

CASO DE ESTUDIO: UTILIZACIÓN DE TECNOLOGÍA RTO PARA LA ELIMINACIÓN DE OLORES Y COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE HIDROCARBUROS Y COMPUESTOS QUÍMICOS

CASE STUDY: USE OF RTO TECHNOLOGY FOR THE ABATEMENT OF ODOURS AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AT HIDROCARBON AND CHEMICAL TANK STORAGE TERMINALS

Autores:

J. García, et al.

Técnico Comercial Tecam Group, Latinoamérica

Resumen: Se analiza el caso de estudio sobre cómo la tecnología de Oxidación Térmica Regenerativa se ha instalado en una terminal de tanques de almacenamiento de hidrocarburos y compuestos químicos en el puerto de Rotterdam, Países Bajos, para la eliminación de los Olores y Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) con el resultado de la reducción de los mismos por debajo de los valores permitidos por las autoridades.

Abstract: We're analysing the case study about how Regenerative Thermal Oxidizer technology was installed at a hidrocarbon and chemical tank storage terminal at the port of Rotterdam, The Netherlands, for the abatement of odours and Volatile Organic Compounds (VOCs), with the result of the reduction below the values permitted by authorities.

Palabras clave:

Olores, Compuestos Orgánicos Volátiles, COVs, Oxidación Térmica Regenerativa, autotermicidad, Tank Farm, hidrocarburos, compuestos químicos.

Keywords Odours, Volatile Organic Compounds, VOCs, Regenerative Thermal Oxidizer, autothermal, tank farm, hydrocarbons, chemicals.

1. Introducción

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) son uno de los principales contribuyentes a la contaminación de aire que existe a nivel mundial, siendo altamente perjudiciales para la salud de las personas y el medio ambiente. Los COVs son altamente tóxicos y cancerígenos, y pueden afectar el sistema inmune, sistema circulatorio, sistema neurológico y respiratorio (Monhalve, 2003). Adicionalmente juegan un papel importante en las reacciones químicas que ocurren en la tropósfera, y en presencia de óxidos de nitrógeno son precursores de la formación de *smog* fotoquímico y ozono troposférico (Huang, Lou, & Lin, 2010). Con la acelerada industrialización y crecimiento económico, la emisión anual de COVs ha aumentado significativamente en los últimos años, especialmente en países desarrollados. Por ejemplo, las emisiones en China de COVs, en el 2015 fueron de 31.012 MM ton/año, en donde el 43% de las fuentes antropogénicas se originan en la industria petroquímica, industria química, procesos de pintado e impresión industrial (Lei & Ning, 2017). Existen estudios que demuestran que las concentraciones de COVs son mayores cerca de complejos petroquímicos que en áreas residenciales o urbanas (Cetin, Odabasi, & Seyfioglu, 2003) (Tiwari, Hanai, & Masunaga, 2010), y por lo mismo se ha identificado a la industria petroquímica como

uno de los principales contribuyentes a la emisión de COVs (Song, y otros, 2008) (Leuchner & Rappenglück, 2010). Las fuentes de emisiones y de olores en complejos petroquímicos se originan en las áreas de acopio, tanques de almacenamiento (carga y descarga), por fugas y filtraciones en los sistemas de transporte de los compuestos químicos y en plantas de tratamiento de aguas (Wu, y otros, 2014).

Debido al efecto negativo que producen los COVs al medio ambiente y a la salud de las personas, los gobiernos han impulsado a nivel mundial la formulación de legislación cada vez más exigente normando el nivel de emisión de estos. Por ejemplo, a todos los países de la Unión Europea se les exigió reducir a la mitad la emisión de COVs para el 2020, en comparación al límite de emisiones, especificada en el protocolo de Goteborg, lanzado el 2006 (Yang, y otros, 2019). Es por esta razón por la que las industrias enfrentan el desafío de buscar tecnologías que eliminen de manera eficiente estos compuestos y así disminuir las emisiones. Para tratar las emisiones de procesos industriales y disminuir la emisión de Olores y COVs usualmente se utilizan técnicas como: scrubbers con compuestos químicos o agua, adsorción con carbón activado, condensación, oxidación térmica regenerativa y oxidación térmica catalítica (Chang & Chern, 2009). La combustión de COVs a CO₂ y H₂O, mediante Oxidación Térmica Regenerativa (RTO, por sus siglas en inglés) se ha convertido en una opción eficiente, debido a sus bajos costos de operación y mantención, en comparación con los otros sistemas de abatimiento.

