ventajas y desventajas

- Alta eficiencia que va desde un 95 % hasta un 99 %.
- Se obtiene emisiones de COV con concentración máxima de 10 ppm.
- El sistema funciona de forma continua.
- El sistema es totalmente automático.
- Es óptimo para la recuperación de hidrocarburos.
- Se requiere la regeneración del carbón activado cada 15 minutos.
- El carbón activado puede generar puntos calientes.
- La sustitución del agente adsorbente (15 años de vida media para el carbón activado)

3.6.1.2. CONDENSACIÓN CRIOGÉNICA

La criocondensación es un proceso en el cual se disminuye la temperatura de los COV a presión constante hasta alcanzar su punto de saturación, el uso de refrigerantes para tal fin es necesario pues las temperaturas de condensación de COV son inferiores a -100°C .

Tecnologías anteriores que prescindían del uso de refrigerantes empleaban la condensación mediante un sistema que combinaba la compresión y el enfriamiento de los

gases, sin embargo los constantes problemas con los sistemas de compresión y el desarrollo de refrigerantes más amigables con el medio ambiente propició que hoy en día los sistemas de criocondensación sean los de mayor aplicación.

Descripción del proceso

Esta tecnología consiste en un sistema de módulos de enfriamiento, la temperatura de enfriamiento de cada módulo estará determinada por las condiciones requeridas de emisión a la atmósfera, pues dicho parámetro determinará la cantidad de COV condensados y por consecuencia la concentración de estos compuestos en las emisiones a la atmósfera.

Al tratarse de una mezcla de compuestos orgánicos, las temperaturas de condensación para cada uno de estos componentes son diferentes, por lo que el conocimiento preciso de la composición de dichos COV que se introducen al SCE es fundamental para su correcto funcionamiento. La mezcla de COV tiene temperaturas de condensación por debajo de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo anterior es obligado el uso de refrigerantes y en algunos casos en los que los requerimientos de las legislaciones ambientales establezcan emisiones de COV cercanas a las cero gramos por cada metro cúbico de combustible cargado, será necesaria la instalación de módulos que hagan uso de nitrógeno como elemento refrigerante.

La característica anterior permite que esta tecnología se adapte fácilmente a las condiciones de proceso de la corriente de entrada de los COV y además a las regulaciones nacionales e internacionales que rijan el funcionamiento de esta unidad recuperadora de vapores.

Debido a que las condiciones de humedad relativa en algunos sitios es elevada, esta tecnología cuenta con módulos de pre-enfriamiento en donde el objetivo principal es la condensación del agua contenida en la mezcla entrante, de no realizarse este paso, los módulos de enfriamiento criogénico tendrían en su interior obstrucciones debidas a la formación de escarcha y tapones de hielo lo cual crearía una condición de proceso insegura debido a la acumulación de COV y un potencial aumento de presión en la unidad. Para

condiciones de proceso normal se tiene contemplado un periodo de tiempo relativamente corto para la el acondicionamiento y descongelamiento del pre-enfriador.

Posteriormente los condensados pueden ser colectados en tanques de almacenamiento exclusivos dispuestos por la terminal de almacenamiento y reparto mientras que el aire con bajas concentraciones de COV es emitido a la atmósfera.

Los condensados de COV deberán ser sometidos a la evaluación de la calidad correspondiente a través de pruebas de laboratorio que determinen si estos condensados satisfacen los parámetros de las especificaciones de los diferentes tipos de hidrocarburos presentes en la terminal y así ser bombeados directamente a los tanques de almacenamiento principales, en caso de que los estudios determine que dichos condensados se encuentran fuera de la especificación recomendada, estos condensados podrían ser enviados mediante autotanques a los diferentes centros de refinación para su reproceso e incluso pueden ser adicionados en pequeñas cantidades a los tanques de almacenamiento principales teniendo como objetivo la correcta dosificación de este contaminado para la preservación de las especificaciones del combustible almacenado en dicho tanque.

Típicamente los SCE que utilizan como principio de recuperación la criocondensación tienen una eficiencia de remoción del 95 a 99 % para flujos de entrada de COV altos.

CRIOCONDENSACIÓN

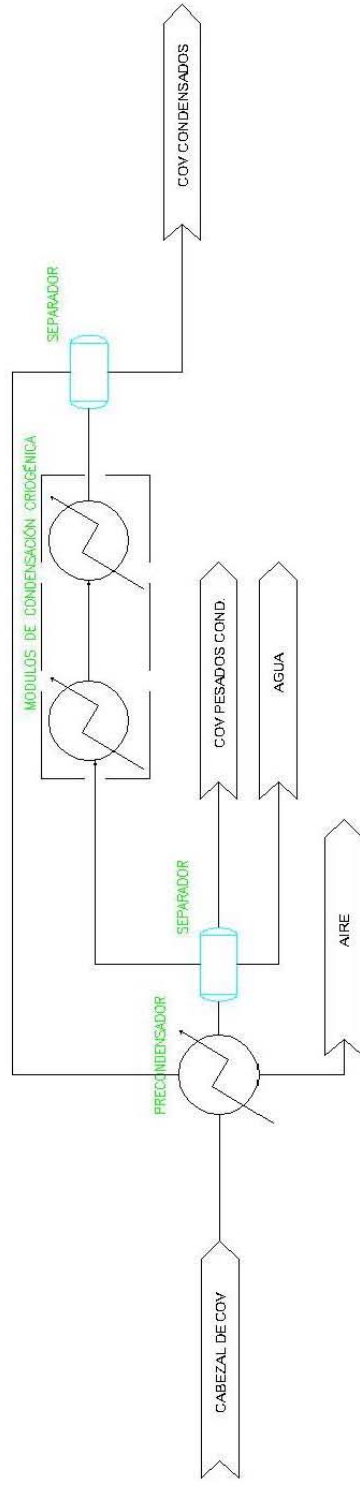


Figura 5.- Proceso de Criocondensación. Fuente: Moretti, E. (2002). Reduce VOC and HAP Emissions; Engleman V., Updates on choices of appropriate technology for control of voc emissions

Lista de equipo

- Módulos de enfriamiento previo
- Módulos de condensación
- Tanques de recuperados
- Bombas de trasiego de recuperados

Requerimientos de proceso

- La aplicación de esta tecnología es recomendada para flujos menores a 100 scfm y en concentraciones mayores a 2500 ppmv.
- La condensación es más eficiente para COV con puntos de ebullición por arriba de 38°C.
- Los COV con bajo punto de ebullición (menor a 38 °C), requieren servicios de enfriamiento criogénico con nitrógeno gas y líquido.
- Se requiere eliminar la humedad de la corriente de entrada mediante un proceso de pre-enfriamiento para evitar su congelamiento y tener una mala transferencia de calor, a partir de un 20% de humedad relativa el proceso comienza a disminuir su eficiencia.
- Una de las variantes de la criocondensación es la criocondensación por contacto, en dicho proceso se enfría la corriente de vapor al rociar un líquido frío directamente en la corriente, el refrigerante usado en los condensadores de contacto se mezcla con la corriente de vapores y como consecuencia, el refrigerante y los COV no pueden ser usados nuevamente sin pasar por un proceso de separación adicional. La mezcla generada por este proceso debe ser tratada con algún proceso de separación adicional para el posterior reúso de los condensados de gasolina y el líquido de enfriamiento.

Mantenimiento

Este sistema requiere de un mantenimiento preventivo general de forma periódica, poniendo especial atención en equipos críticos como intercambiadores de calor y equipos paquete de refrigeración.

Capacidad de escalarse

Esta tecnología no puede escalarse debido a los requerimientos de refrigerante y área de intercambio de calor que son calculados de acuerdo a las condiciones de flujo y concentración de COV a tratar, sin embargo es posible agregar módulos de refrigeración extra para satisfacer requerimientos de un aumento en la capacidad requerida.

Tiempo de vida media

El tiempo de vida media de estos sistemas es de 20 años con mantenimientos adecuados y recomendados por el tecnólogo.

Agentes químicos

No es necesario ningún agente químico.

Ventajas y desventajas

- En los condensadores por contacto, el refrigerante no puede volver a ser usado directamente en el sistema sin pasar por un proceso de separación adicional.
- El flujo de vapores que entra en el condensador deben estar libre de humedad para evitar la formación hielo que entorpece la transferencia de calor.
- A temperaturas mayores de 38 °C en el flujo de entrada, el sistema comienza perder eficiencia.
- El sistema puede formar niebla que disminuye la eficiencia de transferencia de calor.
- Puede existir bloqueo en la salida del intercambiador motivado por la congelación de los COV.

3.6.1.3. MEMBRANAS

El desarrollo de esta tecnología es relativamente reciente, la aplicación de esta tecnología comenzó en los procesos de desalinización para ser utilizada como tecnología de tratamiento de gases hasta la década de los 80's.

Actualmente los sistemas de tratamiento de COV generados en las operaciones de llenado de autotanques emplean las tecnologías de membrana principalmente por dar cumplimiento a regulaciones que determinan cero emisiones de COV en estas operaciones.

A pesar de ser sistemas que pueden ser diseñados para tasa de cero emisiones, es esta característica lo que las hace relativamente más cara en comparación con la adquisición de otras tecnologías, por lo que su baja aplicación se ve determinada principalmente por el costo de la tecnología y a que solamente en Alemania (país dónde se encuentran los principales proveedores de esta tecnología) las regulaciones nacionales establecen límites de cero emisiones de COV.

