

MODULO DE CALCULO DE EMISIONES GASEOSAS

Daniel Nuccetelli , Ariel Pereira, Fernando Améndola
Complejo Industrial La Plata - RepsolYPF

Abstract

En CILP (Complejo Industrial La Plata) se está utilizando un SDA (Sistema de Dispersión Atmosférica), software que calcula y grafica la dispersión en tiempo real de los principales contaminantes gaseosos (CO, NO_x y SO₂) generados por la actividad del Complejo. Para realizar ese cálculo, el modelo de dispersión subyacente requiere la información de qué cantidad de los mismos está siendo aportada por cada foco de emisión, a qué velocidad, con qué temperatura y desde qué altura.

En el año 2001 el CILP finalizó un estudio donde el modelo demostró funcionar adecuadamente toda vez que se le suministre los datos meteorológicos y de emisión que correspondan.

El MCEG (*Módulo de Cálculo de Emisiones Gaseosas*) es el encargado de proveer esa información estimando el aporte de contaminantes de cada foco, sea un horno de proceso, caldera generadora de vapor, chimenea o regenerador de catalizador.

La primera versión del Módulo fue instalada en aquel momento y ha evolucionado incorporando automatismos para realizar los cálculos, validaciones de datos y cálculos, detección automática del estado de los equipos y clasificación de los resultados generados de acuerdo a la representatividad de los datos necesarios para los cálculos.

Palabras Clave

Emisiones gaseosas, cálculo, FlueGas, dispersión

1. Introducción

El SDA permite conocer en tiempo real la situación relacionada con las emisiones gaseosas y brinda facilidades para realizar estudios con los datos históricos colectados.

En el año 2001 el CILP finalizó un estudio donde el modelo demostró funcionar adecuadamente toda vez que se le suministre los datos meteorológicos y de emisión que correspondan.

Se modelizaron en aquel momento 41 focos de emisión y surgió la necesidad de alimentar el sistema con las variables de entrada para cada foco:

- Emisión de CO (gr/s)
- Emisión de NO_x (gr/s)
- Emisión de SO₂ (gr/s)
- Velocidad de emisión (m/s)
- Temperatura de salida de los gases (°C)

Para estimar estos datos se desarrolló la aplicación MCEG que para funcionar necesitaba que se cargaran 38 variables por foco de emisión, lo que da un total de 1634 datos a cargar, de los cuáles sólo el 3% llegaba en forma automática del Sistema PI (Plant Information - Información de Planta)

La posibilidad de error era muy grande y la periodicidad de carga de datos no era la óptima ya que el sistema calcula la dispersión cada 15 minutos.

CILP está incorporando analizadores continuos en los principales hornos y calderas dentro de un plan de instrumentación relacionado con calidad de aire.

Tomando como punto de partida este escenario, se adecuó la aplicación existente de manera de automatizar los cálculos realizados. La gran mayoría de las “entradas” provienen del PI, tanto las variables de proceso como los resultados de laboratorio contenidos en el SGL (Sistema de Gestión de Laboratorio). Se agregó también la detección automática del estado de los equipos y se introdujeron validaciones y niveles de calidad de los datos.

2. Desarrollo

El método de cálculo utilizado para estimar el aporte de contaminantes varía según el foco de emisión sea un horno de proceso, caldera generadora de vapor, chimenea o regenerador de catalizador.

La aplicación realiza los cálculos cada 15 minutos, tomando los datos directamente del Sistema PI. Los resultados son a su vez guardados en el mismo Sistema, quedando a disposición de todos los usuarios.

Una interfase automática envía esos datos al SDA.

a. Focos incluidos en el Módulo

Se han incluido todos aquellos potenciales focos de emisión.

36 Hornos de Procesos

6 Calderas

3 Chimeneas:

2 Regeneradores

b. Estimación de emisiones gaseosas en Hornos y Calderas

Para estimar el aporte de contaminantes a la atmósfera se requiere conocer la concentración de los mismos en el gas de combustión y la cantidad total de gases que se liberan a la atmósfera:

$$E_{CO} = F_{gases} \times C_{CO} \div A$$

$$E_{NOx} = F_{gases} \times C_{NOx} \div A$$

$$E_{SO2} = F_{gases} \times C_{SO2} \div A$$

Donde:

F_{gases} = Caudal gases de combustión (Nm³/h)

C_{CO} = Concentración CO en gases (Mg/Nm³)

C_{NOx} = Concentración NOx en gases (Mg/Nm³)

C_{SO2} = Concentración SO₂ en gases (Mg/Nm³)

A = Constante de conversión: 3600000 (Mg s / g h)

E_{CO} = Emisión estimada de CO (g/s)

E_{NOx} = Emisión estimada de NOx (g/s)

E_{SO2} = Emisión estimada de SO2 (g/s)

i. Concentración de Contaminantes

El contenido de CO, SO2 y NOx (Mg/Nm3) en los gases de combustión se puede obtener de dos fuentes, analizadores continuos disponibles en PI o datos de Laboratorio, según programa de muestras de rutina. Como todos los análisis que se realizan, los resultados son ingresados al SGL. Mediante el Sistema de Interfaces existente en el Complejo, esos resultados viajan automáticamente al PI, desde donde son tomados por la aplicación.