La eficacia o rendimiento del sistema de tratamiento de oxidación térmica regenerativa para tratar olor se mide como proporción inicial y final del contenido de COV o del olor. Esta eficacia depende de varias variables, como por ejemplo, de la cantidad de COV o olores (concentración) que emite el proceso, el caudal de la chimenea, los tipos de COV o olores que se utilizan en el proceso, etc. Cada actividad industrial presenta una casuística concreta, a la cual se le ajustará mejor una tecnología determinada.

La Oxidación Térmica Regenerativa es la técnica que garantiza una mayor eficacia en la eliminación de olores, con rendimientos superiores de DRE del 99%. Cabe decir que esta tecnología no necesita de un mantenimiento elevado si lo comparamos con sistemas de lavado de gases (Scrubbers) o adsorción por carbono activado. El RTO permite una alta minimización de olores el 100% del tiempo de uso del mismo, ya que por su principio de operación, en todo momento oxida los olores, mientras que en otros sistemas de tratamiento de gases las eficiencias de DRE están condicionadas por la colmatación de los consumibles del sistema o de un consumo de agua.

Los equipos de RTO han sido ampliamente utilizados en la industria productiva: Tanques de Hidrocarburos y Productos Químicos (Tank Farm), Industria Química, Packaging, Industria Farmacéutica, Procesos de pintado industrial, Industria Petroquímica (Tecam Group, 2019). Por ejemplo, en el sector farmacéutico, se han instalado numerosos RTO en empresas como Novartis, Sanofi o LEK Pharmaceuticals en países como España, Rusia, China, Dinamarca o Eslovenia.

El objetivo de este estudio es presentar la Oxidación Térmica Regenerativa como tecnología para la eliminación de Olores y Compuestos Orgánicos Volátiles en la industria de almacenamiento de hidrocarburos y productos químicos.

Materiales y Métodos

2.1. Caso Base

El caso de estudio analizado describe la instalación de un equipo RTO en el puerto de Rotterdam, en Países Bajos, en un Terminal de Tanques de Almacenamiento de productos como: vacuum gasoil, fuel oil, y productos derivados del petróleo (gasolina, nafta, diesel y gasoil). El terminal tiene una capacidad de almacenamiento de 1.100.000 m³ (101 tanques de almacenamiento). Los tanques de almacenamiento son de distintos tipos: de acero, con recubrimiento de acero, con aislamiento de acero, con techo flotante (K1 solamente) y con sistema de calefacción. Los tanques tienen o bien un tejado fijo o bien un techo de cúpula geodésica de aluminio claro, y no tienen techo flotante.

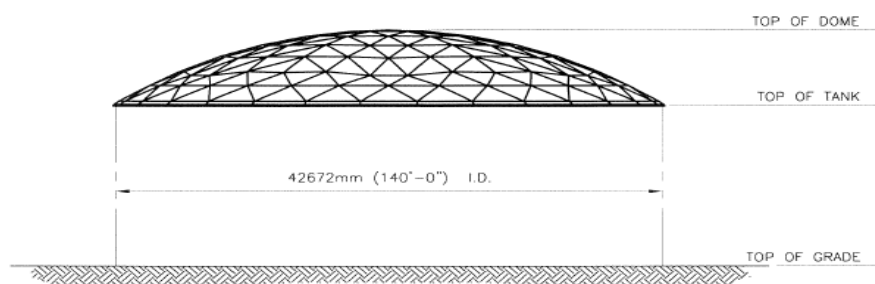


Figura 1: Techo de cúpula geodésica de aluminio claro

El espacio de cabeza de los tanques depende del diámetro y del nivel de producto real en el tanque.

En este caso, Koole cuenta con tanques de diámetro desde 9 a 36 metros, y extrae de los tanques, cuando se encuentran vacíos, de 300 a 1,000 m³/h.

La emisión de COVs y olores a tratar se originan en los procesos de carga y descarga de barcos y en el almacenamiento de fuel oil, gas oil al vacío, y componentes de mezcla clase tres.

Los datos básicos de diseño con los que se trabajó se reflejan en la Tabla 1.

