



Monitoreo continuo del aire en el perímetro de una planta petroquímica

Por Roberto E. Vescina, YPF Petroquímica La Plata

En noviembre del año pasado fue puesto en marcha en la planta de YPF Petroquímica La Plata en Ensenada, provincia de Buenos Aires, el primer equipo óptico de medición remota de contaminantes en aire, utilizando espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Este sistema permite determinar en tiempo real y a lo largo de 500 metros sobre el perímetro de la planta que da al Camino Vergara, la presencia y concentración de más de 25 componentes seleccionados.

El hecho de elegir ese lugar para instalar el sistema se debe a que esa zona se encuentra cerca de un área poblada y resulta por lo tanto el sector más crítico del perímetro. Además de la detección de las emisiones fugitivas, se le ha prestado máxima atención al problema del control y eliminación de olores.

El trabajo "Control de emisiones fugitivas en el perímetro de una planta petroquímica" presentado en las Segundas Jornadas de preservación de agua, aire y suelo en la industria petrolera realizada el pasado mes de mayo en San Martín de los Andes, describe las características de este sistema que ofrece ventajas respecto a los analizadores tradicionales para el control de las emisiones fugitivas. Permiten barrer una zona y determinar en forma simultánea y en tiempo real los compuestos que se quieren controlar.

Roberto E. Vescina es Ingeniero Químico de la Facultad de Ingeniería Química de Santa Fe (Universidad Nacional del Litoral) y Licenciado en Dirección de Empresas de la Universidad del Salvador. Entre 1965 y 1974 trabajó en la refinería Campana de la empresa Esso. Fue profesor e investigador en el Departamento de Recursos Naturales y Energía de la Fundación Bariloche (1975/1976), dedicándose a temas vinculados con el uso racional de la energía en la industria.

En 1977 ingresó en Petroquímica General Mosconi, donde ocupó diversas funciones.

Desde 1993 fue Jefe del Área de Me-

dio Ambiente, Higiene y Seguridad (MAHPI), de YPF Petroquímica La Plata y actualmente desarrolla sus actividades en la Refinería Luján de Cuyo en Mendoza como Jefe de MAHPI.

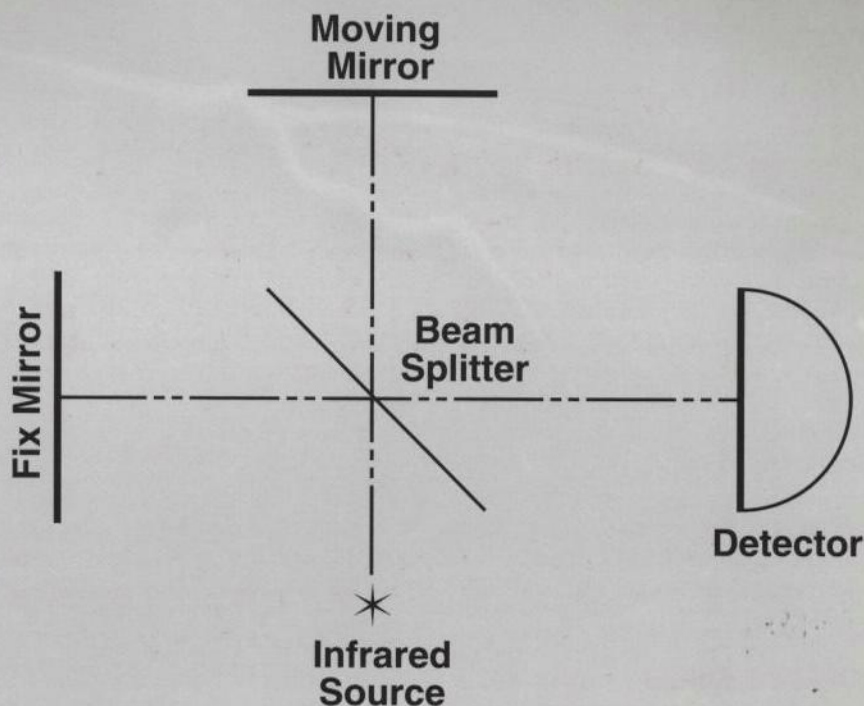
El primer equipo óptico de medición remota de contaminantes en aire utilizando espectroscopia de infrarrojo (FTIR), fue puesto en marcha en el mes de noviembre en YPF Petroquímica La Plata, en su complejo de Ensenada. La instalación permite determinar en tiempo real y en forma simultánea la presencia de más de 25 componentes seleccionados, midiendo a niveles de ppb el prome-

dio de su concentración a lo largo de un recorrido de 500 metros.