Descripción del proceso

El módulo de membrana para la recuperación de COV es un proceso relativamente nuevo, debido a esto el desarrollo de membranas para el tratamiento de las corrientes que contienen concentraciones considerables de COV ha sido en muchos casos a pequeña escala.

Estos módulos pueden ser instalados individualmente o formar parte de otros procesos cuyas características entreguen corrientes hacia la atmósfera con concentraciones mayores a las establecidas por las regulaciones vigentes.

Para la aplicación de módulos individuales de membranas es recomendable contar con condiciones de proceso en las que la corriente de entrada al módulo sea de flujos altos y contenga bajas concentraciones de COV, para condiciones de proceso en las que la concentración de COV en la corriente de entrada sea alta se recomienda la instalación de un banco de membranas.

El proceso comienza con el ingreso de la corriente de COV los módulos de membranas, por lo que una bomba debe proporcionar un vacío adecuado y suficiente para garantizar el correcto funcionamiento de la membrana, el gas permeado es el enriquecido de hidrocarburos y el gas retenido es el gas limpio. La corriente gaseosa de hidrocarburos es enviada a procesos de condensación y en algunos casos es requerido un sistema de absorción para la recuperación final de los COV.

Debido a la caída de presión tan alta que la corriente sufre en la membrana, la corriente de entrada al sistema es enviado previamente a un compresor que permitirá elevar la presión de la corriente para compensar las pérdidas de presión en el banco de membranas.

Lista de equipo

- Compresores
- Banco de membranas

Requerimientos de proceso

- Flujo volumétrico mayor a 6000 m³/h.
- Presión de alimentación hasta de 135 atm.
- Presión del permeado típicamente por debajo de 3.5 atm.
- Caída de presión (Alimentación- Permeado) de 95 atm.
- Temperatura de alimentación de vapores entre 20 a 70 °C.
- Concentraciones entre hasta 10,000 ppm.
- En algunos casos se deberá incluir como etapa de pretratamiento un sistema de remoción de partículas para evitar caídas de presión en las membranas por acumulación de ellas.

MEMBRANAS

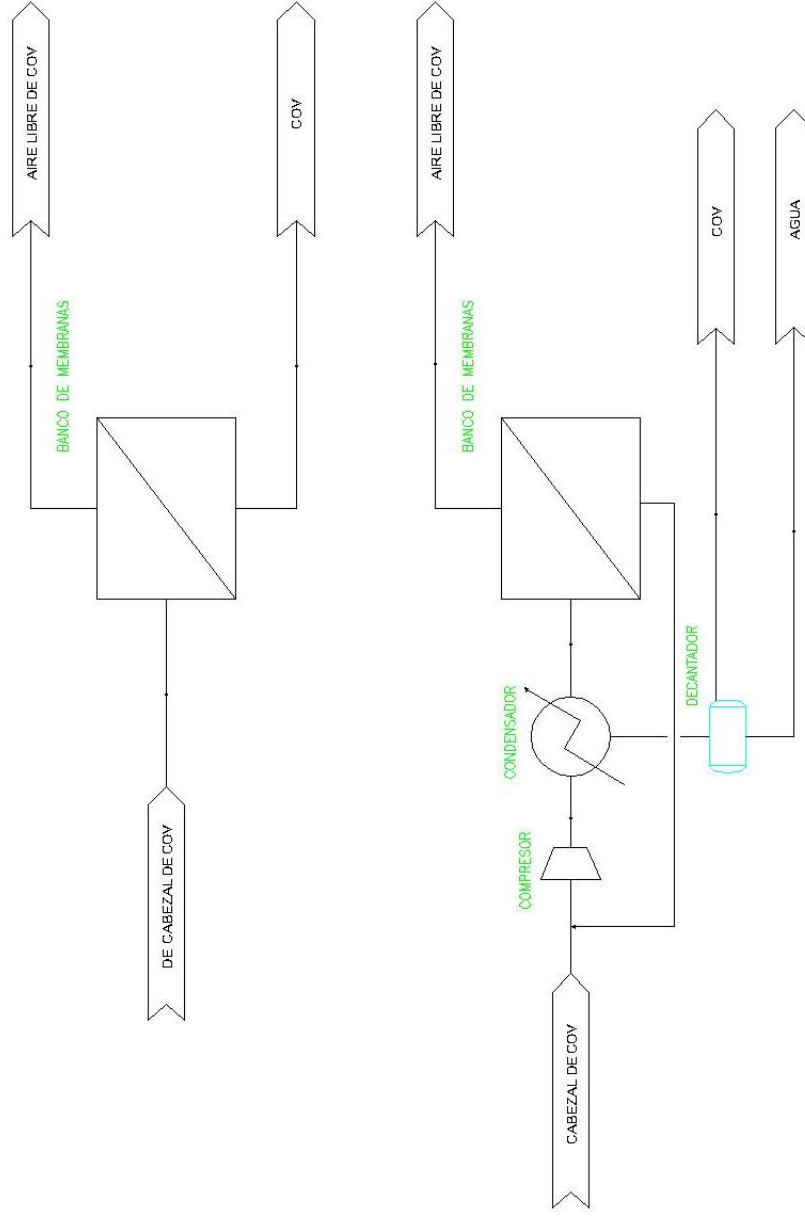


Figura 6.- Proceso de Membranas y membranas con condensación. Fuente: Khan, F.I., Ghoshal, A.Kr. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the process industries, 13, 527-545.

Mantenimiento

El mantenimiento del sistema de control de emisiones por membrana se centra en el compresor por el cual se hacen pasar previamente las corrientes de COV, en lo que respecta a los módulos de membranas, el mantenimiento se enfoca en los siguientes pasos:

- Lavado por chorro delantero: El propósito es la eliminación de la capa de contaminantes formada en la membrana
- Lavado por chorro trasero: La membrana es lavada por la parte posterior con una presión de 2.5 veces la presión de operación, con esto se logra que en la parte del permeado de la membrana se tenga una presión mayor a la interna permitiendo la limpieza de los poros. El lavado con chorro trasero repercute directamente en la capacidad de recuperación de la membrana, por lo que este tipo de lavado debe realizarse en el menor tiempo posible y el chorro debe ser mantenido el suficiente tiempo para lavar un módulo por lo menos una vez.
- Lavado por chorro de aire: Comúnmente usado para lavar el interior de las membranas con una mezcla de aire y agua. Durante el lavado con aire, se añade aire al chorro de solución delantero generando la formación de burbujas y turbulencia, provocando el desprendimiento de la suciedad de la pared de la membrana.
- Limpieza química: Cuando los métodos de limpieza anteriores no son suficientemente, es necesario realizar la limpieza mediante productos químicos como el ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) o agentes desinfectantes como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) que son añadidos al permeado durante el lavado trasero. Tan pronto como el módulo entero está lleno del permeado, los productos químicos tienen que empaparse para que el módulo se lave correctamente. A menudo se combinan diferentes métodos de limpieza, por ejemplo puede ser el uso de flujo trasero para la eliminación de la suciedad de los poros seguido de un lavado con solución o de una limpieza con aire en la parte delantera.

Capacidad de escalarse

Las membranas no tienen capacidad de escalarse debido a que las tecnologías que le preceden tampoco la tienen, sin embargo pueden añadirse módulos extras de membranas.

Tiempo de vida media

De 3 a 5 años.

Agentes químicos

No requiere agentes químicos.

Ventajas y desventajas

- Sistema flexible para el manejo de múltiples componentes.
- Tasas más altas de recuperación y purezas de producto.
- Operación segura de alta fiabilidad bajo un adecuado mantenimiento.
- Viabilidad para su aplicación.
- Diseño compacto y modular.
- Flexible y seguro para todos los productos.
- Flexible para cambios en las emisiones debido al diseño modular de proceso.
- Bajo mantenimiento.
- Flexible y seguro ante cambios en el producto o en los aditivos.
- Flexible a los cambios de emisiones.
- Estos sistemas sólo se usan por cuestiones ambientales debido a que lo que se recupera no alcanza a compensar el gasto de inversión de la unidad.
- La gran mayoría de proveedores se encuentran en Alemania, esto es porque la norma alemana es la más rigurosa con la emisión de COV.

3.6.2. TECNOLOGÍAS DESTRUCTIVAS

Las tecnologías destructivas emplean procesos en los cuales los COV presentes en la corriente de entrada de estas unidades son destruidos mediante procesos de oxidación. Estas tecnologías no presentan beneficios económicos desde el punto de vista de recuperación de COV sin embargo el diseño, construcción, instalación y operación representan costos muy por debajo de los que significarían el uso de tecnologías de recuperación. Debido a lo anterior el uso de estas tecnologías se recomienda para sistemas de control en los que los flujos de emisiones sean pequeños y representen tiempos de operación esporádicos.

3.6.2.1. OXIDACIÓN TÉRMICA

Descripción del proceso

La oxidación térmica es uno de los métodos de control de emisiones más frecuentemente utilizados cuando la concentración de COV es generalmente 50% menor al límite inferior de explosividad, es decir que los rangos sugeridos de aplicación de esta tecnología indican que la aplicación de este método de control de emisiones de COV debe realizarse en situaciones donde las concentraciones de COV sea baja, además de ello esta tecnología no se considera de recuperación sino de control, ya que el proceso fundamental de su funcionamiento es la oxidación de los COV lo que trae como consecuencia la transformación de COV en productos y subproductos propios de cada tipo de oxidación.