	NOMINAL	UNIDAD
Máximo flujo a tratar	40.000	Nm ³ /h
Temperatura de entrada del aire a tratar	-10 / +60	°C
Concentración de entrada de VOCs	0 - 6.000	mg/Nm ³
Concentración de benceno	< 5	mg/Nm ³
Naftaleno	< 80	mg/Nm ³
PM10	< 1	mg/Nm ³
Combustible del quemador	Gas Natural	
Presión límite de batería	+0 / +1	mbar
Humedad del gas sin tratar	100	%
Temperatura ambiente	-20 / +35	°C

Tabla 1: Datos básicos de diseño para el proyecto de eliminación de olores y gases para Koole.
El sistema de purga asegura un nivel constante de emisiones a la salida de los gases, siempre por debajo de los límites de diseño, y sin picos de emisión.

El equipo instalado tiene una capacidad máxima de 40.000 Nm³/h, la concentración de COVs del sistema varía con las operaciones que se realicen en el terminal, pero el equipo está diseñado para tratar concentraciones de COVs desde 1.000 a 6.000 mg/Nm³ y la eficiencia de eliminación de COVs es de 99,9%.

Koole debía gestionar un tema de olores, que suponía un problema con los vecinos de la planta, ocasionados por las altas concentraciones de COVs que generan los tanques. NO se tienen datos sobre los valores de los olores que se propagaban, pero sí se conoce el dato sobre la composición del aire que contiene los COVs que generan el olor. El aire a tratar está compuesto principalmente de H₂S (sulfuro de hidrógeno), benzenos, naftalenos, etc. que son COVs que general altas concentraciones de olores.

2.2. Equipo de Oxidación Térmica Regenerativa

El funcionamiento del equipo se basa en la combustión de COVs, mediante la oxidación de éstos a altas temperaturas (800-850°C) produciéndose una eliminación del 99,9% de los contaminantes. La cámara de combustión utiliza gas natural como combustible, pero a una concentración determinada, el sistema se vuelve autotérmico; es decir, no es necesaria la inyección de combustible, ya que la energía liberada por la reacción de oxidación es suficiente para mantener el sistema en funcionamiento.

El sistema de eliminación de olores y de COVs incluye los siguientes elementos: un ventilador de dilución del aire de proceso, 3 sensores LEL (FTA), un analizador de oxígeno, un ventilador del proceso principal, el sistema RTO y un chimenea de salida.

El equipo RTO, a su vez, está compuesto por tres torres que permiten un funcionamiento de tres ciclos. En la parte superior de las torres está la cámara de combustión y en la parte inferior están las conexiones del equipo con los flujos de gases de entrada y salida. Las torres, en su interior, están recubiertas con un material de sílice de 250 mm que absorbe gran parte de la energía liberada en la reacción de combustión y, a su vez, los gases producto de la combustión son enfriados antes de salir del RTO. Para asegurar la eficiencia, la parte inferior del RTO tiene un lecho cerámico que asegura la distribución uniforme del flujo de gases que ingresan al equipo, evitando flujos no uniformes que provoquen un mal funcionamiento del equipo. La energía absorbida por el recubrimiento de las torres se aprovecha por el funcionamiento en ciclos (Figura).

En el primer ciclo, los gases contaminados hacen ingreso por la torre 1, por donde, en el ciclo anterior se evacuaron los gases producto de la combustión. Al salir los gases de la combustión por la torre 1, transmiten su energía al recubrimiento y al ingresar los gases a tratar, se calientan previo al proceso de combustión. Luego se oxidan en la cámara de combustión y salen por la torre 2, calentando el recubrimiento de ésta, para precalentar los gases que hacen ingreso en el segundo ciclo. En la torre 3 se activa un sistema de purga que asegura que se trate la totalidad de los gases.

En el segundo ciclo, los gases contaminados hacen ingreso por la torre 2 y se precalientan para luego ser combustiónados y salir por la torre 3, mientras en la torre 1 se activa el sistema de purga.

En el último ciclo, el ingreso de los gases se realiza por la torre 3, se combustiónan en la cámara, y salen por la torre 1, y en la torre 2 se activa el sistema de purga.