ii. Cantidad total de Gases

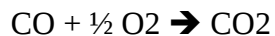
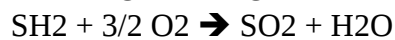
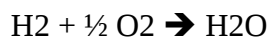
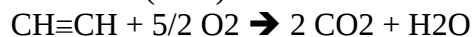
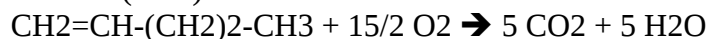
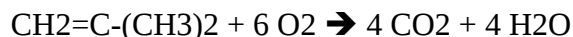
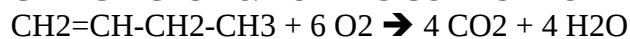
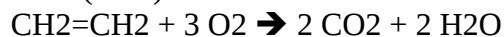
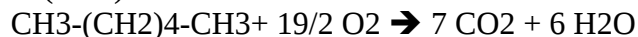
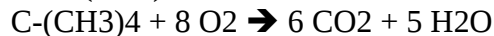
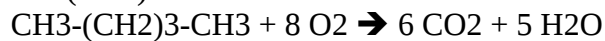
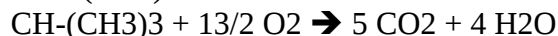
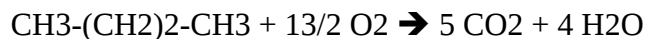
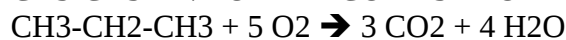
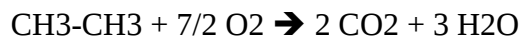
Si se dispone de analizadores en línea con medición de velocidad de gases, el caudal de los mismos se obtiene directamente multiplicándola por el área de la chimenea.

Caso contrario, se debe recurrir a una estimación.

El cálculo implementado contempla la cantidad de productos de combustión en función de la cantidad y calidad de los combustibles y el exceso de oxígeno detectado en chimenea. **Fig 1**

Para ello se asume:

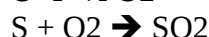
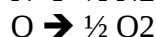
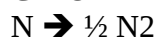
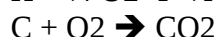
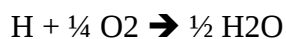
Combustión completa Fuel Gas:





Las composiciones de Fuel Gas utilizadas en cada Unidad de Proceso se obtienen de las cromatografías realizadas por Laboratorio según su programa de muestreo. Viajan del SGL al PI en forma automática, y de allí son tomadas por la aplicación para realizar los cálculos.

Combustión completa Fuel Oil:



La composición (% en peso) del fuel oil se compone partiendo del análisis de S realizado por Laboratorio y asumiendo una relación de C – H – Inertes constante, según valores históricos.

Contenido de N₂:

Se asume presente en relación constante = 3.7619 del oxígeno requerido estequiométricamente para las reacciones, más el detectado en exceso.

En definitiva, el caudal total de gases que abandona la chimenea de un horno o caldera es la suma de los productos de combustión + el oxígeno presente en exceso + el nitrógeno contenido en el aire, proporcional al O₂ consumido y el excedente.

Detalles del cálculo implementado se pueden ver en **Fig 2, Fig 3, Fig 4.**

iii. Velocidad de Gases de Combustión

A partir del caudal total de gases y la geometría del horno, se calcula la velocidad de los mismos (metros/segundo). Esta información también es requerida por el SDA para el cálculo de Dispersión.

iv. Temperatura de Gases en Chimenea

Este dato también es utilizado por el SDA para sus cálculos y es tomado en tiempo real del PI. En aquellos casos en que no se disponga de las señales integradas al correspondiente Sistema de Control Distribuido, la aplicación utiliza valores de Laboratorio o históricos.

c. Estimación de emisiones gaseosas en Antorchas

Para la estimación de emisiones de antorchas, se implementa un cálculo basado en el uso de factores de emisión, proporcionados por la U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) a través del Emission Factor and Inventory Group (EFIG).

i. Emisión de CO y NOx

Partiendo de:

Factores de Emisión para Operaciones con Antorchas ^a

Calificación de Factores de Emisión: B

Componentes	Factor de Emisión (lb/10⁶ Btu)
Monóxido de Carbono	0.37
Oxidos de Nitrogeno	0.068

^a Basados en ensayos realizados con propileno crudo conteniendo 80% propileno y 20% propano

Para obtener el aporte de estos contaminantes (caudal másico), es necesario calcular la cantidad de energía liberada en la combustión por unidad de tiempo.

Disponiendo de la cromatografía del gas, se calcula el calor neto de combustión (molar) y el peso molecular de la mezcla:

$$\Delta H_{comb_M} = \sum_1^n (x_i \Delta H_{comb_i})$$

Donde:

x_i = Fracción molar del componente i

ΔH_{comb_i} = Calor de combustión molar del componente i, en condiciones estándar (298.15 K y 101325 Pa) (J/Kmol)

ΔH_{comb_M} = Calor de combustión molar de la mezcla (J/Kmol)

n = Numero de compuestos de la mezcla

$$PM_M = \sum_1^n (x_i PM_i)$$

Donde:

x_i = Fracción molar del componente i

PM_i = Peso molecular del componente i (g/gmol)

PM_M = Peso molecular de la mezcla (g/gmol)

n = Numero de compuestos de la mezcla

Disponiendo del caudal másico de gas, se puede obtener el flujo calórico total por antorcha y de allí, con los correspondientes factores, la emisión de CO y NOX:

$$Q = \frac{M \times \Delta H_{comb_M}}{PM_M}$$

Donde:

M = Flujo másico (g/s)