Las tecnologías más frecuentemente utilizadas para el tratamiento de COV generados en las operaciones de llenado de autotanques, son:

- Oxidación térmica recuperativa
- Oxidación térmica regenerativa

Oxidación térmica recuperativa

El proceso consiste en someter la corriente de COV a una temperatura suficientemente alta durante el tiempo necesario para producir la oxidación de los contaminantes, por lo tanto, para conseguir una depuración eficaz es necesario combinar las condiciones de temperatura adecuadas (entre 750°C y 1550°C), durante un tiempo mínimo para completar la reacción de oxidación y con una turbulencia en los gases que permita una mezcla perfecta de todos sus componentes.

Estas condiciones se consiguen en el interior de una cámara de oxidación diseñada para tal fin. Esta cámara está equipada con un quemador que utiliza como mezcla comburente el propio gas a depurar consiguiendo así disminuir al máximo la energía necesaria para el proceso de depuración.

Como la temperatura de los gases que salen de la cámara de oxidación es muy elevada, se hace necesario recuperar su energía mediante el contacto térmico de los gases de combustión con el efluente de entrada a la unidad de oxidación, o en dado que un análisis térmico lo indique, la energía de los gases de combustión puede ser recuperada mediante la generación de vapor.

Si la concentración de COV en la corriente de entrada de la unidad de oxidación es elevada, estas instalaciones son convenientes porque permiten aprovechar en el proceso industrial la energía generada por el proceso de oxidación de los contaminantes, sin embargo a diferencia de las unidades recuperadoras de COV no habría beneficio económico por la recuperación de los condensados de combustibles.

Estos sistemas se caracterizan por tener una eficacia muy elevada y ofrecen la posibilidad de valorización energética de los residuos gaseosos. Por el contrario, si las concentraciones de contaminantes son bajas, resulta un alto costo energético de operación.

La oxidación térmica recuperativa somete los gases a una temperatura suficientemente alta durante el tiempo necesario para producir la oxidación de los contaminantes.

Oxidación térmica regenerativa

Se caracteriza por incluir dispositivos, llamados regeneradores o cámaras cerámicas, que recuperan el calor de los gases depurados. Estos regeneradores son unos elementos de material cerámico que acumulan el calor de los gases que salen de la cámara de oxidación.

Mediante un sistema de válvulas se establecen ciclos de funcionamiento consecutivos por los cuales los gases depurados que están a una temperatura elevada (aprox. 1500 °C), ceden su calor a las masas cerámicas para que los gases contaminados que entran fríos tomen de ellas este calor en el ciclo siguiente.

Los cambios de válvulas se llevan a cabo de forma lenta para evitar variaciones bruscas de presión dentro del sistema y trabajar así con la máxima seguridad, al mismo tiempo que se reduce el mantenimiento.

Con estos equipos se consigue un mínimo consumo de combustible, ya que permite eficacias de recuperación de calor muy elevadas y sus costos de explotación y mantenimiento resultan muy bajos. Cabe destacar también la alta eficacia de depuración y la fiabilidad y duración del equipo.

La oxidación térmica regenerativa incluye regeneradores que recuperan el calor de los gases depurados.

OXIDACIÓN TÉRMICA

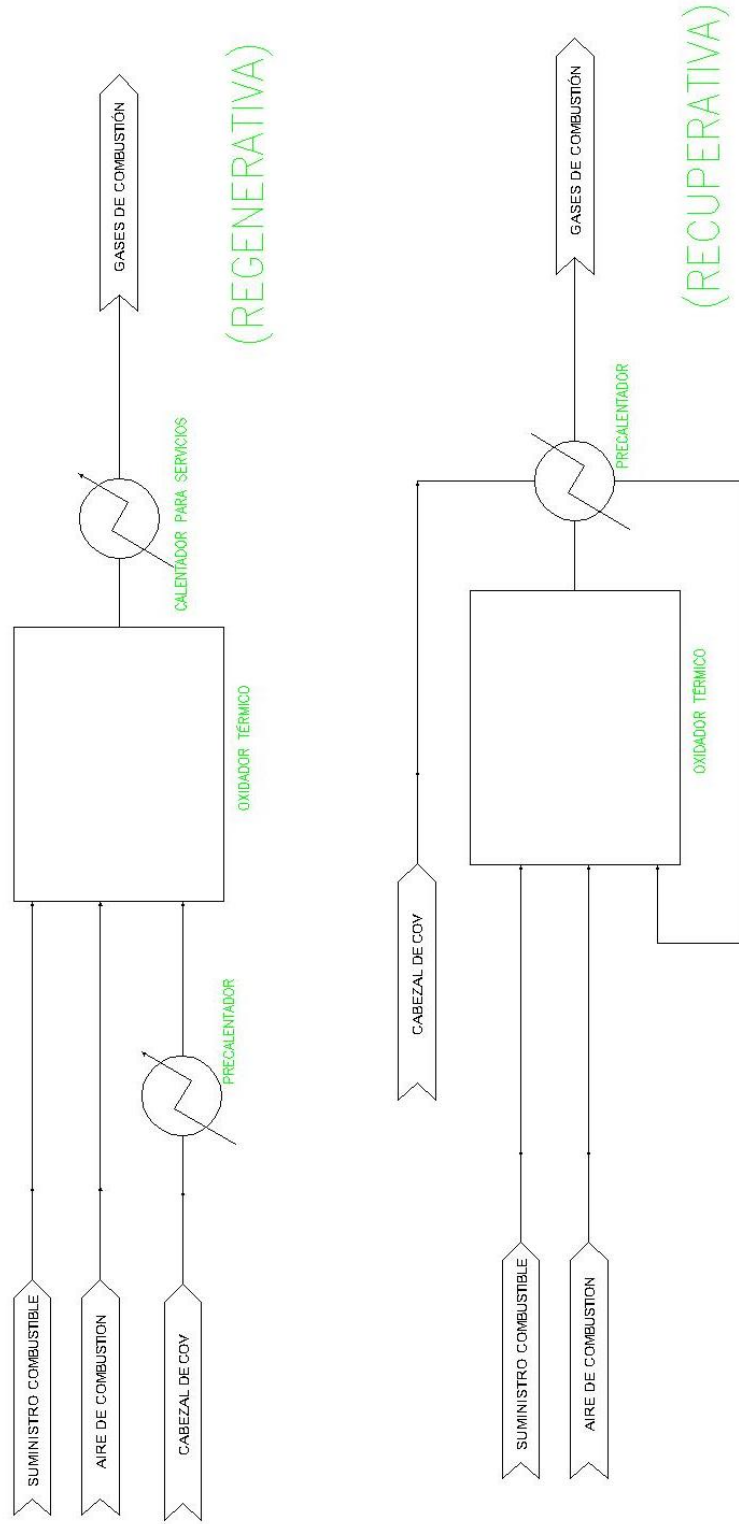


Figura 7.- Proceso Oxidación térmica (Regenerativa y Recuperativa). Fuente: Khan, F.I., Ghoshal, A.Kr. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the process industries, 13, 527-545.

Lista de equipo

Oxidación térmica recuperativa

- Bomba para combustible.
- Intercambiador de calor que permita precalentar los gases de entrada.
- Quemador.
- Ventilador centrífugo.

Oxidación térmica regenerativa

- Cámaras rellenas de material cerámico.
- Una cámara de oxidación que une las torres.
- Válvulas de control.
- Ventilador centrífugo.
- Bomba para combustible.
- Chimenea.

Requerimientos de proceso

Oxidación térmica recuperativa:

- Flujos de hasta 30,000 m³/h. y concentraciones elevadas de COV.
- Temperatura reacción entre 750 °C – 1500 °C.
- Admite importantes variaciones de flujos y concentración de los vapores a tratar.
- Permite trabajar amplios rangos de concentraciones con adecuadas medidas de seguridad.
- Adecuado para todo tipo de combustible, compuestos orgánicos y líquidos residuales.
- Recomendable cuando se tienen elevadas concentraciones de COV y exista la posibilidad de aprovechamiento energético.

Oxidación térmica regenerativa.

- Caudales desde 1,000 m³/h.
- Temperatura de reacción 1500 °C.

- Para concentraciones de COV en el gas a tratar inferiores a 2.5 g/Nm^3 , se diseña un sistema de 2 torres. Para concentraciones superiores a este valor, se trabaja con un sistema de 3 torres.
- Adecuado para grandes flujos de gas con bajas concentraciones de COV.
- Elevados rangos de destrucción de COV mayores al 99%.
- Presión atmosférica.
- La humedad no afecta al proceso.

Mantenimiento

Los procedimientos de mantenimiento planificados que involucran inspecciones periódicas de los equipos de oxidación térmica son el único medio para asegurar la economía y la seguridad de la operación.

El mantenimiento de la oxidación térmica incluye la sustitución de piezas, así como el mantenimiento de los rodamientos correctamente lubricados.

Capacidad de escalarse

En la oxidación térmica regenerativa si el flujo es incrementado será necesario instalar más cámaras cerámicas. Cuando la cantidad de aire a tratar es muy alta y la concentración de COV es baja, es necesario emplear un sistema que reduzca el flujo de aire y que al mismo tiempo aumente la concentración de COV con el fin de reducir costos de inversión y conducción.

Tiempo de vida media

El tiempo de vida media para la oxidación térmica recuperativa o regenerativa es entre 15 a 20 años.