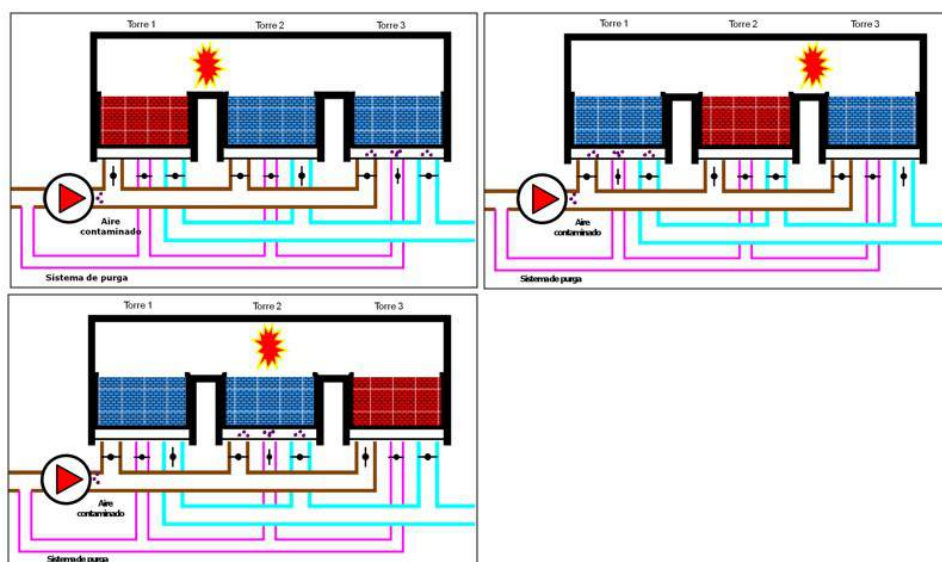


Figura 2: Ciclos de funcionamiento del sistema RTO

Resultados y Discusión

3.1. Terminal de Almacenamiento de Hidrocarburos y Productos Químicos

Los vapores emitidos en los procesos de carga y descarga son captados mediante un sistema de recolección y luego son acondicionados mediante un sistema de tratamiento, previo a su ingreso al RTO. El pretratamiento (Figura) reduce el agua libre, el contenido en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y mercaptanos, mediante adsorción con lecho de carbono activado.