ΔH_{comb_M} = Calor de combustión molar de la mezcla (cal/gmol)

PM_M = Peso molecular de la mezcla (g/gmol)

Q = Flujo calórico (cal/s)

$$E_{CO} = Q \times f_{CO}$$

$$E_{NOx} = Q \times f_{NOx}$$

Donde:

Q = Flujo calórico (cal/s)

f_{CO} = Factor de emisión para CO (lb/10⁶ Btu)

f_{NOx} = Factor de emisión para NOx (lb/10⁶ Btu)

E_{CO} = Emisión estimada de CO (g/s)

E_{NOx} = Emisión estimada de NOx (g/s)

ii. Emisión de SO2

Si se consideran las condiciones normales de operación, la eficiencia de combustión global es mayor al 98 % y se asume que el 100% del Azufre disponible se convierte a SO2.

d. Estimación de emisiones gaseosas en Regeneradores

Actualmente se encuentra en fase de seguimiento el cálculo de emisiones de los regeneradores de dos FCCs.

En el mismo, se realiza un balance en nitrógeno entre el aire (seco) inyectado al Regenerador y el flue gas.

i. Estimación Relación Aire Seco / Aire Húmedo

Dado el caudal de aire inyectado por los soplantes, se debe estimar qué fracción del mismo es aire seco. Para ello, y a partir de curvas experimentales, tomando una humedad ambiente relativa constante de 80%, se puede realizar una linealización por etapas de la dependencia de esta relación con la temperatura ambiente: **Fig 5, Fig 6.**

ii. Estimación Caudal total de Flue Gas

A partir del caudal de aire seco y de la concentración del flue gas tomadas en forma automática del PI, y asumiendo condiciones de gas ideal, se puede estimar el

caudal molar de gas de combustión liberado a la atmósfera realizando un balance en nitrógeno:

$$F_{gases} = \frac{F_{Aire\ Seco} * 2 C_{N2,Aire\ Seco}}{(2 C_{N2} + C_{NO}), Flue\ Gas}$$

Conocidas las concentraciones de NOx, SO2 y CO en el flue gas, se obtienen las emisiones de cada uno de estos contaminantes.

$$E_{CO} = F_{gases} \times C_{CO} \div A$$

$$E_{NOx} = F_{gases} \times C_{NOx} \div A$$

$$E_{SO2} = F_{gases} \times C_{SO2} \div A$$

Donde:

F_{gases} = Caudal gases de combustión (Nm³/h)

C_{CO} = Concentración CO en gases (Mg/Nm³)

C_{NOx} = Concentración NOx en gases (Mg/Nm³)

C_{SO2} = Concentración SO2 en gases (Mg/Nm³)

= Constante de conversión : 3600000 (Mg s / g h)

E_{CO} = Emisión estimada de CO (g/s)

E_{NOx} = Emisión estimada de NOx (g/s)

E_{SO2} = Emisión estimada de SO2 (g/s)

e. Pantallas de Visualización

A la información generada por la aplicación se puede acceder de dos maneras.

i. Sistema de Información PI

Al guardarse los resultados en el PI, es posible utilizar cualquiera de los módulos “cliente” que se disponen en Refinería, realizar seguimientos y análisis estadísticos. **Fig 7.**

Parte de esta información se ha agregado al SIRLP (Sistema de Información Refinería La Plata), conformando las pantallas de Monitoreo Ambiental **Fig 8.**

ii. Sistema de Dispersión Atmosférica

El SDA utiliza la información generada por el MCEG para trazar las gráficas de dispersión **Fig 9, Fig 10.**

f. Validación de datos

El módulo toma datos de PI. La fuente puede ser los DCS o datos de laboratorios del SGL. Cualquier falla con los instrumentos de campo o comunicaciones hacen que los datos no estén disponibles provocando que los cálculos no se puedan realizar. Para garantizar el cálculo la aplicación mantiene para cada variable un valor de referencia de entrada manual. También para cada variable existe un valor máximo y mínimo lo que permite utilizar el valor de referencia cuando una variable supera los límites.

Se ha establecido una clasificación de acuerdo a la fuente de datos utilizada para los cálculos:

- A: Todos los datos de analizadores en línea.
- C: No se dispone de al menos un dato de Analizador. Por lo que se debe utilizar uno de Laboratorio o realizar algún cálculo intermedio para obtenerlo.
- M: Cuando se necesite recurrir a al menos un dato de referencia se pasa a esta condición.

Como estamos trabajando sobre un modelo de tiempo real, la frecuencia de actualización de datos impactará en la representatividad de los resultados. Para analizadores en línea el tiempo de refresco de datos está en el orden de minutos, los datos de Laboratorio en el orden de días y los datos de referencia en el orden de meses, estos últimos variarán como consecuencia de cambios en el proceso.

Esta clasificación a la que se denominó calidad de dato es enviada a SDA junto con los resultados, lo que permite filtrar los datos para cualquier estudio que se quiera realizar.

3. Conclusiones

Se dispone de una herramienta confiable para conocer el impacto de la actividad de la refinería en el Medio que permite impulsar las acciones de alarma y corrección en el menor tiempo posible.

El trabajo realizado atacó los dos puntos claves de todo Sistema de Información. Por un lado proveer el mejor dato disponible, informando además de la calidad del mismo. En segundo término, llevar ese dato a las personas que puedan generar a partir de su conocimiento un valor agregado.

Como conclusión final, se quiere recalcar la necesidad de mantenimiento y actualización permanente que tanto el SDA como el módulo aquí explicado requieren.