Agentes químicos

La oxidación térmica no requiere de agentes químicos para el proceso

Ventajas y desventajas

Oxidación térmica recuperativa

- Eficacia muy elevada.
- Admite importantes variaciones de flujo y concentración de vapores a tratar.
- Posibilidad de valorización energética de residuos gaseosos.
- Permite trabajar amplios rangos de concentraciones con adecuadas medidas de seguridad.
- Elevados rangos de destrucción de COV superiores al 99%.
- Facilidad de operación.
- Facilidad de instalación.
- Altos costos de operación con bajas concentraciones de COV.
- Los intercambiadores de calor de carcasa y tubos tienen esperanza de vida larga sólo con funcionamiento continuo.
- Riesgos de ignición o explosión.

Oxidación térmica regenerativa

- Bajos costos de funcionamiento con bajas concentraciones de contaminantes del aire.
- Muy alta recuperación de calor térmico, permite una eficiencia energética de hasta el 95%.
- Mínimo consumo de combustible, ya que permite eficacias de recuperación de calor muy elevadas.
- Muy bajos costos de explotación y mantenimiento.
- Larga duración del equipo.
- Elevados rangos de destrucción de COV mayores al 99%.
- Diseño simple con dos cámaras se alcanza hasta el 98% de destrucción de contaminantes atmosféricos.
- Riesgos de ignición o explosión.

3.6.2.2. OXIDACIÓN CATALÍTICA

Descripción del proceso

La oxidación catalítica es similar a la oxidación térmica, sin embargo, un catalizador dentro del sistema disminuye la energía de activación requerida para la oxidación total por lo que ésta ocurre a temperaturas menores, típicamente entre 700°C y 900°C. Estos sistemas se utilizan cuando la concentración de los vapores orgánicos es menor del 25% de su límite inferior de explosividad, ya que con concentraciones mayores se pueden alcanzar altas temperaturas y dañar el catalizador.

Comúnmente los catalizadores utilizados en la oxidación de este tipo incluyen óxidos metálicos de platino, paladio o rodio, también pueden ser utilizados materiales como el pentóxido de vanadio, el dióxido de titanio o el dióxido de manganeso.

Los costos del combustible en estos sistemas son más bajos y en algunos casos es posible operar sin combustible, excepto durante el arranque; sin embargo, el catalizador tiene un precio elevado y una vida útil pequeña que debe considerarse.

Los gases a depurar deben ser calentados hasta alcanzar la temperatura de funcionamiento del catalizador. Esta energía necesaria es suministrada por un quemador a gas o un calentador eléctrico auxiliar. Para reducir el consumo energético, puede instalarse un pre-calentador que aproveche el calor de los gases ya depurados.

Estos sistemas son diseñados para soportar una capacidad entre 1,000 a 100,000 m³/h y concentraciones de COV de 100 g/m³ a 2,000 g/m³.

El sistema catalítico es adecuado para manejar sistemas de bajas concentraciones o aquellas que operan en manera cíclica.

Las eficiencias de destrucción son del 90%, sin embargo se ha llegado a un máximo reportado de 95%.

OXIDACIÓN CATALÍTICA

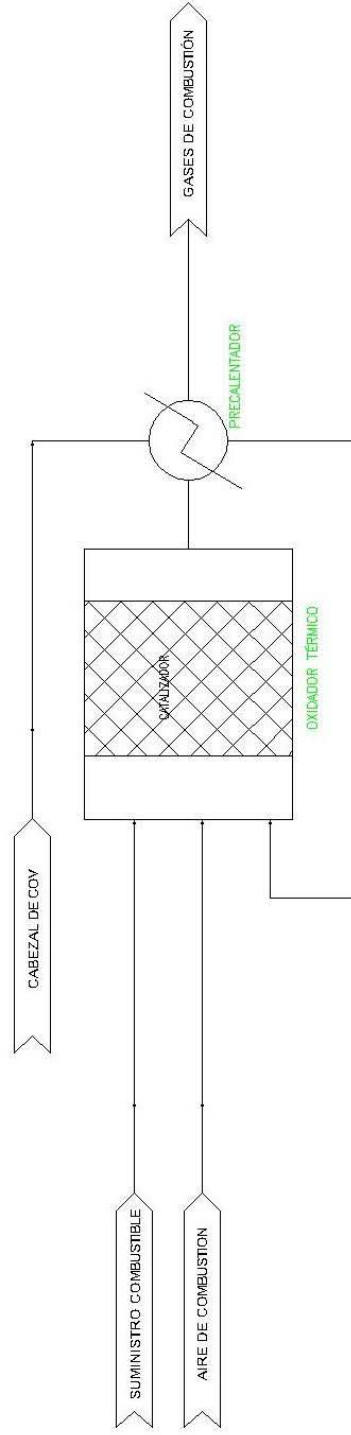


Figura 8.- Proceso Oxidación catalítica. Fuente: Khan, F.I., Ghoshal, A.Kr. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the process industries, 13, 527-545.

Lista de equipo

- Quemador auxiliar.
- Reactor.
- Precalentador.
- Soplador

Requerimientos de proceso

- Los flujos de vapores manejados para estos sistemas están dentro del rango de 20 a 1400 m³/h.
- El flujo de vapores es calentado por quemadores auxiliares a una temperatura entre 320°C y 430°C. La temperatura máxima de escape de diseño del catalizador es típicamente de 540°-700°C.
- Se manejan rangos de concentración de entrada entre 100 y 2,000 ppm, mayores concentraciones pueden provocar un aumento de temperatura que dañan al catalizador.
- En algunos casos será necesaria la instalación de sistemas de pre-tratamiento como la remoción de partículas y la dilución de la corriente de COV

Mantenimiento

El mantenimiento de los oxidantes catalíticos incluye la sustitución de las piezas del filtro y las juntas, así como el mantenimiento de los rodamientos correctamente lubricados.

Capacidad de escalarse

La tecnología puede manejar flujos variable de 20 a 1,440 m³/h, sin embargo si se requiere aumentar su capacidad se pueden adicionar módulos definidos por el fabricante.

Tiempo de vida media

Tiempo de vida media es de 10 años.

Agentes químicos

En esta tecnología se requieren catalizadores mismos que son definidos por el fabricante, que pueden ser de dos tipos:

- Catalizadores de óxido metálico.
- Catalizadores de metal noble.
- Los catalizadores tienen un tiempo de vida media de 8,000 a 20,000 horas, después pierden la actividad.

Ventajas y desventajas

- La recuperación de energía es posible hasta un máximo del 70%.
- Amplio rango de flujos.
- Emisiones reducidas de CO y de NOx.
- Menores requisitos de combustible.
- Menores temperaturas de operación.
- Pocos requisitos de aislamiento.
- Menor volumen/tamaño requerido.
- Opera a presión atmosférica.
- No es sensible a la humedad.
- Aunque se han instalado sistemas catalíticos grandes, no son recomendables debido a la gran cantidad de catalizador ocupado.
- Los materiales catalíticos son sensibles al envenenamiento por materiales como azufre, cloro y sílices.
- La eficiencia es sensible a las condiciones de operación.
- Se requieren instrumentos de control adicionales.

3.6.2.3. BIOFILTRACIÓN

Descripción del proceso

Es un proceso biológico utilizado para el control de COV contenido en corrientes de vapores, donde los microorganismos son los responsables de la degradación biológica de los COV. El uso de este proceso implica la producción de biomasa y la oxidación del contaminante.

Este tipo de sistemas requiere que los vapores tengan una cierta característica, por tal motivo es necesario darles un pretratamiento a la entrada al sistema consistente en:

- ✓ Remoción de polvo, grasas o aerosoles por medios filtrantes o lavado para prevenir el taponamiento del filtro.
- ✓ Los vapores se preparan y ajustan a una humedad relativa cercana al 100%, ésto con el fin de que el biofiltro húmedo no se seque.
- ✓ La temperatura de los vapores debe ser de 40°C, se requiere el uso de un intercambiador de calor para ajustar la temperatura.

Posterior al pretratamiento de los vapores, estos son pasados a través del material filtrante donde los contaminantes y nutrientes son transferidos a los microorganismos para que el metabolismo celular degrade y transforme los COV en componentes más sencillos. El metabolismo biológico proporciona a los microorganismos carbono y energía adicional para su crecimiento y reproducción

BIOFILTRACIÓN

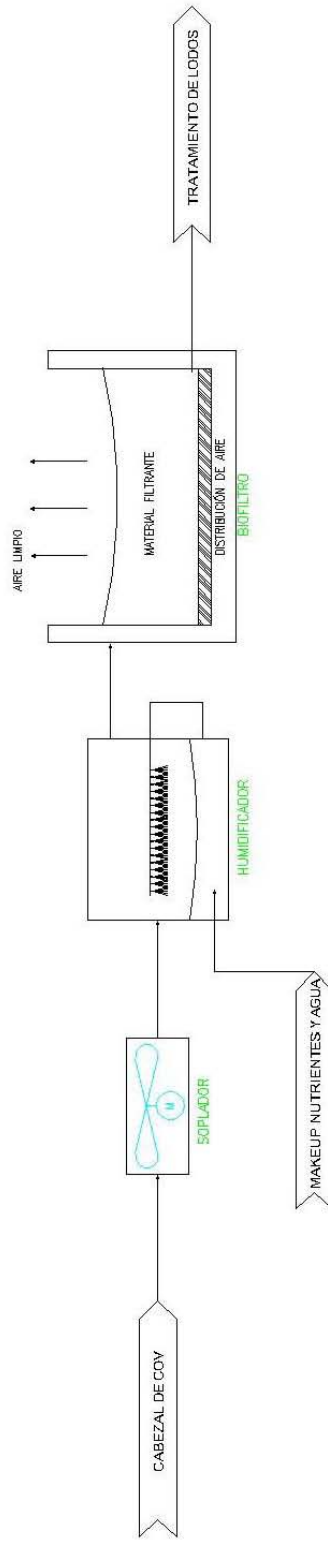


Figura 9.- Proceso Biofiltración. Fuente: Moretti, E. (2002). Reduce VOC and HAP Emissions

Lista de equipo

- Soplador.
- Bomba centrífuga.
- Humidificador.
- Tanque para la solución de nutrientes.
- Biofiltro.

