

Instituto Tecnológico de Costa Rica  
Escuela de Química  
Carrera de Ingeniería Ambiental

Propuesta del sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en el plantel de RECOPE ubicado en El Alto de Ochomogo.

---

Proyecto final de graduación para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Ambiental

Realizado por:

Lorena Mercedes Cordero Mora

Directora de tesis:

Laura Quesada Carvajal

Diciembre, 2013



**“Propuesta del sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV’s), en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo”**

Informe presentado a la Escuela de Química  
del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial  
para optar al título de Ingeniera Ambiental con el grado en Licenciatura

Miembros del Tribunal

---

Máster. Laura Quesada Carvajal  
Directora de Tesis

---

Máster. Eric Romero Blanco  
Lector (1)

---

Ing. Macario Pino Gómez  
Lector (2)

## **DEDICATORIA**

A Dios, por todo lo que me ha dado, por ser mi fortaleza y fuente de inspiración en todo momento. A mis padres, por su amor, su comprensión y por apoyarme incondicionalmente durante mi estudio en la universidad y toda mi vida, por no dejarme caer y por darme la fortaleza necesaria para salir adelante, son los mejores. A mis dos hermanas, Carolina y Grettel, por su apoyo incondicional y su cariño. A Michael, por estar ahí siempre ayudándome en las inquietudes de la universidad y a mi perrito adorado Bruno, por llenar mi vida de tanta alegría.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar a Dios por darme la vida, porque está conmigo en cada paso que doy, cuidándome y por permitirme culminar esta etapa de mi vida con su guía espiritual. A mi familia por su apoyo incondicional. A la empresa RECOPE y a los funcionarios que hicieron posible el desarrollo de este proyecto, en especial al señor Juan Carlos Villegas del plantel El Alto, por recibirme siempre en su oficina y estar siempre dispuestos a ayudarme en todo. A mi profesora tutora Laura Quesada, por sus consejos y recomendaciones en este proceso. A mis dos lectores por la dedicación en la revisión del trabajo. A todas aquellas personas que contribuyeron con sus aportes tan valiosos para la realización del trabajo. A la institución y a los profesores por los conocimientos transmitidos que son parte de mi formación como profesional.

## ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
ÍNDICE DE CUADROS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ACRÓNIMOS.....	xii
RESUMEN .....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1
Perfil de la empresa.....	2
Objetivos.....	4
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos .....	4
MARCO TEÓRICO.....	5
METODOLOGÍA.....	28
Alcance .....	28
a) Caracterización de la operación de carga y almacenamiento de producto limpio en el plantel El Alto.....	28
b) Inventario de emisiones de COV's en el área de cargaderos y en los tanques de almacenamiento de gasolinas del plantel El Alto .....	29
i. Estimación de las emisiones en la carga de camiones cisterna.....	30
ii. Estimación de las emisiones en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y superior .....	36
c) Selección del sistema de tratamiento de emisiones de COV's para el plantel El Alto .....	38
CAPÍTULO 1.....	39

Caracterización de la operación de carga y almacenamiento de producto limpio en el plantel El Alto .....	39
1.1 Procedimientos por seguir durante el desarrollo de la operación de carga de producto limpio en el plantel El Alto.....	41
1.1.1 Instructivo para la revisión de los camiones cisternas que ingresan al Plantel AF-04-03-001 de RECOPE .....	41
1.1.2 Manual para la revisión de camiones cisterna en los cargaderos DN-02-03-001 de RECOPE .....	43
1.1.3 Manual de carga de producto limpio de RECOPE. DN-02-03-003.....	43
1.2 Historial anual de ventas de producto limpio por brazo de carga, en el plantel El Alto.....	45
1.3 Características generales de los tanques de almacenamiento de producto limpio del plantel El Alto .....	46
1.4 Características y propiedades de los productos despachados en los patios de carga de combustible del plantel El Alto.....	47
1.4.1 Gasolinas.....	47
1.4.1.1 Gasolina superior .....	50
1.4.1.2 Gasolina regular (plus 91).....	51
1.4.2 Diésel .....	51
1.4.3 Kerosene .....	53
CAPÍTULO 2.....	55
Inventario de emisiones de COV´s en el plantel El Alto .....	55
2.1 Estimación de las emisiones de COV´s en el área de cargaderos de producto limpio .....	56
2.2 Estimación de las emisiones de COV´s en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper.....	62
2.3 Comparación de los resultados obtenidos en la estimación de las emisiones en la zona de cargaderos y en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper del plantel El Alto	68
CAPÍTULO 3.....	70

Selección del sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), para el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochoмого.....	70
3.1 Adsorción sin regeneración.....	70
3.2 Biofiltración .....	72
3.2.1 Biofiltros convencionales.....	73
3.2.2 Filtros biológicos avanzados.....	74
3.3 Membranas.....	76
3.4 Condensación criogénica .....	80
3.5 Comparación de los sistemas de tratamiento de emisiones de COV's seleccionados preliminarmente .....	82
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	85
Conclusiones.....	85
Recomendaciones .....	87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
ANEXOS .....	94

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Niveles permisibles y efectos en la salud de los COV's y los oxidantes fotoquímicos. 6	6
Cuadro 2. Estimación de las emisiones de COV's en las terminales de distribución y almacenamiento de combustibles, en cuatro terminales de distribución y almacenamiento en el Área Metropolitana de la Ciudad de México, empleando los factores de emisión de la EPA. .... 9	9
Cuadro 3. Características generales de los sistemas de tratamiento de emisiones de COV's. .... 26	26
Cuadro 4. Factores de saturación (S) para calcular las pérdidas de carga de petróleo líquido. .... 31	31
Cuadro 5. Factor "S", pendiente de destilación (ASTM-D86) a 10% de volumen evaporado para productos derivados del petróleo. .... 32	32
Cuadro 6. Propiedades físicas de la gasolina. .... 33	33
Cuadro 7. Cantidad de camiones cisternas registrado en el plantel El Alto según el número de compartimientos y capacidades. .... 40	40
Cuadro 8. Historial de ventas por brazo de carga en el plantel El Alto, del 1 de Agosto del 2012 al 31 de Julio del 2013. .... 45	45
Cuadro 9. Características generales de los tanques de almacenamiento del Plantel El Alto..... 46	46
Cuadro 10. Temperatura de inflamación del diésel y el kerosene (°C). .... 55	55
Cuadro 11. Resultados obtenidos en el cálculo de la presión de vapor real y el peso molecular de las gasolinas regular y súper. .... 57	57
Cuadro 12. Propiedades de las gasolinas regular y superior empleadas en la estimación de las emisiones de COV's ..... 58	58
Cuadro 13. Resumen de los resultados obtenidos en la estimación de las emisiones de COV's en los patios de carga de combustible del plantel El Alto. .... 61	61
Cuadro 14. Datos climatológicos de El Alto de Ochomogo. .... 62	62

Cuadro 15. Cantidad de veces que fueron llenados los tanques de gasolina regular y súper, desde el 1 de agosto del 2012 al 31 de julio del 2013, en el Plantel El Alto. ....	63
Cuadro 16. Cantidad de veces que fueron llenados los tanques de gasolina regular y súper, desde el 1 de agosto del 2012 al 31 de julio del 2013, en el Plantel El Alto. ....	64
Cuadro 17. Resultados obtenidos en la estimación de las emisiones de COV's de los tanques de almacenamiento de gasolina regular y superior del plantel El Alto. ....	66
Cuadro 18. Comparación entre los sistemas de tratamiento separación por membranas y condensación criogénica. ....	83
Cuadro 19. Propiedades de las gasolinas regular y superior empleadas en la estimación de las emisiones de COV's .....	94
Cuadro 20. Propiedades físicas y químicas de la gasolina superior para el período 2010 y su especificación.....	98
Cuadro 21. Propiedades físicas y químicas de la Gasolina Regular para el período 2010 y su especificación.....	99
Cuadro 22. Propiedades físicas y químicas del diésel para el período 2010 y su especificación. ....	100
Cuadro 23. Propiedades físicas y químicas del Kerosene para el período 2010 y su especificación.....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fuentes de emisión de COV's en sistemas de almacenamiento y distribución de combustibles. ....	8
Figura 2. Métodos de carga de camiones cisterna. ....	12
Figura 3. Pérdidas por evaporación en un tanque de almacenamiento de sustancias orgánicas... ..	14
Figura 4. Estructura básica de un tanque de techo fijo. ....	15
Figura 5. Estructura básica de un tanque de techo flotante.....	17
Figura 6. Esquema de la oxidación térmica. a) Oxidación térmica regenerativa. b) Oxidación térmica recuperativa.....	19
Figura 7. Esquema de oxidación catalítica. ....	20
Figura 8. Esquema de un sistema de biofiltración típico. ....	21
Figura 9. Esquema típico de una planta de adsorción con carbón activado. ....	22
Figura 10. Esquema del proceso de condensación.....	23
Figura 11. Esquema de condensación criogénica. ....	24
Figura 12. Esquema de funcionamiento de un sistema de absorción de lavado de gases.....	25
Figura 13. Esquema del proceso de tratamiento de COV`s mediante separación por membranas. ....	26
Figura 14. Área de cargaderos de combustible del plantel El Alto .....	40
Figura 15. Confiabilidad de la estimación de las emisiones según el tipo de método de determinación.....	59
Figura 16. Pestaña en la cual se generan los reportes en el programa TANKS 4.09. EPA. ....	65
Figura 17. Emisiones anuales de vapores de gasolina en el área de cargaderos y en los tanques de almacenamiento del plantel El Alto.....	68

Figura 18. Ventsorb®, Calgon Carbon. ....	71
Figura 19. Biofiltración avanzada. Sistemas y Tecnologías Ambientales (STA).....	75
Figura 20. Geometrías de los módulos de membrana: a. Fibras huecas; b. Espirales; c. Capilares; d. Tubulares; e. Planos. ....	78
Figura 21. Criocondensador de la empresa Linde Group para recuperación de COV's.....	82
Figura 22. Presión de vapor real de ciertos productos derivados del petróleo de acuerdo a la presión de vapor real y la temperatura del líquido.....	95

## ACRÓNIMOS

**ASTM (American Society for Testing and Materials):** Es un organismo de normalización de los Estados Unidos de América.

**Bitácora:** Libro de registro foliado en donde se anotan: inventarios, observaciones, anomalías, novedades, entre otros. La bitácora debe usarse en forma exclusiva y discrecional por los oficiales de seguridad.

**BTU (British Thermal Unit):** Unidad de energía inglesa.

**Centistokes:** Unidad de medida de viscosidad que determina si el producto derivado del petróleo se clasifica como limpio o negro.

**COV's:** Compuestos orgánicos volátiles.

**EPA:** Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

**GOT:** Gases orgánicos totales.

**Hoja de control de visitantes y transportistas:** Documento que llena el oficial de seguridad que consiste en un registro de camiones cisternas que entran y salen del plantel.

**Marchamo:** Dispositivo de seguridad (sellos) de metal, plástico o papel suministrados por RECOPE, cuya finalidad es asegurar al cliente que las entradas y salidas de los compartimientos del camión no fueron abiertos durante el trayecto recorrido.

**Manhole:** Es el orificio que se encuentra en los cisternas en la parte superior de cada compartimiento, por el cual se lleva a cabo la limpieza y la carga del cisterna.

**MINAE:** Ministerio de Ambiente y Energía.

**ppmv:** Partes por millón en volumen.

**Presión de vapor de Reid (PVR):** Presión de vapor de un producto derivado del petróleo a 100 °F.

**psi ( pounds per square inch):** Libra (fuerza) por pulgada cuadrada. Es una unidad de presión del sistema inglés.

**°R:** Grados Rankine. Unidad de temperatura del sistema inglés, equivalente a sumarle a la temperatura en °F ( Fahrenheit) 459,67 unidades.

**TC:** Iniciales que corresponden al permiso de transporte de hidrocarburos, emitido por el MINAE.

## RESUMEN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son algunos de los contaminantes atmosféricos más comunes emitidos por las industrias petroquímicas. Estos afectan negativamente tanto la salud como al ambiente, son precursores del ozono troposférico y contribuyen al fenómeno del calentamiento global. Bajo estas circunstancias, es necesario para cada sector emisor, optar por medidas para el control de los mismos. Es por ello que en este trabajo final de graduación, se realizó un inventario de emisiones de COV's en los patios de carga de producto limpio y en los tanques de almacenamiento de gasolina, en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo, usando los factores de emisión del AP-42 de la EPA.

Mediante el inventario de emisiones de COV's, se determinó que la generación de estos en el plantel El Alto, es mayor en el área de cargaderos que en los tanques de almacenamiento, ya que estas corresponden a un 95% y 5% respectivamente. Debido a esto, la propuesta del sistema de tratamiento de vapores de gasolina se enfoca en la zona de carga de combustible.

La selección de la tecnología de tratamiento, se realizó a partir del flujo volumétrico de la corriente gaseosas por tratar el cual fue  $53,81 \text{ m}^3/\text{h}$  y el rango de aplicación de cada una de las tecnologías de tratamiento de COV's. Fue así como se escogió la condensación criogénica como técnica de remoción, debido a que es aplicable para flujos de aire entre  $10-10\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ , no requiere unidades de recuperación adicionales, el nitrógeno empleado como refrigerante no es una sustancia agotadora de la capa de ozono y tienen un rango de eficiencia entre 95-99,95%.

Debido a que este trabajo es de carácter teórico, se recomendable realizar mediciones directas con equipos especializados en la zona de cargaderos para encontrar la concentración de COV's y el flujo volumétrico de la corriente gaseosa por tratar, ya que así se obtendrán valores mucho más cercanos a los reales, haciendo que la selección de la tecnología de tratamiento de vapores de gasolina sea mucho más adecuada a las condiciones del plantel.

**Palabras clave:** AP-42, compuestos orgánicos volátiles (COV's), condensación criogénica, inventario de emisiones, patios de carga de combustible, RECOPE.

## ABSTRACT

Volatile organic compounds (VOC's) are some of the most common air pollutants emitted by petrochemical industries. They negatively affect both health and the environment, contribute to the global warming phenomenon and they are also the precursors of tropospheric ozone. Under these circumstances, it is necessary for each sector of the issuer to select measures to control them. In this graduation project, we develop an emissions inventory of the VOC's in the loading of the clean product place and the storage tanks of regular and super gasoline, located in RECOPE in El Alto de Ochomogo. We used the emissions factors AP-42 of the EPA.

Using the emissions inventory of the VOC's, it was established that the production of volatile organic compounds in the courtyards of El Alto was higher in the loading area than in the storage tanks, with a 95% for the first one and a 5% for the second one. Because of this, the treatment of gasoline vapors focus in the loading of the fuel.

The selection of the best treatment technology, was obtained from the volumetric flow of the gas currents before being treated, in the emissions estimation, which was 53,81 m<sup>3</sup>/h and the range of application of each of the VOC's treatment technology. The VOC's treatment technology chosen was the cryogenic condensation, because it was applicable to the air flow between 10-10000 m<sup>3</sup>/h, not requiring additional recovery units. The nitrogen used as coolant isn't an ozone depleting substance and the range of efficiency is between 95-99, 95%.

Because this work is theoretical, it is advisable to make direct measurements with specialized equipment in loading area to find the concentration of COV's and the volumetric flow of the gas stream by treating, getting much closer to reality making the selection of the treatment technology petrol vapor is much more suited to the site conditions.

**Key words:** AP-42, Volatile Organic Compounds (VOC's), cryogenic condensation, emissions inventory, fueling courtyards, RECOPE.

## INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's), son hidrocarburos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula y se clasifican en COV's ligeros, aquellos que poseen de 2 a 11 átomos de carbono y pesados los que tienen de 12 a 20 átomos de carbono. (Sánchez et al, 2004). A 293,15 K, presentan una presión de vapor de 0,01 kPa o más o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso (Real Decreto 117/2003).

Los COV's son algunos de los contaminantes atmosféricos más comunes emitidos por industrias petroquímicas. Estudios realizados demuestran que muchos están presentes habitualmente en el aire e irritan las membranas mucosas, ojos, piel, y parte de ellos son sospechosos o comprobados CMR (cancerígenos, mutagénicos y/o tóxicos de la reproducción). Así mismo, se debe tener en cuenta que bajas concentraciones de COV's, generan reacciones adversas en segmentos de población, por ejemplo, asmáticos o personas afectadas por sensibilidad química múltiple. Por otra parte, pueden estimular sensaciones olfativas, ocasionando molestias en los individuos, como cambios en el estado de ánimo de las personas y suscitar efectos psicológicos y fisiológicos en el organismo (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo).

Los COV's son gases precursores del calentamiento global y debido su naturaleza reactiva, provocan la formación de contaminantes secundarios, como el ozono troposférico (O<sub>3</sub>), el cual es el componente básico del smog fotoquímico. Este es considerado un problema porque incluso en muy pequeñas cantidades en el aire tiene efectos nocivos en la salud humana, en particular los sistemas cardiovascular y respiratorio. La exposición al ozono se ha vinculado con la mortalidad prematura, admisiones en hospitales y síntomas de asma. (CEG.org).

Es por ello que la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE), conociendo los efectos adversos provocados por la emisión de COV's tanto en la salud humana como en el ambiente, presenta gran interés en determinar el nivel de emisión de estos compuestos y la selección adecuada del sistema de tratamiento de dichas emisiones, lo cual será abarcado en este proyecto desarrollado en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo, específicamente en el área de carga de cisternas, ya que es en este sector del plantel donde se perciben en mayor

medida, los fuertes olores provocados por la vaporización de los COV's presentes en los combustibles. Para ello, se realizará un inventario de emisiones de este tipo de compuestos, siguiendo la metodología propuesta en el AP-42 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y por medio de los resultados obtenidos, seleccionar la tecnología más apropiada por implementar para el tratamiento de estos gases.

## **Perfil de la empresa**

La Refinadora Costarricense de Petróleo S.A (RECOPE), es una entidad del estado que mediante el contrato de Protección y Desarrollo Industrial celebrado en 24 de noviembre de 1962 entre esta institución y el Poder Ejecutivo, se establece como la primera industria nacional dedicada a la refinación y producción de combustibles derivados del petróleo. Según la Ley No. 6588, establecida el 13 de agosto de 1981, se regula la actividad de RECOPE, la cual consiste en refinar, transportar, comercializar a granel el petróleo crudo y sus derivados, mantener y desarrollar las instalaciones necesarias para ello y ejecutar, en lo que corresponda y con previa autorización de la Contraloría General de la República, los planes de Desarrollo del Sector Energía conforme al Plan Nacional de Desarrollo.

La empresa cuenta con las siguientes instalaciones: un muelle petrolero, una refinería (que no está en funcionamiento actualmente) y un plantel de distribución y ventas ubicados en Moín, Limón, un oleoducto en sentido Atlántico-Pacífico y dos subestaciones de bombeo ubicadas en Turrialba y Siquirres, que transfieren los productos desde Moín hasta los cuatro planteles de almacenamiento y ventas, los cuales en orden del sentido del flujo son: El Alto de Ochomogo, La Garita de Alajuela, Aeropuerto Juan Santamaría y Barranca de Puntarenas. Además en barrio El Tournón ubicado en la provincia de San José, se encuentra el edificio Hernán Garrón donde se ubican las oficinas centrales de dicha empresa.

Actualmente la empresa se dedica solo al almacenamiento y distribución de sus productos, los cuales se clasifican en dos categorías: producto limpio (liviano) y producto negro (pesado). El primer tipo se caracteriza por su baja viscosidad, menor de cuatro centistokes, estos corresponden a las gasolinas superior y regular, diésel automotriz, kerosene, AV-gas, jet fuel y gas licuado de petróleo (GLP). El producto negro presenta una viscosidad mayor a cuatro

centistokes, los productos que se encuentran en esta categoría son el búnker (fuel oil), diésel térmico, gasóleo, asfalto y emulsiones asfálticas. Los combustibles más livianos son transportados mediante el oleoducto desde la refinería hasta los demás planteles (RECOPE, 2011).

El Plantel El Alto almacena y vende producto limpio (excepto los combustibles de aviación y GPL) y producto negro. Se caracteriza por abastecer principalmente a la zona metropolitana y por ser el único plantel donde se cuenta con una planta de producción de asfalto y emulsión asfáltica.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Proponer un sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo, para disminuir la liberación de estos a la atmósfera y su impacto en el ambiente.

### **Objetivos específicos**

- Realizar un diagnóstico sobre la operación de carga de combustible en el plantel de RECOPE ubicado en El Alto de Ochomogo.
- Elaborar un inventario de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) en el área de cargaderos de combustible y en los tanques de almacenamiento de gasolinas del Plantel El Alto.
- Seleccionar el sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), para el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo.

## MARCO TEÓRICO

Dentro de las metas del Plan Nacional de Energía 2008-2021, se establecen las acciones que deben tomar las instituciones del Estado para lograr los objetivos planteados hacia el 2021, en el cual se espera que Costa Rica disponga de un suministro energético confiable y en armonía con la naturaleza, promoviendo el desarrollo de la infraestructura necesaria y la constante investigación e innovación. Uno de los objetivos estratégicos es la modernización y el fortalecimiento integral del sector energético, con el fin de que los procesos sean más eficientes y amigables con el ambiente. Dentro de este objetivo se destacan acciones importantes que debe desarrollar RECOPE, como la instalación de sistemas de recuperación de vapores de combustibles tanto en la flotilla de transporte de combustibles como en los planteles de distribución, así como la instalación de sistemas de carga por debajo, esto con el fin de aumentar la seguridad durante estas operaciones y al mismo tiempo, disminuir la emisión de COV's a la atmósfera.

El impacto de estos compuestos en el ambiente se centra en la formación del ozono troposférico. El ciclo natural de formación y destrucción del Ozono ( $O_3$ ) comienza por la acción de la luz solar sobre la molécula de dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), la cual se divide en monóxido de nitrógeno ( $NO$ ) y oxígeno atómico ( $O$ ). Este último se une con una molécula de oxígeno del aire ( $O_2$ ) para formar  $O_3$ , que a su vez reacciona con el  $NO$  para formar de nuevo  $NO_2$  y  $O_2$ , manteniendo en equilibrio las concentraciones de reactivos y de productos de reacción. Sin embargo, la presencia de COV's altera el ciclo, ya que compiten efectivamente con el  $O_3$  por el  $NO$ , de tal manera que parte del  $O_3$  permanece sin reaccionar y se acumula en la atmósfera (Sánchez et al, 2004). El ozono troposférico, componente básico del esmog fotoquímico, se considera un problema porque incluso en muy pequeñas cantidades en el aire tiene efectos nocivos en la salud humana, en particular los sistemas cardiovascular y respiratorio. La exposición al ozono se ha vinculado con la mortalidad prematura y una gama de cuestiones de morbilidad, como admisiones en hospitales y síntomas de asma (CEG.org).

En cuanto a los efectos perjudiciales de los COV's en la salud, se reporta disnea (dificultad para respirar), cefalea, conjuntivitis, irritación de las mucosas respiratorias, tos y algunos son

precursores de cáncer, como el benceno (López et al, 2002). En el cuadro 1, se resumen los principales efectos en la salud de los COVs y del ozono.

**Cuadro 1.** Niveles permisibles y efectos en la salud de los COV's y los oxidantes fotoquímicos.

<b>Contaminantes</b>	<b>Criterios para evaluar la calidad del aire</b>	<b>Efectos principales</b>
COV's	Promedio 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,24 ppm)	Salud: trastornos respiratorios. Algunos provocan cáncer.
Oxidantes fotoquímicos: ozono ( $\text{O}_3$ ), nitrato de peroxiacetilo y algunos aldehídos.	Promedio máximo 216 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.11 ppm)	Salud: irritación de los ojos y del tracto respiratorio, agravan las enfermedades respiratorias y cardiovasculares.  Materiales: deterioran el hule, los textiles y la pintura.  Vegetación: lesiones en las hojas y limitan el crecimiento.  Otros: disminuyen la visibilidad.

*Fuente: López et al, 2002*

### **Fuentes de origen de COV's**

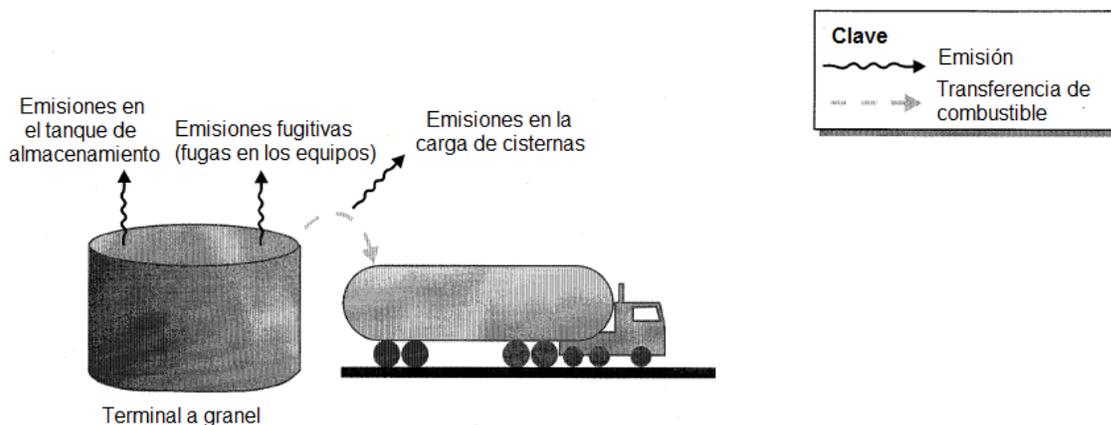
Según la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Mexicana (SEMARNAT), las fuentes de emisión de COV's por actividad se dividen en (SEMARNAT, 1998):

- Fuentes biogénicas: son aquellas que generan COV's como resultado de la actividad metabólica de la vegetación.
- Fuentes móviles: vehículos en circulación, principalmente, los cisternas empleados para el trasiego de combustibles.
- Fuentes puntuales (industria): almacenamiento y distribución de combustibles, tintorerías, lavado y desengrase de vehículos y máquinas, consumo de solventes, recubrimientos industriales de superficie, etc.

Un sistema de distribución de gasolina típico puede tener cientos o miles de fuentes individuales, y es importante que todas estas fuentes sean contabilizadas en un sistema de inventario. En las terminales de distribución de productos derivados del petróleo, las emisiones tienen cuatro orígenes diferentes:

- Fugas y derrames de la red de tuberías y depósitos.
- Emisiones procedentes del sistema de aguas residuales (separadores y plantas de tratamiento de aguas oleaginosas).
- Pérdidas por evaporación en los tanques de almacenamiento.
- Vapores procedentes de las estaciones de carga y trasiego.