4. Bibliografía

- The Jon Zink Combustion Handbook.
- Industrial Frares AP-42 Section 13.5, U.S EPA, Emission Factor and Inventory Group (EFIG), Enero 1995.
- Introduction AP-42, U.S EPA, Emission Factor and Inventory Group (EFIG), Enero 1995.
- Perry R. H., Green D.W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, 1997.

5. Figuras

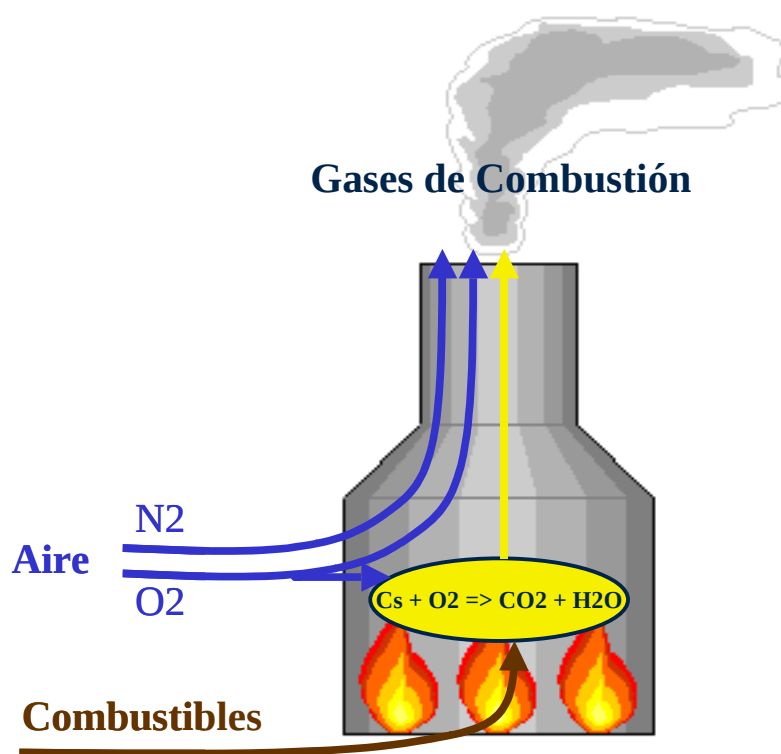


Fig 1 – Estimación Caudal de Flue Gas

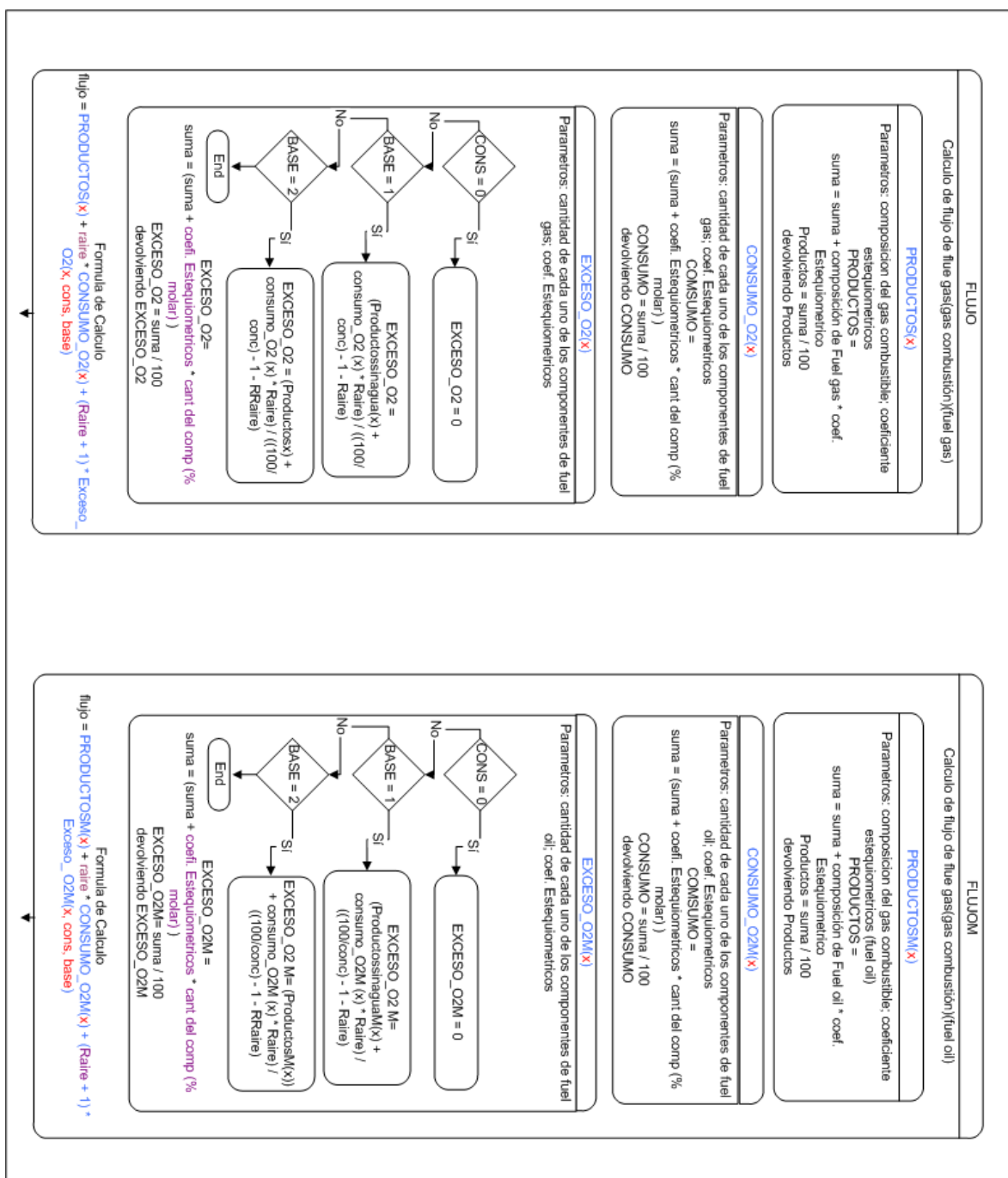


Fig 3 - Cálculo Emisiones en Hornos y Calderas: Funciones

La función **FLUJO** calcula el caudal de gases aportados por la combustión de fuel gas.

La función **FLUJOM** calcula el caudal de gases aportados por la combustión de fuel oil.

Parámetros	Fuente / Tipo
P1: Alimentación Horno Composición gas (%Molar de cada componente)	PI (SGL)-MANUAL
P2: Caudal Gas (Nm ³ /h)	PI-MANUAL
P3: RGASES =8314,4	Constante
P4: p (Pa) 101325	Constante
P5: t (°C) 273,15	Constante
P6: VMOLAR = $P5 \times P3 / P4$	Cálculo
P7: Caudal Gas Calculado (kgmol/h) = $P2 / P6$	Cálculo
P8: Alimentación Horno Composición fuel (%Peso)	PI (SGL)-MANUAL
P9: Caudal de Fuel (tn/h)	PI-MANUAL
P10: Temperatura ambiente (°C)	MANUAL
P11: Humedad relativa del aire (%)	MANUAL
P12: Temperatura de gases de combustión (°C)	PI-MANUAL
P13: Area de chimenea (m ²) = $PI/4 \times \text{Diámetro interno}^2$	Cálculo
P14: Base: 1:húmeda, 2:seca	Selección
P15: Concentración de O ₂ en gases de combustión (% molar)	PI-MANUAL
P16: Concentración de CO en gases de combustión (mg/Nm ³)	PI (SGL)-MAN
P17: Concentración de SO ₂ en gases de combustión (mg/Nm ³)	PI (SGL)-MAN
P18: Concentración de NO _x en gases de combustión (mg/Nm ³)	PI (SGL)-MAN
P19: Productos (P1) Para cada elemento (H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , N ₂ , O ₂) y cada componente del gas combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función
P20: ConsumoO ₂ (P1) Para cada componente del gas combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función
P21: ProductosSinÁgua (P1) Para cada elemento (CO ₂ , SO ₂ , N ₂ , O ₂) y cada componente del gas combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función
P22: RAire = Moles de N ₂ por moles de O ₂ en aire = 79/21 = 3,7619	Constante