Requerimientos de proceso

- La concentración de COV en los vapores a tratar debe ser inferior a 5,000 ppm.
- Se requiere un tratamiento previo de separación de partículas en la corriente de vapores.
- Se requiere un pH óptimo del biofiltro de 7.
- Temperatura óptima del biofiltro de 20 °C.
- Los vapores a la entrada del sistema deben de estar cerca del 100% de su humedad relativa por lo que requiere un pretratamiento de humidificación de la corriente de COV.

Mantenimiento

Estos sistemas son semiautomáticos y requieren de un monitoreo rutinario y constante de los parámetros de operación (control del pH del agua, temperatura de operación del biofiltro y humedad de los vapores a la entrada del sistema).

Capacidad de escalarse

Este sistema se diseña y construye a condiciones de operaciones fijas, por lo que el sistema no tiene capacidad de expansión.

Tiempo de vida media

El tiempo de vida media del equipo crítico para el proceso de biofiltración es el biofiltro, este puede tener un tiempo de vida útil de 3 a 5 años.

Agentes químicos

Adición de nutrientes: nitrógeno, potasio y fósforo en la proporción adecuada mediante fertilizantes para los microorganismos que utiliza el biofiltro. No existe posibilidad de regeneración dentro del sistema ni de un tratamiento fuera de este para obtener una regeneración de los agentes químicos.

Los microorganismos son seleccionados, cultivados y comercializados por cada fabricante que provee estos servicios.

Los residuos generados no presentan dificultad alguna para su tratamiento, sin embargo para mantener el rendimiento del biofiltro, el medio orgánico se debe remplazar a los 3 años de uso.

Ventajas y desventajas

- Manejo sencillo de los desechos producidos en el proceso.
- Alto grado de eliminación de sustancias en general, dióxido de azufre, amoníaco y sulfuro de hidrógeno.
- Requiere de un pretratamiento el agua usada en el proceso de biofiltración para el mantener un pH de 7.
- Estricto control de la temperatura y humedad en el biofiltro .
- Baja adaptación a fluctuaciones del flujo de los vapores a tratar.
- Debido a que debe de existir un equilibrio entre el efluente de COV y la adición de nutrientes y microorganismos, la operación se vuelve compleja.
- Este sistema no puede trabajar de manera intermitente.

- Se requiere un cultivo mixto de microorganismos sin la recuperación de este material. Los fabricantes son responsables de la selección y el suministro de los microorganismos.
- No se cuenta con gran referencia de este sistema utilizado en el tratamiento de vapores de hidrocarburos, esta tecnología principalmente ha sido utilizada para el tratamiento de olores.

3.7. GUÍAS RÁPIDAS DE APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS

La aplicación de cierto tipo de tecnología trae como consecuencia la aceptación de una serie de ventajas y desventajas, las cuales deben de ser analizadas junto con criterios de selección de tecnologías mediante herramientas de selección adecuadas.

Gran número de artículos de investigación se enfocan en proporcionar los mejores rangos de aplicación de los sistemas de control de emisiones de COV conforme a las experiencias de la industria y a los diversos análisis económicos y de proceso que se realizan para cada una de ellas, es por ello que a continuación se presentan estas tablas comparativas extraídas de dichas fuentes, si bien las fuentes no coinciden del todo en los rangos de aplicación recomendados para cada tecnología, permiten facilitar y orientar las decisiones de selección de tecnologías reduciendo el universo de alternativas de control de emisiones.

3.7.1. NATURALEZA DE EMISIONES

En la actualidad, el origen de las emisiones de COV es amplio, las emisiones de estos volátiles pueden ser originadas por procesos naturales como la quema de áreas verdes y procesos industriales como el manejo y uso de alcoholes, glicoles, etc. La importancia de la distinción de estas fuentes de emisiones, radica principalmente en la capacidad de las tecnologías para dar respuesta oportuna a los requerimientos de control de emisiones, por lo que la descripción de las fuentes de emisión de COV es fundamental para elaborar el primer filtro de selección de tecnologías, acortando así el universo de posibilidades para el control de volátiles.

En la tabla 9 se enlistan algunas de las tecnologías de control de COV, el uso de cada una de estas tecnologías instaladas se recomienda de acuerdo a la naturaleza de emisión.

Tabla 9.- Control de emisiones de COV por naturaleza de emisiones.

Tecnología	Fuente emisora	Categoría de COV	Concentración de COV, ppmv
Oxidación térmica	PV,ST,TO,WW	AHC, HHC, A, K	20-1000
Oxidación catalítica	PV,ST,TO,WW	AHC,HHC*, A,K	50-10.000
Encendido	F,PV,ST,TO,WW	AHC,A,K	
Condensación	PV,ST,TO,	AHC,HHC*, A,K	5-12.000
Adsorción	PV,ST,	AHC,HHC, A	20-20.000
Absorción	PV,ST,TO	A,K	1.000-20.000
Boilers y Procesos de calentado	PV	AHC,A,K	
Biofiltración	PV,WW	AHC,HHC*, A,K	500-2.000
Membranas de separación	PV,TO	AHC,HHC, A,K	0-1000
Oxidación UV	PV	AHC,HHC, A,K	

Fuente: Rosa-Brussin, M. *Procesos para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles*. Universidad central de Venezuela, Facultad de Ciencias.

- **PV:** Procesos de venteo
- **ST:** Tanques
- **TO:** Operaciones de transferencia
- **WW:** Operaciones con agua de desecho
- **F:** Fugitivas
- **AHC:** Hidrocarburos alifáticos aromáticos
- **HHC:** Hidrocarburos halogenados
- **A:** Alcoholes, glicoles, éteres, epóxidos y fenoles.
- **K:** Cetonas y aldehídos

3.7.2. PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE COV

La eficiencia de eliminación de COV de una corriente contaminada, es un parámetro fundamental desde el punto de vista de proceso pues es este parámetro el que determina el desempeño global de la tecnología. Las tecnologías con mayores tasas de tratamiento de COV son preferidas sobre aquellas cuyo desempeño permite menores porcentajes de

recuperación o eliminación de COV. En el caso particular de las TAR, debido al manejo de compuestos valiosos como los combustibles, la recuperación de estos mismos representa un parámetro fundamental para seleccionar la tecnología que permita cumplir con este objetivo económico y reditué en un retorno de inversión acelerado.

La tabla 10 presenta un compendio de los rangos de la eficiencia de remoción de algunas tecnologías, en columnas anexas se encuentran características de especial vigilancia en los procesos de selección de estas tecnologías.

Tabla 10.- Eficiencia de remoción de COV

Tecnología	Eficiencia de remoción [%]	Productos secundarios producidos	Observaciones positivas	Observaciones negativas
Oxidación térmica	95-99	Productos de combustión	Recuperación de energía 80%	Compuestos halogenados requieren equipo de control adicional
Membranas	90-99	Membranas gastadas	No hay tratamiento de efluentes	Las membranas son costosas y de muy pocos tipos
Oxidación catalítica	90-98	Productos de combustión	Recuperación de energía 70%	La eficiencia es sensible al cambio de condiciones de operación
Absorción	90-98	Agua para tratamiento	Recuperación de producto puede compensar costos de operación	No recomendado para compuestos con punto de ebullición arriba de 33°C
Zeolitas	90-96	Zeolitas gastadas, compuestos orgánicos	Recuperación de producto puede compensar costos de operación	Costos elevados y poca disponibilidad de zeolitas
Biofiltración	60-95	Biomasa	Inversión inicial baja, subproductos no dañinos	Requiere mezcla adecuada de microorganismos para la degradación de los COV
Adsorción en carbón activado	80-90	Carbón desgastado y compuestos orgánicos	Recuperación de producto puede compensar costos de operación	Susceptible a compuestos orgánicos (Cetonas, Aldehídos, ésteres)
Condensación	70-85	Condensados	Recuperación de producto puede compensar costos de operación	Requiere mantenimiento riguroso.