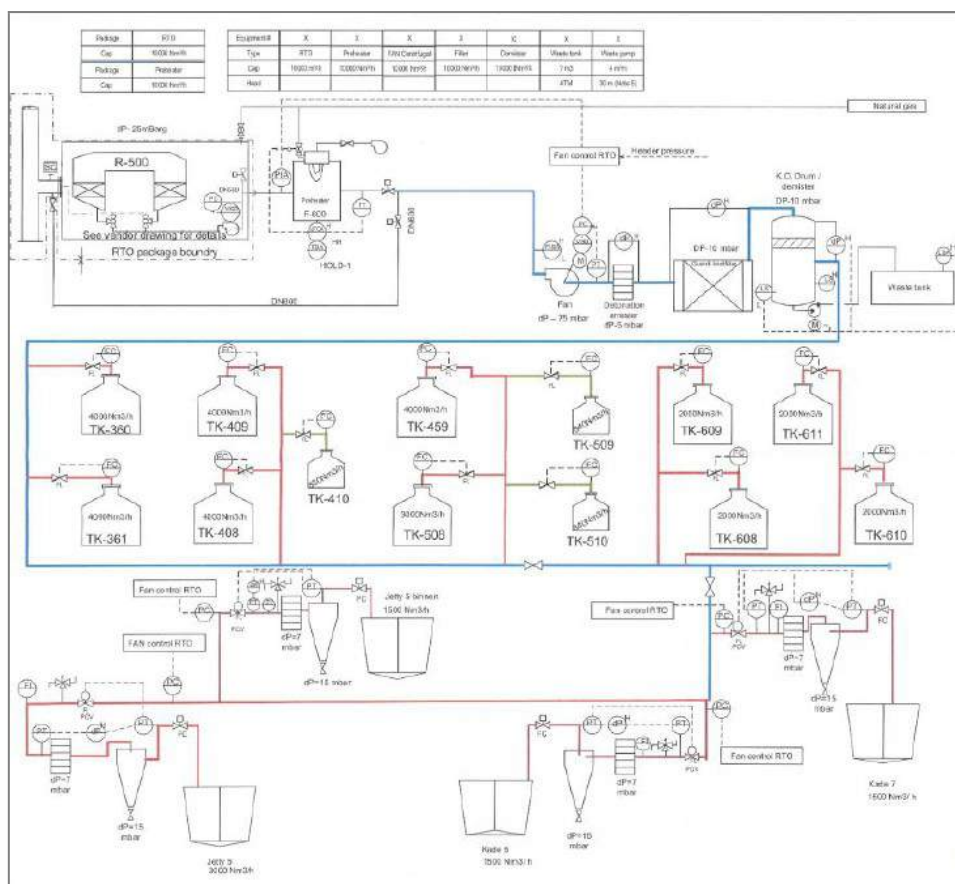


Figura 3: Sistema de recolección y pretratamiento de vapores en terminal de almacenamiento

El equipo instalado en el terminal de almacenamiento de hidrocarburos y productos químicos se diseñó para tratar un flujo máximo de aire contaminado de 40.000 Nm³/h y para un flujo mínimo de 8.000 Nm³/h. El equipo funciona de forma continua o intermitente dependiendo de la operación del terminal. Debido a que el flujo y concentración de los vapores (COVs y olores) a tratar es variable, se extrae un flujo base continuo desde los tanques de almacenamiento (principalmente aire del ambiente), que aumentará a 12.000 Nm³/h en el 2020. Además del flujo continuo, se suman los vapores generados en los procesos de carga y descarga de tanques, barcos y barcazas, que alcanzarán para el 2020 un valor máximo de 12.000 Nm³/h. La unidad instalada funciona también como un sistema de respaldo de dos equipos RTO ya instalados previamente en la planta, con capacidades de 6.000 y 10.000 Nm³/h, respectivamente, y que procesan vapores de composición similar.

3.2. Composición de los vapores de proceso

En los tanques de almacenamiento de productos, la porción de vapor que hay sobre el líquido almacenado, a 50°C, es casi siempre vapor saturado, lo que significa que desde la captación del vapor hacia el RTO hay condensación de estos vapores, que consiste básicamente en agua ácida (80%) y producto condensado (20%), debido al H₂S y CO₂ contenido en el vapor. Cuando los vapores a tratar están compuestos en su mayoría de aire tomado del ambiente (cuando no hay manipulación de los productos almacenados), parte del condensado del producto se evapora, generando contaminantes sulfurados en el vapor: Sulfuros Orgánicos Volátiles ("VOS" por sus siglas en

inglés). La carga de contaminantes varía también como producto del cambio de temperatura ambiente y exposición a la luz solar, por lo que en el diseño del RTO se tuvieron que considerar todas estas variaciones. En la figura 4 se muestra un patrón de concentración típico. El promedio de hidrocarburos es de 2.5 g CxHy/Nm³, con peaks regulares de 4 g CxHy/Nm³ y peak máximo de 6 g CxHy/Nm³.

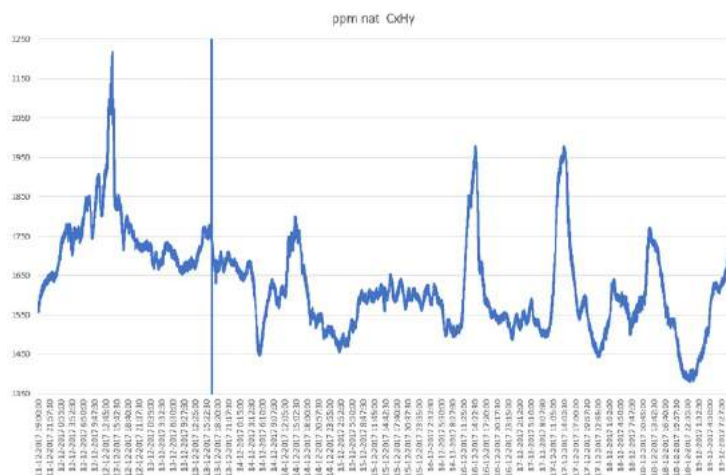


Figura 4: Variación de la Concentración de Compuestos Orgánicos Volátiles en los vapores a tratar (ppm CxHy medido por FID)

Para el diseño de este RTO se consideró la composición de los vapores para cada área de captación: área de tanques de almacenamiento y área de barcos. En la se detallan las composiciones en cada área.