En la figura 1, se ilustran las fuentes principales de generación de emisiones de COV's en las terminales de distribución de combustibles.



**Figura 1.** Fuentes de emisión de COV's en sistemas de almacenamiento y distribución de combustibles.

*Fuente: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/cuadtrab.pdf>*

El tema de las emisiones generadas en los sistemas de tratamiento de aguas oleaginosas es muy complejo y generalmente es abordado de manera diferente a la metodología seguida en la realización de este proyecto, ya que siguiendo lo expuesto en el AP-42 de la EPA, el cálculo de dichas emisiones se realiza según el capítulo 4.3 referente a los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Por otro lado, cabe recalcar que las pérdidas evaporativas en los accesorios de las tuberías son muy bajas con respecto a las generadas en la carga y almacenamiento de combustibles. Esto se evidencia en un estudio realizado por el Instituto Mexicano del Petróleo titulado “Contribución del ciclo de distribución de gasolina en la emisión de compuestos orgánicos volátiles en el Área Metropolitana de la Ciudad de México”, en el cual por medio de factores de emisión de las actividades vinculadas al trasiego y almacenamiento de productos derivados del petróleo presentes en la metodología AP-42 de la EPA, se calcularon las emisiones de COV's. En el siguiente cuadro se muestran los resultados obtenidos en dicho estudio:

**Cuadro 2.** Estimación de las emisiones de COV's en las terminales de distribución y almacenamiento de combustibles, en cuatro terminales de distribución y almacenamiento en el Área Metropolitana de la Ciudad de México, empleando los factores de emisión de la EPA.

<b>Fuente de emisión</b>	<b>Emisiones fugas en los equipos (ton/año)</b>	<b>Emisiones en los tanques de almacenamiento (ton/año)</b>	<b>Emisiones en la carga de camiones cisterna (ton/año)</b>	<b>Total (ton/año)</b>
Terminal 1	9.9	20.7	146.3	176.9
Terminal 2	2.7	12.2	126.6	141.5
Terminal 3	2.4	7.9	195.0	205.3
Terminal 4	2.5	5.7	165.1	173.3
<b>Total (ton/año)</b>	<b>17.5</b>	<b>46.5</b>	<b>633.0</b>	<b>697.0</b>

*Fuente: Instituto Mexicano del Petróleo, 2002. Contribución del ciclo de distribución de gasolina en la emisión de compuestos orgánicos volátiles en el Área Metropolitana de la Ciudad de México.*

Los resultados de la estimación de las emisiones en este estudio, indican que las pérdidas evaporativas en la carga de los camiones representan el 91% del total de las emisiones, en los tanques de almacenamiento alrededor de un 7% y en los accesorios de las tuberías un 2%.

Debido a las situaciones presentadas anteriormente, es que el alcance de este proyecto se enfoca en la estimación de las emisiones de COV's en el proceso de carga de vehículos cisternas y en el almacenamiento de combustibles. Seguidamente, se muestran las metodologías existentes para su cálculo.

### **Metodologías básicas para la estimación de emisiones**

El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia, en conjunto con la consultora K-2 Ingeniería, desarrollaron un Manual de inventario de fuentes difusas, en el cual se describen las metodologías básicas de estimación de emisiones, las cuales son:

**Datos de actividad:** La actividad es la medida de una categoría de fuentes que constituye un indicador directo o sustituto de las emisiones. Puede ser una medida directa de la producción o

del uso de un material (por ejemplo: la cantidad de combustible quemado, de gasolina vendida o de solvente usado).

**Factores de emisión:** es un método eficiente para tipos de fuentes de emisión que están dispersas y son numerosas, que no pueden ser caracterizadas por el conocimiento de las tasas de proceso, de consumo de combustible y/o de alimentación de material. Las estimaciones realizadas utilizando este método, no reflejarán una variabilidad significativa entre regiones y dependiendo del factor de emisión utilizado no se apreciará la diferencia entre los procesos.

**Modelos de emisión:** están diseñados para producir estimados de emisiones más precisos que los obtenidos mediante factores de emisión. Sin embargo, estos modelos han sido desarrollados sólo para un número limitado de categorías de fuentes de área. La precisión de los resultados de un modelo de emisiones depende no sólo de la calidad de los datos de entrada, sino también de los supuestos sobre los que se basa el modelo.

**Balance de materiales:** es adecuado para estimar emisiones asociadas con la evaporación de solventes. En su forma más sencilla, este método asume la evaporación de todo el solvente utilizado por una fuente específica.

**Encuesta y extrapolación:** En este caso se envía un cuestionario a un conjunto de establecimientos, y los resultados son extrapolados a los restantes con base en algún parámetro que esté relacionado con los niveles de emisión. El objetivo de las encuestas para fuentes de área es establecer un valor promedio para un conjunto particular de parámetros (incluyendo los factores de emisión) que puedan usarse para estimar las emisiones de toda una subcategoría de fuentes de emisión.

### **Metodologías para la estimación de las emisiones en el proceso de carga de cisternas y en los tanques de almacenamiento de combustibles de acuerdo a la EPA**

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), posee un compendio de metodologías para estimar las emisiones de diversos contaminantes, según la fuente emisora por

medio de factores de emisión. Este compendio se llama AP-42 y está dividido en 15 capítulos, de los cuales el 5 y el 7 se refieren al cálculo de las emisiones en la industria petroquímica y en los tanques de almacenamiento de combustibles respectivamente.

### **Estimación de las emisiones en la carga de camiones cisternas**

Las pérdidas por carga de vehículos cisternas son la fuente primaria de emisiones. Estas se producen en forma de vapores orgánicos en camiones vacíos debido a la evaporación de producto residual de cargas previas, los vapores se transfieren del tanque por medio de un sistema de desplazamiento cuando el producto se está descargando y de los que se generan en el tanque cuando el nuevo producto se está cargando. La cantidad de pérdidas evaporativas de operaciones de carga, es entonces función de los siguientes parámetros (US. EPA, 1995. a):

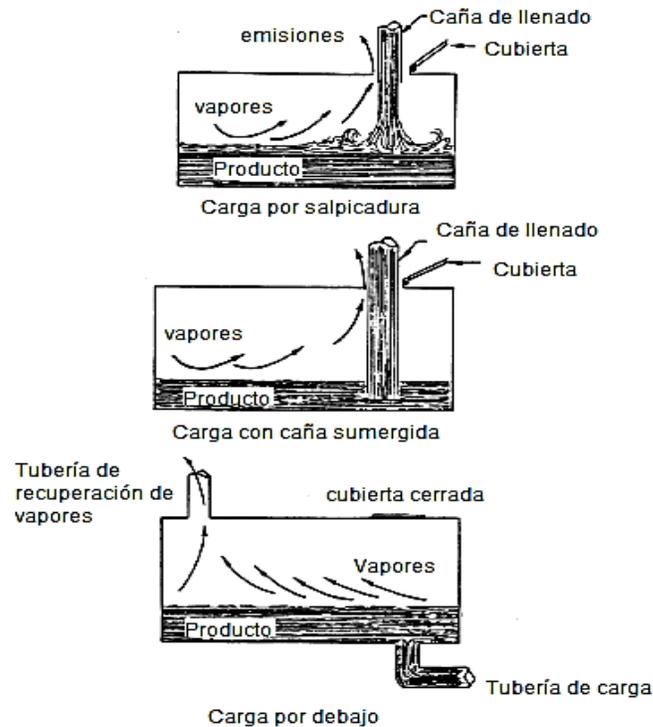
- Características físico químicas del producto cargado.
- Método de descarga del producto.
- Operaciones de transporte de los camiones cisterna vacíos a las terminales a granel.
- Método de carga del nuevo producto por cargar.
- Características físico químicas del nuevo producto por cargar.

La determinación de las emisiones en esta operación, depende del método de llenado de los camiones. Existen tres métodos para llevar a cabo esta actividad los cuales se ilustran en la figura 2 y se describen a continuación (US. EPA, 1995. a):

**Método de carga por el tope:** en este se desciende parcialmente la manguera de llenado para servir la gasolina dentro del tanque de carga. Durante esta operación se presenta turbulencia y contacto entre el vapor y el líquido lo que resulta en altos niveles de generación y pérdida de COV's. Si la turbulencia es suficientemente grande (llenado abrupto), algunas gotas de líquido de diámetro equivalente pequeño serán arrastradas en los vapores venteados.

**Método de manguera de llenado (sumergida):** la manguera de llenado se extiende casi hasta el fondo del tanque.

**Método de cargado por debajo (sumergida):** se une una manguera permanente de llenado al fondo del tanque.



**Figura 2.** Métodos de carga de camiones cisterna.

*Fuente: US. EPA.1995a. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42), capítulo 5.2*

Durante la carga con caña sumergida y por debajo, la apertura de la manguera queda debajo del nivel de la superficie del líquido. La turbulencia del líquido se controla en gran medida durante la carga sumergida lo que resulta en la reducción de vapores generados. Si el camión cisterna cargado contiene líquidos no volátiles o simplemente se ha limpiado, podría contener aire libre de vapores. Si en este se carga solo gasolina y no ha sido venteado, el aire contenido en el vehículo puede contener vapores orgánicos volátiles, que serán expulsados durante la operación

de carga junto con los vapores generados recientemente. Una medida de control de los vapores desplazados durante la carga del líquido se llama unidad de recuperación de vapores, en el que el camión retorna los vapores desplazados durante la descarga de producto en plantas a granel o estaciones de servicio y transporta los vapores a la terminal de carga (US. EPA, 1995. a).

La siguiente ecuación puede ser utilizada para estimar las pérdidas de carga no controladas:

$$EF_{UL} = 12.46 \times \frac{SPM}{T}$$

*Fuente: US. EPA.1995a. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42), capítulo 5.2*

Donde:

$EF_{UL}$  = Factor de emisión de pérdida de carga (lb/1000 gal)

S = Factor de saturación, depende del tipo de llenado de camión cisterna

P = Presión de vapor real de la gasolina (libras por pulgada cuadrada absoluta [psia])

M = Masa molar de los vapores (lb/lb-mol)

T = Temperatura de la gasolina cargada (°R).

Las pérdidas totales en el llenado de camiones cisterna pueden ser estimadas por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Emisiones} = \sum_{i=1}^n EF_{UL,CLV} \times \text{Combustible}_i$$

*Fuente: US. EPA.1995a. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42), capítulo 5.2*

Donde:

Emisiones = Emisiones totales de la carga de vehículos cisterna (g/año).

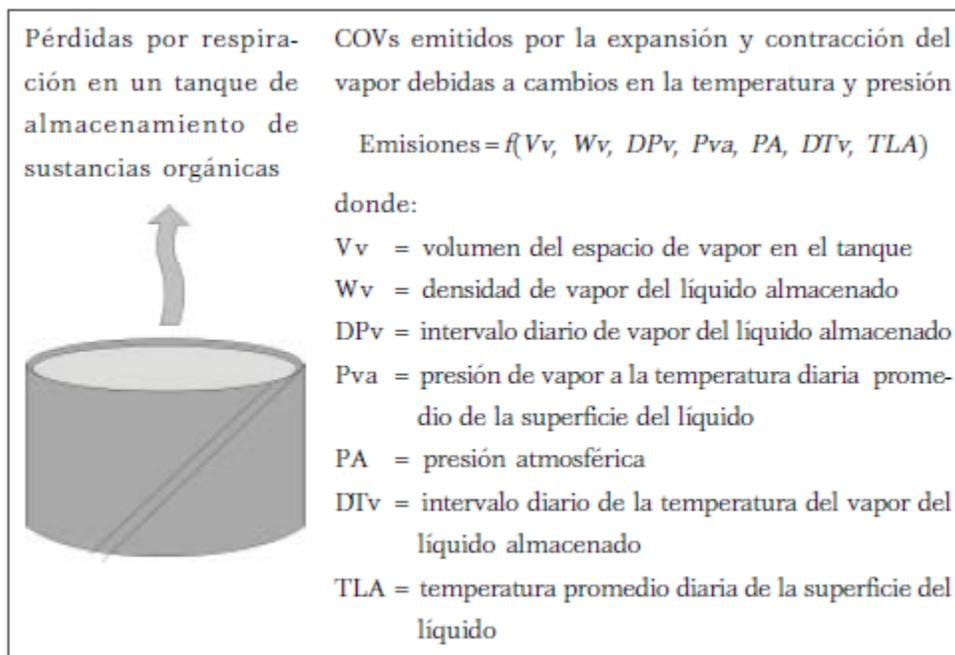
n = Cantidad de modos de operación y tipos de combustible diferentes

$EF_{UL,CL}$  = Factor de emisión controlada o no de la carga de camiones cisterna para el modo de operación o el tipo de combustible  $i$  (g/litro)

Combustible  $i$  = Cantidad anual de combustible entregado por cada modo de operación o tipo de combustible  $i$  (litros/año).

### Estimación de las emisiones en tanques del almacenamiento de combustible

Las ecuaciones de los modelos de emisión de la EPA se han desarrollado tanto para tanques de techo fijo como flotante. En el modelo de tanques de almacenamiento de techo fijo se aplican entre otros, principios de transferencia de calor a las pérdidas por respiración en el modelo, como se muestra en la siguiente figura.

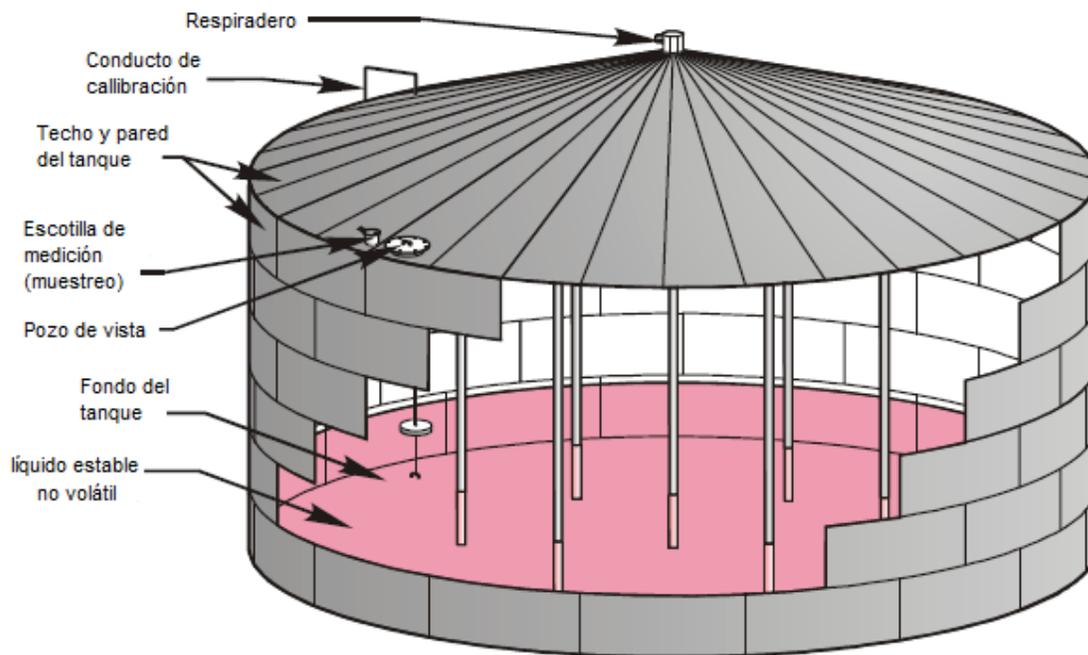


**Figura 3.** Pérdidas por evaporación en un tanque de almacenamiento de sustancias orgánicas

Fuente: [www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/457/estimacion2.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/457/estimacion2.pdf)

## Tanques de techo fijo

Los dos tipos de emisiones más significativas de los tanques de almacenamiento de techo fijo son las pérdidas en reposo (denominadas también pérdidas por respiración) y las pérdidas en operación. Las primeras consisten en la expulsión de vapor del tanque debido a la expansión y la contracción del vapor, que son resultado de los cambios en la temperatura y en la presión barométrica. Estas pérdidas se presentan sin ningún cambio en el nivel del tanque. La pérdida combinada por el llenado y el vaciado se conoce como pérdida en operación. La evaporación durante las operaciones de llenado es resultado de un aumento en el nivel del líquido en el tanque. A medida que el nivel del líquido aumenta, la presión dentro del tanque rebasa la presión de alivio y se expulsan vapores del tanque. La pérdida evaporativa durante el vaciado del líquido se presenta cuando el aire arrastrado hacia el tanque durante la remoción del líquido se satura con vapores orgánicos y se expande, excediendo así la capacidad del espacio de vapor (INECC, 2005).

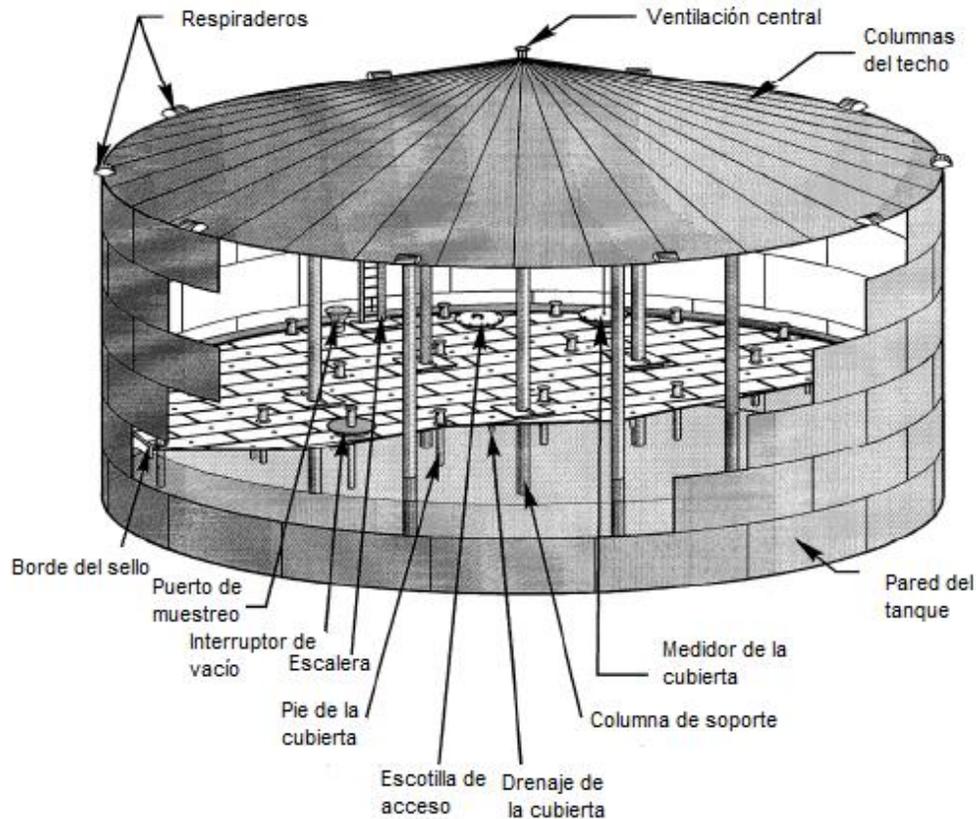


**Figura 4.** Estructura básica de un tanque de techo fijo.

*Fuente: US. EPA. Compilación de factores de emisión para contaminantes atmosféricos (AP-42). Tanques de almacenamiento de líquidos orgánicos.*

### **Tanques de techo flotante**

Las emisiones totales de los tanques de techo flotante son la suma de las pérdidas al extraer material y las pérdidas en el almacenamiento en reposo. Las pérdidas por extracción ocurren cuando baja el nivel del líquido y, por lo tanto, baja el nivel del techo flotante. Algo del líquido queda adherido a la superficie del tanque y es expuesto a la atmósfera. Estas pérdidas evaporativas ocurren hasta que el tanque esté lleno y la superficie expuesta quede cubierta nuevamente con el líquido. En los tanques de techo flotante interno, con techos fijos soportados por columnas, algún líquido también se adhiera a estas. Las pérdidas en el almacenamiento en reposo de estos tanques incluyen las pérdidas en la orilla del sello y las del ajuste del techo. Todas estas pueden presentarse a través de muchos mecanismos complejos tales como la pérdida inducida por el viento; la pérdida por respiración debida a cambios de temperatura y presión; la pérdida por permeabilidad del material del sello; o la pérdida por el efecto de capilaridad del líquido. Para los tanques de techo flotante interno, las pérdidas en reposo también pueden incluir aquellas ocasionadas por las juntas en la plataforma, conforme al grado en que estas no sean completamente herméticas (INECC, 2005).



**Figura 5.** Estructura básica de un tanque de techo flotante.

*Fuente: US. EPA. Compilación de factores de emisión para contaminantes atmosféricos (AP-42). Tanques de almacenamiento de líquidos orgánicos.*

### **El programa TANKS de la EPA**

El programa TANKS está diseñado para estimar las emisiones de COVs de tanques de almacenamiento. El usuario da la información específica sobre el tanque y su contenido, y el programa estima las emisiones anuales o estacionales y genera un reporte. Las emisiones se pueden dividir en pérdidas de respiración y pérdidas por operación (US. EPA, 1996). Sin embargo, existe una desventaja al usar el programa TANKS o las ecuaciones del AP-42, ya que se requieren más recursos para reunir los datos de entrada que si se usaran otras aproximaciones (INECC, 2005). El programa TANKS tiene una base de datos sobre productos químicos para más de 100 líquidos orgánicos, y datos meteorológicos de más de 250 ciudades en EU. El usuario puede añadir nuevas sustancias y ciudades (con datos meteorológicos) a su propia versión de la base de datos. Los estilos de tanque incluidos en el programa incluyen los de techo

fijo, tanto verticales como horizontales, y los de techo flotante tanto interno como externo. El tanque puede contener uno o múltiples componentes líquidos. Las ecuaciones para estimar emisiones que forman la base del software fueron desarrolladas por el American Petroleum Institute (API) (US. EPA, 1996).

Una vez realizada la estimación de las emisiones en los puntos de interés, se procede a buscar soluciones para evitar y disminuir la emisión de vapores orgánicos a la atmósfera. Para el tratamiento de COV's existen varias tecnologías aplicables según la concentración y el caudal de los contaminantes, la temperatura de los gases, entre otros parámetros. A continuación, se describe brevemente cada uno de estas tecnologías.

## **Tecnologías para el tratamiento de emisiones de COV's**

### **Tecnologías destructivas**

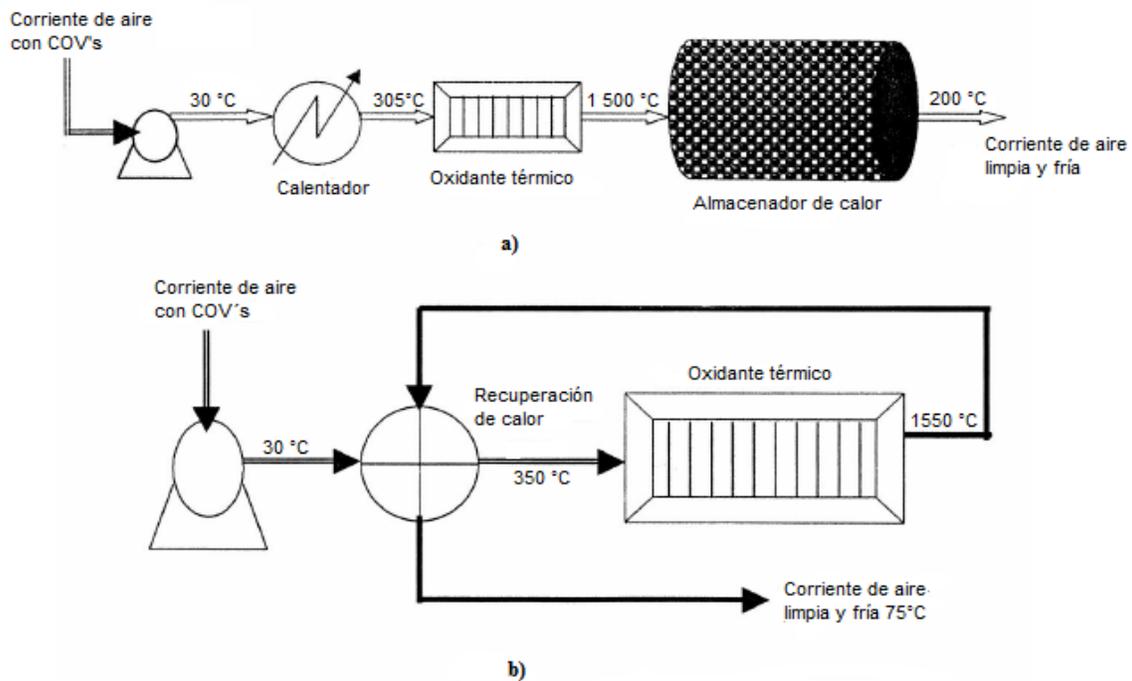
Son aquellas en las que los COV's se transforman en otras sustancias por medio de un procedimiento adecuado. Mediante estas no es posible recuperar dichos compuestos para reutilizarlos posteriormente. Dichas tecnologías son (Villén, 2010):

#### **1. Oxidación térmica regenerativa**

Los COV's se oxidan en una cámara de combustión con quemador y se transforman en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Se caracteriza por la presencia de unas torres (normalmente 2 o 3) rellenas de un material cerámico que retiene y cede el calor de combustión al aire tratado durante los sucesivos ciclos del proceso. La temperatura de trabajo se sitúa entre los 750 y los 1 250 ° C. Con estas torres se consigue una eficiencia de recuperación térmica superior al 95%. Es por tanto, una tecnología con un reducido consumo de combustible y si la concentración de los disolventes es superior a 1,5–2g/Nm<sup>3</sup>, puede llegar a ser un proceso autotérmico con un consumo prácticamente nulo.

## 2. Oxidación térmica recuperativa

Los sistemas recuperativos capturan la energía térmica mediante un intercambiador metálico de calor simple, el cual generalmente es un diseño de tubo y carcasa. La ventaja sobre el sistema regenerativo proviene del período de tiempo relativamente corto requerido para que este funcione, ya que el calor necesario para que los sistemas de regeneración alcancen las condiciones de operación se logra en una cantidad de tiempo mayor y además requiere grandes insumos de combustibles, mientras que el intercambiador de calor de regeneración alcanza las condiciones de funcionamiento en cuestión de minutos.