En el caso de Petroquímica La Plata, los compuestos que se han seleccionado para controlar son los siguientes:

CO
NOx
SO₂
SH₂
NH₃
LPG
BTX
Metanol
Oxo-alcoholes
Parafinas de C₆ a C₉
Olefinas de C₆ a C₉

Esquema simplificado de un interferómetro de Michelson



Estos compuestos seleccionados corresponden a los productos que se procesan en el complejo, a los gases emitidos por la combustión de hornos y calderas y otros gases relacionados con procesos industriales. Existe además la opción de agregar más componentes, en base a una biblioteca que en este momento dispone de curvas de referencia de más de 200 compuestos puros.

El equipo es básicamente un interferómetro de Michelson que trabaja con una fuente de infrarrojo (IR). Consiste en una fuente emisora que contiene la fuente de IR, el interferómetro, las ópticas de transferencia y el detector. A 500 metros de distancia y paralelo al alambrado perimetral que da sobre el Camino Vergara, se encuentra un espejo plano retrorreflector, que envía de retorno el haz de rayos.

El procesamiento de los datos se hace a través de una PC que está conectada con el equipo a través de una fibra óptica. Se puede obtener cada minuto la lectura del equipo, quedando esa información grabada en la memoria de la máquina, lo que permite analizar hacia atrás la información almacenada, seleccionando el día y la hora.

Cuando el rayo infrarrojo es proyectado a través del aire, la energía de la emisión excita las moléculas y una porción de esa energía es absorbida. El espejo retrorreflector (que en este caso está a 500 metros), envía de vuelta la luz hacia el emisor y un detector fotoeléctrico mide la energía remanente.

Cada compuesto tiene bandas de absorción características en el infrarrojo (IR) que lo identifican y que son típicas de ese compuesto (*fingerprints*). Por lo tanto, comparando la absorción en esas zonas características del espectro con la correspondiente al compuesto puro, se puede calcular su concentración.

Para la resolución de los interferogramas obtenidos, se aplica la transformada de Fourier (de allí la FT en la denominación del equipo). Esto permite relacionar la intensidad en función de la longitud de onda. Luego se comparan las curvas con un archivo que contiene las curvas de referencia de los compuestos puros y el cálculo final de la

concentración se hace por comparación de las curvas obtenidas y las de referencia, utilizando la técnica de cuadrados mínimos. Todo este procesamiento se realiza en la PC y en menos de 60 segundos se puede obtener el barrido completo para los 25 compuestos seleccionados.

Esta PC recibe asimismo los datos de una estación meteorológica, la que indica velocidad y dirección del viento entre otros datos, lo que permite rápidamente ubicarse sobre el posible origen del contaminante detectado. El equipo opera en forma continua, instalado en las oficinas de Seguridad e Higiene.

Para cada componente se fijan valores de control y en el caso de alcanzarse o pasar ese valor, se emite una señal sonora y aparece un mensaje de alarma en la pantalla. Estos valores máximos de control están muy por debajo de los correspondientes TLV y se establecen para permitir una acción temprana. En el caso de los alcoholes, los mismos se fijan en función del umbral de olor, campo al cual se le ha prestado máximo atención y en el que se están desarrollando diversas experiencias.

La zona donde se ha instalado el equipo está cercana a un área poblada (barrio Mosconi), y resulta por lo tanto el sector más crítico del perímetro.

El Modelo de Dispersión

La instalación consta, además del FTIR, de una estación meteorológica conectada al sistema, y un Modelo de Dispersión. La lectura de la concentración determinada por el FTIR, su ubicación y los datos meteorológicos, son procesados por este software y es posible calcular la concentración a nivel del suelo del contaminante detectado, a distintas distancias de la zona de medición.