	Vapores Área Tanques		Vapores Área Barcos	
Flujo de vapor	12.000 Nm ³ /h	15.170 kg/h	8.000 Nm ³ /h	14.603 kg/h

Presión	0 mbar		0 mbar	
Temperatura	10°C		10°C	
Compuestos	Concentración (g/Nm³)	Flujo de contaminantes (kg/h)	Concentración (g/Nm³)	Flujo de contaminantes (kg/h)
Dióxido de sulfuro	0,003	0,03	0,00	0,02
Trióxido de sulfuro	0,004	0,04	0,004	0,03
Sulfuro de Hidrógeno	0,002	0,02	0,00	0,01
Dióxido de nitrógeno	0,002	0,02	0,00	0,02
Metilmercaptano	0,002	0,03	0,00	0,02
1,2,3-Trimetilbenceno	1,18	14,16	1,18	9,44
Naftaleno	0,57	6,86	0,57	4,57
Undecano	1,12	13,39	1,12	8,93
n-dodecano	1,22	14,59	1,22	9,73
Total COVs	4,10	49,14	4,09	32,77
Monóxido de Carbono	-	-	0,06	0,50
Dióxido de carbono	-	-	1.570,4	12.563,20
Monóxido de Nitrógeno	-	-	-	-
Dióxido de Nitrógeno	-	-	0,10	0,80
Agua	44,07	528,87	0,06	76,76
Nitrógeno	932,73	11.192,78	184,98	1.479,84
Oxígeno	283,25	3.398,98	56,17	449,39

Tabla 2: Composición de vapores captados en áreas de tanques y área de barcos

Los vapores provenientes de la zona de los barcos contienen menos oxígeno en comparación a los vapores de la zona de tanques. Debido a que se utilizan los gases de combustión provenientes de los motores de combustión de los barcos, para favorecer un ambiente inerte, es por esta misma razón que la concentración de CO y CO₂ también es mayor. La composición de oxígeno debe ser controlada para asegurar que la oxidación se lleve a cabo de manera óptima, por lo que se cuenta con un sistema que monitorea el nivel de oxígeno, activando el sistema de dilución de aire si es necesario. Adicionalmente hay un medidor LEL que informa cuando la concentración de contaminantes implica riesgo de explosión. Cuando se superan los niveles de concentración permitida se acciona el sistema de dilución.

La eficiencia térmica del sistema y la temperatura de salida de los gases depende de la temperatura y flujo de entrada y de la concentración de COVs. Como se mencionó anteriormente, el sistema tiene un punto de autotermicidad; es decir, concentración de COVs a la cual no es necesaria la inyección de combustible. En la Figura y Figura se muestra la variación del flujo de combustible a utilizar y la potencia del quemador a distintas concentraciones de COVs. La eficiencia térmica es de 93,5%, y el sistema se vuelve autotérmico a una concentración de 2.700 mg/Nm³, y la temperatura de salida de los gases tratados es de 110-120°C.

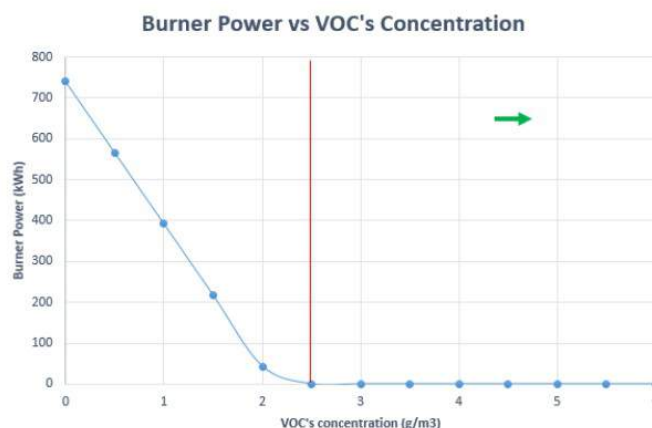


Figura 5: Potencia del quemador v/s Concentración de COVs en los gases a la entrada del RTO

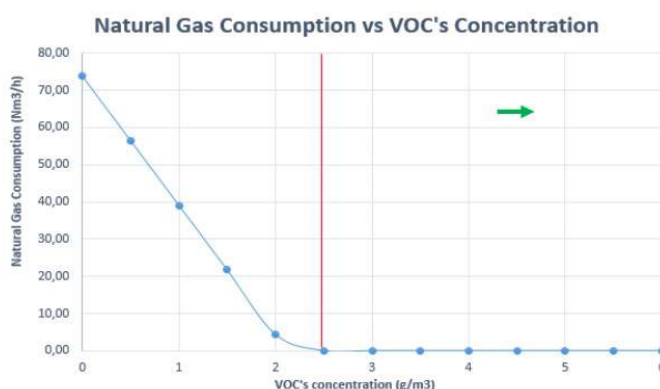


Figura 6: Consumo de gas natural v/s Concentración de COVs en los gases a la entrada del RTO

Si la concentración de COVs en el flujo de entrada es mayor al punto autotérmico, los quemadores se mantendrán apagados y no será necesaria la inyección de gas natural.