P23: ExcesoO ₂ (P1, P15, P14) Si no hay O ₂ en gases de combustión entonces no hay exceso Si la base es seca entonces ExcesoO ₂ = $(P21(P1) + P20(P1) \times P22) / (100 / P15 - 1 - P22)$ Sino: base húmeda ExcesoO ₂ = $(P19(P1) + P20(P1) \times P22) / (100 / P15 - 1 - P22)$	Función
P24: kgmol totales de productos por kgmol de gas combustible = FLUJO (P1, P15, P14) FLUJO = $P19 (P1) + P22 \times P20(P1) + (P22 + 1) \times P23(P1, P15, P14)$	Función
P25: ProductosM(P8) Para cada elemento (H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , N ₂ , O ₂) y cada componente del fuel combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función

Fig 4 - Cálculo Emisiones en Hornos y Calderas: Listado de Parámetros y funciones

Parámetros	Fuente / Tipo
P26:ConsumoO2M (P8) Para cada componente del fuel combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función
P27: ProductosSinAguam(P8) Para cada elemento (CO2, SO2, N2, O2) y cada componente del fuel combustible calcula el acumulado del coeficiente estequiométrico por el %molar de cada componente	Función
P28:ExcesoO2M(P8, P15, P14) Si no hay O2 en gases de combustión entonces no hay exceso Si la base es seca entoneces $\text{ExcesoO2} = (\text{P27}(\text{P8}) + \text{P26}(\text{P8}) * \text{P22}) / (100 / \text{P15} - 1 - \text{P22})$ Sino: base húmeda $\text{ExcesoO2} = (\text{P25}(\text{P8}) + \text{P26}(\text{P8}) * \text{P22}) / (100 / \text{P15} - 1 - \text{P22})$	Función
P29: kgmol totales de productos por kg de fuel combustible $= \text{FLUJOM}(\text{P8}, \text{P15}, \text{P14})$ $\text{FLUJOM} = \text{P25}(\text{P8}) + \text{P22} \times \text{P26}(\text{P8}) + (\text{P22} + 1) \times \text{P28}(\text{P8}, \text{P15}, \text{P14})$	Función
P30:Flujo totales de productos (kgmol/hr) $= \text{P24} \times \text{P7} + \text{P29} \times \text{P9}$	Cálculo
P31:Flujo totales de productos (Nm3/hr) $= \text{P30} \times \text{P6}$	Cálculo
P32:Flujo totales de productos (m3/hr) $= \text{P31} \times \text{P12} / 273,15$	Cálculo
P33:Flujo de CO (g/s) $= \text{P31} \times \text{P16} / 1000 / 3600$	Cálculo
P34: Flujo de SO2 (g/s) $= \text{P31} \times \text{P17} / 1000 / 3600$	Cálculo
P35: Flujo de Nox (g/s) $= \text{P31} \times \text{P18} / 1000 / 3600$	Cálculo
P36:Velocidad (m/s)	Cálculo
P37: Temp de salida de gas(°C)	Cálculo