El Modelo incorpora además datos de ubicación geográfica de distintos puntos probables predeterminados de emisiones fugitivas, con la caracterización de los compuestos en esos puntos. Detectado un contaminante en el perímetro, el Modelo identifica aguas arriba el probable punto de emisión y calcula la concentración en ese punto.

Las técnicas de medición y los analizadores tradicionales

Si bien los analizadores tradicionales como las celdas electroquímicas siguen teniendo su campo de aplicación y pueden ser usados en combinación con sistemas de medición remota, en el caso de controlar un área abierta de gran distancia, se requiere la instalación de innumerables equipos.

Esta situación fue analizada para el caso de PLP y evaluada desde el punto

de vista de la operabilidad y del mantenimiento. Se optó por establecer dentro de planta una red de monitores fijos para productos específicos y en el caso del perímetro, se consideró que la mejor solución era un sistema remoto.

Se evaluaron los sistemas remotos que operan en el infrarrojo y los UV. El hecho de elegir el de infrarrojo, fue porque todos los compuestos producidos en el complejo tienen bandas definidas de absorción en el IR, en especial los alcoholes, que ofrecen problemas de olor aun a muy bajas concentraciones, lo que fue uno de los motivos que llevó a la instalación de este sistema. Estos alcoholes no absorben energía en la región del UV.

Las técnicas ópticas de medición remota

Los diferentes tipos de sensores ópticos de paso abierto (*open path*) utilizan las propiedades de absorción de los gases en la atmósfera, en las regiones ultravioleta, visible e infrarroja del espectro. El equipo transmite un rayo de luz a través del aire y a lo largo del espacio a medir. En el caso de Petroquímica La Plata, la fuente emisora y el receptor están alojados en el mismo equipo. En el otro extremo se encuentra un espejo retrorreflector plano, definiendo la ubicación de estos equipos el paso óptico.

Las moléculas de gases interceptadas en el camino absorben parte de la radiación a una longitud de onda definida y característica para cada compuesto, resultando una reducción de la intensidad del rayo a un valor I en esa longitud de onda. El cociente entre la intensidad medida I y la intensidad I_0 que resultaría en ausencia de esa absorción, está relacionada con la concentración a través de la ley de Beer-Lambert

$$I(v)/I_0(v) = \exp(-A(v))$$

donde $A(v) = \alpha_m(v) CL$

$A(v)$ es la absorbancia, $\alpha_m(v)$ es el coeficiente de absorción molecular en condiciones atmosféricas standard y L es el camino de la radiación a través del gas. I , I_0 , A y α_m son funciones de la frecuencia de la radiación v .

La absorbancia $A(v)$ es proporcional a la concentración del producto a lo largo del camino óptico. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de absorción $\alpha_m(v)$ que es único para cada molécula, dando lugar a formas típicas de espectros de absorción.

La transmisión atmosférica es una conjugación de fenómenos donde además de la absorción molecular, se producen efectos de dispersión y variaciones del índice de refracción, afectados por la humedad y la temperatura. Los aerosoles contribuyen significativamente a la dispersión cuando su densidad es alta. Sin embargo la interferencia causada por la lluvia, niebla o nieve no invalida el método óptico de medición. El efecto principal es reducir la señal y aumentar las fluctuaciones.

El límite de detección de un dado compuesto químico depende del nivel de absorción y de la ubicación de la banda de absorción. Los compuestos que tienen una fuerte absorción en regiones del espectro donde el vapor de agua y el dióxido de carbono no absorben fuertemente, tiene límites de detección menores.

Las regiones de 1415 a 1815 cm^{-1} y de 3547 a 3900 cm^{-1} son donde la energía del infrarrojo es totalmente absorbida por el vapor de agua. El anhídrido carbónico por otro lado tiene una fuerte absorción en la región de 2234 a 2389 cm^{-1} .

Para la mayoría de los compuestos orgánicos el límite de detección oscila entre < 1 y 30 ppm-metro , lo que para una medición hecha sobre 100 metros (200 metros de recorrido total ida y vuelta), corresponde a una concentración promedio entre < 5 y 150 ppb .