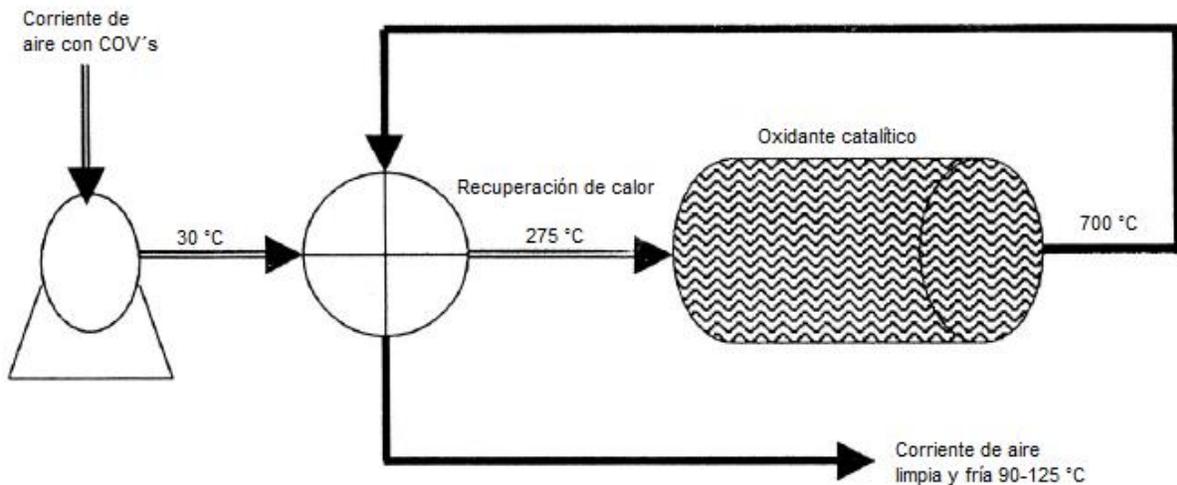


**Figura 6.** Esquema de la oxidación térmica. a) Oxidación térmica regenerativa. b) Oxidación térmica recuperativa.

*Fuente: Faisal, K; Alope, G. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries.*

### 3. Oxidación catalítica

La oxidación catalítica es similar a la térmica, sin embargo, un catalizador dentro del sistema disminuye la energía de activación requerida para la oxidación total, por lo que esta ocurre a temperaturas menores, generalmente entre 300 y 450 °C, de esta forma la oxidación de COV's realizada en presencia de catalizadores reduce drásticamente el consumo de combustible adicional y la formación de óxidos de nitrógeno. Los gases por depurar deben ser calentados hasta alcanzar la temperatura de funcionamiento del catalizador. Este calor necesario es suministrado por un quemador de gas o un calentador eléctrico (Villén, 2010).



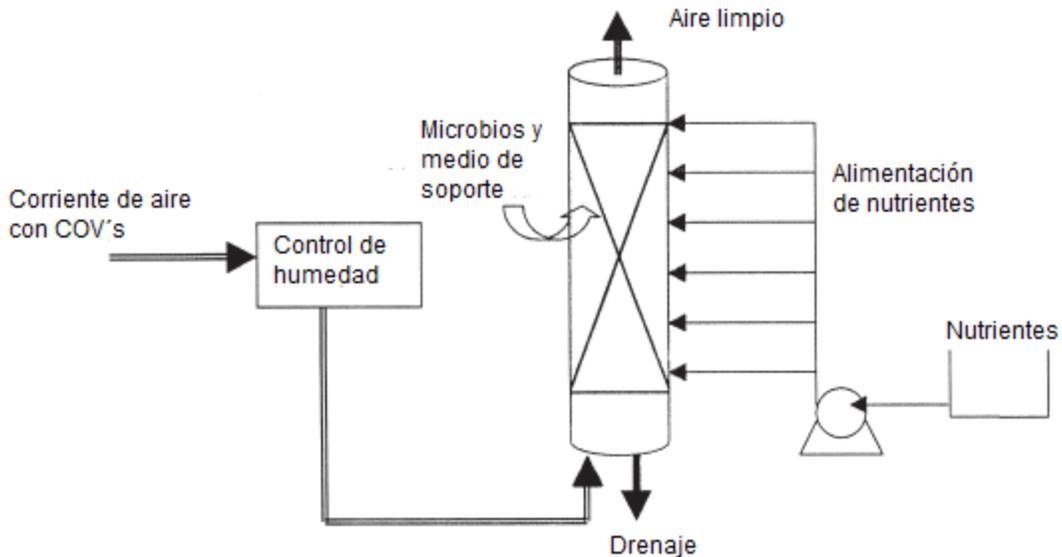
**Figura 7.** Esquema de oxidación catalítica.

*Fuente: Faisal, K; Alope; G. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries.*

### 4. Biofiltración

Se define como todo proceso biológico utilizado para el control o tratamiento de compuestos volátiles orgánicos e inorgánicos presentes en la fase gaseosa. En la biofiltración, los microorganismos son los responsables de la degradación biológica de los contaminantes volátiles contenidos en corrientes de aire residual. Durante el proceso de biofiltración, el aire contaminado pasa a través de los macroporos del material filtrante que sirve de soporte a

bacterias en crecimiento. La degradación de los contaminantes ocurre previa transferencia del aire a un medio líquido en donde es utilizado como fuente de carbono y energía (compuestos orgánicos) o como fuente de energía (compuestos inorgánicos) (Villén, 2010).



**Figura 8.** Esquema de un sistema de biofiltración típico.

*Fuente: Faisal, K; Alope; G. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries.*

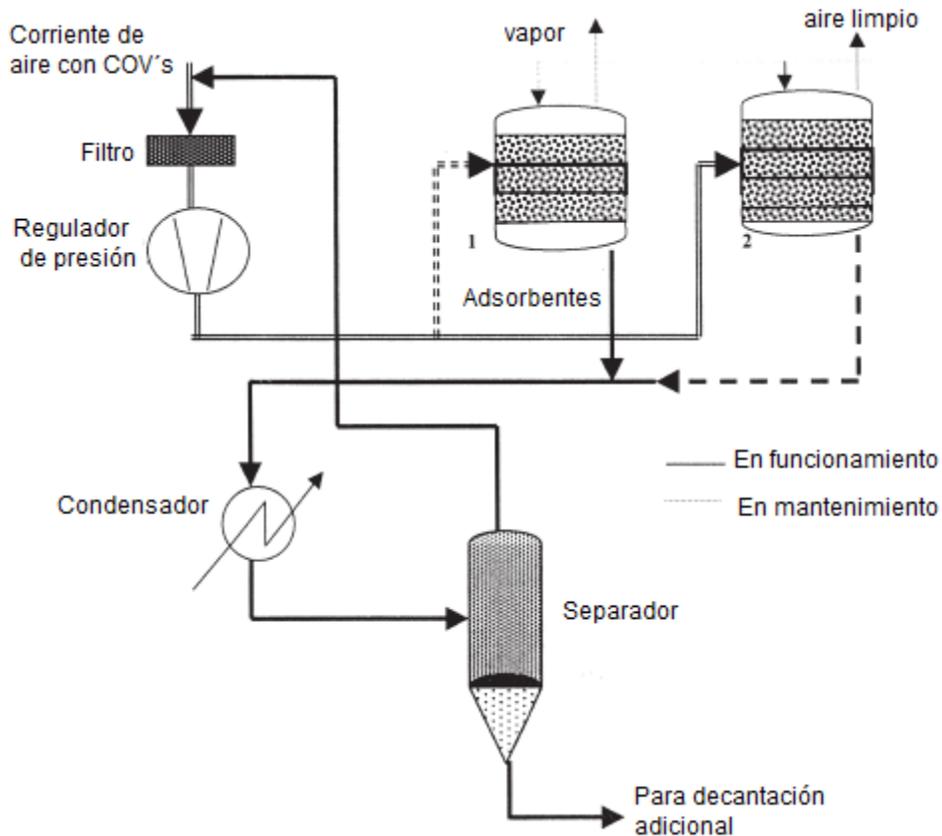
## Tecnologías no destructivas

Consisten en la separación física o química de los COV's del aire por tratar. Mediante estas se pueden recuperar estos compuestos para darles un uso posterior, dichas tecnologías son (Villén, 2010):

### 1. Adsorción

La adsorción se refiere a procesos donde las moléculas de COV's son removidas de la corriente gaseosa al transferirse a la superficie sólida del adsorbente. La molécula del contaminante es

ligeramente retenida en la superficie del adsorbente por débiles fuerzas electrostáticas, de manera que el material puede ser fácilmente regenerado. El carbón activado es el adsorbente más usado actualmente para retirar COVs, y existen tres tipos comunes: granular activado, polvo activado y fibra de carbono (Villén, 2010).



**Figura 9.** Esquema típico de una planta de adsorción con carbón activado.

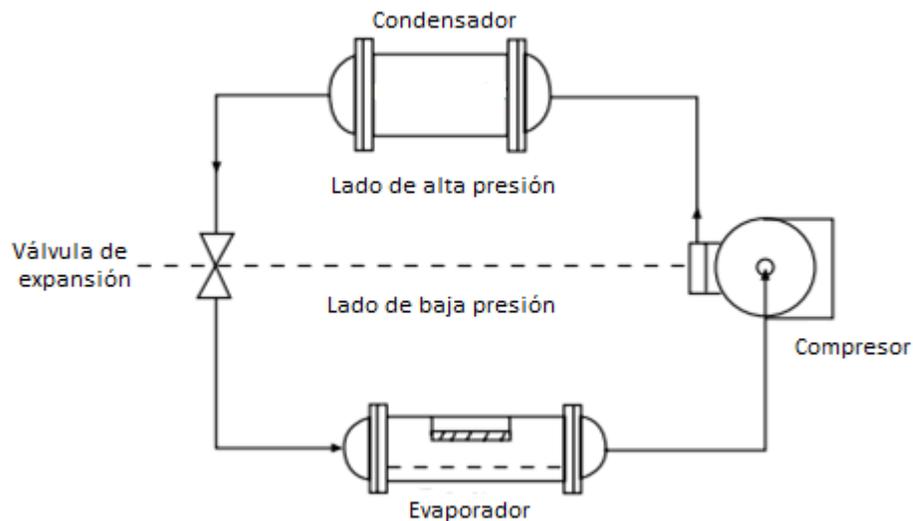
*Fuente: Faisal, K; Alope; G. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries.*

## 2. Condensación

La condensación es una técnica de separación en la cual uno o más de los componentes volátiles de una mezcla son separados de los vapores restantes por medio de la saturación, seguida por un cambio de fase. El cambio de fase de gas a líquido puede ser obtenido de dos maneras: la presión

del sistema puede aumentarse a una temperatura dada o esta última puede ser disminuida a presión constante. Los condensadores refrigerados son utilizados como dispositivos de control de la contaminación ambiental para el tratamiento de corrientes de emisiones con altas concentraciones de COV's.

En estos sistemas se emplean refrigerantes como el amoníaco (R-717) y los clorofluorocarbonos como el clorodifluorometano(R-22) o el diclorodifluorometano(R-12). Debido a que este último causa abatimiento de la capa de ozono, se ha impulsado el desarrollo de refrigerantes sustitutos (US.EPA, 1995.c).



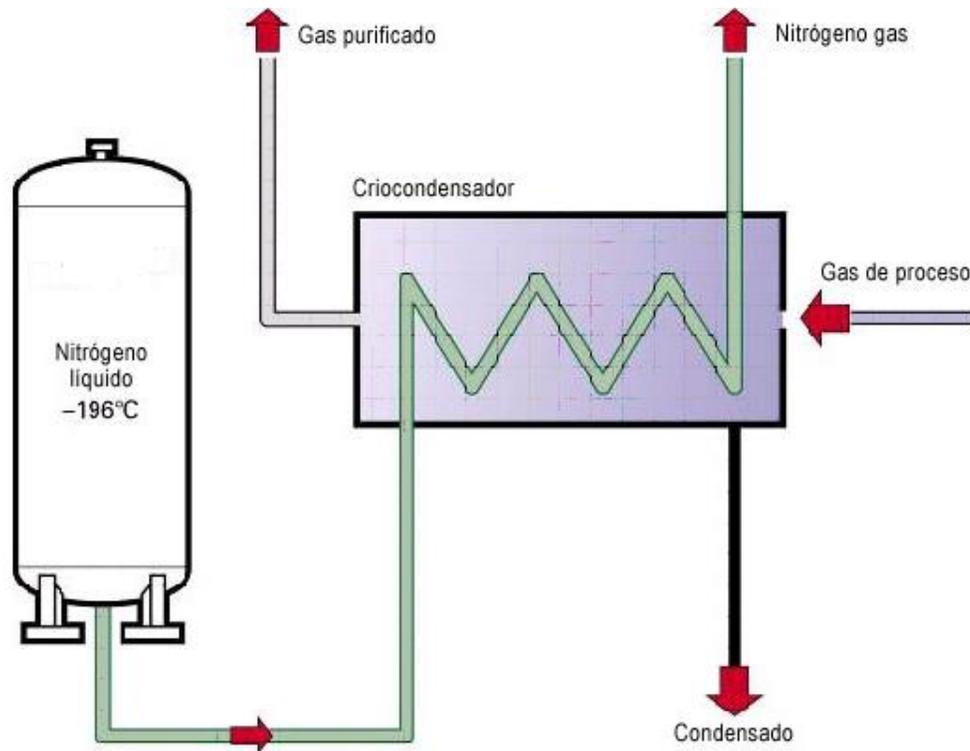
**Figura 10.** Esquema del proceso de condensación.

*Fuente: US.EPA, 1995 Capítulo 2. Condensadores refrigerados.*

### 3. Condensación criogénica

Este proceso se basa en el enfriamiento a temperaturas extremadamente bajas del aire por tratar, mediante nitrógeno líquido u otro fluido criogénico, en un proceso de intercambio de calor directo, las ventajas de usar el nitrógeno como refrigerante es que este no es tóxico, no es corrosivo y no es inflamable, además no está dentro de la clasificación de sustancias agotadoras de la capa de ozono, como otros refrigerantes (NFESC, 2000).

El aire contaminado se enfría progresivamente en los condensadores, por debajo de su punto de rocío, produciéndose la condensación de los COV's y su separación de la fase gas. Este tipo de tecnología tiene una eficiencia de 99% debido a que la condensación se realiza a bajas temperaturas (Carmichael, 1996).



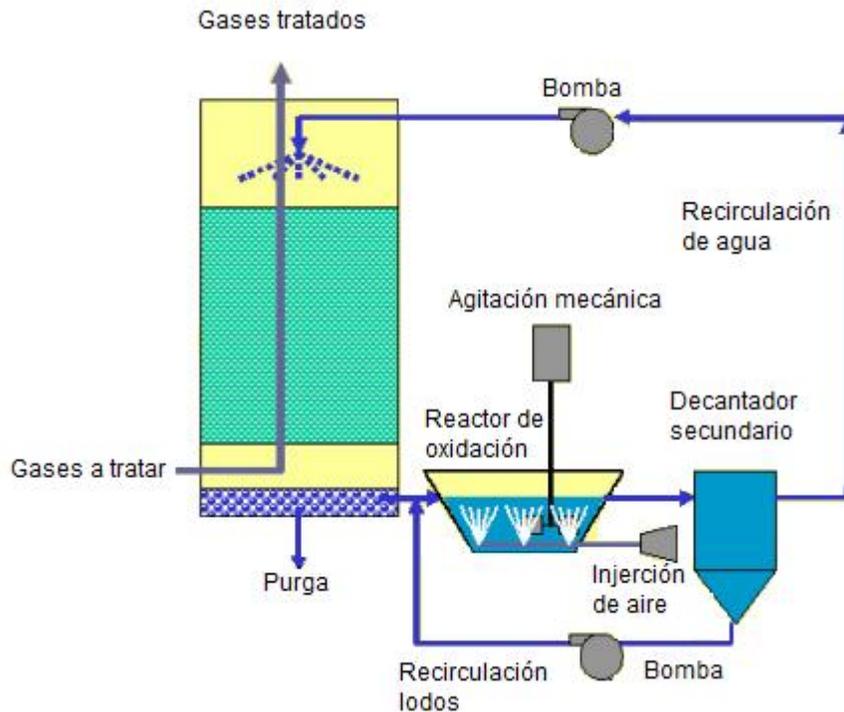
**Figura 11.** Esquema de condensación criogénica.

*Fuente: Messer. Criodensación. <https://my.messergroup.com/es/web/solvent-recovery/kryokondensation-verfahrenstechnik>*

#### 4. Absorción

En esta tecnología, se hace pasar el aire a tratar a través de un lecho con carbón activo que retiene el contaminante. El carbón activo se va cargando de COV's y llega un momento en que se satura y pierde la capacidad adsorbente. En este punto tenemos dos posibilidades: a) desechar

este carbón, gestionarlo como residuo y sustituirlo por uno nuevo. b) Regenerar el carbón con vapor o con un gas inerte (nitrógeno). Con la regeneración se pueden recuperar los disolventes y reutilizarlos en el proceso productivo (Villén, 2010).

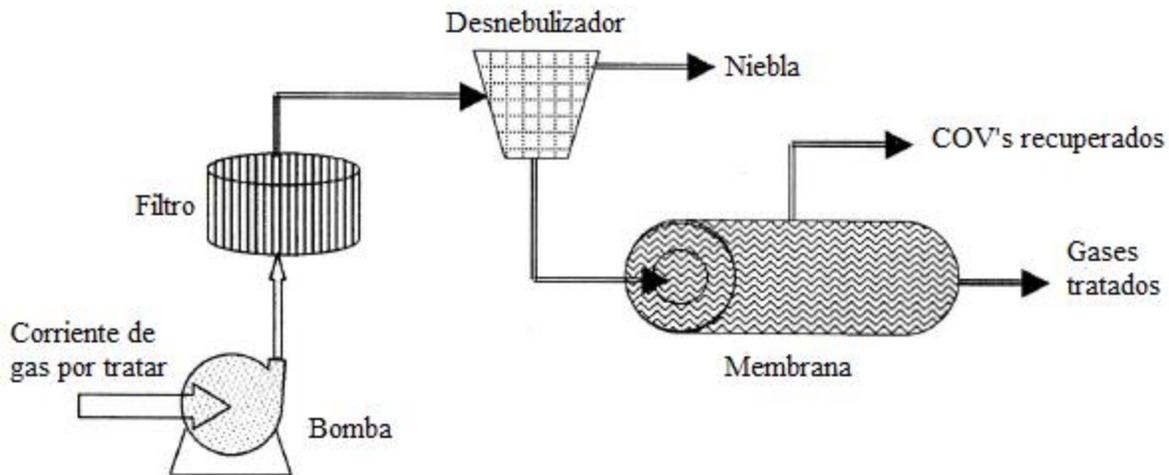


**Figura 12.** Esquema de funcionamiento de un sistema de absorción de lavado de gases.

*Fuente: Sistemas y tecnologías ambientales. <http://www.camaramadrid.es/doc/linkext/7-sistemas-tratamiento-olores.pdf>*

## 5. Membrana

La separación con membranas utiliza una estructura basada en compuestos poliméricos semipermeables para separar los vapores orgánicos de la corriente gaseosa. La fuerza impulsora para el flujo de aire es el gradiente de presión a través de la membrana conseguido con ayuda de una bomba de vacío, o bien de un gas de barrido. El compuesto permeado concentrado puede recuperarse en una unidad de condensación. Las membranas más apropiadas para esta aplicación son de 10 a 100 veces más permeables a los COV's que al aire. Aunque es un sistema de tratamiento que da buenos resultados, todavía se encuentra en su fase experimental (MAPFRE, 2002).



**Figura 13.** Esquema del proceso de tratamiento de COV's mediante separación por membranas.

*Fuente: Faisal, K; Alope; G. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. Journal of loss prevention in the process industries.*

**Cuadro 3.** Características generales de los sistemas de tratamiento de emisiones de COV's.

Sistema de tratamiento	Eficiencia promedio	Indicaciones
Separación con membranas selectivas	90-99.9%	Rango de aplicación: 10-100 m <sup>3</sup> /h
Condensación	Condensación: 50-98% Criocondensación: 95-99.95%	Rango de aplicación: Flujo: 100-100.000 m <sup>3</sup> /h Concentración: 50-100 g/m <sup>3</sup> Rango de aplicación (criocondensación): Flujo: 10-10.000 m <sup>3</sup> /h Concentración: 2-50 g/m <sup>3</sup> Presión: 20 mbar-6 bar
Adsorción	95-99.99%	Rango de aplicación para adsorción regenerativa:

		<p>Flujo: 100-100.000 m<sup>3</sup>/h  Concentración: 0,1-10 g/m<sup>3</sup>  Presión: 1-20 atm  Rango de aplicación para adsorción no regenerativa:  Flujo: 10-1.000 m<sup>3</sup>/h  Concentración: 0.01-1.2 g/m<sup>3</sup></p>
Absorción	95-99.99%	<p>Rango de aplicación:  Flujo: 100-100.000 m<sup>3</sup>/h  Concentración: 10-50 g/m<sup>3</sup></p>
Oxidación térmica	95-99.0%	<p>Rango de aplicación:  Flujo: 1.000-100.000 m<sup>3</sup>/h  Concentración: 2-100 g/m<sup>3</sup></p>
Oxidación catalítica	95-99%	<p>Rango de aplicación:  Flujo: 1.000-100.000 m<sup>3</sup>/h  Concentración: 2-100 g/m<sup>3</sup></p>
Biofiltración	60-95%	<p>Rango de aplicación:  &gt;50 m<sup>3</sup>/h  Concentración: de algunos mg/m<sup>3</sup> hasta arriba de 5 g/m<sup>3</sup></p>

*Fuente: Jiménez, J. 2007. Análisis de la problemática de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en un centro de refino. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.*

## **METODOLOGÍA**

### **Alcance**

El alcance de este estudio será la estimación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's) en el plantel de RECOPE ubicado en El Alto de Ochomogo, mediante un inventario de estas en el área de cargaderos de camiones cisterna y en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper.

Una vez obtenida la cantidad de vapores orgánicos que se emiten en el área de cargaderos, se procederá a realizar la selección del sistema de tratamiento de dichas emisiones, revisando la capacidad de flujo de la corriente gaseosa que cada tecnología puede tratar, así como otras características de diseño de las mismas, de manera que la elegida sea capaz de reducir la emisión de estos gases a la atmósfera y así, disminuir los efectos adversos provocados por estos compuestos en el ambiente y la salud.

#### **a) Caracterización de la operación de carga y almacenamiento de producto limpio en el plantel El Alto**

La zona del plantel El Alto donde se evidencia mayor presencia de emisiones de COV's es el área de cargaderos de producto limpio, ya que es en esta y sus alrededores donde se perciben fuertes olores a vapores de combustible, es por ello que este estudio se concentrará en esta área del plantel. También se estimarán las emisiones de COV's en los tanques de almacenamiento de combustible.

Para la caracterización de esta operación se realizarán visitas técnicas al área de cargaderos y se entrevistará al jefe de los patios de carga de producto limpio. La información que se desea recopilar mediante estas actividades es:

- El proceso completo de carga de camiones cisterna, desde que ingresan hasta que salen del plantel.
- El método de carga de los camiones.
- La cantidad de brazos de carga y tipo de producto que despachan.
- La cantidad de operarios y los turnos de trabajo.
- La cantidad de camiones que tienen inscritos en la base de datos y sus características principales.
- La cantidad de vehículos cisterna promedio que reciben al día.
- Las medidas de seguridad que deben tomar durante el proceso.

También se llevarán a cabo las siguientes actividades:

- Revisar los manuales de procedimientos referentes a la operación de carga de camiones cisterna.
- Investigar las principales características de los tanques de almacenamiento de producto limpio.
- Solicitar un historial anual de ventas de producto limpio en plantel El Alto.
- Investigar las características y las propiedades físicas y químicas del producto limpio distribuido por RECOPE.

**b) Inventario de emisiones de COV's en el área de cargaderos y en los tanques de almacenamiento de gasolinas del plantel El Alto**

El inventario de emisiones se realizará en dos zonas del plantel: en el área de cargaderos de producto limpio y en los tanques de almacenamiento de combustible. En la primera debido a la presencia de fuertes olores a vapores orgánicos durante dicha operación y en la segunda, para conocer los niveles de emisión.

### i. Estimación de las emisiones en la carga de camiones cisterna

Esta estimación se realizará siguiendo la metodología expuesta en el capítulo 5.2 del AP-42 de la EPA, para calcular las emisiones durante el proceso de transporte y venta de combustibles. La siguiente ecuación se empleará para estimar los factores de emisión para cada producto.

$$EF_{UL} = 12.46 \times \frac{SPM}{T}$$

**Ecuación 1.** Factor de emisión de pérdida de carga

*Fuente: US. EPA. 1995a. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42), capítulo 5.2*

Donde:

$EF_{UL}$  = Factor de emisión de pérdida de carga (lb/1000 gal).

S = Factor de saturación, depende del tipo de llenado de los camiones cisterna.

P = Presión de vapor real de la gasolina (libras por pulgada cuadrada absoluta [psia]).

M = Masa molar de los vapores (lb/lb-mol).

T = Temperatura de la gasolina cargada (°R).

La temperatura promedio de las gasolinas durante el proceso de carga se consultará al Departamento de Distribución del El Alto.

El factor de saturación “S” depende de la forma en la cual se llenan de combustible los vehículos cisterna, ya sea que se introduzca el brazo de carga totalmente en el camión (caña sumergida) o se coloque a nivel de las escotillas ubicadas en la parte superior del vehículo (por salpicadura). También se debe considerar si los camiones están limpios o traen las paredes internas impregnadas con producto residual y si el proceso de carga cuenta con un sistema de desplazamiento de vapores. En el cuadro 4 se muestran los criterios de selección de este factor.