Fig 4 - Cálculo Emisiones en Hornos y Calderas: Listado de Parámetros y funciones

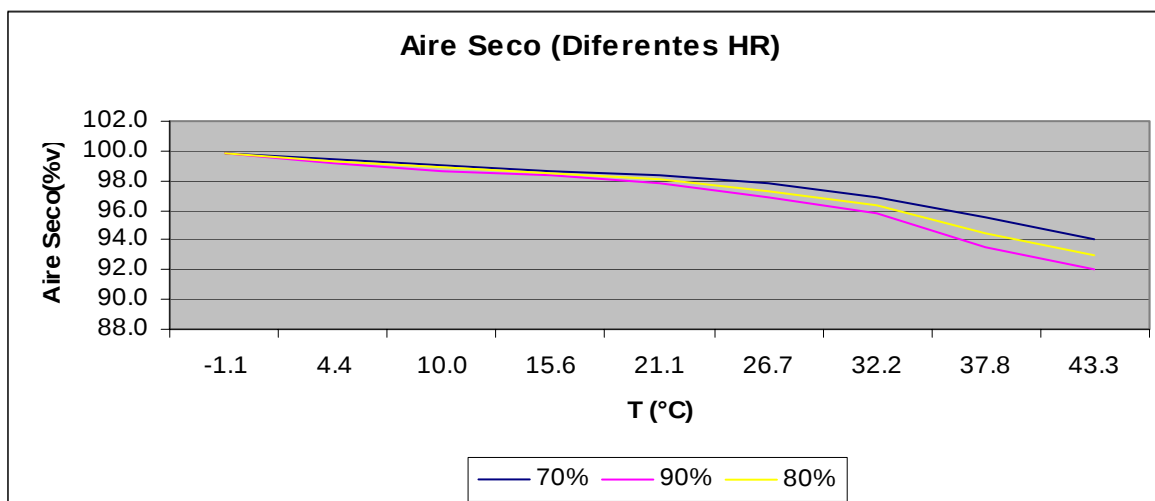


Fig 5 - Porcentaje de Aire Seco vs Temperatura, a humedad relativa constante

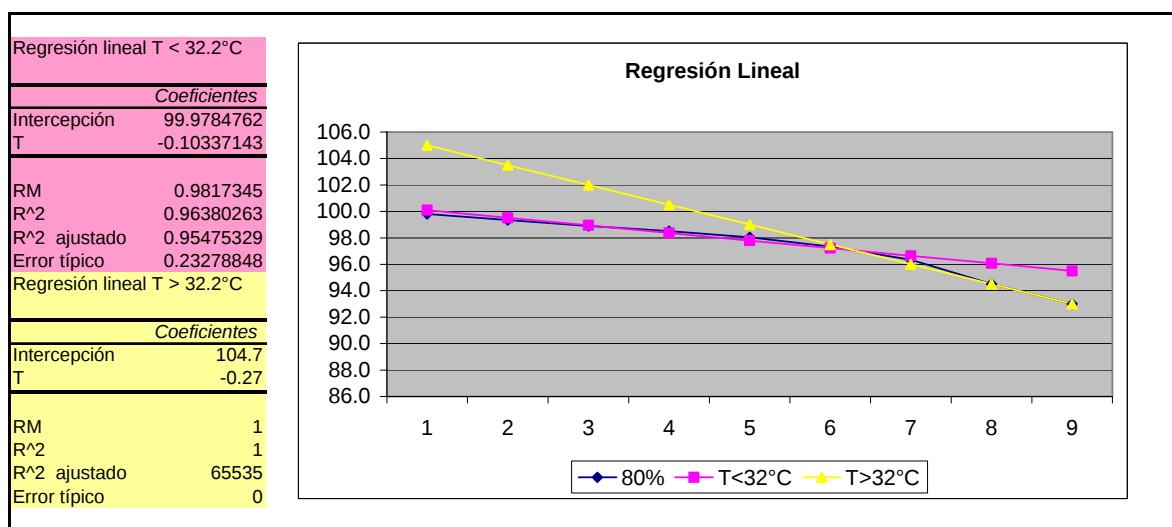