Las concentraciones medidas por el FTIR corresponden a un valor promedio y resultan de la absorción de las moléculas en el IR a lo largo de todo el recorrido del rayo.

Las ventajas del FTIR

El hecho de medir a lo largo de una línea continua en lugar de un punto, tiene desde el punto de vista del control de las emisiones fugitivas, la ventaja de detectar cualquier emisión o pluma que

se pueda producir a lo largo de ese recorrido, por angosta que esta sea. En cuanto a la utilización del infrarrojo, éste ofrece respecto al UV la ventaja de que la mayoría de los compuestos de interés desde el punto de vista de la contaminación atmosférica, tienen bandas de absorción definidas en el IR.

En el caso de Petroquímica La Plata en particular, uno de los productos a los que más atención se le ha prestado por los problemas de olor que presenta es a los alcoholes superiores (oxo-alcoholes). Si bien el UV resulta muy eficiente en la medición de aromáticos, no permite detectar la presencia de alcoholes, ya que resultan transparentes a los rayos UV.

La espectroscopia de infrarrojo FTIR tiene además la ventaja de medir simultáneamente varios componentes, en tanto que otras técnicas de espectroscopia realizan una medición secuencial, midiendo solo en una longitud de onda en cada instante.

El interferómetro

El corazón de FTIR es un interferómetro de Michelson. Consiste básicamente en un divisor de luz y dos espejos, uno de ellos móvil. Se tiene además una fuente de luz infrarroja y un detector. A los efectos de la precisión en la medición, los dos espejos se deben mantener siempre perpendiculares. Además, para lograr una mejor resolución, la luz debe ser colimada.

Cuando la luz incide en el divisor (*splitter*), la amplitud se divide en partes iguales a lo largo de cada camino. Los rayos individuales son reflejados por los espejos y retornados al *splitter*, donde son recombinados. De acuerdo con el principio de la superposición, la amplitud electromagnética final en un punto P en el espacio, es el vector suma de las amplitudes electromagnéticas individuales incidentes en ese punto. La intensidad en ese punto es proporcional al producto escalar de la amplitud y su conjugada compleja.

Esta superposición da lugar al fenómeno llamado interferencia. Como los pasos que atraviesa cada rayo pueden variar con la posición de los espejos,

Las fases son diferentes y se obtienen diferentes amplitudes.

La intensidad de la luz incidente en el detector $I(P)$, está dada para una longitud de onda determinada, por la siguiente ecuación:

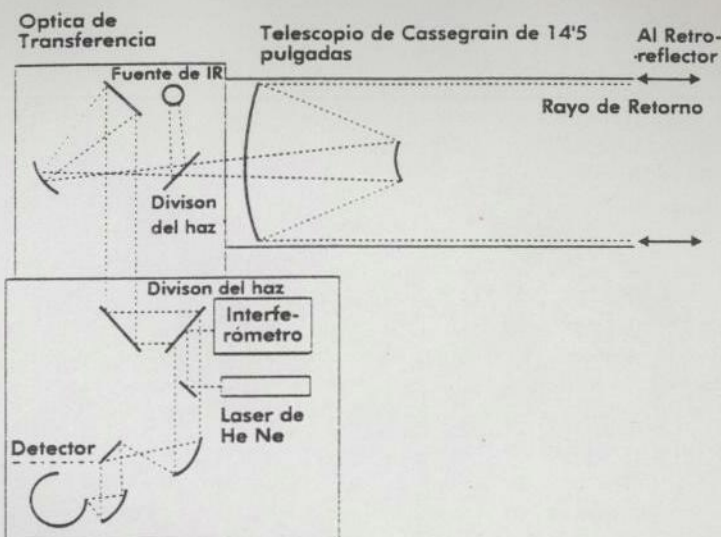
$$I(P) = 2I_0 \{1 + \cos [2\pi m (T_2 - T_1) / \lambda]\}$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz sin interferencias y el término coseno se denomina término de interferencia. La cantidad $T_2 - T_1$ es la diferencia en los pasos ópticos recorridos por cada rayo dentro del interferómetro y es la longitud de onda. Si el medio en el cual el instrumento está operando es aire, la diferencia de distancia óptica es esencialmente la diferencia física de posición de los espejos.