Si la concentración de los gases de entrada aumenta demasiado, se provoca un aumento considerable de la temperatura en la cámara de combustión que debe ser controlada. Para disminuir la temperatura, se activan dos sistemas de control que dependen del flujo de entrada de gases. Si el flujo es menor a 40.000 Nm³/h, se activa el sistema de dilución, que alimenta aire a la corriente, que disminuye la concentración de contaminantes y se controla la temperatura. Si el flujo es de 40.000 Nm³/h, no se puede aumentar el flujo con la finalidad de diluirlo, por lo que se activa el sistema de bypass, que consiste en la apertura de una válvula en la cámara de combustión que evacua los gases a la atmosfera, regulando así la temperatura. En la Figura se observa el diagrama de flujo de la planta RTO.

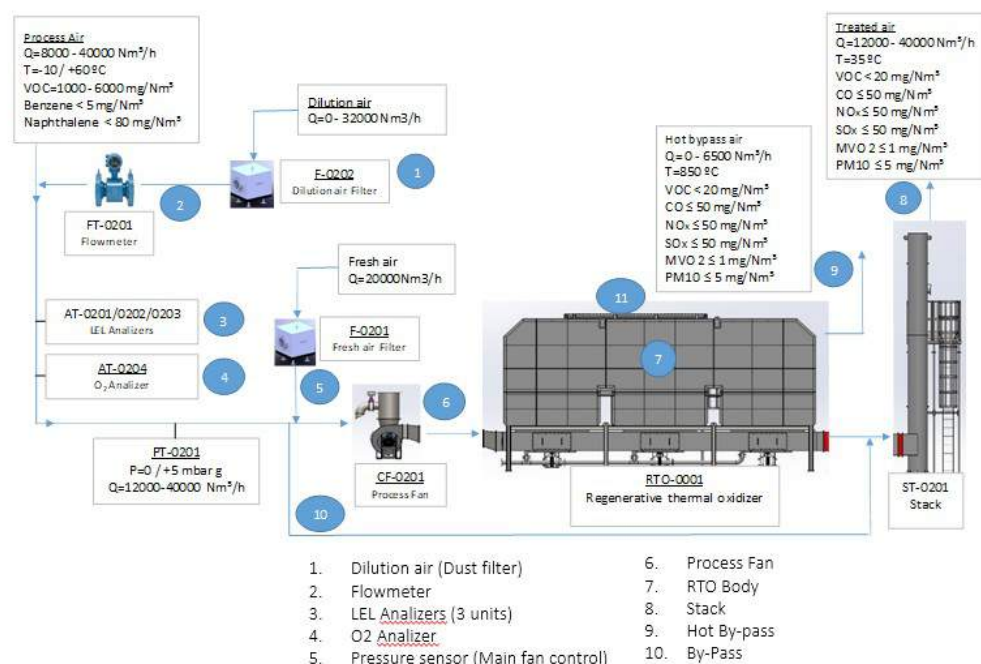


Figura 7: Diagrama de flujo planta RTO instalada en Terminal de Tanques de Almacenamiento

Con la instalación del sistema RTO para el terminal de tanques de almacenamiento los vapores tratados cumplen con los siguientes límites de emisión requeridos:

Límites de Emisión	
COV	20 mg/Nm ³
CO	50 mg/Nm ³
SOx	100 mg/Nm ³ (Térmico)
NOx	100mg/Nm ³ (Térmico)
MVP 2	1 mg/Nm ³ (Por componente)
PM10	5 mg/Nm ³