Fig 6 - Porcentaje de Aire Seco: Linealización a humedad relativa = 80%

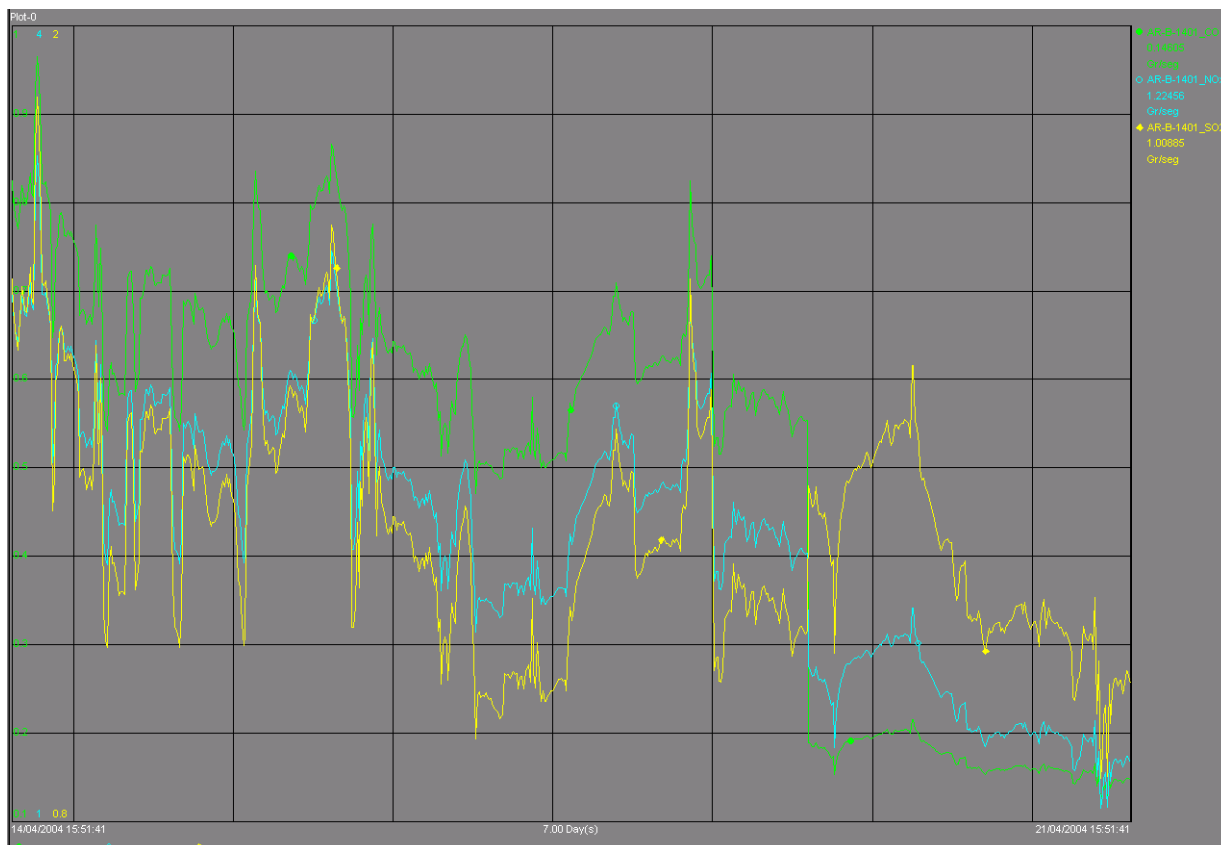


Fig 7 – Tendencia de valores históricos en PI

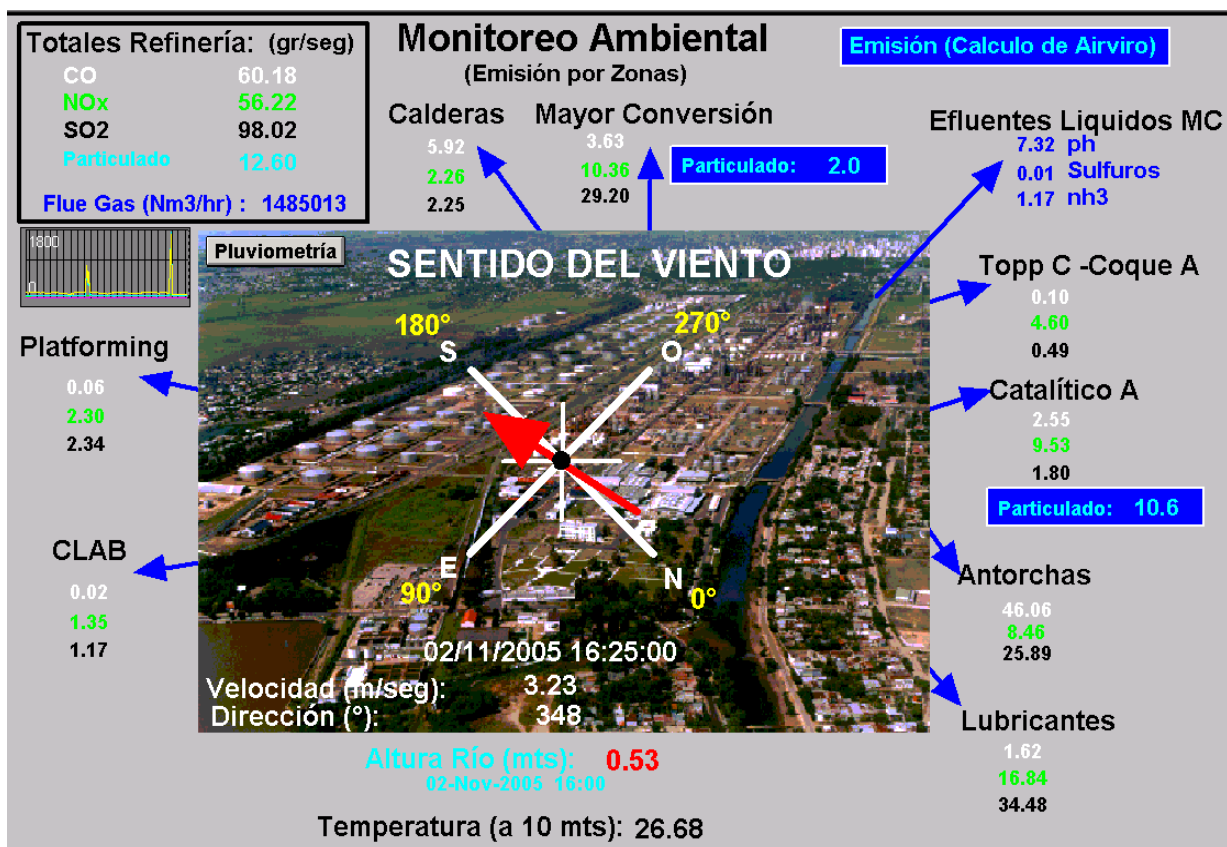