Como se puede ver en la ecuación, la diferencia de paso $T_2 - T_1$ causa una modulación en la intensidad, para cada longitud de onda.

A cada posición del espejo móvil, el detector registra la integral de intensidades **a esa longitud de onda** y ese registro se llama **interferograma**, obteniéndose un barrido completo del espectro, para las distintas posiciones del espejo.

En el FTIR esas distintas posiciones se determinan utilizando un laser de Helio-Neon. En cuanto a los espejos, el equipo instalado tiene cubos, lo cual tiene la ventaja de que la alineación de los componentes nunca necesita ser reajustado en el campo. La resolución del interferómetro es de 1 cm^{-1}



SISTEMA OPTICO DE TRANSMISION & RECEPCION DE LA SEÑAL OPTICA

RETROREFLECTOR O ESPEJO PLANO



El detector utilizado en los sistemas de monitoreo FTIR es un semiconductor (MCT), el que debe ser refrigerado con Nitrógeno líquido para operar adecuadamente.

EL CALCULO DE LA CONCENTRACION

La transformada de Fourier

El interferómetro obtenido a partir de una luz monocromática es una onda

ARGENTINE CONCESSION HANDBOOK

All the relevant facts about oil and gas exploration. Main regulations in force, as well as particular conditions of more than current 540 designated exploration and/or production areas in Argentina. Wall size Map. Information updating quarterly service.

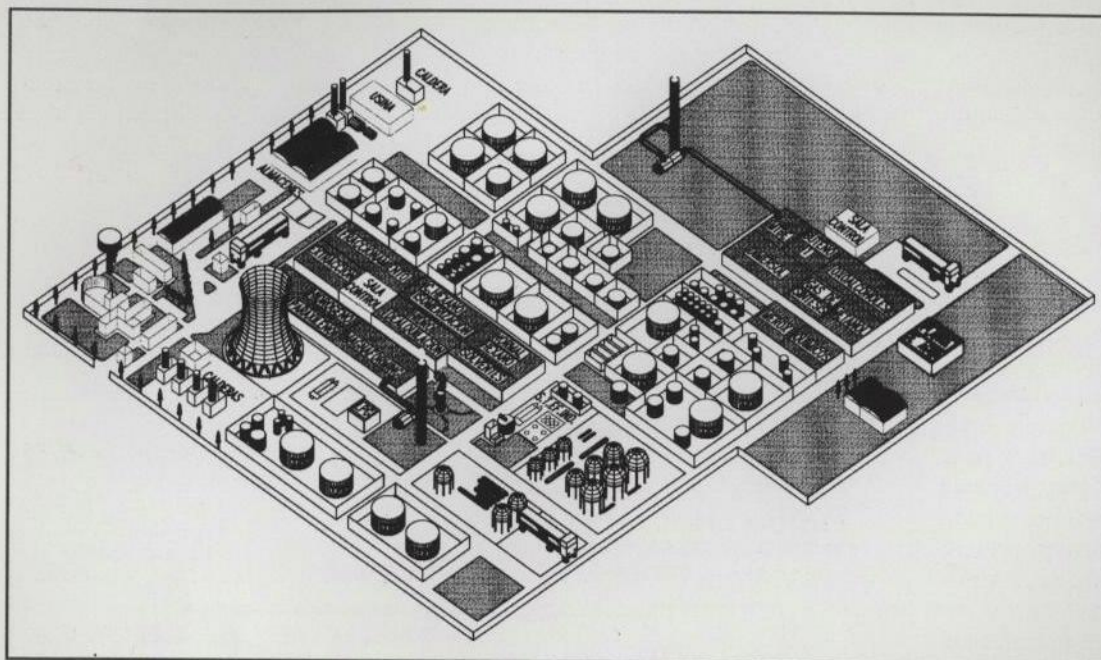
EDICIONES



INSTITUTO ARGENTINO DEL PETROLEO Y DEL GAS

Maipú 645, Piso 3º, (1006) Buenos Aires, Argentina

Tel-Faxes: (541) 325-8008 (5 líneas rotativas); Fax: 393-5494 E-mail: cursos@iapg.org.ar



El barrido completo para el total de componentes que se han establecido para el caso de PLP se puede registrar cada minuto, aunque por razones prácticas el mismo se ha fijado cada 10 minutos. Para cada uno de los componentes se fija el límite máximo admisible y en el caso de sobrepasarlo, aparece un mensaje en pantalla y se activa una señal sonora.