**Cuadro 4.** Factores de saturación (S) para calcular las pérdidas de carga de petróleo líquido.

Tipo de servicio	Factor de saturación en carga por salpicadura	Factor de saturación en carga sumergida
Camión cisterna limpio	1.45	0.50
Normal (Paredes del tanque impregnadas con productos anteriormente cargados)	1.45	0.60
Con sistema de desplazamiento de vapores	1.00	1.00

*Fuente: US. EPA.1995a.Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos. (AP-42), capítulo 5.2*

### Determinación de la presión de Vapor Real

La presión de vapor real de los productos, se calculará mediante los métodos que se encuentran en la sección 7.1 del AP-42, correspondiente a la estimación de las emisiones en los tanques de almacenamiento de líquidos orgánicos. A continuación se describe de manera breve cada uno de ellos.

$$P = e^{\left(A - \left(\frac{B}{T_l}\right)\right)}$$

**Ecuación 2.** Cálculo de la presión de vapor real para productos derivados del petróleo.

*Fuente: US. EPA. 1995. b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

Donde:

P= Presión de vapor real (psi)

A=Constante en la ecuación (adimensional)

B=Constante en la ecuación (°R)

T<sub>l</sub>=Temperatura promedio de líquido (°R)

Las constantes A y B de la ecuación 2 están en función de la presión de vapor de Reid y de la pendiente “S”, la cual corresponde a la pendiente de destilación a un 10% de volumen evaporado

del producto de interés. Seguidamente se presenta un cuadro que contiene los valores de esta pendiente según el producto derivado del petróleo de interés y las ecuaciones que permiten calcular las constantes A y B.

**Cuadro 5.** Factor “S”, pendiente de destilación (ASTM-D86) a 10% de volumen evaporado para productos derivados del petróleo.

<b>Producto derivado del petróleo</b>	<b>Presión de vapor de Reid. PVR (psi)</b>	<b>Pendiente “S” ASTM-D86. Pendiente de destilación a 10% de volumen evaporado (°F/vol%)</b>
Gasolina de avión	ND	2,0
Naphtha	2-8	2,5
Gasolina	ND	3,0
Naphtha liviana	9-14	3,5

ND=No hay datos

*Fuente: US. EPA. 1995 b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

$$A = 15,64 - 1,854S^{0,5} - (0,8742 - 0,3280S^{0,5})\ln(PVR)$$

**Ecuación 3.** Constante A de la ecuación de la presión de vapor real para productos derivados del petróleo.

*Fuente: US. EPA. 1995 b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

Donde:

S= Factor S (cuadro 5)

PVR= Presión de vapor de Reid (psi)

$$B = 8\,742 - 1\,042 S^{0.5} - (1\,049 - 179,4S^{0.5})\ln(PVR)$$

**Ecuación 4.** Constante B de la ecuación de la presión de vapor real para productos derivados del petróleo.

*Fuente: US. EPA. 1995 b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

Donde:

S= Factor S (cuadro 5)

PVR= Presión de vapor de Reid (psi)

Por medio del nomograma (anexo 1) “Presión de vapor real de ciertos productos derivados del petróleo de acuerdo con la presión de vapor de Reid y la temperatura superficial del líquido”, presente en la sección 7.1 del AP-42 de EPA, se puede estimar el valor de presión de vapor real de un determinado producto derivado del petróleo.

Interpolando en el cuadro 6, se puede encontrar el dato de presión de vapor real y el peso molecular de un producto determinado, conociendo la presión de vapor de Reid de este.

**Cuadro 6.** Propiedades físicas de la gasolina.

Presión de vapor Reid de la gasolina. PVR (psi)	Peso molecular del vapor a 60°F	Presión de vapor real (psi)						
		40 °F	50°F	60°F	70°F	80°F	90°F	100°F
13	62	4,7	5,7	6,9	8,3	9,9	11,7	13,8
10	66	3,4	4,2	5,2	6,2	7,4	8,8	10,5
8,3	68	2,7888	3,444	4,2188	5,1284	6,1891	7,4184	8,8344

*Fuente: US. EPA. 1995 b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

$$VMW_i = VMW_x + \left( \frac{PVR_x - PVR_i}{PVR_x - PVR_n} \right) (VMW_n - VMW_x)$$

**Ecuación 5.** Peso molecular del vapor interpolado para PVR 9

*Fuente: Randian International LLC, 1997. Cuaderno de trabajo para la capacitación avanzada en la metodología para el proyecto del inventario de emisiones de México.*

$$TVP_i = TVP_x - \left( \frac{PVR_x - PVR_i}{PVR_x - PVR_n} \right) (TVP_x - TVP_n)$$

**Ecuación 6.** Presión de vapor real interpolada para PVR 9

*Fuente: Randian International LLC, 1997. Cuaderno de trabajo para la capacitación avanzada en la metodología para el proyecto del inventario de emisiones de México.*

Donde:

VMW<sub>i</sub>: Peso molecular del vapor interpolado para PVR 9

VMW<sub>x</sub>: Peso molecular del vapor a la PVR máxima PVR (10) en el intervalo de interpolación.

VMW<sub>n</sub>: Peso molecular del vapor a la PVR mínima (8,3) en el intervalo de interpolación.

RVP<sub>i</sub>: PVR interpolada (9)

RVP<sub>x</sub>: PVR máxima (10)

RVP<sub>n</sub>: PVR mínima (8,3)

TVP<sub>i</sub>: Presión de vapor real interpolada para PVR 9

TVP<sub>x</sub>: Presión de vapor real a la PVR máxima (10)

TVP<sub>n</sub>: Presión de vapor real a la PVR mínima (8,3).

Una vez obtenidas las variables de la ecuación 1 y realizado el cálculo de los factores de emisión, las pérdidas totales de la carga de camiones cisterna se calcularán mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Emisiones} = \sum_{i=1}^n EF_{UL,CLV} \times \text{Combustible}_i$$

**Ecuación 7.** Emisiones totales de la carga de camiones cisterna.

*Fuente: Randian International LLC, 1997. Cuaderno de trabajo para la capacitación avanzada en la metodología para el proyecto del inventario de emisiones de México.*

Donde:

Emisiones = Emisiones totales de la carga de camiones cisterna (lb/año).

n = Cantidad de modos de operación y tipos de combustible diferentes.

EF<sub>UL,CL</sub> = Factor de emisión de la carga controlada o no de vehículos cisterna para el modo de operación o el tipo de combustible i (lb/1 000 gal).

Combustible i = Cantidad anual de combustible entregado por cada modo de operación o tipo de combustible i (gal/año).

Para obtener el volumen de gases por tratar, se dividirá la masa de emisiones por la densidad de los vapores de las gasolinas. Dicha densidad se calculará por medio de la ecuación de los gases ideales, tal como lo indica el capítulo 7.1 del AP-42 de la EPA.

$$\rho = \frac{PM \times P}{T \times R}$$

**Ecuación 8.** Ecuación de los gases ideales para encontrar la densidad de los vapores de gasolina.

*Fuente: US. EPA. 1995 b. Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

Donde:

PM= Peso molecular de los vapores de gasolina (lb/lb-mol)

T= Temperatura promedio diaria de la gasolina (°R)

P= Presión de vapor de la gasolina a la temperatura promedio diaria (psi)

R= Constante de los gases ideales  $10.731 \frac{\text{psi} \cdot \text{ft}^3}{\text{lb} \cdot \text{lb-mol} \cdot \text{°R}}$

**ii. Estimación de las emisiones en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y superior**

Para la realización de esta parte del inventario de emisiones, se utilizará el software TANKS 4.0.9d de la EPA, el cual modela las pérdidas de vapores de gasolina en los tanques de almacenamiento. El cálculo mediante este programa se realiza seleccionando el tipo de tanque al cual se le van a calcular las pérdidas evaporativas. Para el caso particular de este estudio, todos los tanques de almacenamiento son de techo flotante interior. Una vez seleccionado el tipo de tanque, el programa despliega una ventana con cinco pestañas, las cuales se describen seguidamente:

**Identificación:** en esta pestaña se indica el número de identificación del tanque, una descripción general, la provincia, la ciudad y la compañía a la cual pertenece.

**Características físicas:** acá se incorporan datos de diseño del tanque. Para los de techo flotante, la información por completar es la siguiente:

**Características del tanque:**

- Diámetro
- Volumen
- Cantidad de veces al año que es llenado
- ¿El tanque es auto-soportado?
- Número de columnas
- Diámetro efectivo de la columna
- Condición interna de las paredes
- Color de la pintura de las paredes
- Condición en la que se encuentran las paredes
- Color del techo
- Condición en la que se encuentra el techo

**Tipo de sellos:** el sistema de sellado se utiliza para controlar las pérdidas por evaporación entre el espacio anular entre el perímetro o borde de la cubierta y el cuerpo del tanque, para permitir que se mueva el techo flotante dentro de este.

- Tipo de sello primario: zapata mecánica, limpiador y templador flexibles.
- Tipo de sello secundario (acoplado sobre el sello primario): montado sobre la zapata mecánica o sobre un aro.

### **Características de la plataforma**

- Tipo de cubierta o plataforma (techo flotante): atornillada o soldada.
- Categoría de la configuración de los accesorios de la plataforma: Típica o detallada.

Nota: La configuración típica se refiere a la que posee los siguientes accesorios: escotilla de acceso, columnas de soporte, flotadores de medición, puerto de acceso de medición o muestreo, rompedor de vacío, drenaje de la plataforma, soporte de la cubierta, cerco de venteo, escaleras de mano, poste guía no ranurado (no perforado) y poste guía ranurado (perforado). Si no posee algunos de estos o tiene otros que no estén en esta lista, la configuración es del tipo “detallada” y se debe de especificar en el software.

**Selección del sitio:** En esta parte se selecciona el lugar en el cual están ubicados los tanques. Como el software está diseñado según las condiciones climatológicas de todas las ciudades de Estados Unidos y la estimación de las emisiones se realizará en el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo, se deben introducir previamente los datos climatológicos que el programa pide. Esta información se obtendrá por medio Instituto Meteorológico Nacional (IMN).

**Contenido del tanque:** en esta pestaña se selecciona la categoría a la que pertenece el contenido del tanque, si es un líquido orgánico, un destilado del petróleo o un aceite crudo. En el caso de este estudio, se escogerá la segunda opción e inmediatamente, se seleccionará que el producto es un compuesto simple y que corresponde a la gasolina PVR 9.

**Cálculos mensuales:** En esta última sección, se genera el reporte de la estimación de las emisiones. Se debe indicar al programa que los resultados se quieren presentar mensualmente y de manera detallada.

**c) Selección del sistema de tratamiento de emisiones de COV's para el plantel El Alto**

Para la selección del sistema de tratamiento de emisiones de COV's, se consultará en la literatura sobre las tecnologías existentes, para conocer su rango de aplicación según caudal y concentración y las características generales de diseño de las mismas. Además se utilizará el flujo volumétrico de la corriente de vapores de gasolina por tratar, calculado en el inventario de emisiones en la zona de cargaderos, para ubicar ese flujo entre el rango aplicable para cada tecnología. También se analizarán las ventajas y desventajas de cada sistema de tratamiento de esos gases.

## **CAPÍTULO 1**

### **Caracterización de la operación de carga y almacenamiento de producto limpio en el plantel El Alto**

La carga de producto limpio en el plantel El Alto es una de las operaciones más importantes, debido a que es en esta donde se despachan los productos a los transportistas que se encargan de distribuirlos a todas las estaciones de servicio del área de influencia del plantel y así cumplir con la demanda de combustibles del país.

El proceso se realiza de lunes a sábado en dos turnos atendido por siete operarios cada uno, el primero de 7:00 a.m a 3:00 p.m y el segundo de 11:00 a.m a 7:00 p.m. En promedio se atienden 100 transportistas por día y siete camiones pueden estar cargando combustible al mismo tiempo. El tiempo de carga ronda los cinco minutos por cada 1 000 galones (Padilla, 2013).

Se tienen registrados 1033 camiones cisternas en este plantel, algunos realizan operaciones de carga diariamente, otros según la demanda. En el cuadro 7, se presenta un resumen de la cantidad de cisternas según el número de compartimientos, debido a que no todos los camiones tienen el mismo diseño, el tamaño de los compartimientos es variable, es por ello que a continuación se presentan las capacidades mínimas, máximas y promedio de pueden tener estos (RECOPE, 2013).

**Cuadro 7.** Cantidad de camiones cisternas registrado en el plantel El Alto según el número de compartimientos y capacidades.

Número de compartimientos	Cantidad de camiones cisterna	Capacidad máxima promedio de los compartimientos (L)	Capacidad mínima promedio de los compartimientos (L)	Capacidad promedio de los compartimientos (L)
1	400	80 820	475	22 710
2	22	32 550	1 003	15 140
3	69	17 600	1 610	3 790
4	308	15 140	1 510	3 790
5	210	13 630	1 120	3 790
6	21	11 460	1 900	3 790
7	2	9 360	2 840	3 790
8	1	3 790	3 650	3 700

*Fuente: Departamento de Distribución, plantel El Alto.*

En este plantel existen cinco ranks de carga, de los cuales dos de ellos tienen seis brazos de carga (dos de gasolina súper, dos de regular y dos de diésel), dos tienen tres cargaderos (uno de súper, uno de regular y otro de diésel) y uno tiene dos brazos de carga (uno de diésel y uno de kerosene). En la siguiente figura se presentan los dos ranks de carga que poseen seis brazos.



**Figura 14.** Área de cargaderos de combustible del plantel El Alto

*Fuente: Sánchez, S. 2012. Cuantificación de las emisiones de gases de efecto invernadero del plantel El Alto en Ochomogo, RECOPE.*

Existen tres documentos que especifican los procedimientos por seguir, para realizar con éxito la operación, los cuales son: Instructivo para la revisión de los camiones cisternas que ingresan a los planteles de RECOPE (RECOPE, 2007); Manual para la revisión de camiones cisterna en los cargaderos DN-02-03-001 de RECOPE (RECOPE, 2007) y Manual de carga de producto limpio de RECOPE. DN-02-03-003 (RECOPE, 2009).

## **1.1 Procedimientos por seguir durante el desarrollo de la operación de carga de producto limpio en el plantel El Alto**

### **1.1.1 Instructivo para la revisión de los camiones cisternas que ingresan al Plantel AF-04-03-001 de RECOPE**

La revisión de los camiones cisternas inicia cuando este ingresa al plantel, en ese momento el oficial de seguridad debe realizar las siguientes acciones:

- Verificar que el transportista ingrese debidamente uniformado (camisa gris, pantalón azul y zapatos de seguridad).
- Revisar que el transportista no ingrese con recipientes cerrados de plástico o metal, que no formen parte integral del camión.
- Identificar el número de placa del camión, RS (Semi-remolque) o C (carga), el cual debe coincidir con el anotado en el Permiso Original de Transporte de Hidrocarburos, emitido por el MINAET (T.C). De no tener placa, debe portar un permiso vigente por pesos y dimensiones, extendido por el MOPT. El original del T.C debe estar vigente y portarse en el camión, o bien una copia autenticada por un abogado.
- No permitir el ingreso al plantel si el vehículo no cumple con lo anterior y solicitar su retiro de la entrada principal.
- Asegurarse de que las canoas de la cisterna estén limpias y no tengan marchamos en los compartimientos de entrada (manhole).

- Verificar que el camión tenga en la cabina un extintor de 2.7 kilogramos y otro en el tanque de 9.07 kilogramos como mínimo, sin candados o seguros que impidan su uso expedito.
- Anotar el nombre y número de cédula del transportista, la placa del camión, la fecha y hora de entrada, en la Hoja de control de visitantes y transportistas. Además de la firma del chofer.
- No permitir el ingreso al plantel a los camiones que porten las argollas ubicadas en las bocas de salida de los compartimentos sin soldar.
- Revisar que los vehículos que transportan varios productos, no lleven colocados múltiples o manifolds que unan las salidas en una sola (a menos que transporten el mismo producto).
- Reportar al inspector de patio y al inspector de facturación de turno todo camión que se detecte con un múltiple en la tubería de salida.
- Entregar el carné al transportista.
- Indicar al transportista que puede ingresar al plantel y que se estacione en el patio de espera. Así se da por un concluido, en el proceso de entrada.

Cabe recalcar que la entrega del carné para el ingreso del transportista al plantel en el portón se realiza de 6:00 a.m. a 6:30 a.m. En ese período de tiempo se permite el ingreso de un número de vehículos determinado, en el caso del plantel El Alto, se admite un máximo de 12. A las 7:00 am, se ajusta el número de camiones autorizados según el espacio disponible en el área de espera. A las 2:30 pm, se debe anotar en la bitácora de la caseta del guarda, la lista de camiones cisterna que se encuentran fuera del portón, según la lista previa suministrada por el supervisor del patio de carga, además debe estar firmada por el oficial de seguridad y el inspector de patio.

Una vez concluido el protocolo de entrada, el operario de distribución debe realizar la revisión de los camiones cisternas, de conformidad con lo establecido con el siguiente manual.

### **1.1.2 Manual para la revisión de camiones cisterna en los cargaderos DN-02-03-001 de RECOPE**

Las revisiones correspondientes para la carga de cualquier tipo de hidrocarburo son:

- Que el camión esté bien alineado con el cargadero.
- Que el freno de estacionamiento esté activo.
- Que el motor del vehículo cisterna esté apagado.
- Que los dispositivos eléctricos como el radio receptor y el transmisor estén apagados.
- Revisar que las válvulas de escotilla y de la salida estén bien cerradas y marchamadas.
- Conectar el cable de puesta a tierra.
- Colocar el sensor de nivel (de sobre llenado) en posición.

Revisar que los siguientes datos correspondan a la solicitud de combustible del camión cisterna:

- Número de placa.
- El comportamiento indicado debe tener la capacidad para contener la cantidad del producto solicitado, conforme a la rotulación de nivel y capacidad calibrada.
- El tanque del camión cisterna debe estar completamente vacío.
- La cantidad de marchamos anotados en el documento debe coincidir con las entradas y salidas de los compartimientos del camión.

Una vez cumplidos los requisitos establecidos en los procedimientos anteriores, se procede a realizar el proceso de carga de producto limpio, de acuerdo con lo establecido en el siguiente manual de proceso.

### **1.1.3 Manual de carga de producto limpio de RECOPE. DN-02-03-003**

El operario de distribución verifica que el chofer cumpla con las instrucciones previas a la carga:

- Revisar que las válvulas de escotilla estén abiertas y las de salida cerradas.
- Haber colocado los marchamos en las bocas de salida del camión cisterna.
- Cuando movilice el brazo de llenado, debe colocar el colector de goteo.
- Cuando se van a cargar simultáneamente varios productos, debe evitar que los brazos se crucen.
- Retirar el colector de goteo hasta que el brazo esté sobre la boca del tanque “manhole”, luego introduce el brazo hasta el fondo del tanque.
- Digitar el número de factura y presionar la tecla de entrada.
- Digitar la cantidad de producto (en decalitros) y presionar la tecla de entrada.
- Esperar a que el sistema le indique si está autorizada la entrega para continuar con el proceso de carga.
- Verificar que el chofer abrió las escotillas del fondo y que las válvulas mecánicas de descarga estén cerradas.
- Si el sistema autoriza la entrega, se procede a realizar la carga.
- Si en el proceso de carga, se pierde la cuenta del volumen entregado, se consulta en facturación el sistema de control de contadores para obtener el dato correcto.
- Revisar en conjunto con el chofer que los niveles de carga coincidan con las chapas.
- En caso de emergencia, el chofer o el operario de distribución deben accionar el botón de “Paro de Emergencia” (Shut off).
- Cuando la unidad de carga indica “LOTE COMPLETO” el operario de distribución oprime la tecla “RESET” para archivar.
- Si el camión cisterna cargado se encuentra en condición de muestreo el operario de distribución ejecuta el instructivo “Muestreo de camiones cisterna para producto limpio” (DN-02-03-004).
- Si el producto no es conforme, se aplica el instructivo de Producto no conforme (DN-02-02-001), caso contrario continúa el proceso.
- Finalizada la carga, se verifica que el chofer haya retirado el brazo de llenado o la manguera de carga y desconectado los dispositivos de seguridad, primero el sensor de sobre llenado y obligatoriamente quitar el dispositivo de tierra.
- Verificar que el chofer revise que las escotillas queden cerradas.

Levantar el brazo de abastecimiento para colocar nuevamente el colector de goteo en la boca de salida, antes de movilizarla.

- Cuando se cargan transferencias, medir el espacio vacío con la regla “T” en cada boca de llenado y lo anota en la factura, con la firma del operario de distribución y el inspector de patio.
- El chofer debe colocar los marchamos en las entradas de los tanques del camión y lo mueve a la rampa de salida.

## 1.2 Historial anual de ventas de producto limpio por brazo de carga, en el plantel El Alto

Para la realización de la estimación de las emisiones de COV's se tomó un año base de venta de producto limpio, el cual se extiende del 1 de agosto de 2012 al 31 de julio del 2013. Por medio del Departamento de Distribución del plantel El Alto, se obtuvo el historial de ventas por brazo de carga en el período de tiempo antes señalado, el cual se resume en el cuadro 8 que se presenta a continuación.

**Cuadro 8.** Historial de ventas por brazo de carga en el plantel El Alto, del 1 de Agosto del 2012 al 31 de Julio del 2013.

Producto	Brazo	Volumen de venta por brazo (gal)	Volumen de venta por producto (gal)
<b>Diésel</b>	611	11 807 463,904	81 235 740,613
	621	12 116 629,740	
	631	12 183 363,563	
	641	12 341 100,695	
	653	10 882 964,483	
	663	8 736 309,518	
	671	13 163 143,891	
	681	4 764,818	
<b>Regular</b>	612	10 771 939,310	67 873 505,885
	622	10 016 338,027	
	632	10 782 178,883	

	642	10 221 345,314	
	652	10 239 187,230	
	662	7 137 598,375	
	672	8 704 918,746	
<b>Súper</b>	613	7 277 348,033	45 824 589,740
	623	6 737 951,762	
	633	7 104 382,438	
	643	6 747 817,003	
	651	6 878 274,409	
	661	4 874 549,733	
	673	6 204 266,363	
<b>Kerosene</b>	644	40 862,688	40 862,688
<b>Total</b>			<b>194 974 698,927</b>

*Fuente: Departamento de Distribución, Plantel El Alto.*

### 1.3 Características generales de los tanques de almacenamiento de producto limpio del plantel El Alto

En cuanto a los tanques de almacenamiento, en el siguiente cuadro se resumen las características básicas de estos.

**Cuadro 9.** Características generales de los tanques de almacenamiento del Plantel El Alto

<b>Número de tanque</b>	<b>Producto</b>	<b>Capacidad operativa (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Capacidad diseño (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Diámetro (m)</b>	<b>Altura (m)</b>
101*	Súper	3 827,00	4 219,55	20,96	12,52
102*	Súper	3 830,00	4 217,54	20,94	12,52
103*	Súper	3 825,00	4 223,94	20,95	12,53
106*	Regular	1 301,00	1 531,49	14,63	9,32
107*	Regular	3 000,00	3 792,63	20,43	12,43
108*	Regular	3 000,00	4 104,73	21,34	12,42
109	Diésel	8 000,00	8 882,02	30,46	12,29
110	Diésel	7 000,00	8 864,13	30,46	12,43

117	Kerosene	79,00	79,72	4,57	5,23
119	Diésel	8 426,00	9 165,29	30,97	12,41
120	Diésel	8 430,00	9 160,52	30,96	12,39
121*	Regular	8 400,00	9 323,77	31,04	12,93
122*	Regular	8 400,00	9 320,44	31,05	13,03
123	Diésel	16 099,00	17 572,48	42,66	15,00

*Fuente: Departamento de Distribución, Plantel El Alto*

Nota: \* Tanques que tienen techo flotante.

## **1.4 Características y propiedades de los productos despachados en los patios de carga de combustible del plantel El Alto**

Para poder realizar la estimación de las emisiones de COV's, es importante conocer las características y las propiedades de los productos derivados del petróleo con que se va a trabajar, lo cual será incluido a continuación tomando como referencia el Manual de productos (RECOPE, 2011).

### **1.4.1 Gasolinas**

Las gasolinas son una mezcla de hidrocarburos con propiedades de volatilidad e índice de octano que proporcionan al motor del vehículo un fácil arranque en frío y máxima potencia durante la aceleración. Actualmente las políticas ambientales requieren combustibles que además de ser eficientes en su desempeño, deben ser formulados para reducir las emisiones a la atmósfera de compuestos tóxicos producidos en la combustión. En Costa Rica se distribuyen dos tipos de gasolina, la súper y regular (Plus 91); la primera es una gasolina con un índice de octano mínimo de 95, mientras que la Plus 91 tiene un índice de octano mínimo de 91. Ambas pertenecen a la nueva generación de combustibles, no contienen plomo y utilizan como componente de mezcla el MTBE (metil terbutil éter).

## **Principales características de las gasolinas**

### **Índice de octano**

Dentro de los requerimientos de calidad de la gasolina, el índice de octano es una de las principales características de la combustión y se relaciona con sus condiciones óptimas de utilización; es una medida de la resistencia de la gasolina a la denotación. En condiciones normales, la combustión en el cilindro se realiza rápida y silenciosamente, pero en ocasiones se produce una combustión espontánea, este tipo de detonación se llama de diferentes formas como golpeteo o martilleo. Este último tipo de combustión ocurre cuando se utilizan gasolinas con un índice de octano inadecuado para el diseño del motor y para las condiciones ambientales donde se utiliza. El octanaje promedio en el 2010 para la gasolina plus 91 fue de 91,8 octanos y para la gasolina súper de 95,8 octanos, siendo los límites mínimos de especificación 91 y 95 respectivamente.

### **Curva de destilación**

Para determinar la composición del combustible se hace en forma indirecta por medio de la volatilidad de la gasolina; para ello se aplica la prueba de destilación, en la que se determina la temperatura a la cual un porcentaje determinado de gasolina de una muestra se evapora. El desempeño de los motores es afectado por la volatilidad del combustible.

### **Destilación 10%**

Se considera que el 10% de destilado debe tener una temperatura de ebullición menor a 65°C, lo que asegura la presencia de fracciones ligeras para un fácil arranque en frío. La temperatura promedio de ebullición para el 10% de destilado de la gasolina súper distribuida en el año 2010 fue de 54,47°C y para la plus 91 fue 55,23°C totalmente apropiado de acuerdo con la temperatura para esta fracción.

### **Destilación 50%**

El 50% de destilación con una temperatura de ebullición menor de 121°C, asegura una volatilidad correcta de la fracción y máxima potencia durante la aceleración. La gasolina superior presentó una temperatura promedio de 101,46°C para el 50% de recuperado, y para la plus 91 de 105,58°C.