Fig 8- Sistema de Información CILP

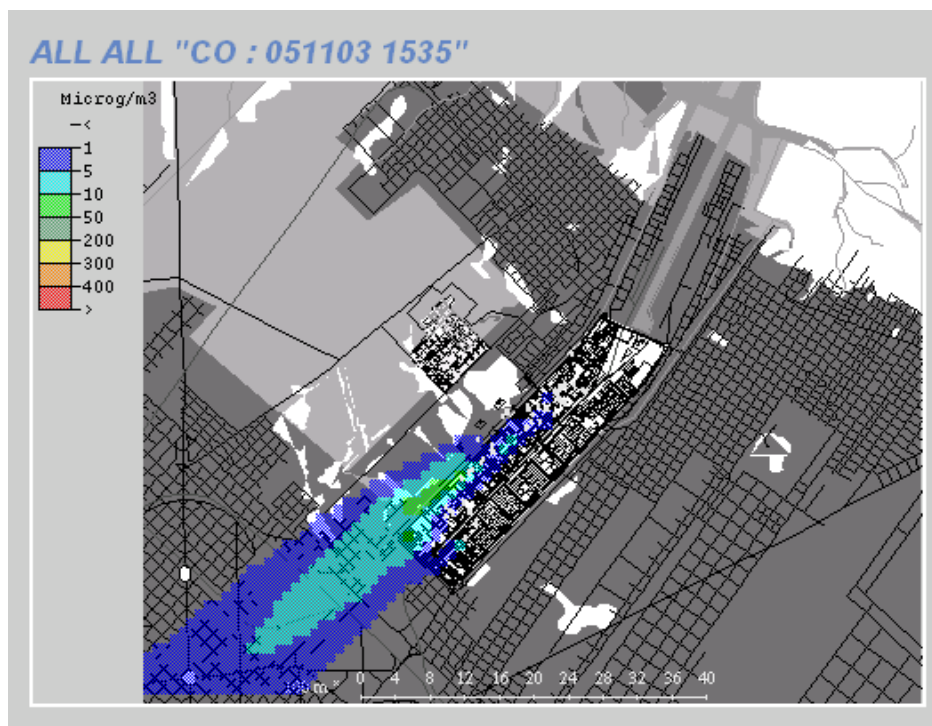


Fig 9 – Gráfico de Dispersión Calculada por el SDA

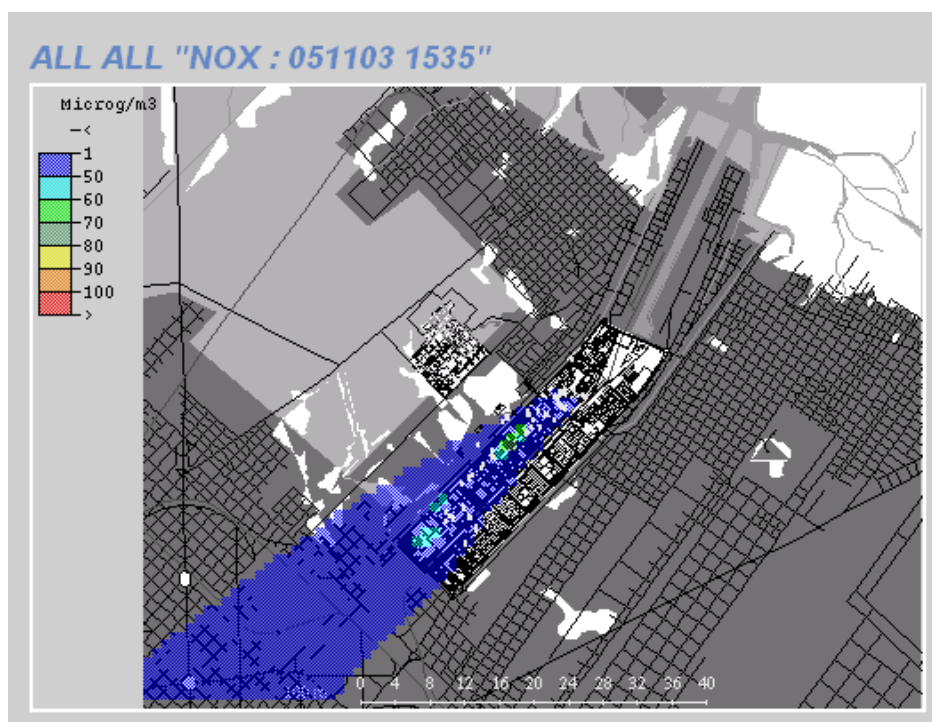


Fig 10 – Gráfico de Dispersión Calculada por el SDA