Este valor máximo estará determinado por la concentración a partir de la cual se debe tomar acción.

consenso. El interferograma completo correspondiente a un ancho de banda dado (en este caso la banda del infrarrojo), es una suma de onda que da una determinada intensidad, en función de la diferencia de posición de los espejos.

La transformada de Fourier del interferograma da la intensidad del espectro original en función de la longitud de onda. El cálculo de la transformada se realiza numéricamente y los algoritmos utilizados forman parte del software suministrado por el fabricante del equipo.

El interferograma obtenido para todo el ancho de banda es una suma de ondas coseno. La transformada de Fourier, que es una función de frecuencia, se relaciona con una función de tiempo que depende de la posición del espejo móvil. Aplicada al interferograma, la transformada obtenida es el denominado espectro simple (*single-beam spectrum*).

El análisis de los datos

Una vez generado el **espectro simple** que relaciona la frecuencia con la intensidad, se calcula el **espectro de transmisión**, dividiendo los datos del espectro simple por un blanco (*background*), que corresponde al espectro libre de la interferencia de los gases a medir. Esto estará afectado en cada ca-

so por las condiciones de humedad y temperatura y existen diversas técnicas prácticas para llevarlo a cabo.

Obtenido el espectro de transmisión, se calcula el **espectro de absorción** (logaritmo negativo de la transmisión), que es el espectro que se utiliza para los análisis de las curvas.

El sistema opera a través de una PC, la cual tiene almacenados los espectros de referencia de los gases a medir y que corresponden a los espectros de absorción de las sustancias puras. El cálculo de la concentración se realiza utilizando una técnica de análisis de multicomponentes y el método más utilizado es el de mínimos cuadrados. Esta es una técnica de regresión lineal que compara los espectros de referencia y los obtenidos en la medición.

El método de regresión lineal es más adecuado que cualquier otra técnica de cálculo, porque **compara la forma** del espectro obtenido con la del espectro de referencia.

La obtención de los datos

Todos los cálculos son procesados en una PC donde se registran y almacenan los resultados, pudiéndose ver la información en forma de tabla o como una curva.

En el caso de los alcoholes ese valor está en función del umbral de olor, el que si bien está muy por debajo de los TLV, puede ser causa de molestia fuera de los límites de la planta.

Toda la información queda registrada en forma continua en una PC, pudiéndose obtener los registros correspondientes a cualquier intervalo de tiempo. Como la PC está a su vez conectada a una estación meteorológica, se tiene para el mismo momento las condiciones de dirección y velocidad del viento entre otros datos.

Límites de detección y distancias de medición

Para cada componente existe un límite mínimo de detección, el que se expresa en ppm-metro. Como el FTIR mide la concentración promedio a lo largo del recorrido del rayo, para un paso de 500 metros (1000 metros de recorrido total del rayo ida y vuelta), 1 ppm-metro se lee 1 ppb. Por lo tanto en función de la concentración mínima que se quiere determinar y de la distancia existente entre el emisor y el espejo retroreflector, se deberán fijar los valores de control a leer.

En la práctica la distancia de barrido es como máximo de 500 metros. A dis-

tancias mayores, aparte del problema que significa la construcción de un espejo especial por los problemas de dispersión del rayo, aumentan las interferencias y ruidos.

Las celdas electroquímicas tienen con respecto a la espectroscopia remota, la posibilidad de medir en forma puntual valores de concentración en general más bajos que los que puede detectar un FTIR. No obstante, la medición de una celda es puntual y se requiere una celda distinta para cada producto que se quiere identificar.

Si se quiere cubrir un recorrido largo como el perímetro de una planta, habría que instalar por ejemplo detectores cada 10 metros para cada producto que se quiere medir, lo que resultaría no solo costoso sino también complicado de operar y mantener. Por esta razón, en estos casos el FTIR proporciona una solución más práctica y efectiva.