### **Destilación 90% y punto final**

El 90% y el punto final de la destilación con valores inferiores a 190°C y 225°C respectivamente evitan depósitos, dilución del aceite y proporciona una buena economía. Los valores promedios de temperatura fueron de 167,09°C para el 90% y 202,21°C para el punto final de la destilación en el orden respectivo de la gasolina súper. Para la plus 91 estos valores fueron de 167,12°C y 200,64°C respectivamente. Esto indica que sus características son adecuadas para un buen desempeño.

### **Presión de vapor de Reid (PVR)**

Es la presión que ejerce a una temperatura dada (generalmente 100 °F), la porción de líquido evaporado dentro de un recipiente cerrado. La presión de vapor indica en forma indirecta la cantidad de compuestos volátiles que posee el combustible; este aspecto es importante considerarlo para efectos de la seguridad durante el proceso de transporte y almacenamiento. Desde el punto de vista ambiental, se requieren valores inferiores a 69 kPa (10 psi), para evitar excesiva presencia de hidrocarburos volátiles en el ambiente. La gasolina súper y la plus 91 distribuidas en el año 2010 tienen una presión de vapor promedio de 61,7 kPa y de 61,5 kPa respectivamente. Estos valores son similares a los solicitados en el nivel mundial para las gasolinas reformuladas en aquellos países con estrictos controles de las emisiones de hidrocarburos volátiles al ambiente.

## **Azufre**

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra en sus productos derivados. El contenido de azufre es un factor importante desde el punto de vista ambiental y de la vida media del motor; los óxidos de azufre formados durante la combustión se pueden transformar en ácido al reaccionar con el agua, este ácido provoca corrosión en las diferentes partes del motor y en la atmósfera es el responsable de la lluvia ácida. El contenido de azufre asociado con la prueba de la lámina de cobre, determina la corrosión de los compuestos sulfurados en el combustible. La prueba de la lámina de cobre para la gasolina súper en el año 2010 no indica corrosión de la pieza de cobre. El valor promedio de la fracción de masa en azufre en ambas gasolinas fue de 0.02 %, un 80% menor de lo que establece la norma nacional e indica un contenido de azufre acorde con las políticas de cuidado ambiental.

### **1.4.1.1 Gasolina superior**

Se introdujo en el año de 1990 como un requerimiento para las nuevas tecnologías de motores, principalmente motores de combustión interna de alta relación de compresión y como contribución a la protección del ambiente. No contiene tetraetilo de plomo como antidetonante, sustancia que produce severos daños a la salud. En el año 1994 se reformuló la gasolina súper, para producirla con un octanaje de 95 y sin plomo adicionando lo que se le denomina un oxigenado. Para el caso de Costa Rica, el oxigenado utilizado es el metil terbutil éter (MTBE), el cual contiene un promedio de 7,7% para el 2010. Los éteres que se han llamado oxigenados por tener oxígeno en su molécula, son utilizados como componentes de mezcla en las gasolinas reformuladas, por su afinidad con los hidrocarburos que contienen las gasolinas por su alto octanaje y porque reduce las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, óxidos de nitrógeno y el monóxido de carbono de la combustión. Por lo tanto, esta gasolina, además de satisfacer las necesidades de índice de octano de los motores de alta relación de compresión, es un excelente aliado en el cuidado del ambiente, por reducir las emisiones durante la combustión. En el anexo 4 se presenta un cuadro con las propiedades físicas y químicas de esta gasolina para el año 2010 y su especificación.

### **1.4.1.2 Gasolina regular (plus 91)**

La mezcla de hidrocarburos que compone esta gasolina, le proporciona características de volatilidad y un índice mínimo de octano de 91 para obtener un adecuado desempeño en su utilización. La disminución del plomo en esta gasolina se realizó paulatinamente, pasando de 0.84 g Pb/L a 0.54 g Pb/L en 1994 y luego se fue reduciendo la cantidad hasta tener un promedio de 0.20 g Pb/L en 1995. Durante el año 1996 se continuó disminuyendo su adición hasta eliminarlo totalmente en el mes de abril, logrando Costa Rica formar parte de los primeros países en el nivel latinoamericano en eliminar el plomo de la gasolina. Este combustible se produce, principalmente, para satisfacer las necesidades en automóviles que requieren utilizar gasolina con un índice de octano de 91 o menos, sin dejar de cumplir con los requisitos para un buen desempeño en los motores. En el anexo 5 se presenta un cuadro con las propiedades físicas y químicas de esta gasolina, para el año 2010 y su especificación.

### **1.4.2 Diésel**

Es una mezcla de hidrocarburos que se obtiene de la destilación fraccionada del petróleo a una temperatura entre 250°C y 350°C a presión atmosférica. Es más sencillo de refinar que la gasolina, tiene mayores cantidades de componentes minerales y de azufre. Además, posee un 18% más de energía por unidad de volumen que la gasolina, lo que sumado a la mayor eficiencia de los motores diésel contribuye a que su rendimiento sea mayor.

Costa Rica da un paso importante en materia de conservación del medio ambiente al introducir en el mercado nacional en febrero del 2011, el diésel con bajo contenido de azufre, cuyo límite máximo es de 50 ppm (partes por millón). Este es un logro que le permite al país diferenciarse del resto de naciones centroamericanas donde el contenido máximo de azufre permitido, según el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) es 0,5% m/m por volumen (5000 partes por millón); colocando al país en el nivel de Europa y otras naciones del mundo como Japón. En el anexo 6 se presentan las propiedades físicas y químicas del diésel para el año 2010 y su especificación.

## **Principales características del diésel**

### **Curva de destilación**

De manera indirecta los diferentes valores de la curva de destilación nos indican la composición química del combustible que le permite ser apto para cumplir con las características necesarias para su utilización.

### **Destilación 50%**

La fracción del 50% destilado en un ámbito de temperatura de 250-300°C asegura una marcha estable y máxima potencia durante la aceleración. En el año 2010, el diésel presentó una temperatura promedio de 269,51°C, valor medio para el rango requerido.

### **Destilación 90%**

El 90% destilado con un valor promedio de temperatura de 326 °C (valor máximo según norma de 360 °C), contribuye a disminuir los depósitos en el motor y el desgaste. Además, esto contribuye en la disminución de las emisiones tóxicas, producto de la combustión.

### **Temperatura de inflamación**

Es la temperatura mínima a la cual el combustible genera gases suficientes para que se mezclen con el oxígeno e inicie el proceso de combustión. Aunque no se relaciona en forma directa con el desempeño del diésel en el motor, tiene su importancia para efectos de la seguridad en el almacenamiento y manejo del combustible. Una temperatura de inflamación baja puede indicar contaminación del combustible con productos livianos, tales como gasolina. La norma nacional especifica un valor de temperatura de 52°C mínimo. El valor promedio de temperatura de 66,8°C ofrece un buen margen en aspectos de seguridad en el almacenamiento, sobre todo en el nivel industrial.

## **Azufre**

Para el año 2010, el promedio en la fracción de masa de azufre en el diésel fue de 0,04%, siendo el límite máximo 0,05%, según el método ASTM D-4294.

## **Viscosidad**

La viscosidad se define como la resistencia a fluir de un material líquido. La viscosidad puede afectar el desempeño de los sistemas de inyección de combustible. La baja viscosidad ocasiona desgaste excesivo de la bomba de inyección y pérdida por goteo en el inyector. La alta viscosidad puede resultar en dificultades de bombeo y daño en los filtros. Las características de la aspersión de combustible también se afectan por la viscosidad del producto. La norma nacional establece un rango entre 1,9 y 4,1 mm<sup>2</sup>/s. El valor promedio de 2,71 mm<sup>2</sup>/s aparece como un valor intermedio que evita la tendencia hacia situaciones límites de estas características.

## **Índice de cetano**

Los aspectos que pueden ser influenciados por este valor en el desempeño del motor son: arranque en frío, la combustión, una aceleración estable, la formación de depósitos y la densidad de gases de emisión. El requerimiento de este valor en un motor depende de su diseño, tamaño, condición mecánica y las condiciones de operación, tales como la temperatura ambiente y la altitud con respecto al nivel del mar. Un aumento sobre el valor requerido mejora materialmente el desempeño del motor. El valor promedio de 48 unidades asegura un uso adecuado en la mayoría de las unidades que lo utilizan, siendo el límite de especificación 45 unidades como mínimo.

### **1.4.3 Kerosene**

Es una mezcla de hidrocarburos proveniente de la refinación del petróleo con una volatilidad intermedia entre el diésel y la gasolina. Se utiliza principalmente en el nivel industrial en hornos de panaderías y empresas manufactureras, también en algunas zonas rurales para el alumbrado en

linternas y fuentes de energía en la cocción de alimentos. En el anexo 7, se presentan las propiedades físicas y químicas del kerosene para el año 2010 y su especificación.

## **Principales características del kerosene**

### **Curva de destilación**

La volatilidad determinada por medio de la curva de destilación, se relaciona con la composición del combustible. La especificación 10% de destilado con un límite máximo de temperatura de 205°C facilita una apropiada ignición, por lo tanto el valor promedio de temperatura de 182,29°C favorece esta propiedad de utilización. El 50% de la destilación está relacionada con la viscosidad del combustible, importante para los equipos de inyección utilizados en la industria. El punto final limita la presencia de compuestos de alto punto de ebullición, que desmejoran su utilización produciendo depósitos e inapropiada combustión.

## CAPÍTULO 2

### Inventario de emisiones de COV's en el plantel El Alto

Para la estimación de las emisiones de COV's en el proceso de carga de cisternas, no se incluyó el cálculo del factor de emisión del diésel y el kerosene, del mismo modo, para la determinación de las pérdidas por evaporación en los tanques de almacenamiento, se consideraron despreciables las de los tanques que contiene esos productos, debido a que en la literatura se ha determinado que si el valor del punto de inflamación de un producto derivado del petróleo es igual o superior a 60 °C, este se considera poco volátil, como es el caso del diésel. El punto de inflamación es la temperatura más baja del líquido en la que una pequeña llama inicia una llamarada fugaz que recorre la superficie del líquido indicando así la presencia de una mezcla de gas inflamable sobre el líquido. Los productos que tienen un punto de inflamación superior a 60 °C, poseen presiones de vapor Reid (PVR) generalmente por debajo de 0,007 bar (0,1 psi). (Ruíz, 2002).

En el cuadro 10, se presentan los valores promedio, máximos y mínimos del punto de inflamación del diésel y el kerosene.

**Cuadro 10.** Temperatura de inflamación del diésel y el kerosene (°C).

Producto	Promedio	Mínimo	Máximo
Diésel	66,80	60,00	79,00
Kerosene	54,36	45,00	61,00

*Fuente: Departamento de Control de Calidad, RECOPE*

Con respecto al Kerosene, a pesar de que su punto de inflamación es menor a 60 °C (lo cual indica que puede volatilizar), según el documento “Kerosene/Jet fuel category assessment document” de la EPA, la presión de vapor a 37,8°C mediante las pruebas de laboratorio establecidas en la norma ASTM D-323 (metodología empleada para determinar la presión de vapor de Reid) es 4 hPa, lo cual es aproximadamente 0,058 psi (US.EPA , 2010). Si se compara

este valor de PVR con el de las gasolinas regular y súper que distribuye RECOPE, que rondan los 9 psi, se considera relativamente baja y para fines prácticos, no se toma en cuenta este producto en el inventario de emisiones.

Cabe recalcar también que El Departamento de Control de Calidad de RECOPE no reporta el valor de presión de vapor en los análisis de laboratorio del diésel y el kerosene debido a su poca volatilidad.

### **2.1 Estimación de las emisiones de COV's en el área de cargaderos de producto limpio**

Siguiendo la metodología del capítulo 5 del AP-42 de la EPA para la estimación de las emisiones en el transporte y venta de productos derivados del petróleo, se procede a realizar esta sección del inventario de emisiones. Para ello se recopilaron los datos de temperatura y la presión de vapor de Reid de los productos, suministrados por el Laboratorio de Control de Calidad del plantel El Alto y se transformaron a unidades del Sistema de Unidades Inglés, debido a que las ecuaciones empleadas trabajan en este.

Tal como se indicó en la metodología, la presión de vapor real y la masa molar se obtuvieron teóricamente, ya que en el Laboratorio de Control de Calidad del plantel El Alto no se determinan experimentalmente estos datos, sin embargo, en la literatura se encuentran métodos para calcularlos utilizando la presión de vapor de Reid del producto derivado del petróleo de interés. En este proyecto, se realizó el cálculo de las presiones de vapor y las masas molares siguiendo la metodología expuesta en la sección 7.1 del AP-42 correspondiente a la estimación de las emisiones en los tanques de almacenamiento de líquidos orgánicos. A continuación se presenta un cuadro resumen con los resultados obtenidos. En los anexos 1, 2 y 3 se encuentran detalladamente los cálculos respectivos.

**Cuadro 11.** Resultados obtenidos en el cálculo de la presión de vapor real y el peso molecular de las gasolinas regular y súper.

Producto	Presión de vapor real		Masa molar	
	Método empleado	Resultado (psi)	Método empleado	Resultado (lb/lb-mol)
Regular	Ecuación 2	5,89	Cuadro 6 (interpolación)	66,69
	Anexo 1 (nomograma)	5,80		
	Cuadro 6 (interpolación)	5,83		
Súper	Ecuación 2	5,75	Cuadro 6 (interpolación)	66,92
	Anexo 1 (nomograma)	5,70		
	Cuadro 6 (interpolación)	5,70		

*Fuente: Cordero, L. 2013*

Como se deriva del cuadro 11, los resultados obtenidos mediante los tres métodos dan valores de presión de vapor similares, sin embargo, tanto para la ecuación 2, como para el nomograma, se debe considerar el factor “S” (la pendiente de destilación cuando se ha evaporado un 10% del producto), y que se presenta de manera general para las gasolinas en el cuadro 5, por lo tanto, no se tiene un valor específico para el tipo de producto que se está trabajando y esto podría afectar el valor de la presión de vapor real. Por esta razón, se resuelve trabajar con el resultado obtenido mediante la interpolación con los valores del cuadro 4, ya que además de obtener la presión de vapor, también se encuentra la masa molar de los productos. Asimismo los valores usados en la interpolación, se encuentran muy cerca de los productos de interés, pues se está interpolando con gasolinas de PVR de 8,3 y 10 psi y las gasolinas regular y súper distribuidas por RECOPE tienen PVR que rondan los 9 psi.

Una vez halladas todas las variables de la ecuación 1, se procede a realizar el cálculo del factor de emisión de COV’s en la carga de cisternas. En el cuadro 12, se presentan de manera resumida los valores a utilizar para poder realizar el cálculo.

**Cuadro 12.** Propiedades de las gasolinas regular y superior empleadas en la estimación de las emisiones de COV's

Producto	Temperatura (°R)	Presión de vapor de Reid (psi)	Masa molar (lb/lb-mol)	Presión de valor real (psi)
Regular	529,47	9,42	66,69	5,83
Superior	529,47	9,21	66,92	5,70

Fuente: Departamento de Control de Calidad, RECOPE

Mediante la ecuación 1, los datos presentados en el cuadro 12 y tomando como factor de saturación para calcular las pérdidas de carga el correspondiente a servicio normal por carga sumergida (cuadro 4), se procede a realizar la estimación de las emisiones de COV's en los patios de carga del plantel El Alto. Seguidamente se muestra el detalle el procedimiento de cálculo de los factores de emisión.

#### Factor de emisión gasolina regular

$$Factor\ emisión_{regular} = 12,46 \times \frac{0,60 \times 5,83\ psi \times 66,69\ lb/lb - mol}{529,47\ ^\circ R} = 5,49\ \frac{lb}{1\ 000\ gal}$$

#### Factor de emisión gasolina súper

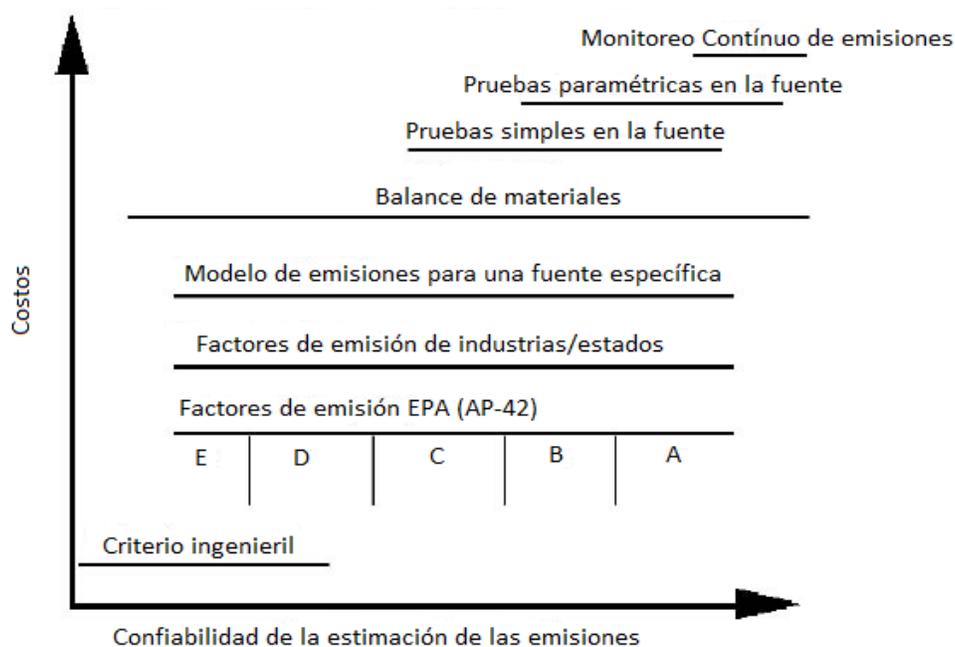
$$Factor\ emisión_{súper} = 12,46 \times \frac{0,60 \times 5,70\ psi \times 66,92\ lb/lb - mol}{529,47\ ^\circ R} = 5,39\ \frac{lb}{1\ 000\ gal}$$

Para obtener las emisiones anuales de vapores de gasolina regular y súper, se multiplica el factor de emisión correspondiente por las ventas anuales de cada producto, según la cuadro 8.

$$Emisiones\ anuales_{regular} = \frac{5,49\ lb}{1\ 000\ gal} \times \frac{67\ 873\ 505,89\ gal}{año} \times \frac{453,592\ g}{1\ lb} = 169\ 030\ 632,36\ \frac{g}{año}$$

$$Emisiones\ anuales\ súper = \frac{5,39\ lb}{1\ 000\ gal} \times \frac{45\ 824\ 589,74\ gal}{año} \times \frac{453,592\ g}{1\ lb} = 112\ 003\ 412,42\ \frac{g}{año}$$

Cabe recalcar que el método de cálculo de los factores de emisión empleado, posee una incertidumbre de  $\pm 30\%$  y la calificación de confiabilidad del método es “D”, siendo “A” la mayor categoría y “E” la menor (US. EPA, 1995. a). La razón por la cual se tiene una gran incertidumbre se debe a que los factores de emisión frecuentemente no proporcionan estimaciones adecuadas para un promedio de emisiones de una fuente específica, ya que las emisiones promedio difieren significativamente de una fuente a otra. El grado de variabilidad entre las diferentes fuentes puede ser grande dependiendo del proceso, el sistema de control y el contaminante. Aunque las causas de esta variabilidad son consideradas en el desarrollo de los factores de emisión, este tipo de información rara vez es incluida en los reportes de las pruebas de emisión usados en el desarrollo del AP-42. Como consecuencia, algunos factores de emisión se derivan de pruebas que pueden variar en un orden de magnitud o más (US.EPA, 1995.d).



**Figura 15.** Confiabilidad de la estimación de las emisiones según el tipo de método de determinación.

*Fuente: US. EPA.1995a.Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42), Introducción al AP-42*

Tal como se observa en la figura 15, el factor de emisión empleado posee una confiabilidad muy baja con respecto a otros métodos, sin embargo presenta la ventaja de tener un bajo costo, siendo esta la razón por la cual se decidió utilizarlo, debido a la falta de recursos técnicos y económicos para desarrollar otros procedimientos.

Para conocer la masa de emisión por hora, se tomó como base que un año laboral corresponde a 300 días (quitando todos los domingos del año, feriados y días de paro) y la jornada laboral diaria es de 16 horas (dos turnos de 8 horas cada uno). El cálculo de la masa de vapores de gasolina por hora se muestra a continuación.

$$Emisiones\ por\ hora_{regular} = 169\ 030\ 632,36 \frac{g}{año} \times \frac{1\ año}{300\ días} \times \frac{1\ día}{16\ horas} = 35\ 214,72 \frac{g}{h}$$

$$Emisiones\ por\ hora_{súper} = 112\ 003\ 412,42 \frac{g}{año} \times \frac{1\ año}{300\ días} \times \frac{1\ día}{16\ horas} = 23\ 334,04 \frac{g}{h}$$

Para encontrar el flujo de emisión de COV's, se calculó la densidad de estos a partir de la ecuación de gases ideales mediante los datos del cuadro 12. El desarrollo de este se muestra seguidamente:

$$\rho_{regular} = \frac{5,83\ psi \times 66,69 \frac{lb}{lb-mol}}{10,732 \frac{ft^3 \cdot psi}{lb} \times 529,47^\circ R} = 0,068 \frac{lb}{ft^3}$$

$$0,068 \frac{lb}{ft^3} \times \frac{453,5924\ g}{1\ lb} \times \frac{1\ ft^3}{0,028317\ m^3} = 1096,186 \frac{g}{m^3}$$

$$\rho_{súper} = \frac{5,70\ psi \times 66,92 \frac{lb}{lb-mol}}{10,732 \frac{ft^3 \cdot psi}{lb} \times 529,47^\circ R} = 0,067 \frac{lb}{ft^3}$$

$$0,067 \frac{lb}{ft^3} \times \frac{453,5924\ g}{1\ lb} \times \frac{1\ ft^3}{0,028317\ m^3} = 1075,850 \frac{g}{m^3}$$

Con la densidad de los productos y la masa de emisiones de estos, se obtiene el valor de volumen de gas por tratar.

$$Volumen\ gas_{regular} = 35\ 214,72 \frac{g}{h} \times \frac{m^3}{1\ 096,186\ g} = 32,12 \frac{m^3}{h}$$

$$Volumen\ gas_{súper} = 23\ 334,04 \frac{g}{h} \times \frac{m^3}{1\ 075,850\ g} = 21,69 \frac{m^3}{h}$$

**Cuadro 13.** Resumen de los resultados obtenidos en la estimación de las emisiones de COV's en los patios de carga de combustible del plantel El Alto.

Producto	Factor de emisión (lb/1 000 gal)	Volumen anual de ventas (gal)	Emisiones (g/h)	Densidad según ecuación de gases ideales (g/m <sup>3</sup> )	Volumen de gas por tratar (m <sup>3</sup> /hora)
<b>Regular</b>	5,49	67 873 505,89	35 214,72	1 096,19	32,12
<b>Superior</b>	5,39	45 824 589,74	23 334,04	1 075,85	21,69
	<b>Total</b>				53,81

*Fuente: Cordero, L. 2013*

Es así como se obtiene la estimación de las emisiones de vapores de gasolina regular y superior, en el área de cargaderos del plantel El Alto, siendo el dato de flujo de aire contaminado por tratar el más importante a la hora de seleccionar un sistema de tratamiento de emisiones de estos gases, ver en cuadro 13.

## 2.2 Estimación de las emisiones de COV's en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper

Tal como se indicó en la metodología, las emisiones en los tanques de almacenamiento se calcularon mediante el software TANKS 4.0.9d de EPA. Para la utilización del mismo, primero se añadieron, a la base de datos meteorológica del programa, la información climatológica de El Alto de Ochomogo, ya que este software fue creado para realizar estimaciones en diversos lugares de Estados Unidos, sin embargo a este se le pueden agregar territorios de otros países. En el cuadro 14 se muestran los datos que fueron incorporados al programa, del poblado de Ochomogo.

**Cuadro 14.** Datos climatológicos de El Alto de Ochomogo.

<b>Temperatura media (°F)</b>		64,04	<b>Presión atmosférica (psi)</b>		12,27
<b>Mes</b>	<b>Temperatura ambiente máxima (°F)</b>	<b>Temperatura ambiente mínima (°F)</b>	<b>Radiación solar (Btu/pie<sup>2</sup>*día)</b>	<b>Velocidad del viento (m/h)</b>	
Enero	69,44	54,14	1 083,81	19 100,00	
Febrero	70,52	53,60	1 057,38	19 700,00	
Marzo	72,32	54,32	1 092,63	17 400,00	
Abril	73,76	55,94	1 171,93	14 500,00	
Mayo	73,76	57,74	1 260,04	11 300,00	
Junio	73,22	57,74	1 260,04	10 800,00	
Julio	72,32	57,38	1 242,42	12 100,00	
Agosto	73,04	57,56	1 251,23	11 200,00	
Setiembre	73,58	57,38	1 242,42	9 700,00	
Octubre	71,96	57,38	1 242,42	9 400,00	
Noviembre	69,62	56,12	1 180,74	12 400,00	
Diciembre	69,26	55,04	1 127,87	15 900,00	
<b>Anual</b>	<b>71,90</b>	<b>56,20</b>	<b>1 184,41</b>	<b>13 625,00</b>	

*Fuente: Instituto Meteorológico Nacional. Laboratorio Nacional de Metrología, Masa y Volumen. Plantel El Alto, RECOPE.*

Los datos de temperatura y velocidad del viento corresponden a la estación meteorológica de Ochoмого y son promedios que van desde el año 1999 al 2011. Debido a la ausencia de equipos especializados en esta estación, el dato radiación solar se tomó de la estación ubicada en las instalaciones del Instituto Meteorológico Nacional en San José y corresponde a promedios que van desde el año 1972 a 1982. La presión atmosférica de Ochoмого se obtuvo por medio del Laboratorio Nacional de Metrología, Masa y Volumen, ubicado en el Plantel El Alto y corresponde a un promedio entre los años 2007 y 2013.

Una vez incorporado el poblado Ochoмого al programa, se seleccionó el método de cálculo para tanques con techo flotante interno, ya que todos cumplen con esta característica. Luego se completaron las características de diseño de estos, conforme la información presentada en el cuadro 9, sobre las características generales de los tanques de almacenamiento del plantel El Alto y los cuadros 15 y 16, correspondientes a la cantidad de veces al año que se llenan los tanques (conforme el año base, que va desde el 1 de agosto del 2012 al 31 de julio del 2013) y los parámetros de diseño generales de los tanques.