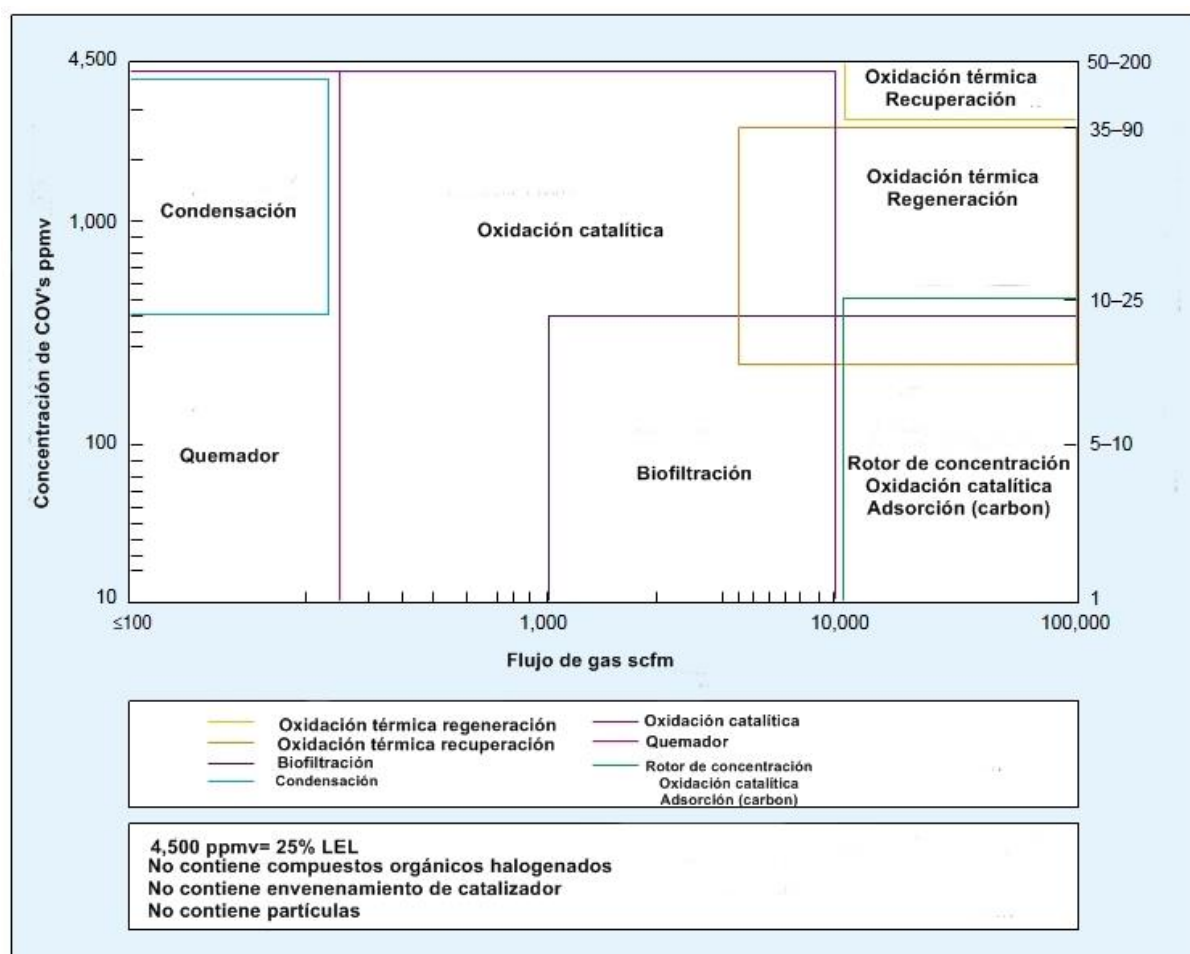
Fuente: Moretti, E. (2002). Reduce VOC and HAP Emissions . Febrero 16, 2015, de AICHE
 Sitio web: <http://www.aiche.org/resources/publications/cep/2002/june>

3.7.3. CONDICIONES DE PROCESO

Las condiciones de proceso para cada tecnología están directamente relacionadas con los equipos involucrados en su funcionamiento. Todas las tecnologías pueden ser adaptadas para casi cualquier fuente de emisión de COV, con sus debidas y ampliamente estudiadas restricciones, sin embargo existen rangos prácticos de aplicación generados por la experiencia de los usuarios e integradores de cada tecnología.

La tabla 11 es un resumen general y no restrictivo sobre las condiciones de flujo y concentración en las cuales, la experiencia a lo largo de los años ha determinado las mejores condiciones en las que cada tecnología presenta un desempeño óptimo.

Tabla 11.- Condiciones de proceso para tecnologías de control de COV



Fuente: Moretti, E. (2002). Reduce VOC and HAP Emissions. Febrero 16, 2015, de AICHE Sitio

Web: <http://www.iche.org/resources/publications/cep/2002/june>

3.8. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE COV

En los procesos de selección de productos y servicios, es fundamental que se cuente con un universo de información confiable acerca de las características de dichos productos y servicios, por lo que en el capítulo anterior se realizó el desarrollo de esta etapa de selección para las tecnologías dedicadas al control de emisiones de COV.

La información generada con anterioridad permitirá que en las siguientes etapas del proceso de selección (y cualquiera en general) sean consideradas las características fundamentales de cada alternativa, esta información permitirá que sean generados los criterios de selección pertinentes a las características de proceso, sin embargo con el objetivo de establecer bases de selección más completas, a los criterios de proceso se le sumarán algunos otros criterios que desde el punto de vista integral del proyecto permitirán que la inclusión de ellos generen un panorama de selección más amplio y por consecuencia la decisión final estará fundamentada y justificada por los beneficios no solo del propio proceso, sino también por cuestiones ambientales, disponibilidad de tecnología, seguridad en la operación, condiciones de sitio, requerimientos del cliente, etc.

Dentro del universo de criterios de selección de tecnologías que pudieran generarse a partir de la información recopilada en las etapas previas, se deben seleccionar aquellos criterios que demuestren ser objetivos e imparciales, de realizarse así, la herramienta que sea utilizada para la selección de tecnologías será confiable y los resultados estarán encaminados a que la tecnología seleccionada sea aquella cuyo desempeño integral demuestre ser el más adecuado para el control de las emisiones de COV.

Los criterios de selección de tecnologías disponibles para el control de emisiones de COV en las operaciones de llenado de autotanques que se presentan a continuación, son el resultado del análisis de la información recopilada para cada tecnología. Dentro de estos criterios se consideraron además de la información anterior, publicaciones científicas relevantes a este tema, así como los criterios generados por la US-EPA, además de consideraciones generales para las herramientas de selección de tecnologías.

A continuación se presenta el listado de criterios propuestos para la selección de las tecnologías de control de COV.

Emisión de COV a la atmósfera: El documento de la EPA correspondiente al estándar 40 CFR Parte 63. subparte R “National Emission Standards for Gasoline Distribution Facilities” establece una emisión máxima de 10 g de COV por cada m³ de combustible cargado. Este parámetro es fundamental para el diseño de los SCE debido a que dicho parámetro, a pesar de ser tomado como referencia, es el más aceptado y reconocido a nivel mundial debido a niveles máximos de emisiones de COV razonables desde el punto de vista ambiental y económico.

Este criterio es fundamental para la selección de tecnologías pues el incumplimiento de cualquier tecnología con respecto a las emisiones máximas establecidas por este criterio, significaría de forma automática su descalificación, ya que al no cumplir con los parámetros normativos de emisión, las terminales de almacenamiento y reparto podrían ser sancionadas con multas económicas o incluso con la suspensión de actividades.

Rango de temperatura ambiente del sitio: Debido a las diferentes condiciones de operación de cada tecnología, la temperatura ambiental juega un papel fundamental, con base en ella se considerarían como tecnologías más adecuadas a aquellas cuyas condiciones de operación sean semejantes a las condiciones de temperaturas máximas y mínimas extremas del sitio, lo anterior debido a que en los procesos químicos con operaciones unitarias que involucren intercambio térmico se prefieren gradientes de temperatura pequeños entre el proceso y el ambiente, ya que esta condición minimiza las pérdidas o ganancias de energía y por consecuencia minimiza los costos asociados a la reposición o remoción de energía respectivamente.

Límites de operación de humedad del sitio: Los parámetros de humedad para condiciones normales de operación de los SCE son esenciales para determinar si alguna de

las tecnologías evaluadas requiere la adición de etapas de pretratamiento de la mezcla de COV-Aire con el fin de eliminar la humedad en la corriente (adsorción-absorción, criocondensación) o humidificar la corriente de entrada (biofiltración).

Tiempo de operación máximo para las condiciones de diseño: A pesar que se recomiendan flujos de 144 m³/h para Gasolinas y 108 m³/h Diésel para evitar la generación de energía estática, cada una de las terminales de almacenamiento cuenta con tiempos de llenado de autotanques diferentes debido a la desigualdad de los sistemas de bombeo de cada una, esto determina el tiempo en el que el total de los COV son emitidos y en consecuencia el tiempo de operación de cada SCE instalado.

Los tiempos de operación máximos de los SCE deben ser comparados con las horas pico de carga de combustible (todas las posiciones de llenado se encuentran ocupadas y en operación) pues como se indicó en el capítulo anterior las tecnologías de recuperación como Adsorción-Absorción y Criocondensación tienen tiempos de espera en los que el carbón activado es regenerado (Adsorción-Absorción) y la escarcha debida a la humedad de la corriente de entrada es removida del pre-enfriador (Criocondensación).

Además de considerar los tiempos de espera para hacerlos coincidir preferentemente con horarios de poca demanda de combustible, es recomendable que al no encontrar una tecnología que satisfaga esta condición, sea contemplada la modificación de los horarios de abastecimiento de combustibles, para distribuir dicha carga a horarios en los cuales las estadísticas de la terminal determinen poca actividad de llenado.