No obstante el FTIR puede ser usado en combinación con celdas electroquímicas, instaladas no en el perímetro sino en puntos seleccionados de la planta y para algunos productos específicos que sean considerados mas críticos. La red de monitores fijos puede enviar la información a la misma sala de control donde se reciben los datos del FTIR. Este es la solución integral que se ha adoptado para el caso de Petroquímica La Plata.

Cálculo de la dispersión atmosférica

Junto con el FTIR se ha instalado una estación meteorológica, que envía datos a un modelo de dispersión atmosférica, instalado en la misma PC que recibe los datos de medición del perímetro. Este modelo evalúa en función de las condiciones atmosféricas y de la medición realizada por el FTIR, los niveles de concentración del contaminante detectado, a distintas distancias del punto de medición.

El proceso de determinar la máxima concentración en la dirección del viento se realiza en dos etapas. Primero el modelo calcula la velocidad de emisión, en función de la medición del FTIR y de las condiciones atmosféricas (velocidad y dirección del viento y clase de estabilidad atmosférica). Luego calcula la

concentración máxima en la dirección del viento, para distintas distancias. Los datos se pueden obtener en una tabla o gráficamente.

El modelo permite incorporar puntos probables de emisión para distintos compuestos por lo que en función de la posición geográfica de los mismos, de la dirección y velocidad del viento y de las condiciones de estabilidad atmosférica, calcula la concentración en el punto de emisión para el compuesto identificado.

El software utilizado para calcular hacia atrás el punto de emisión, es consistente con los modelos de la EPA y se aplica tanto a un punto como a un área de emisión. Antes de la predicción de la concentración en el punto de medición, el algoritmo determina si el paso del FTIR es de magnitud suficiente para contener toda la pluma.

La validación del método

Para asegurar la uniformidad de las mediciones de calidad de aire, la EPA ha publicado una lista de métodos de monitoreo de referencia y existe un procedimiento para establecer la equivalencia de nuevos métodos. Sujeto a una demostración exitosa y una revisión por parte de la EPA, el método se declara equivalente a la técnica de referencia para un determinado gas.

Hasta el momento solo los medidores puntuales han sido certificados como métodos equivalentes. Si bien los medidores de paso abierto (*open path*) no están descartados, la dificultad reside en lograr la equivalencia, aplicando criterios que fueron desarrollados para medidores puntuales.

La EPA ha estado utilizando FTIR en el control de varios trabajos de remediación de suelos y ha auspiciado el desarrollo y publicación de investigaciones vinculados con aplicaciones de este sistema. En función de toda la información disponible y de la difusión que está teniendo la aplicación de estos medidores, se espera que durante 1996 se ponga ya del método de validación.

El método seguramente encontrará su mejor aplicación en el monitoreo de emisiones industriales y la validación y

aceptación de sus resultados por parte de las autoridades de control del medio ambiente, es probable que ocurra caso por caso y como parte de un programa integral de control de las emisiones fugitivas y de la calidad del aire.

BIBLIOGRAFIA

Optical Remote Measurement of Toxic Gases

William B. Grant, *NASA Langley Research Center* - Hampton, Virginia.

Robert H. Kagann, *MDA Scientific* - Norcross, Georgia.

William C. McClenny, *US EPA - Research Triangle Park*, North Carolina

Journal of the Air and Waste Management Association

January 1992, Volume 42, Number 1

FT - IR Open - Path Monitoring Guidance Document

George M. Russwurm and Jeffrey W. Childers

ManTech Environmental Technology Inc.

Research Triangle Park, NC 27709

Second edition. February 1995

Under contract for the Ambient Methods Research Branch

Atmospheric Research and Exposure Assessment Laboratory

US EPA - Research Triangle Park, NC

FTIR Remote Sensor Measurements of Chemical Emissions at a Treatment, Storage, Disposal Facility

Robert H. Kagann, *MDA Scientific Inc* - Norcross, Georgia

Doug S. Shoop, *EG&G Idaho Inc.* - Idaho Falls, Idaho

Environmental Technologies Group Inc (ETG)

Electro-Optics System Division

Norcross, Georgia 30071