**Cuadro 15.** Cantidad de veces que fueron llenados los tanques de gasolina regular y súper, desde el 1 de agosto del 2012 al 31 de julio del 2013, en el Plantel El Alto.

<b>Gasolina regular</b> <b>Número de</b> <b>identificación del</b> <b>tanque</b>	<b>Cantidad de veces</b> <b>al año que es</b> <b>llenado el tanque</b>	<b>Gasolina súper</b> <b>Número de</b> <b>identificación del</b> <b>tanque</b>	<b>Cantidad de veces al</b> <b>año que es llenado el</b> <b>tanque</b>
106	6	101	27
107	31	102	27
121	45	103	32
122	39	108	30

*Fuente: Departamento de Distribución, Plantel El Alto*

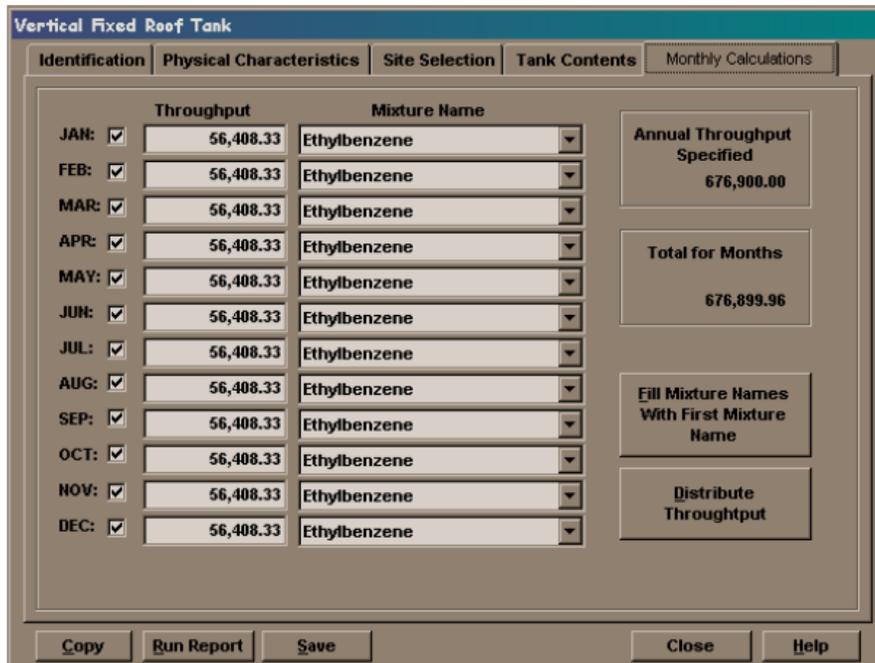
**Cuadro 16.** Cantidad de veces que fueron llenados los tanques de gasolina regular y súper, desde el 1 de agosto del 2012 al 31 de julio del 2013, en el Plantel El Alto.

<b>Parámetro de diseño</b>	<b>Dato</b>
¿Los techos de los tanques son auto- soportados?	No
Número de columnas	1
Diámetro efectivo de las columnas	1,10 pies
Condición de las paredes internas	Ligeramente herrumbradas
Color de la pintura del tanque	Blanco
Condición de las paredes externas del tanque	Buenas
Color del techo del tanque	Blanco
Condición del techo	Buenas
Tipo de sello primario	Pie mecánico
Tipo de sello secundario	Llanta ajustada
Tipo de configuración de los accesorios de la cubierta	Configuración típica
Tipo de cubierta	Soldada

*Fuente: Departamento de Ingeniería, Plantel El Alto*

Luego de completada la información de diseño para cada tanque, se selecciona la categoría a la que pertenece el contenido de este, si es un líquido orgánico, un destilado del petróleo o un aceite crudo. En el caso de este estudio, se escogió la segunda opción e inmediatamente, se debe indicar si el líquido es un compuesto simple o múltiple. Para fines prácticos, debido a la complejidad de la información que se requiere para introducir las propiedades y características de un nuevo producto en el programa, se selecciona que es un compuesto simple y que el líquido corresponde a la gasolina PVR 9 (tanto para el cálculo de las emisiones de la gasolina súper como para la regular).

Una vez completada toda la información anterior, se procede a generar los reportes mensuales de emisiones para cada tanque. En la siguiente figura se muestra la pestaña en la cual se le indica al software que se desea generar los resultados de las emisiones de acuerdo a la información previamente introducida.



**Figura 16.** Pestaña en la cual se generan los reportes en el programa TANKS 4.09. EPA.

*Fuente: U.S. EPA. 1996. Software TANKS 4.09 d*

El programa calcula dos tipos de pérdidas evaporativas para los tanques con techo flotante las cuales son (US.EPA, 1995.b):

**Pérdida total por almacenamiento:** se refiere a la pérdida que ocurre como consecuencia del espacio de vapor contenido en el tanque para la ventilación del mismo. Este tipo de pérdida está compuesto por:

- Las pérdidas de sellado
- Las pérdidas en los accesorios de la plataforma
- Las pérdidas de las fisuras de la plataforma

**Pérdida por abandono:** se refiere a la evaporación del líquido almacenado que se aferra a las paredes del tanque.

En el cuadro 17, se muestran los resultados de las pérdidas mencionadas anteriormente, para los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper del Plantel El Alto.

**Cuadro 17.** Resultados obtenidos en la estimación de las emisiones de COV's de los tanques de almacenamiento de gasolina regular y superior del plantel El Alto.

Tanque	Pérdidas mensuales (kg)													Pérdida total/anual (kg)
	Tipo de pérdida	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	
<b>101 Súper</b>	Sello	13,72	13,75	13,96	14,24	14,42	14,38	14,27	14,35	14,37	14,24	13,93	13,79	<b>1 638,16</b>
	Abandono	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	
	Accesorios	116,14	116,39	118,17	120,52	122,10	121,73	120,81	121,45	121,66	120,57	117,93	116,78	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>132,74</b>	<b>133,01</b>	<b>135,00</b>	<b>137,63</b>	<b>139,40</b>	<b>138,99</b>	<b>137,95</b>	<b>138,67</b>	<b>138,90</b>	<b>137,68</b>	<b>134,74</b>	<b>133,45</b>	
<b>102 Súper</b>	Sello	13,71	13,74	13,95	14,23	14,41	14,37	14,26	14,34	14,36	14,23	13,92	13,79	<b>1 638,10</b>
	Abandono	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	
	Accesorios	116,14	116,39	118,17	120,52	122,10	121,73	120,81	121,45	121,66	120,57	117,93	116,78	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>132,73</b>	<b>133,01</b>	<b>135,00</b>	<b>137,62</b>	<b>139,39</b>	<b>138,98</b>	<b>137,95</b>	<b>138,67</b>	<b>138,90</b>	<b>137,68</b>	<b>134,73</b>	<b>133,45</b>	
<b>103 Súper</b>	Sello	13,71	13,74	13,95	14,23	14,42	14,37	14,26	14,34	14,36	14,24	13,92	13,79	<b>1 644,47</b>
	Abandono	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	3,41	
	Accesorios	116,14	116,39	118,17	120,52	122,10	121,73	120,81	121,45	121,66	120,57	117,93	116,78	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>133,26</b>	<b>133,54</b>	<b>135,53</b>	<b>138,16</b>	<b>139,92</b>	<b>139,51</b>	<b>138,48</b>	<b>139,20</b>	<b>139,43</b>	<b>138,21</b>	<b>135,26</b>	<b>133,98</b>	
<b>108 Súper</b>	Sello	13,97	14,00	14,22	14,50	14,69	14,64	14,53	14,61	14,64	14,50	14,19	14,05	<b>1 668,73</b>
	Abandono	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	2,46	
	Accesorios	118,77	119,02	120,84	123,24	124,86	124,48	123,54	124,20	124,41	123,29	120,60	119,42	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>135,20</b>	<b>135,48</b>	<b>137,51</b>	<b>140,20</b>	<b>142,01</b>	<b>141,59</b>	<b>140,53</b>	<b>141,27</b>	<b>141,50</b>	<b>140,26</b>	<b>137,24</b>	<b>135,93</b>	
<b>106 Regular</b>	Sello	9,58	9,60	9,75	9,94	10,07	10,04	9,97	10,02	10,04	9,95	9,73	9,63	<b>1 361,62</b>
	Abandono	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	
	Accesorios	100,38	100,59	102,13	104,16	105,52	105,21	104,41	104,96	105,14	104,20	101,92	100,93	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>110,27</b>	<b>110,50</b>	<b>112,19</b>	<b>114,41</b>	<b>115,91</b>	<b>115,56</b>	<b>114,69</b>	<b>115,30</b>	<b>115,49</b>	<b>114,46</b>	<b>111,96</b>	<b>110,88</b>	

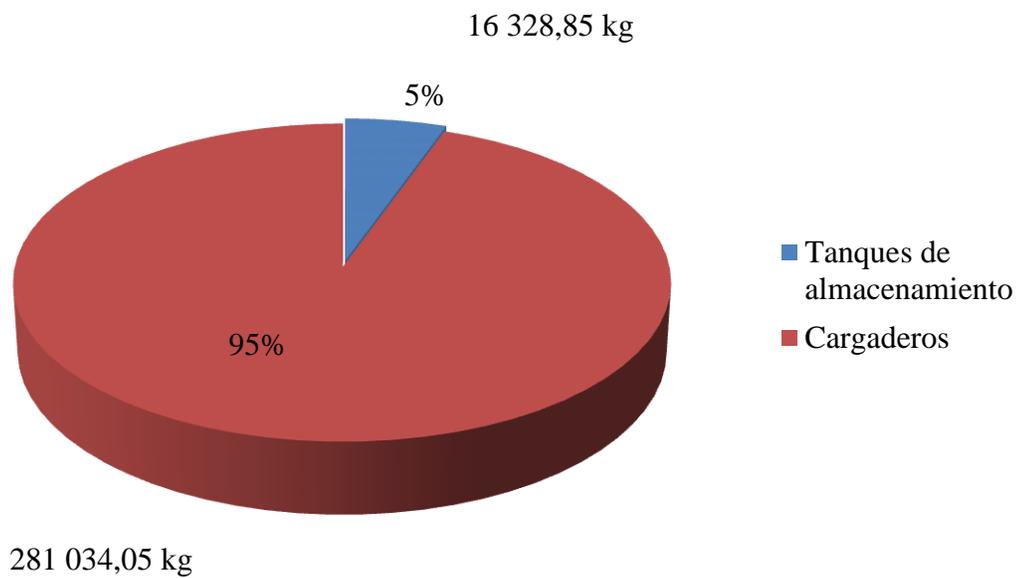
<b>107 Regular</b>	Sello	13,82	13,85	14,07	14,37	14,59	14,55	14,43	14,51	14,53	14,40	14,07	13,91	<b>1 689,02</b>
	Abandono	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	2,66	
	Accesorios	120,05	120,23	122,18	124,84	126,73	126,35	125,33	126,03	126,22	125,08	122,17	120,83	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>136,53</b>	<b>136,74</b>	<b>138,90</b>	<b>141,87</b>	<b>143,98</b>	<b>143,55</b>	<b>142,42</b>	<b>143,20</b>	<b>143,41</b>	<b>142,14</b>	<b>138,89</b>	<b>137,40</b>	
<b>121 Regular</b>	Sello	20,32	20,37	20,68	21,09	21,36	21,30	21,14	21,25	21,29	21,10	20,63	20,43	<b>3 350,02</b>
	Abandono	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	7,07	
	Accesorios	244,09	244,60	248,34	253,29	256,61	255,84	253,90	255,25	255,68	253,39	247,85	245,43	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>271,48</b>	<b>272,04</b>	<b>276,09</b>	<b>281,44</b>	<b>285,04</b>	<b>284,20</b>	<b>282,10</b>	<b>283,56</b>	<b>284,04</b>	<b>281,55</b>	<b>275,55</b>	<b>272,93</b>	
<b>122 Regular</b>	Sello	20,33	20,37	20,68	21,09	21,37	21,30	21,14	21,25	21,29	21,10	20,64	20,44	<b>3 338,74</b>
	Abandono	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	6,12	
	Accesorios	244,09	244,60	248,34	253,29	256,61	255,84	253,90	255,25	255,68	253,39	247,85	245,43	
	Fisuras	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	<b>Total/mes</b>	<b>270,54</b>	<b>271,10</b>	<b>275,15</b>	<b>280,50</b>	<b>284,10</b>	<b>283,26</b>	<b>281,16</b>	<b>282,63</b>	<b>283,10</b>	<b>280,61</b>	<b>274,61</b>	<b>271,99</b>	
<b>Emisiones totales (kg)</b>													<b>16 328,85</b>	

*Fuente: Cordero, L. 2013*

Es así como se determina la masa de emisiones en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y superior en el plantel El Alto. Tal como se indica en el cuadro 17 la mayor cantidad de pérdidas evaporativas se dan en los accesorios de la plataforma, seguido en menor magnitud por las generadas en los sellos del techo flotante y las que se producen por la evaporación del producto que se impregna en las paredes de los tanques. En todos, las pérdidas en las fisuras de la plataforma fueron cero.

### 2.3 Comparación de los resultados obtenidos en la estimación de las emisiones en la zona de cargaderos y en los tanques de almacenamiento de gasolina regular y súper del plantel El Alto

En la figura 17, se muestran los resultados de la estimación de las emisiones anuales en los cargaderos de combustible y en los tanques de almacenamiento.



**Figura 17.** Emisiones anuales de vapores de gasolina en el área de cargaderos y en los tanques de almacenamiento del plantel El Alto.

*Fuente: Cordero, L. 2013*

Tal como se muestra en la figura 17, el área donde se generan mayores pérdidas de vapores de gasolina es en los cargaderos y corresponde a un 95% de las emisiones, esto se debe a que el método de carga actual de los camiones cisterna se hace por las escotillas ubicadas en la parte superior de estos (carga por arriba), que tienen un diámetro mayor que el de la tubería del brazo de carga, lo cual genera turbulencia cuando se llenan los camiones y con esto la generación de vapores de gasolina que son liberados al ambiente. Además si el camión cisterna trae las paredes impregnadas con producto anterior, este tiende a evaporarse durante dicha operación.

Por otro lado, el bajo nivel de emisiones de COV's obtenido en los tanques de almacenamiento se debe a que estos poseen techo flotante, el cual se coloca sobre la superficie del líquido y se desplaza según las variaciones del nivel de este, siendo una barrera que disminuye el escape de vapores de gasolina producto de la operación de llenado y vaciado de los tanques.

Una de las variables a considerar a la hora de seleccionar un sistema de tratamiento de este tipo es la cantidad de gases que serán tratados, debido a la inversión económica que debe hacerse para la instalación de estos equipos. Tal como se evidencia en los resultados, en la zona de cargaderos se generan niveles de emisión mucho más altos que en los tanques de almacenamiento, es por ello que la selección de la tecnología de tratamiento de emisiones de COV's se enfoca en los cargaderos de producto limpio.

## CAPÍTULO 3

### **Selección del sistema de tratamiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV's), para el plantel de RECOPE ubicado en el Alto de Ochomogo**

Para la selección adecuada del sistema de tratamiento de emisiones de COV's, se tomó el valor estimado de flujo volumétrico de vapores de gasolina que se genera durante el proceso de carga de camiones cisterna, que corresponde a 53,81 m<sup>3</sup>/h y se ubicó dentro de los rangos aplicables de flujo para cada tecnología existente de acuerdo a los parámetros establecidos en el cuadro 3, siendo la adsorción sin regeneración, la biofiltración, la separación por membranas y la criocondensación, las seleccionadas preliminarmente de acuerdo a este parámetro. Sin embargo existen otros criterios de escogencia, los cuales se desarrollan a continuación mediante el análisis de estas cuatro tecnologías.

#### **3.1 Adsorción sin regeneración**

Este tipo de sistema de tratamiento de gases, generalmente consiste en recipientes de carbón activado desechables, con conexiones de entrada y de distribución que conducen al lecho de carbón y una conexión de salida para la corriente de gas purificado (US. EPA, 1999). En un diseño típico de la empresa Calgon Carbon llamado Ventsorb®, 180 libras de carbón se instalan sobre un lecho de grava de 8 pulgadas, dentro de un tambor de 55 galones con un recolector interno (Calgon Carbon, 2012).



**Figura 18.** Ventsorb®, Calgon Carbon.

*Fuente:* [http://www.calgoncarbon.com/media/images/site\\_library/66\\_Ventsorb\\_091912\\_web.pdf](http://www.calgoncarbon.com/media/images/site_library/66_Ventsorb_091912_web.pdf)

Los adsorbentes de carbón desechable difieren de las unidades de lecho fijo, en que están normalmente limitados a controlar corrientes de gas intermitentes, de bajo volumen. Los recipientes de carbón desechables no son diseñados para la desorción en el sitio. Sin embargo, una vez que el carbón alcanza un cierto contenido de COV se para la unidad, se reemplaza con otra y se dispone el adsorbente residual ya sea regenerándolo en una planta central o enviándolo a un relleno sanitario (US. EPA, 1999).

En teoría, una unidad con recipiente de carbón desechable permanecería en servicio más tiempo que una unidad regenerable en su ciclo de adsorción, debido a una mayor capacidad teórica del carbón fresco comparado con el regenerado en el sitio. La vida de servicio está basada en un factor determinado por la relación de la capacidad teórica con la de trabajo. La determinación de los factores de servicio ayuda a evitar que se exceda la concentración de salida permisible. En realidad, una práctica pobre de operación puede ocasionar que el recipiente de carbón desechable permanezca conectado hasta que el carbón esté cerca de o en saturación. Esto es porque el carbón (y frecuentemente el recipiente) probablemente será desechado, así que existe la tentación de operar hasta que el carbón está saturado, contrario a las unidades de lecho fijo, cuyas concentraciones de salida de COV's son usualmente monitoreadas continuamente (vía detectores de ionización de flama) .Los recipientes de carbón desechables usualmente no son monitoreados.

El mantenimiento adecuado de los registros y el monitoreo periódico del nivel de saturación, pueden ser apoyados por una modelación de la vida del lecho proporcionada por los proveedores, para asegurar que el reemplazo de las latas ocurra con suficiente frecuencia y que no se dé la saturación (US. EPA, 1999).

En equilibrio, la cantidad de gas que es adsorbido sobre el carbón activado está en función de la temperatura y presión de adsorción, de las especies químicas que son adsorbidas y de las características del adsorbente, tales como el tamaño de la partícula del carbón y la estructura de los poros. Para una combinación dada de adsorbente-COV's a una temperatura determinada, puede construirse una isoterma de adsorción, la cual relaciona la masa de adsorbato por unidad de peso de adsorbente (adsortividad de equilibrio) y la presión parcial de los COV's en la corriente del gas. La adsortividad se aumenta con incrementos de la presión parcial de los COV's y decrece con aumentos de la temperatura (US. EPA, 1999).

El diseño de los sistemas de adsorción depende de los siguientes parámetros (US. EPA, 1999):

- El flujo volumétrico del gas cargado de COV's pasando a través del (los) lecho(s) de carbón.
- La cargas de masa de entrada y salida de COV's de la corriente de gas.
- El tiempo de adsorción (el tiempo que un lecho de carbón permanece en línea para adsorber COV's antes de ser sacado de línea para la desorción del lecho).
- La capacidad de trabajo del adsorbente.
- La humedad de la corriente de gas, especialmente en el efecto sobre la capacidad en relación con los halógenos.

### **3.2 Biofiltración**

La biofiltración de corrientes gaseosas para su depuración es un tratamiento destructivo, lo cual quiere decir que no puede recuperarse el contaminante. Es aplicable para el tratamiento de emisiones de baja concentración, caudal regular, composición homogénea y sobre todo cuyos

contaminantes sean susceptibles de biodegradación. El proceso de depuración de gases mediante biofiltración consta generalmente de un pretratamiento de lavado que filtra y acondiciona el aire por tratar, haciendo que alcance la temperatura y la humedad óptimas para el tratamiento biológico posterior. El biofiltro propiamente dicho está formado por una estructura porosa e inerte que sirve de soporte a los cultivos bacterianos que realizan la depuración. A medida que el gas atraviesa el lecho filtrante, los contaminantes y nutrientes son incorporados por los microorganismos presentes en el biofiltro que los transforman en compuestos inocuos. La biofiltración se produce sobre un lecho fijo filtrante con una superficie microbiológicamente activa con respecto a la cual se debe mantener una humedad apropiada, una disponibilidad garantizada de nutrientes y con el mantenimiento de unas condiciones fisicoquímicas apropiadas como intervalos de pH y temperatura adecuados, ausencia de sustancias tóxicas por debajo de un umbral determinado que puedan alterar o inhibir el proceso de biodegradación y también la ausencia de partículas u otras sustancias que puedan disminuir la permeabilidad del medio (STA).

A continuación se describen las dos variantes tecnológicas en las que puede dividirse la biofiltración:

### **3.2.1 Biofiltros convencionales**

Consisten principalmente en mezclas de materiales de origen vegetal (como turba, tacos de madera, raíces, corteza, fibra de coco, etc) mezcladas en distintas proporciones que inevitablemente empiezan a descomponerse a partir del momento de la propia instalación del biofiltro. Como consecuencia de dicha descomposición del medio se produce una compactación del material que se traduce en una disminución progresiva de la permeabilidad de la circulación de los gases por tratar que puede llegar a colapsar algunas zonas del biofiltro mientras en la periferia de dichas zonas se producen canales preferenciales donde los gases circulan a gran velocidad, es decir sin depurarse suficientemente con la consiguiente pérdida de la eficiencia global (STA).

### **Desventajas de los biofiltros convencionales (STA)**

- Densidad de microorganismos baja y generalmente muy biodiversa. No es posible emplear microorganismos seleccionados.
- Degradación progresiva desde la puesta en marcha (La máxima eficiencia se logrará al cabo de varias semanas).
- Compactación creciente que produce un aumento de la contrapresión (con un incremento paralelo de los costes de explotación debidos a la ventilación) y a la formación de canales preferenciales (que producen pérdidas de eficiencia de depuración que se visualizan principalmente en los biofiltros cerrados).
- Olor intrínseco elevado (menor capacidad de cumplimiento de límites exigentes).
- Baja-media área superficial que implica la necesidad de una mayor altura de lecho (lo que se traduce en una mayor tendencia a la compactación).
- Insuficiente capacidad de explotar la capacidad de sorción y por tanto dificultades de tratamiento con buena eficiencia de corrientes de composición o caudal irregulares.
- Vida “útil” relativamente baja (de meses a 2-3 años).
- Requerimiento de mayor espacio ocupado por el biofiltro.
- Imposibilidad de garantizar inequívocamente requerimientos bastante exigentes de eficiencia (que para los biofiltros convencionales típicamente es de 70 a 90%).

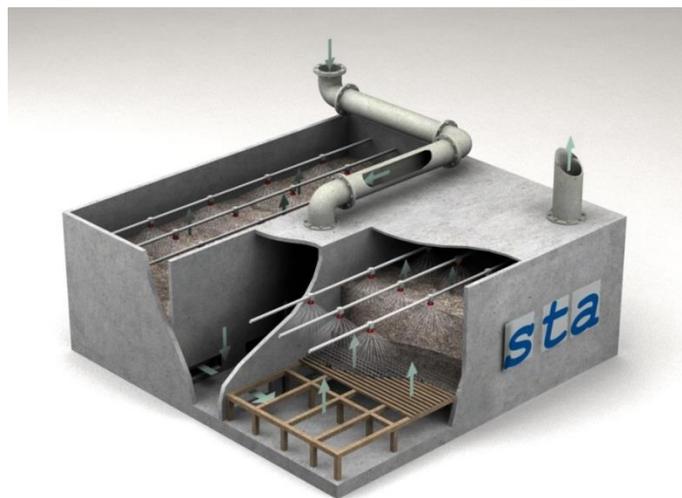
Por ello, los biofiltros convencionales no son susceptibles de aplicación para requerimientos muy estrictos. Para minimizar todos los inconvenientes descritos anteriormente, se ha desarrollado un medio biotecnológicamente avanzado y homogéneo que consiste en una fase inorgánica macroporosa y una fase orgánica refractaria a la biodegradación.

#### **3.2.2 Filtros biológicos avanzados**

En los sistemas de biofiltración de lecho inorgánico de alta tecnología el medio consiste en una mezcla de un 75-80% de soporte inorgánico y de un 25-20% de fase orgánica. La fracción inorgánica actúa como soporte de elevada resistencia mecánica estructural, una mayor porosidad

y una capacidad de adsorción de agua superior que los medios orgánicos tradicionales. La fase orgánica por otra parte proporciona nutrientes, adsorbe distintos contaminantes y optimiza la capacidad de fijación de los microorganismos responsables del proceso de biodegradación en el biofiltro (STA).

Una de las principales ventajas de los sistemas de biofiltración inorgánicos es que en ellos se efectúa la inoculación del soporte con microorganismos específicos de origen natural de forma que todos los microorganismos presentes en el medio realizan la depuración de los gases. Dada la especificidad de actuación de los microorganismos útiles y la inexistencia de degradación del soporte inorgánico modificado se produce una minimización del olor intrínseco del proceso de biodegradación. La capacidad de adsorción y la inoculación de microorganismos permiten disponer y mantener la máxima eficiencia de depuración desde el primer día de funcionamiento. El soporte inorgánico modificado conserva íntegras sus propiedades estructurales a lo largo del tiempo y en consecuencia, su elevada eficiencia de depuración, debido a la porosidad, la homogeneidad de la distribución geométrica en el seno del lecho del biofiltro y la humedad. La dinámica de la población de microorganismos permanece prácticamente inalterable en el tiempo (STA).