Tabla 3: Límites de emisión con equipo RTO

3.3. Comparativa de composición del aire de entrada y salida

La tecnología RTO ha demostrado cumplir en este caso en concreto con los límites de emisión establecidos, e incluso estar por debajo de los límites de emisiones. En este sentido, los valores de salida resultantes de las mediciones son los siguientes, en comparación a las especificaciones:

- CxHy RTO en chimenea: aprox 16 mg/Nm³, valor que se encuentra por debajo de las especificaciones del contrato de 20 mg/Nm³.
- NOx RTO en chimenea: aprox 10 mg/Nm³, valor que se encuentra por debajo de las especificaciones del contrato de 50 mg/Nm³ y de una nueva regulación ambiental de 30 mg/Nm³

Conclusiones

El equipo RTO para el tratamiento de Olores y COVs instalado en el Terminal de Almacenamiento de Hidrocarburos y Productos Químicos en el puerto de Rotterdam (Países Bajos) ha demostrado cumplir en este caso en concreto con los límites de emisión establecidos, e incluso estar por debajo de los límites de emisiones vigentes en la actualidad. La tecnología RTO se adapta a la variabilidad de flujo y concentración de COVs que existe en el terminal, debido a que para su diseño se tomaron en consideración todos los factores que influyen en dicha variabilidad. Lo anterior prueba que esta tecnología se puede utilizar en un amplio espectro de industrias emisoras de contaminantes de aire y olores. Al tener un punto autotérmico, el equipo tiene bajos costos operativos, ya que se disminuye la cantidad de combustible a utilizar en el quemador.

El equipo posee bajos costos de mantenimiento, ya que está compuesto por piezas que requieren mantenciones no tan frecuentes. El aprovechamiento energético que se obtiene mediante los recubrimientos de las torres hace que sea un equipo de alta eficiencia térmica. Adicionalmente, permite que la puesta en marcha del equipo no se retrase, ya que el equipo demora en enfriarse. Dependiendo de los requerimientos medioambientales, al equipo se le pueden añadir medidas de control de emisiones adicionales, lo cual lo hace aún más eficiente en el tratamiento de emisiones y olores. Además, se trata de un sistema mediante el cual no se generan residuos.

El valor de la inversión de este equipo fue de 1.233.735 EUR, que corresponde al proyecto llave en mano con órdenes de cambio incluidas. Los gastos operacionales de la planta son de aproximadamente 92.710 EUR anuales.

Referencias

- Cetin, E., Odabasi, M., & Seyfioglu, R. (2003). Ambient volatile organic a petrochemical (VOC) concentrations around compound complex and a petroleum refinery. *Total Environ.*, 103-112.
- Chang, M.-W., & Chern, J.-M. (2009). Stripping of organic compounds from wastewater as an auxiliary fuel of regenerative thermal oxidizer. *Journal of Hazardous Materials*, 553-559.
- Huang, S.-W., Lou, J.-C., & Lin, Y.-C. (2010). Treatment of VOCs with molecular sieve catalysts in regenerative catalytic oxidizer. *Journal of Hazardous Materials*, 641-647.
- Lei, Y., & Ning, M. (2017). Thoughts on Control Path of the Volatile Organic Compounds Pollution during the period of "13th Five-Year". *Environ. Prot.*, 14-17.
- Leuchner, M., & Rappenglück, B. (2010). VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, 4056-4067.
- Monhalve, L. (2003). Organic Compounds as indicators of air pollution. *Indoor Air*, 12-19.
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., & Goldan, P. (2008). Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 174-183.

- Tecam Group. (2019). *Proyectos de Referencia Tecam Group*. Obtenido de <https://www.tecamgroup.com/es/tratamiento-de-emisiones/oxidacion-termica-regenerativa-rto/>
- Tiwari, V., Hanai, Y., & Masunaga, S. (2010). Ambient levels of volatiles organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Qual. Atmos. Health*, 65-75.
- Wu, C.-F., Wu, T.-g., Hashmonay, R., Chang, S.-Y., Wu, Y.-S., Chao, C.-P., . . . Kaggann, R. (2014). Measurment of fugitive volatile organic compound emissions from a petrochemical tank farm using open path Fourier transform infrared spectrometry. *Atmospheric Environment*, 335-342.
- Yang, C., Miao, G., Pi, Y., Xia, Q., Wu, J., Li, Z., & Xiao, J. (2019). Abatement of various types of VOCs by adsorption/ catalytic oxidation: A review. *Chemical Engineering Journal*.