Capacidad requerida de diseño del sitio: Desde un punto de vista práctico, este criterio puede ser, al igual que el cumplimiento con las normas de emisiones de COV vigentes, la base para una selección rápida de tecnologías, pues el no cumplimiento por parte de la tecnología con este requerimiento de proceso, la descarta como alternativa recomendable debido a la posible baja de eficiencia en el tratamiento de los COV al ser empleada fuera de los rangos de operación recomendados por artículos científicos e incluso por parte del tecnólogo responsable.

Debido a que las emisiones de COV regularmente tienen patrones de flujo variables, es decir que pueden o no operar todas las posiciones de llenado al mismo tiempo, es importante que además que la unidad garantice un nivel de flujo máximo confiable para la operación, se garantice un nivel mínimo de tratamiento de COV pues de igual manera este es un parámetro que no debe olvidarse.

Disponibilidad de área de instalación: A pesar que el desarrollo de tecnologías demuestra una tendencia hacía la disminución de las dimensiones de terreno requeridas para la instalación y operación de éstas, es importante no pasar por alto este parámetro de evaluación pues si bien los sistemas de control de emisiones pueden ser instalados en los sitios que ocupaban las anteriores tecnologías, criterios como el espaciamiento entre equipos de proceso deben ser reconsiderados por la adición de equipos de otros tipos (dinámicos, estáticos, de intercambio térmico, de reacción, etc.)

Operación intermitente: Debido a que en las terminales las operaciones de llenado se realizan de forma intermitente, asegurar que la tecnología de tratamiento de COV opere de la misma manera supondrá un ahorro de energía, servicios auxiliares, agentes químicos, fluidos de proceso, etc., puesto que la tecnología no tendría que estar operando en periodos de cero carga de combustibles.

Por otra parte, para un análisis más a detalle sobre los beneficios de una operación intermitente se podrían considerar condiciones de paro y arranque seguro por parte de la tecnología, así como periodos de inertización y bloqueo en los que se incluya la limpieza y aislamiento del sistema para garantizar la eliminación de altas concentraciones de hidrocarburos dentro del sistema.

Requerimientos para la operación de la tecnología: El análisis de este criterio determinaría las inversiones que el propietario tendría que realizar para la capacitación de los operarios en el manejo del SCE, e incluso para la instalación de la infraestructura necesaria

para los sistemas de alarma, monitoreo y control. Un sistema que permita el arranque controlado, operación normal y paro seguro mediante un sistema de monitoreo y control, es preferible contra aquel sistema que requiera para dicho fin la intervención de personal certificado cuya supervisión del sistema sea continua.

Servicios auxiliares: La evaluación de cada uno de los diferentes requerimientos de servicios para la operación de la tecnología permite que al realizar un estudio integral de inversión se contemple los gastos asociados a la operación normal de la tecnología. Como se determinó en el capítulo anterior, los servicios auxiliares para el sistema de tratamiento a través de membranas y oxidadores térmicos son menores a los requeridos por las tecnologías de adsorción-absorción, criocóndensación y biofiltración, por lo que minimizar los gastos en costos de operación traerán a largo plazo un beneficio para la terminal, pues una vez concluido el periodo de depreciación de la tecnología los gastos asociados a ella estarían totalmente centrados en el mantenimiento preventivo o correctivo recomendado por el tecnólogo. De igual manera que es importante analizar el costo por el uso de servicios auxiliares, es de vital importancia un análisis de disponibilidad para los servicios auxiliares, pues esto determinará la instalación de nuevos servicios o el aumento en la disponibilidad de los servicios actualmente instalados en la TAR. El costo asociado a la instalación de nuevos servicios auxiliares impactará en la preferencia final de la tecnología, pues en este caso se preferiría aquella tecnología que haga uso sólo de los servicios actualmente instalados y que la demanda de ellos no comprometa la oferta actual de dichos servicios.

Proveedores: La capacidad de satisfacer una necesidad está directamente relacionada con la disponibilidad de alternativas, en este caso la mayoría de las tecnologías de control de COV no cuenta con un proveedor establecido en México, solamente cuenta con representantes que pueden llegar a ofrecer el enlace entre el tecnólogo y el cliente e incluso realizar la ingeniería necesaria para la compra, suministro, instalación, integración, pruebas antes de arranque y puesta en marcha. Contar con más de un proveedor para una o varias tecnologías garantiza que en caso de existir un empate en la evaluación técnica, los criterios

de selección se podrían extender hasta la evaluación económica con el fin de declarar una sola tecnología ganadora.

Los representantes nacionales pueden proveer solo los servicios de procuración del SCE de COV o en otros casos pueden llegar a ofrecer los servicios de ingeniería y construcción necesarios para la integración del sistema en las terminales de almacenamiento y reparto, siendo esta última característica la de mayor provecho pues sería el propio representante el encargado de validar los procesos de la Ingeniería Procura y Construcción.

Contar con un proveedor nacional o en su ausencia contar con un representante nacional con experiencia mínima comprobable, es considerada una ventaja desde el punto de vista de procura, pues facilitaría la contratación de los servicios de soporte técnico, servicios de mantenimiento y disponibilidad de partes de refacción. En algunos casos estos proveedores podrían llegar a ofrecer planes de comisión por recuperación de hidrocarburos, aplicándose una tasa fija por el servicio durante un tiempo de concesión definido por ambas partes.

Recuperación de producto por tratamiento de COV: En el capítulo anterior se describieron tecnologías para el control de emisiones de COV, estas se dividieron en dos grandes grupos, tecnologías destructivas y tecnologías recuperativas. Desde el punto de vista económico la instalación de tecnologías cuyo proceso permita la recuperación de vapores de combustibles se preferiría sobre aquellas tecnologías en las que los COV son destruidos ya que los combustibles recuperados pueden ser re aprovechados directamente o después de un reproceso que garantice el cumplimiento con los parámetros fisicoquímicos establecidos para cada combustible.

Limitaciones para recuperación de COV: El diseño de tecnologías de control de emisiones de COV gira en torno a las características fisicoquímicas de los combustibles, variaciones en la composición de la alimentación, cambio en la presión de vapor de los combustibles, así como un cambio en los aditivos mezclados con cada combustible, generarían condiciones desfavorables en el rendimiento de las tecnologías al ser operadas

en condiciones distintas a las cuales fueron diseñadas. Tecnologías como la criocondensación cuyo principio es disminuir la temperatura de la corriente de entrada se vería afectada por un cambio en la composición debido a que si la concentración de COV aumenta, los módulos de criocondensación no serían capaces de condensar una mayor cantidad de COV ocasionando así un aumento en las tasas de emisión de COV.

Con base en lo anterior, se deben consultar los planes para la modificación en los procesos de obtención y acondicionamiento de combustibles y con ello verificar si este cambio en las especificaciones de combustibles afectará en un futuro cercano la eficiencia de tratamiento de las tecnologías actualmente disponibles. De llegar a resultados que indiquen una baja en la eficiencia de control de emisiones debida a cambios en la especificación de producto, este escenario deberá ser altamente considerado para la selección de tecnologías, de no ser así el riesgo en el cual la tecnología sea obsoleta en un periodo menor al estimado sería alto.

Toxicidad de agentes químicos: El uso de agentes químicos representa un factor importante desde el punto de vista de operación ya que la sustitución de estos agentes, además de implicar la exposición de los operadores a ellos, requiere la correcta aplicación de los protocolos de disposición final de estos materiales. Por lo anterior, se prefieren tecnologías en cuya operación no se requieran de agentes químicos tóxicos e incluso aquellas en las que el uso de otros agentes químicos y la generación de residuos peligrosos y no peligrosos sea cero.

A pesar de no ser esta una condición a evaluar por parte del desempeño del proceso, es importante su integración, junto con otras más, en el proceso de selección de tecnologías, de así hacerlo se incluirían características que involucren a las personas encargadas de la operación de los sistemas de tratamiento de emisiones de COV que en la mayoría de los casos es el propio cliente quien se encarga de la operación de estas unidades.

Experiencia de otros usuarios con la tecnología: Aspectos como la calidad están directamente relacionados con la satisfacción del usuario final, en este caso de los operadores de las terminales de almacenamiento y reparto. Este parámetro de satisfacción

puede ser poco objetivo sin embargo enfocarse en aspectos como los referentes a las complicaciones de operación, periodos de inhabilitación de los SCE por fallas generales o por falta de repuestos, fallas en los servicios de soporte técnico, etc., es importante pues recabar este tipo de experiencias de manos del usuario final, permite ampliar la visión sobre el desempeño de los SCE.

4. CONCLUSIONES

Las emisiones de COV generados a partir de la carga de combustibles en las terminales de almacenamiento y reparto se ha convertido en un tema sumamente importante, debido al impacto ambiental desfavorable que significa la emisión de COV y a que el control de ellas está alineado con los objetivos de las políticas de mejoramiento de la calidad del aire en México. Por otra parte la ampliación en los próximos años del sector energético en nuestro país, sugiere un efecto en el incremento de las operaciones de almacenamiento y transporte de combustibles trayendo como consecuencia la ampliación, modernización y construcción de nuevas terminales de almacenamiento y reparto. Es así como surge la necesidad de la creación de documentos regulatorios en materia de emisiones de COV para que este sector no quede desprotegido y a la vez exento del cumplimiento con las obligaciones propias para la prevención y remediación de los impactos ambientales que estas actividades causan en la actualidad. Para aportar al cumplimiento de los objetivos anteriores, en este trabajo se realizó la descripción del proceso de generación de COV, además de enfocar una parte del mismo hacia la investigación y presentación de las regulaciones ambientales internacionales vigentes, con el propósito de proponer dichas regulaciones como parámetro para las modificaciones pertinentes a los reglamentos o vigentes y de ser necesario, la creación de una norma oficial mexicana debido a la magnitud de importancia de este tema.