**Figura 19.** Biofiltración avanzada. Sistemas y Tecnologías Ambientales (STA).

*Fuente: STA. <http://www.sta-at.com/es/sta/sistemas-de-tratamiento-de-las-emisiones-odori/biofiltracion-avanzada-2/>*

### 3.3 Membranas

El funcionamiento de una membrana cualquiera se puede comparar al de un filtro: es una barrera que deja pasar ciertos compuestos (permeado), mientras retiene otros (residuo). Las membranas se clasifican por su naturaleza en: inorgánicas, orgánicas o poliméricas. Las primeras pueden ser metálicas o cerámicas, las orgánicas son las más utilizadas y se dividen por su estructura en porosas y no porosas. Las porosas efectúan una separación basada en el tamaño y distribución de los poros. Las membranas densas se consideran no porosas o “no defectuosas” ya que el tamaño del poro es extremadamente pequeño y sus propiedades de separación dependerán mucho de las interacciones de la matriz polimérica y el componente por separar. Entre los procesos a base de membranas, la permeación de vapor es el proceso utilizado para separar compuestos contaminantes en fase gas (Rebollar et al, 2009). Este proceso opera bajo la aplicación de una fuerza motriz entre ambos lados de la membrana (gradiente de concentración o de presión) (Pandey & Chauhan, 2001). Se dice que un compuesto permea selectivamente una membrana cuando tiene la capacidad de atravesarla mayoritariamente respecto a otros compuestos en una mezcla. El flujo de compuesto permeado por unidad de área se denomina flujo. La separación de dos compuestos por ejemplo, resulta de la diferencia entre sus velocidades de transporte a través de la membrana, las cuales son función de la fuerza motriz que actúa sobre cada uno de ellos, de su movilidad y de su concentración en la interfaz de la membrana. La movilidad y la concentración determinan el flujo que atraviesa la membrana bajo una fuerza motriz aplicada. La movilidad a su vez, es función del tamaño molecular del compuesto que penetra la membrana y de la estructura de esta, mientras que la concentración depende de la compatibilidad química entre ambos (Rebollar et al, 2009).

La cantidad de flujo de un gas que atraviesa una membrana de un espesor dado, debido a un gradiente de presión, determina el coeficiente de permeabilidad del mismo en la membrana. Las diferencias entre los coeficientes de permeabilidad de diversos compuestos que atraviesan una misma membrana resultan, entre otras razones, de las interacciones fisicoquímicas entre ellos (Pandey & Chauhan, 2001). Entre mayor sea el coeficiente de permeabilidad de un compuesto frente a una membrana, menor es la superficie de intercambio requerida para tratar una corriente gaseosa, lo cual reduce el costo de las unidades de operación. La alta selectividad se traduce en

una alta pureza del gas recuperado o tratado. Sin embargo, a pesar de las mejoras en las propiedades estructurales de los materiales para fabricar membranas, se ha observado que el aumentar la permeabilidad compromete la selectividad de una membrana y viceversa (Freeman, 1999). La transferencia de materia en las membranas porosas puede ser de tipo Knudsen o de flujo viscoso. En las membranas densas o no porosas dicha transferencia está gobernada por el mecanismo de solución-difusión. En este mecanismo los componentes por recuperar son sorbidos sobre la superficie de la membrana del lado de la alimentación, se difunden a través del espesor de la membrana y finalmente se separan del lado del residuo. La fuerza motriz que permite esta transferencia es generalmente un gradiente de presión, generado ya sea mediante la aplicación de vacío o haciendo circular un gas inerte del lado del permeado o usando un compresor para incrementar la presión de la alimentación; una combinación de ambos también puede ser contemplada para aumentar la tasa de transferencia de masa (Rebollar et al, 2009).

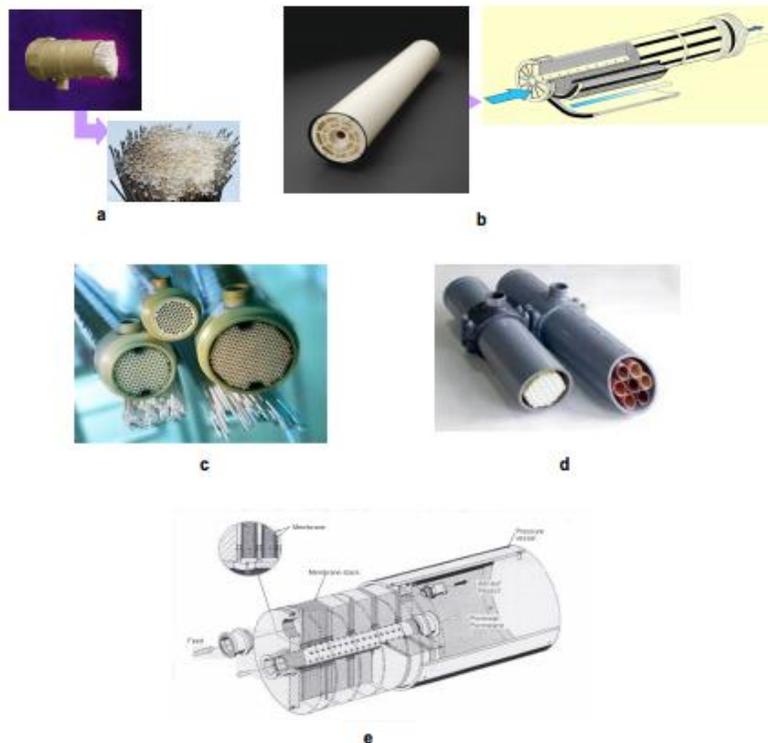
En el caso del tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con COV's las membranas comúnmente utilizadas son orgánicas o poliméricas densas, debido a que estos materiales son alta y selectivamente permeables a los COV's respecto del aire o el nitrógeno, por ejemplo. El mecanismo bajo el cual permean estos compuestos es el de la solución-difusión, donde la solubilidad de los mismos en la membrana predomina en la transferencia de materia sobre la difusividad (Liu et al, 2006).

Cuando se emplean membranas poliméricas densas, la cantidad de flujo de permeado dependerá en gran parte del espesor de la membrana, entre más delgada sea esta, mayor es la cantidad de compuestos que se eliminan por unidad de área y de tiempo. Las membranas poliméricas ultradelgadas son frágiles a las condiciones de operación extremas (temperaturas y presiones altas). Por ello, una forma de asegurar su estabilidad fisicoquímica es fabricando membranas mixtas, es decir, depositando una capa polimérica fina y selectiva en un soporte altamente poroso (generalmente inorgánico) que oponga resistencia a la transferencia de materia. Este procedimiento permite minimizar el espesor de la membrana polimérica densa sin comprometer su estabilidad mecánica. Las membranas mixtas son frecuentemente utilizadas en la separación de COV's del aire. Los COV's atraviesan la membrana, concentrándose en el permeado dejando

como residuo el aire purificado, disminuyendo la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera (Rebollar et al, 2009).

### Los módulos de membrana

Las membranas pueden fabricarse en forma de hojas planas, tubulares, espirales, capilares o como fibras huecas y ser acomodadas en dispositivos llamados módulos confiriendo a las membranas áreas específicas (relación entre el área de la membrana y el volumen ocupado por el módulo) diferentes. Las configuraciones más usadas son las de tipo fibras huecas, capilares y espirales. Los módulos de fibras huecas y los capilares presentan altos coeficientes globales de transferencia de materia debido a su gran área superficial, lo cual incrementa el flujo del permeado (Majumdar et al, 2001). En la figura 20, se muestran las diferentes geometrías de los mismos.



**Figura 20.** Geometrías de los módulos de membrana: a. Fibras huecas; b. Espirales; c. Capilares; d. Tubulares; e. Planos.

*Fuente: Rebollar et al. 2009. Aplicaciones de la permeación de vapor: El tratamiento de compuestos orgánicos volátiles de origen antropogénico. Revista Mexicana de Ingeniería Química.*

Existe un gran número de materiales orgánicos o poliméricos destinados a la fabricación de membranas utilizadas para la recuperación de COV's por permeación de vapor. Algunas de las propiedades que diferencian a los polímeros entre sí son la flexibilidad de la cadena polimérica, el peso molecular, el estado térmico del polímero (vítreo o elástico) y la cristalinidad (Stern, 1994).

Los polímeros con estructura elástica sirven principalmente para separar los compuestos condensables y del gran tamaño molecular, como los COV's. Por el contrario, los polímeros vítreos, con estructuras más rígidas, restringen la movilidad de las moléculas entre las cadenas poliméricas, confiriéndoles un compartimiento al de una malla separando los compuestos con base en su tamaño molecular; es decir, las moléculas más pequeñas atraviesan las membranas mientras que las más grandes quedan retenidas del lado de la alimentación (Rebollar et al, 2009).

Los polímeros elásticos son los que tienen mayor aplicación en la purificación de aire contaminado con COV's (Javaid, 2005). Entre estos polímeros, el polidimetilsiloxano (PDMS) ha sido extensamente estudiado y utilizado para la fabricación de membranas debido a su alta afinidad y selectividad hacia los COV's (Lue et al, 2008; Obuskovic et al, 2003). Por su parte, las poliamidas permiten la recuperación de monómeros y la separación de vapores de gasolina (Liu et al, 2005). Las propiedades de poli trimetilsilil propino (PTMSP) (Park et al, 2004) así como la del polimetil pentino (PMP) (Pinnau & Toy, 1996) se han estudiado y aplicado en la recuperación de hidrocarburos. Estos materiales presentan alta selectividad y buenas propiedades mecánicas, debido a su estructura rígida.

Las membranas inorgánicas tienen igualmente propiedades que permiten la separación de COV's, sobre todo en lo referente a las mezclas de hidrógeno con hidrocarburos provenientes de las refinerías. Entre los materiales más utilizados para su fabricación se encuentran las cerámicas (Pandey & Chauhan, 2001) o las zeolitas (Flanders, 2000). Las cerámicas están generalmente constituidas de óxidos de aluminio o de titanio. Las zeolitas a base de silicato de aluminio con estructuras cristalinas. Ambos tipos de materiales presentan una excelente resistencia a altas

temperaturas, presiones elevadas, pH extremos o a la actividad química de algunos gases que podrían alterar la estabilidad física de un polímero (hinchamiento principalmente) (De la Iglesia et al, 2006). La separación se efectúa por la adsorción selectiva del compuesto que se adhiere con mayor fuerza a las paredes porosas seguido de la difusión superficial de las moléculas adsorbidas que permean la membrana (Rao M. y., 1996). En el caso de la permeación de moléculas condensables (como los COV's) el principio de separación en estas membranas es por condensación capilar. Estos compuestos se absorben preferencialmente en la matriz porosa debido a su gran afinidad con el polímero, bloqueando el paso a las moléculas más pequeñas (Rao & Sircar, 1993).

Las investigaciones llevadas a cabo en las últimas décadas respecto a la separación de mezclas orgánicas puras han hecho que la industria petroquímica voltee la mirada hacia los procesos de permeación de vapor para eliminar los compuestos aromáticos de la gasolina, uno de los retos ambientales más recientes (Aridtech, 2005).

### **3.4 Condensación criogénica**

La condensación criogénica es un proceso que requiere temperaturas muy bajas para que los COV's puedan condensarse. Es el adecuado para corrientes de aire con caudales bajos (inferiores a los 3 400 m<sup>3</sup>/hora) y con una concentración de vapores sobre 100 ppmv. Típicamente la condensación se lleva a cabo con nitrógeno líquido como refrigerante en un proceso de intercambio de calor directo, el cual no es tóxico, ni corrosivo y no es inflamable. Además no es una sustancia agotadora de la capa de ozono (SAO), como lo son los refrigerantes clorofluorocarbonados típicos (NFESC, 2000).

A medida que la corriente de vapor es enfriada, los COV's se condensan cuando se alcanza el punto de rocío. La única restricción para los COV's por tratar es que tengan un punto de congelación por debajo de los -30 °C. Los sistemas de condensación criogénica generalmente consisten en intercambiadores de calor de placas o de carcasa y tubos. La corriente de COV's y la de nitrógeno líquido fluyen a contracorriente través del intercambiador de calor, maximizando la transferencia de calor. Los COV's condensados en la carcasa se drenan a un tanque de

almacenamiento, para posteriormente reciclarlos, recuperarlos para su uso o acumularlos para su disposición final (NFESC, 2000).

Durante la condensación, la presencia de vapor de agua o de COV's con un punto de fusión alto puede provocar la congelación en la superficie externa de los tubos en el interior del condensador. Una acumulación de sólidos en el intercambiador de calor puede reducir la eficiencia del proceso si no se toman las precauciones adecuadas. Un método para reducir la acumulación debido a la congelación es limpiar los tubos impregnados con condensado. Otro método es diseñar la unidad con dos condensadores en paralelo, ya que mientras un condensador está en operación el otro está fuera de servicio, para poder limpiarlo y darle el mantenimiento respectivo. Cuando se tiene exceso de humedad se recomienda poner dos condensadores en serie, para que en el primero la corriente de COV's se enfríe a 1 ° C, condensando gran parte del vapor de agua para que no esté presente en el enfriamiento y condensación a temperaturas inferiores a los 0 °C. En el segundo, la temperatura de la corriente de COV's se puede bajar hasta donde se necesite para realizar la condensación, sin preocuparse por la formación de hielo (Navaladian et al, 2007).

Para algunos COV's un enfriamiento sustancial de entre -40 a -50 ° C por debajo del punto de condensación, puede causar que se forme niebla. Esto ocurre cuando la tasa de transferencia de calor excede la tasa de transferencia de masa en el líquido, haciendo que la mayor parte del gas se enfríe rápidamente por debajo del punto de rocío. Esto causa la nucleación de pequeñas gotas de COV's que en lugar de enfriarse y condensarse en la superficie de los tubos, se convierte en una suspensión coloidal en la corriente de gas. Tanto la formación de niebla, como la de sólidos, se pueden minimizar dividiendo el proceso de enfriamiento en etapas, lo que permite un mejor control de los cambios de temperatura. Otra opción para minimizar la formación de niebla es el uso de un dispositivo de separación de gotas o la reducción de la velocidad de la corriente de gas mediante el uso de un tubo de entrada de diámetro más grande (NFESC, 2000).



**Figura 21.** Criocondensador de la empresa Linde Group para recuperación de COV's.

*Fuente: The Linde Group.*

[http://www.abellolinde.es/es/processes/freezing\\_and\\_cooling/cryogenic\\_condensation/index.htm](http://www.abellolinde.es/es/processes/freezing_and_cooling/cryogenic_condensation/index.htm)

### **3.5 Comparación de los sistemas de tratamiento de emisiones de COV's seleccionados preliminarmente**

Debido a que se desea seleccionar una tecnología en la cual se puedan recuperar los vapores de gasolina, se descarta la elección de la biofiltración y la adsorción sin regeneración, además esta última presenta el inconveniente que una vez que el adsorbente ha cumplido su vida útil se convierte en un residuo, lo cual implica un costo adicional para la gestión responsable del mismo. Generalmente se envía a una planta de tratamiento de residuos especiales o a un relleno sanitario.

Es por ello que el análisis de la selección del sistema de tratamiento apropiado se concentra en las tecnologías recuperativas de condensación criogénica y separación por membranas, las cuales fueron comparadas tal como se aprecia en el cuadro 18.

**Cuadro 18.** Comparación entre los sistemas de tratamiento separación por membranas y condensación criogénica.

<b>Sistemas de tratamiento</b>	<b>Características</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Separación por membranas	Concentración: 10-100 g/m <sup>3</sup> Eficiencia: 90-99,9%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Operación sencilla</li> <li>• No genera residuos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necesita sucesivas etapas.</li> <li>• Riesgo de explosión.</li> <li>• Necesita una unidad adicional para recuperar los vapores, que generalmente es un condensador.</li> <li>• La corriente gaseosa debe estar libre de partículas, ya que estas pueden dañar la membrana.</li> </ul>
Crio condensación	Flujo: 10-10 000 m <sup>3</sup> /h Concentración: 2-50 g/m <sup>3</sup> Presión: 20 mbar-6 bar Eficiencia: 95-99,95%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnología compacta</li> <li>• La recuperación de solventes orgánicos está condicionada a que estos puedan ser separados de la mezcla de condensados.</li> <li>• Alta eficiencia para la recuperación de COV's</li> <li>• Se puede reciclar nitrógeno gaseoso.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requiere de etapas de tratamiento previas, para corrientes de aire húmedas, porque se puede formar hielo, el cual impide la transferencia de calor.</li> <li>• Necesita un sistema de generación de nitrógeno o suministro exterior de nitrógeno</li> <li>• Los líquidos de refrigeración por debajo de 0 °C pueden causar formación de hielo en el</li> </ul>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• El nitrógeno empleado como refrigerante, no es una sustancia agotadora de la capa de ozono.</li> <li>• Proceso controlado, las emisiones pueden ser monitoreadas.</li> </ul>	intercambiador de calor.
--	--	---	--------------------------

*Fuente: Jiménez, J. 2007. Análisis de la problemática de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en un centro de refino. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad de Sevilla.*

Mediante la comparación realizada en el cuadro 18, se descarta la selección de la separación por membranas, ya que para recuperar los COV's, se necesita instalar una unidad adicional, la cual generalmente es un condensador, lo cual implica mayores costos. Además la corriente gaseosa debe estar libre de material particulado, ya que este puede dañar la superficie de la membrana.

Debido a lo anterior, se escogió la criocondensación como la tecnología de tratamiento de vapores de gasolina más apropiada para el plantel El Alto, ya que esta no requiere unidades de recuperación adicionales. Además el nitrógeno empleado como refrigerante es muy eficiente y no es una sustancia agotadora de la capa de ozono (como sí lo son la mayoría de los refrigerantes comúnmente utilizados en los sistemas de condensación convencionales).

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones

La contribución del diésel y el kerosene en la emisión de COV's en el plantel El Alto, es muy baja y para fines prácticos se consideró despreciable, debido a que comparando los valores de presión de vapor encontrados en la literatura del diésel, el kerosene y las gasolinas, se encontraron valores entre 0,1 psi para el primero y 0,058 para el segundo, mientras que los de las gasolinas rondan los 9 psi. Por lo tanto la volatilidad de estos productos es muy pequeña con respecto a las gasolinas.

La generación de vapores orgánicos volátiles en el plantel El Alto, es mayor en el área de cargaderos que en los tanques de almacenamiento, ya que las emisiones corresponden a un 95% y un 5% del total respectivamente. La razón por la cual en los cargaderos es más grande, se debe a que la carga de los camiones cisterna se realiza por arriba de los mismos, provocándose una turbulencia tal, que produce la generación de estos vapores. Además, si el camión cisterna trae las paredes impregnadas con residuos de productos anteriores, al abrir las escotillas de este para realizar este proceso, inmediatamente se liberan los gases de esos residuos. En los tanques de almacenamiento de gasolina, las emisiones de COV's son menores, debido a que estos poseen techo flotante, lo cual contribuye a la disminución en la generación de estos vapores durante el llenado y vaciado de los mismos.

La masa de emisión de COV's durante la carga de las gasolinas regular y súper fue de 169 030 632,36 g/año y 112 003 412,42 g/año respectivamente. Mientras que la emisión anual total en los tanques de almacenamiento fue de 16 328,85 g/año.

Mediante la estimación de las emisiones en la zona de cargaderos, se pudo obtener una aproximación del flujo volumétrico de la corriente gaseosa la cual fue 53,81 m<sup>3</sup>/h. Analizando cada una de las tecnologías de tratamiento de COV's, y partiendo de que la escogencia del sistema de tratamiento se enfocaría en las tecnologías que permitieran recuperar los productos, se

seleccionaron las que dentro de su rango de aplicación, pudieran tratar el flujo encontrado. Fue así como preliminarmente se eligieron los sistemas de separación por membranas y condensación criogénica.

Valorando la selección de la separación por medio de membranas, se determinó que esta no es la más apropiada, ya que para recuperar los COV's, se necesita colocar una unidad adicional que generalmente es un condensador, lo cual implica mayores costos. Además, la corriente de aire por tratar debe estar libre de material particulado, ya que este puede dañar la superficie de la membrana, por lo tanto se debería instalar un sistema de tratamiento previo para eliminarlo.

Es por ello que se escogió la criocondensación como la tecnología de tratamiento de vapores de gasolina más apropiada para el plantel El Alto, ya que esta no requiere unidades de recuperación adicionales, además el nitrógeno empleado como refrigerante es muy eficiente y no es una sustancia agotadora de la capa de ozono (como sí lo son la mayoría de los refrigerantes comúnmente utilizados en los sistemas de condensación convencionales).

## Recomendaciones

Para disminuir las emisiones directas a la atmósfera durante la carga de los mismos, se deben realizar los cambios necesarios en las cisternas para adaptarlos al sistema de carga por debajo, ya que este es hermético y permite enviar los vapores de gasolina que se generan por la presencia de producto residual en las paredes de los camiones y por la turbulencia que se provoca durante la carga del nuevo producto, a la unidad de recuperación de vapores que se instale.

Debido a que la estimación de las emisiones en el área de cargaderos se realizó de manera teórica, se recomienda realizar este estudio más a fondo mediante métodos experimentales, haciendo mediciones directas con equipos especializados en la zona de cargaderos para encontrar la concentración de COV's y el flujo volumétrico de la corriente gaseosa por tratar, ya que así se obtendrán valores mucho más cercanos a los reales, haciendo que la selección de la tecnología de tratamiento de vapores de gasolina sea mucho más adecuada a las condiciones del plantel.

Es importante que se determine de manera experimental la presión de vapor real y el peso molecular de los productos de cada proveedor de RECOPE, ya que pueden haber variaciones importantes por considerar entre estos a la hora de realizar un inventario de emisiones de COV's y en la selección de un sistema de tratamiento de este tipo de gases.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aridtech. (2005). *The permeator*. Recuperado el 20 de octubre de 2013, de Aridtech:  
<http://www.aridtech.com>
- Asamblea Legislativa de Costa Rica. (24 de Noviembre de 1962). Contrato de Protección y Desarrollo Industrial con RECOPE. San José, Costa Rica.
- Asamblea Legislativa de Costa Rica. (13 de Agosto de 1981). Ley No. 6588. *La Gaceta N° 154*. San José, Costa Rica.
- Bodzek, M. (2000). *Membrane Techniques in Air Cleaning*. Recuperado el 20 de octubre de 2013, de Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 1:  
<http://www.pjoes.com/pdf/9.1/1-12.pdf>
- Calgon Carbon. (2012). *Ventsorb®*. Recuperado el 21 de octubre de 2013, de Calgon Carbon:  
[http://www.calgoncarbon.com/media/images/site\\_library/66\\_Ventsorb\\_091912\\_webp.pdf](http://www.calgoncarbon.com/media/images/site_library/66_Ventsorb_091912_webp.pdf)
- Cárdenas, B., Gutiérrez, V., Revah, S., Hernández, S., & Martínez, A. (Agosto de 2005). *Tratamiento Biológico de Compuestos Orgánicos Volátiles de Fuentes Fijas*. Recuperado el 27 de octubre de 2013, de Revista Virtual Pro.Ingeniería en procesos, procesos industriales. Emisiones, medio ambiente:  
[http://www.revistavirtualpro.com/ediciones/emisiones\\_\\_\\_medio\\_ambiente-2005-08-01\\_1](http://www.revistavirtualpro.com/ediciones/emisiones___medio_ambiente-2005-08-01_1)
- Carmichael, K. (Mayo de 1996). *Cryogenic recovery of volatile organic compounds for re-use*. Recuperado el 27 de octubre de 2013, de  
<http://aqes.cee.illinois.edu/publications/AQES/Theses/Carmichael.pdf>
- CEG.org. (s.f.). *Ozono troposférico*. Recuperado el 12 de abril de 2013, de Center for Economic Growth: [http://www.cec.org/Storage/35/2621\\_SOE\\_Ground-levelOzone\\_es.pdf](http://www.cec.org/Storage/35/2621_SOE_Ground-levelOzone_es.pdf)
- De la Iglesia, O., Pedernera, M., Mallada, R., Lin, Z., Rocha, J., Coronas, J., y otros. (2006). Synthesis and characterization of MCM-48 tubular membranes. *Journal of Membrane Science*, 867-875.
- Departamento de Control de Calidad. (2013). *Laboratorio de Calidad del plantel El Alto*. Ochomogo, Cartago.

- Dortmundt, D., & Jacobs, M. (s.f.). *Membrane vapor separation system to recover VOC's*. Recuperado el 27 de octubre de 2013, de Membrane Technology and Research: <http://infohouse.p2ric.org/ref/23/22147.pdf>
- Faisal, k., & Alope, G. (Noviembre de 2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the process industries*.
- Flanders, C., & V.A, T. N. (2000). Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZMS-5 membranes. *Journal of Membrane Science* , 43-53.
- Freeman, B. (1999). *Basis of permeability/Selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes*. *Macromolecules* 32.
- IMN. (s.f.). *Datos de la estación meteorológica de El Alto de Ochoingo*. Instituto Meteorológico Nacional. San José.
- INECC. (11 de abril de 2005). *Capítulo 9. Estimación de emisiones mediante modelos de emisión de contaminantes*. Recuperado el 20 de agosto de 2013, de Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. México: [www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/457/estimacion2.pdf](http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/457/estimacion2.pdf)
- Instituto Mexicano del Petróleo. (2002). *Contribution of the Gasoline Distribution Cycle to Volatile Organic Compound Emissions in the Metropolitan Area of Mexico City*. Recuperado el 18 de octubre de 2013, de Journal of the air and waste management Association: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/10473289.2002.10470803>
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (s.f.). *Calidad de aire interior: compuestos orgánicos volátiles, olores y confort*. Recuperado el 12 de abril de 2013, de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/NTP/NTP/Ficheros/961a972/972w.pdf>
- Javaid, A. (2005). Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*, 219-226.
- Jiménez, J. (2007). *Análisis de la problemática de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en centros de refino*. Recuperado el 31 de octubre de 2013, de Escuela técnica superior de ingeniería: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20066/fichero/Documento+completo%252FCap%C3%ADtulo+5.pdf>

- La Nación. (4 de Marzo de 2009). *RECOPE obligado a guardar etanol por atraso del MINAET*. Recuperado el 22 de setiembre de 2013, de Economía. La Nación: [http://www.nacion.com/ln\\_ee/2009/marzo/04/economia1893338.html](http://www.nacion.com/ln_ee/2009/marzo/04/economia1893338.html)
- Laboratorio Nacional de Metrología. Plantel El Alto. RECOPE. (s.f.). *Presión Atmosférica*. El Alto de Ochomogo, Cartago.
- Liu, S., Teo, W.K, Tan, X., & Li, K. (2005). *Preparation of PDMSvi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams*. Separation and Purification Technology.
- Liu, Y., X, F., & Lawless, D. (2006). Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membranes for VOC emission control. *Journal of Membrane Science*, 114-124.
- López, R., Pérez, N., & Reyes, M. (octubre de 2002). *Desarrollo de un Sistema de Biofiltración-Adsorción en carbón activado (BACA), para la eliminación de vapores de gasolina en estaciones de servicio*. Recuperado el 10 de agosto de 2013, de Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa: <http://148.206.53.231/UAMI10047.pdf>
- Lue, S., W.W. Chen, S., & Wu, L. W. (2008). Vapor permeation modeling of multi-component systems using a poly (dimethylsiloxane) membrane. *Journal of Membrane Science*, 380-389.
- Majumdar, S., Bhaumik, D., Sirkar, K., & Simes, G. (2001). A pilot-scale demonstration of a membrane-based absorption-stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds. *Environmental Progress*, 27-35.
- MAPFRE. (2002). *Eliminación de Compuestos Orgánicos Volátiles del aire interior de edificios*. Recuperado el 30 de setiembre de 2013, de [http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo\\_imagenes/grupo.cmd?path=1023159](http://www.mapfre.com/documentacion/publico/i18n/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1023159)
- Messer. (s.f.). *Criocondensación. Tecnología de proceso*. Recuperado el 21 de setiembre de 2013, de Messer. Solvent recovery: <https://my.messergroup.com/es/web/solvent-recovery/kryokondensation-verfahrenstechnik>
- MinAmbiente. (s.f.). *Manual de Inventario de Fuentes Difusas*. Recuperado el 20 de agosto de 2013, de Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. República de Colombia: [http://www.minambiente.gov.co/documentos/4172\\_051009\\_fuentes\\_difusas.pdf](http://www.minambiente.gov.co/documentos/4172_051009_fuentes_difusas.pdf)

- Navaladian, S., Janet, C., Viswanathan, B., & Viswanath, R. (2007). *On the possible treatment procedures for organic contaminants*. Recuperado el 27 de Octubre de 2013, de National Centre for Catalysis Research, Department of Chemistry: [shodhganga.inflibnet.ac.in/.../09\\_chapter%201.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/.../09_chapter%201.pdf)
- Ness, V., & Wsten, V. (1951). *Aspects of the constitution of Minerals Oils*. Amsterdam: Elsevier.
- NFESC. (Abril de 2000). *Section 11. Preproduction Technologies. Cryogenic Condensation and Recovery of VOC's Using Liquid Nitrogen*. Recuperado el 28 de Octubre de 2013, de Joint Service Pollution Prevention Opportunity Handbook: [http://infohouse.p2ric.org/ref/20/19926/p2\\_opportunity\\_handbook/11\\_1.html](http://infohouse.p2ric.org/ref/20/19926/p2_opportunity_handbook/11_1.html)
- Obuskovic, G., Majumdar, S., & Sirkar, K. (2003). Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation. *Journal of Membrane Science* , 99-116.
- Padilla, F. (11 de setiembre de 2013). Inspector de Patios de carga del plantel El Alto, Recope. (L. C. Mora, Entrevistador)
- Pandey, P., & Chauhan, R. (2001). Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science* , 853-893.
- Pandey, P., & Chauhan, R. (2001). *Membranes for gas Separation*. Progress in Polymer Science .
- Park, H., Kim, Y., Lee, J., Lee, S., & Lee, Y. (2004). Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of ther carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science*, 117-127.
- Pinnau, I., & Toy, L. (1996). Transport of organic vapors through poly (1-trimethylsilyl-1-propyne). . *Journal of Membrane Science* , 199-209.
- Randian International LLC. (setiembre de 1997). *Cuaderno de trabajo para la capacitación avanzada en la metodología para el proyecto del inventario de emisiones de México*. Recuperado el 6 de agosto de 2013, de <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/cuadtrab.pdf>
- Rao, M. y. (1996). Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* , 109-118.
- Rao, M., & Sircar, S. (1993). Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow. *Journal of Membrane Science*, 253-264.
- Real Decreto 117/2003. (31 de enero de 2003). *REAL DECRETO 117/2003, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en*

- determinadas actividades.* Recuperado el 12 de abril de 2013, de <http://www.istas.net/risctox/abreenlace.asp?idenlace=2926>
- Rebollar, E., Carretier, E., & Moulin, P. (13 de Octubre de 2009). *Aplicaciones de la permeación de vapor: El tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles de Origen Antropogénico.* Recuperado el 20 de octubre de 2013, de Revista Mexicana de Ingeniería Química: [http://rmiq.org/new%20page/Pdfs/Vol9%20no%201/RMIQ\\_Vol9\\_No\\_1\\_8.pdf](http://rmiq.org/new%20page/Pdfs/Vol9%20no%201/RMIQ_Vol9_No_1_8.pdf)
- RECOPE. (08 de octubre de 2007). Instructivo para la revisión de camiones cisterna que ingresan al plantel. . *AF-04-03-001.* Costa Rica.
- RECOPE. (01 de abril de 2009). Carga de Producto Limpio. *DN-02-03-003.* Costa Rica.
- RECOPE. (4 de abril de 2009). Revisión de Camiones Cisterna en Cargaderos. *DN-02-03-001.* Costa Rica.
- RECOPE. (2011). *Manual de Productos.* Recuperado el 1 de setiembre de 2013, de <https://www.recope.go.cr/manual-de-productos/>
- RECOPE. (2011). *Manual de Productos.* San José, Costa Rica.
- RECOPE. (2013). *Departamento de distribución del plantel El Alto.* Ochomogo, Cartago.
- Ruíz, M. (noviembre de 2002). *Explotación en terminales petroleras.* Recuperado el 27 de setiembre de 2013, de Seguridad en terminales petroleras: <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/5826>
- Sánchez, S. (abril de 2012). Cuantificación de las emisiones de gases de efecto invernadero en el plantel El Alto en Ochomogo, RECOPE. *Trabajo Final de Graduación para optar por el título de Licenciatura en Ingeniería Ambiental.* Cartago, Cartago, Costa Rica.
- Secretaría de Planificación Subsectorial de Energía de Costa Rica. (2008). *V Plan Nacional de Energía 2008-2021.* San José.
- SEMARNAT. (1998). *Inventario de Emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México.* Recuperado el 11 de agosto de 2013, de <http://148.206.53.231/UAM7190.PDF>
- STA. (s.f.). *Tecnologías de tratamiento de las emisiones odoríferas en procesos productivos y también en las infraestructuras de tratamiento y valorización ambiental (ITVA).* Recuperado el 21 de setiembre de 2013, de Sistemas y Tecnologías Ambientales: <http://www.camaramadrid.es/doc/linkext/7-sistemas-tratamiento-olores.pdf>
- STA. (s.f.). *Tecnologías de tratamiento de las emisiones odoríferas en procesos productivos y también en las infraestructuras de tratamiento y valorización ambiental (ITVA).*

- Recuperado el 20 de Octubre de 2013, de Sistemas y Tecnologías Ambientales:  
[http://www.sta-at.com/uploads/descargas/full\\_biofiltres.pdf](http://www.sta-at.com/uploads/descargas/full_biofiltres.pdf)
- Stern, A. (1994). Polymers for gas separations: The next decade. *Journal of Membrane Science*, 1-65.
- The Linde Group. (s.f.). *Condensación Criogénica*. Recuperado el 3 de noviembre de 2013, de The Linde Group:  
[http://www.abellolinde.es/es/processes/freezing\\_and\\_cooling/cryogenic\\_condensation/index.html](http://www.abellolinde.es/es/processes/freezing_and_cooling/cryogenic_condensation/index.html)
- US. EPA. (1995. a). Compilación de factores de emisión para contaminantes atmosféricos (AP-42). En U. EPA, *Compilación de factores de emisión para contaminantes atmosféricos (AP-42)* (pág. Capítulo 5.2 Transporte y venta de petróleo). Estados Unidos: Oficina de calidad del aire, Planificación y Estándares. Research Triangle Park, North Carolina.
- US. EPA. (1996). Programa TANKS 3.0. En U. EPA. Estados Unidos: Oficina de Calidad de aire, planificación y estándares. Research Triangle Park, North Carolina.
- US. EPA. (setiembre de 1999). *Sección 3. Controles de COV's*. Recuperado el 21 de octubre de 2013, de US.EPA: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir2/cs3-1ch1-s.pdf>
- US.EPA . (21 de setiembre de 2010). *Kerosene/Jet fuel category assessment document*. Recuperado el 10 de octubre de 2013, de <http://www.epa.gov/hpv/pubs/summaries/kerjetfc/c15020ad2.pdf>
- US.EPA. (1995.b). *Tanques de almacenamiento de líquidos orgánicos*. Recuperado el 3 de octubre de 2013, de <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch07/index.html>
- US.EPA. (Diciembre de 1995.c). *Capítulo 2. Condensadores refrigerados*. Recuperado el 30 de octubre de 2013, de US.EPA: [https://mail-attachment.googleusercontent.com/attachment/u/0/?ui=2&ik=67cb865d50&view=att&th=141ce7758a990c14&attid=0.1&disp=inline&realattid=f\\_hmy7g5w50&safe=1&zw&sadue=AG9B\\_P\\_w8bcUtgEBQKiVh-DTOvjB&sadet=1383152749354&sads=VfH-3PcZb2wmsRqns6n6wIaygo8](https://mail-attachment.googleusercontent.com/attachment/u/0/?ui=2&ik=67cb865d50&view=att&th=141ce7758a990c14&attid=0.1&disp=inline&realattid=f_hmy7g5w50&safe=1&zw&sadue=AG9B_P_w8bcUtgEBQKiVh-DTOvjB&sadet=1383152749354&sads=VfH-3PcZb2wmsRqns6n6wIaygo8)
- US.EPA. (1995.d). *Introducción al AP-42*. Recuperado el 20 de noviembre de 2013, de US.EPA: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/c00s00.pdf>
- Villén, L. (2010). *Diseño de un biofiltro*. Recuperado el 12 de abril de 2013, de <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/10427/1/Mem%C3%B2ria.pdf>

## ANEXOS

**Anexo 1.** Cálculo de la presión de vapor de las gasolinas regular y súper mediante la ecuación 2.

$$P = e^{\left(A - \frac{B}{T_l}\right)}$$

$$A = 15,64 - 1,854 S^{0,5} - (0,8742 - 0,3280S^{0,5})\ln(PVR)$$

$$B = 8,742 - 1\,042S^{0,5} - (1\,049 - 179,4 S^{0,5})\ln(PVR)$$

**Cuadro 19.** Propiedades de las gasolinas regular y superior empleadas en la estimación de las emisiones de COV's

Producto	Temperatura (°R)	PVR (psi)	Factor "S"
Regular	529,80	9,42	3
Superior	529,80	9,21	3

*Fuente: Departamento de Control de Calidad, RECOPE*

### Gasolina regular

$$A = 15,64 - 1,854 \times 3^{0,5} - (0,8742 - 0,3280 \times 3^{0,5})\ln(9,42) = 11,74227439$$

$$B = 8\,742 - 1\,042 \times 3^{0,5} - (1\,049 - 179,4 \times 3^{0,5})\ln(9,42) = 5281,385007$$

$$P = e^{\left(11,742227439 - \left(\frac{5281,38007}{529,80}\right)\right)} = 5,89$$

### Gasolina superior

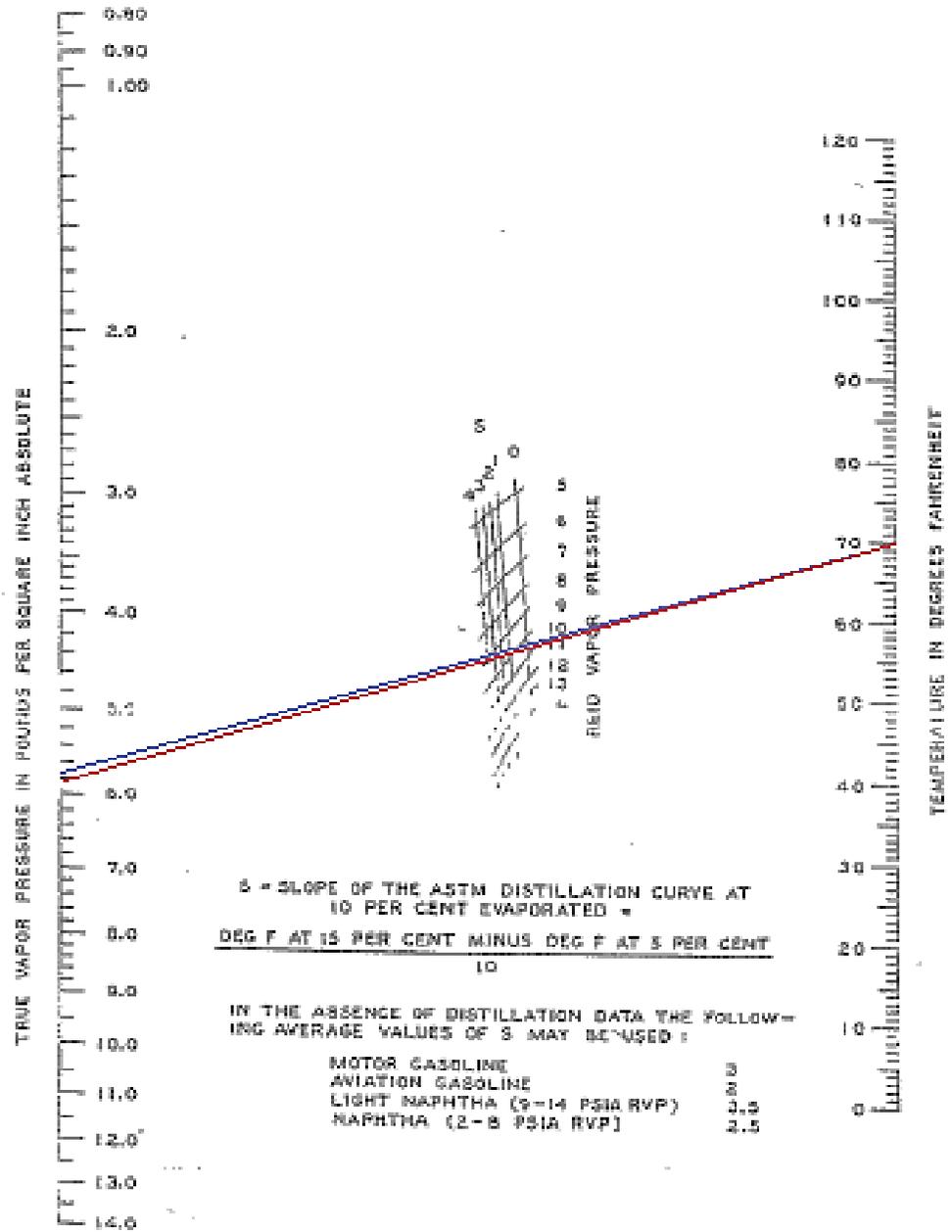
$$A = 15,64 - 1,854 \times 3^{0,5} - (0,8742 - 0,3280 \times 3^{0,5})\ln(9,21) = 11,7491752$$

$$B = 8,742 - 1\,042 \times 3^{0,5} - (1\,049 - 17,4 \times 3^{0,5})\ln(9,21) = 5298,029482$$

$$P = e^{\left(11,7491752 - \left(\frac{5298,029482}{529,80}\right)\right)} = 5,75$$

Anexo 2.

- 5, 70 psi súper
- 5, 80 psi regular



**Figura 22.** Presión de vapor real de ciertos productos derivados del petróleo de acuerdo a la presión de vapor real y la temperatura del líquido.

Fuente: US. EPA. 1995 c. *Compilación de factores de emisión de contaminantes atmosféricos (AP-42). Capítulo 7.1*

**Anexo 3.** Interpolación de los valores de presión de vapor real y masa molar a 60°F, mediante el cuadro 6.

M= Masa Molar

PVR= presión de vapor de Reid

PV real= presión de vapor real

Subíndices:

9,42= Gasolina regular

9,21= Gasolina súper

10= Gasolina con PVR 10

8,3= Gasolina con PVR 8,3

### **Regular**

Masa molar

$$M_{9,42} = M_{10} + \left( \frac{PVR_{10} - PVR_{9,42}}{PVR_{10} - PVR_{8,3}} \right) (M_{8,3} - M_{10})$$

$$M_{9,42} = 66 + \left( \frac{10 - 9,42}{10 - 8,3} \right) (68 - 66)$$

$$M_{9,42} = 66,69 \text{ lb/lb-mol}$$

Presión de vapor real

$$PV_{real,9,42} = PV_{real,10} - \left( \frac{PVR_{10} - PVR_{9,42}}{PVR_{10} - PVR_{8,3}} \right) (PV_{real,10} - PV_{real,8,3})$$

$$PV_{real,9,42} = 6,2 - \left( \frac{10 - 9,42}{10 - 8,3} \right) (6,2 - 5,1284)$$

$$PV_{real,9,42} = 5,83 \text{ lb/lb-mol}$$

## Súper

Masa molar

$$M_{9,21} = M_{10} + \left( \frac{PVR_{10} - PVR_{9,21}}{PVR_{10} - PVR_{8,3}} \right) (M_{8,3} - M_{10})$$

$$M_{9,21} = 66 + \left( \frac{10 - 9,21}{10 - 8,3} \right) (68 - 66)$$

$$M_{9,42} = 66,92 \text{ lb/lb-mol}$$

Presión de vapor real

$$PV_{real,9,21} = PV_{real,10} - \left( \frac{PVR_{10} - PVR_{9,21}}{PVR_{10} - PVR_{8,3}} \right) (PV_{real,10} - PV_{real,8,3})$$

$$PV_{real,9,21} = 6,2 - \left( \frac{10 - 9,21}{10 - 8,3} \right) (6,2 - 5,1284)$$

$$PV_{real,9,42} = 5,70 \text{ lb/lb-mol}$$

## Anexo 4.

**Cuadro 20.** Propiedades físicas y químicas de la gasolina superior para el período 2010 y su especificación.

Propiedad	Promedio	Mínimo	Máximo	Límite de Especificación	Método
Densidad a 15 °C a muestra de Topo	745,9 kg/m <sup>3</sup>	732,6 kg/m <sup>3</sup>	759,9 kg/m <sup>3</sup>	Reportar	ASTM D-4052
Presión de Vapor a 37,8 °C (mini método)	61,7 kPa	51,0 kPa	69,0 kPa	Máximo 69,0 kPa	ASTM D-5191
Fración de masa de azufre	0,02%	0,01%	0,05%	Máximo 0,10 %	ASTM D-4294
Masa de gomas existentes por 100 cm <sup>2</sup> de muestra	1,0 mg	0,5 mg	2,0 mg	Máximo 4,0 mg	ASTM D-381
Estabilidad a la oxidación, Tiempo de descomposición, minuto	669	1090	1504	Máximo 240 minutos, mín.	ASTM D-525
Número de octanos: RON	95,8 Octanos	95,2 Octanos	96,7 Octanos	Mínimo 95,0 Octanos	ASTM D-2699
Temperatura recuperado destilación a 101,8 kPa:					
Punto inicial	34,18 °C	29,50 °C	40,80 °C	No aplica	ASTM D-86
Fración de volumen de 10 %	54,47 °C	47,20 °C	59,80 °C	Máximo 65,0 °C	
Fración de volumen de 50 %	101,46 °C	93,10 °C	109,40 °C	(77,0 a 121,0) °C	
Fración de volumen de 90 %	167,09 °C	149,50 °C	181,60 °C	Máximo 190 °C	
Punto final	202,21 °C	188,30 °C	223,20 °C	Máximo 225,0 °C	
Fración de volumen de recuperado	98,88%	95,90%	99,10%	No aplica	
Fración de volumen de residuo	1,10%	0,00%	1,30%	Máximo 2,0 %	
Fración de volumen de pérdida	0,50%	0,00%	1,00%	No aplica	
Fración de masa de azufre mercaptano	< 0,003	-	-	Máximo 0,003 %	ASTM D-3227
Fración volumen de olefinas	18,71%	7,80%	37,00%	Reportar	ASTM D-1319
Fración volumen de aromáticos	27,78%	13,90%	40,00%	Reportar	
Fración masa Oxígeno	1,20%	0,00%	2,10%	Reportar	ASTM D-4815
Fración de masa de Benceno	1,20%	0,40%	2,00%	Reportar	ASTM D-5580A
Fración de masa de MTBE	7,70%	0,20%	9,10%	Reportar	ASTM D-5580A

Fuente: Departamento de control de Calidad, RECOPE

Anexo 5.

**Cuadro 21.** Propiedades físicas y químicas de la Gasolina Regular para el período 2010 y su especificación.

Propiedad	Promedio	Mínimo	Máximo	Límite de Especificación	Método
Densidad a 15 °C a muestra de Tope	743,6 kg/m <sup>3</sup>	730,0 kg/m <sup>3</sup>	756,6 kg/m <sup>3</sup>	Reportar	ASTM D-4052
Presión de Vapor a 37,8°C (mini-método)	61,5 kPa	51,5 kPa	69,0 kPa	Máximo 69,0 kPa	ASTM D-5191
Fración de masa de azufre	0,02%	0,01%	0,05%	Máximo 0,10 %	ASTM D-4294
Masa de gomas existente por 100 cm <sup>3</sup> de muestra	1,5 mg	0,5 mg	2,5 mg	Máximo 4,0 mg	ASTM D-381
Número de Octano RON	91,8 Octanos	91,0 Octanos	94,0 Octanos	Mínimo 91,0 Octanos	ASTM D-2699
Temperatura recuperado destilación 101,3 kPa:					
Punto inicial	84,15 °C	28,00 °C	40,30 °C	No aplica	ASTM D-86
Fración volumen 10 %	55,23 °C	45,80 °C	64,30 °C	Máximo 65,0 °C	
Fración volumen 50 %	105,58 °C	98,00 °C	117,20 °C	(77,0 a 121,0) °C	
Fración volumen 90 %	157,12 °C	156,10 °C	179,50 °C	Máximo 190,0 °C	
Punto final	200,64 °C	185,10 °C	214,00 °C	Máximo 225,0 °C	
Fración de volumen de recuperado	98,28%	97,50%	99,20%	No aplica	
Fración de volumen de residuo	1,12%	0,80%	1,30%	Máximo 2,0 %	
Fración de volumen de pérdida	0,59%	0,00%	1,40%	No aplica	
Fración volumen de olefinas	18,92%	7,40%	38,60%	Reportar	ASTM D-1319
Fración volumen de aromáticos	28,20%	16,10%	40,80%	Reportar	
Cromatografía GC, oxigenados	0,37	0	2,23	Reportar	ASTM D-4815

Fuente: Departamento de control de Calidad, RECOPE

Anexo 6.

**Cuadro 22.** Propiedades físicas y químicas del diésel para el período 2010 y su especificación.

Propiedad	Promedio	Mínimo	Máximo	Límite de Especificación	Método
Densidad a 15 °C a muestra de Topa	848,82 kg/m³	831,00 kg/m³	860,00 kg/m³	Reportar	ASTM D-4052
Temperatura de inflamación	66,8 °C	60,0 °C	78,00 °C	Mínimo 52,0 °C	ASTM D-93
Fración de masa de azufre	0,04%	0,0038 %	0,05%	Máximo 0,05 %	ASTM D-4294
Viscosidad a 40°C	2,71 mm²/s	2,00 mm²/s	3,20 mm²/s	(1,9 a 4,1) mm²/s	ASTM D-445
Índice de cetano calculado	48,03 Unidades	45,50 Unidades	51,00 Unidades	Mínimo 45,0 Unidades	ASTM D-976
Fración de masa residuo carbon conradson	0,02%	0,00%	0,08%	Máximo 0,10 %	ASTM D-4530
Fración de masa de ceniza	0,00%	0,00%	0,01%	Máximo 0,01	ASTM D-482
Temperatura de Fluides	-19,34 °C	-30,00 °C	-9,00 °C	Reportar	ASTM D-6749
Temperatura recuperado destilación a 101,3 kPa:					
Punto Inicial	171,58 °C	133,60 °C	184,90 °C	No aplica	ASTM D-86
Fración volumen 10 %	210,55 °C	191,70 °C	230,40 °C	Reportar	
Fración volumen 50 %	269,51 °C	239,50 °C	284,30 °C	Reportar	
Fración volumen 90 %	326,00 °C	305,20 °C	336,50 °C	Máximo 360,0 °C	
Punto Final	349,05 °C	339,20 °C	358,70 °C	Reportar	
Fración de volumen de recuperado	97,99%	97,20%	98,80%	No aplica	
Fración de volumen de residuo	1,50%	1,00%	1,80%	No aplica	
Fración de volumen de pérdida	0,51%	0,00%	1,40%	No aplica	
Fración masa de aromáticos	31,90 % masa	22,90 % masa	40,10 % masa	Reportar	ASTM D-6591

Fuente: Departamento de control de Calidad, RECOPE

Anexo 7.

**Cuadro 23.** Propiedades físicas y químicas del Kerosene para el período 2010 y su especificación.

Propiedad	Promedio	Mínimo	Máximo	Límite de Especificación	Método
Densidad a 15 °C a muestra de Tope	802,2 kg/m <sup>3</sup>	796,1 kg/m <sup>3</sup>	809,4 kg/m <sup>3</sup>	Reportar	ASTM D-4052
Temperatura de inflamación	54,36 °C	45,00 °C	61,00 °C	Mínimo 40,0 °C	ASTM D-93
Fración de masa de azufre	0,02%	0,01%	0,05%	Máximo 0,3 %	ASTM D-4294
Fración de volumen de Agua y sedimento	0,00%	-	-	Máximo 0,02 %	ASTM D-2709
Temperatura de recuperado destilación a 101,3 kPa:					ASTM D-86
Punto Inicial	167,50 °C	152,50 °C	176,50 °C	Reportar	
Fración de volumen 10 %	182,29 °C	175,00 °C	188,00 °C	Máximo 205,0 °C	
Fración de volumen 50 %	204,46 °C	201,50 °C	208,00 °C	Reportar	
Fración de volumen 90 %	235,61 °C	230,00 °C	244,00 °C	Reportar	
Punto Final	261,79 °C	252,50 °C	272,50 °C	Máximo 300,0 °C	
Fración de volumen de recuperado	99,82%	98,40%	99,40%	Mínimo 98,0 %	
Fración de volumen de residuo	0,90%	0,00%	1,00%	Reportar	
Fración de volumen de pérdida	0,28%	0,00%	0,70%	Reportar	

Fuente: Departamento de control de Calidad, RECOPE