La selección de un SCE se fundamentó en la descripción de cada tecnología, esta descripción se centró en una estructura general para la descripción de proceso de cada una de ellas, lo que trajo como beneficio la consulta precisa y rápida sobre los parámetros principales y requerimientos generales de proceso para su correcto desempeño.

Se logró integrar a este trabajo la aplicación de la metodología de estimación de emisiones de la USEPA, que es una clara y fácil herramienta para estimar no sólo la importancia ambiental del control de emisiones sino también permite hacer evidentes las pérdidas económicas que significarían la operación de terminales de almacenamiento y reparto que no cuenten con sistemas de control de emisiones.

Dentro de todas las tecnologías, las enfocadas en recuperación de hidrocarburos como la Adsorción-Absorción y Criocondensación se encuentran posicionadas en los primeros lugares de preferencia de uso, ya que además de cumplir con su propósito de proceso, el retorno económico debido a la recuperación de compuestos valiosos (Gasolinas y Diésel) es un atractivo más para su aplicación. Estas dos tecnologías se encuentran actualmente disponibles, sin embargo ambas solo pueden ser adquiridas mediante un representante nacional, ya que los tecnólogos se encuentran principalmente en EUA. Lo anterior nos lleva a nuevos planteamientos: una vez definida la tecnología que satisface las necesidades de proceso y que además está alineada favorablemente a la mayoría de los criterios evaluados ¿Qué proveedor elegir? ¿Qué tecnología me representa un mayor beneficio económico? ¿Cuál tecnología satisface las políticas de retorno de inversión y plazos económicos? etc.

El planteamiento anterior puede ser satisfecho mediante una evaluación económica y de proveedores las cuales en primera instancia deben ser alineadas con las políticas económicas de inversión de cada cliente y con criterios propios de cumplimiento por parte del proveedor con las necesidades establecidas en las bases de licitación que puedan llegar a generarse.

En lo referente a los criterios de evaluación de tecnologías de control de emisiones de COV, se establecieron criterios base para su uso en herramientas de selección de tecnologías y a pesar que estos criterios están enfocados en SCE de COV, bien pueden ser retomados para la evaluación de otras tecnologías, con sus respectivas modificaciones y precisiones al objeto de estudio. El planteamiento, discusión y definición de estos criterios, son etapas fundamentales para crear una herramienta de evaluación técnica confiable, la cual se encargará de definir el porcentaje de relevancia de cada uno de los criterios, sin embargo a pesar que todos ellos son importantes, algunos de ellos como el cumplimiento con las condiciones de proceso y requerimientos del cliente son prioritarios, por lo que se recomienda sean evaluados y ponderados con porcentajes altos de participación en las herramientas de evaluación futuras.

La aplicación de estos y otros criterios técnicos, económicos, ambientales, sociales etc. en etapas de selección de tecnologías generan grandes beneficios para el desarrollo

favorable de un proyecto, pues es esta etapa donde la influencia sobre el desarrollo de proyectos es mayor y es aquí donde la ciencia, tecnologías e ingeniería se encuentran para desarrollar juntas su máximo potencial y así dar respuesta a las crecientes necesidades de los diferentes sectores productivos del país.

I. LISTA DE TABLAS

Tabla 1.-	Clasificación de compuestos orgánicos	4
Tabla 2.-	Emisiones anuales de COV en la ZMVM por día de la semana.....	5
Tabla 3.-	Emisiones anuales de COV por sector productivo.....	6
Tabla 4.-	Composición típica de COV generados en operaciones de almacenamiento y reparto de hidrocarburos.....	10
Tabla 5.-	Factores de saturación para metodologías de carga de auto-tanques.....	16
Tabla 6.-	Presión de vapor de algunos combustibles.....	16
Tabla 7.-	Masa molecular de algunos combustibles.....	17
Tabla 8.-	Datos para estimación de emisiones.....	19
Tabla 9.-	Control de emisiones de COV por naturaleza de emisiones.....	62
Tabla 10.-	Eficiencia de remoción de COV.....	63
Tabla 11.-	Condiciones de proceso para tecnologías de control de COV.....	64

II. LISTA DE FIGURAS

Figura 1.-	Descarga de combustibles a tanque de estación de servicio.....	12
Figura 2.-	Carga de combustibles a autotanque tipo “chorro”.....	13
Figura 3.-	Carga de combustibles a autotanque tipo “controlado”.....	13
Figura 4.-	Proceso Adsorción-Absorción.....	31
Figura 5.-	Proceso Criocondensación	37
Figura 6.-	Proceso Membranas.....	42
Figura 7.-	Proceso Oxidación térmica.....	48
Figura 8.-	Proceso Oxidación catalítica	53
Figura 9.-	Proceso Biofiltración.....	57

III. GLOSARIO

Fuente puntual: Fuente estacionaria, única y fácilmente identificable. Se define como toda instalación en la que se desarrollan procesos industriales, comerciales, de servicios, o en general, actividades que generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera.

Fuente móvil: Fuente de emisiones como aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, tractocamiones, autobuses, camiones, automóviles, motocicletas, embarcaciones, equipo y maquinarias no fijas con motores de combustión y similares, que por su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera.

Estaciones de servicio y consumo final: Son las estaciones de consumo en las cuales se abastecen los requerimientos de combustibles por parte de los automóviles particulares y de transporte público

Autotanque: Se refiere al vehículo destinado para el transporte vía terrestre de los combustibles desde las terminales de almacenamiento y reparto hacia las estaciones de servicio y consumo final o hacia otros centros de almacenamiento y transporte de combustibles.

Atmósfera explosiva: Mezcla con el aire, en condiciones atmosféricas normales, de sustancias inflamables en forma de gases, vapores, nieblas o polvos, en la que, tras una ignición, la combustión se propaga a la totalidad de la mezcla no quemada.

Proyecto: Esfuerzo que se lleva a cabo para crear un producto, servicio o resultado único, y tiene la característica de ser naturalmente temporal con inicio y fin y alcances definidos

Contaminante criterio: Sustancias comunes que son perjudiciales para la salud y el bienestar humano y que se usan como indicadores de la calidad del aire.

Proaire: Programa para mejorar la calidad del aire en la ZMVM

Pérdidas por carga: Son las pérdidas de combustible debidas a la evaporación de los combustibles en las operaciones de llenado de autotanques.

IV. ACRÓNIMOS

COV: Compuestos Orgánicos Volátiles

USEPA: United States Environmental Protection Agency

TAR: Terminal de Almacenamiento y Reparto

ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México

PEMEX: Petróleos Mexicanos

GAR: Gerencia de Almacenamiento y Reparto

SCE: Sistema de control de emisiones

ppm: Partes por millón

ppmv: Partes por millón en volumen

scfm: Pies cúbicos por minuto a condiciones estándar

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Moretti, E. (2002). *Reduce VOC and HAP Emissions* . Febrero 16, 2015, de AICHE Sitio web: <http://www.aiche.org/resources/publications/cep/2002/june>
- Schiffner, K. (2014). *Air Pollution Control Equipment Selection Guide*. Boca Raton, FL USA: CRC Press.
- Shi, L., Huang, W.(2013). *Sensitivity analysis and optimization for gasoline vapor condensation recovery*. Process Safety and Environmental Protection, 92, 807-814.
- Ogle,R., Carpenter, A., Morrison III, D. (2005). *Lessons Learned from Fires and Explosions Involving Air Pollution Control Systems*. Process Safety Progress, 24, 120-125.
- Khan, F.I., Ghoshal, A.Kr. (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of Loss Prevention in the process industries, 13, 527-545.
- De Nevers, N. (2000). *Air Pollution Control Engineering*. USA: McGraw-Hill.
- Comisión para la Cooperación Ambiental. (Junio, 2008). *El mosaico de América del Norte: Panorama de los problemas ambientales más relevantes*. Febrero 16, 2015, de cec.org Sitio web: <http://www3.cec.org/islandora/es/item/2349-north-american-mosaic-overview-key-environmental-issues>
- Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2011). *Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020*. Febrero 16, 2015, de SEMARNAT Sitio web: https://comisionambiental.files.wordpress.com/2013/01/proaire2011_2020-1.pdf
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI)
- Información sobre Terminales de Almacenamiento y reparto. Febrero 16, 2015 de PEMEX sitio web: <http://www.pemex.com>

- Jiménez Bonilla, J. (2006). *Análisis de la Problemática de las Emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles en un Centro de Refino. ANEXO 1*. Febrero 16, 2015, de Escuela Superior de Ingenieros Universidad de Sevilla Sitio web: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20066>
- USEPA. (1997). *Emissions Factors & AP 42, Compilation of Air Pollutant Emission Factors Chapter 5 & 7*. Febrero 16, 2015, de USEPA Sitio web: <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42>
- Michigan Department Of Environmental Quality, Environmental Science And Services Division. (2006). *Emission Calculation Fact Sheet*. Febrero 16, 2015, de Environmental Science And Services Division Sitio web: https://www.michigan.gov/documents/deq/deq-aqd-air-eval-era-EmissionCalculation-oilandgas_324071_7.pdf