

Diseño de un modelo de emisiones en tiempo real de proceso de una planta de Biotecnología

*Simón E. Castillo Cruz
Programa de Maestría de Gerencia de Ingeniería
Héctor J Cruzado, PhD
Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental
Universidad Politécnica de Puerto Rico*

Resumen — *El escenario de emisiones de una planta de biotecnología desarrollado durante su diseño varía significativamente de su operación normal. Por lo regular, y para disminuir cualquier posibilidad de incumplimiento legal, se utilizan escenarios tan ideales donde se sobrestima la cantidad de emisiones generadas por la operación de la planta. Esta sobre-estimación no solo aumenta el pago por emisiones requerido para un permiso de construcción, también aumenta los requisitos de cumplimiento operacionales y el pago anual para operación. Durante la evaluación realizada en este proyecto se compararon dos escenarios de emisiones. El primer escenario fue desarrollado durante el diseño y finalmente sometido como parte de la documentación de permiso. El segundo escenario de emisiones tomó en consideración las emisiones actuales del proceso. En la evaluación se pudieron identificar diferencias significativas en parámetros operacionales (presión, temperatura, niveles de operación, ...etc.) operacionales. La evaluación pudo confirmar que la operación se encontraba en cumplimiento con los requisitos regulatorios impuestos y no sobrepasaba los límites de emisiones sometidos durante diseño y construcción de la planta. También se identificaron dos tanques que requerían se incluyera alarmas operacionales dado que operaban cercano a los límites de emisión de permiso Título V.*

Términos claves — *Biotecnología, COV, Fuente de emisión, Permiso Título V*

INTRODUCCIÓN

La instalación a evaluar se clasifica como una fuente mayor y está regulada por un permiso de Título V. Dicho permiso conglomerará todos los requisitos regulatorios aplicables para cumplimiento con leyes ambientales. En específico leyes y regulaciones dirigidas al cumplimiento con parámetros de emisión al ambiente.

Los requisitos establecidos en dicho permiso regulan todas las actividades que representen una emisión al ambiente. Por ejemplo, las calderas que queman combustible para generar vapor de agua y la quema de combustible genera emisiones al ambiente de un sinnúmero de compuestos. El producto principal de cualquier combustión son los Óxidos de Nitratos (NO_x), Óxidos de Sulfuro (SO_x), Óxidos de carbono (CO), Dióxido de Carbono (CO₂). A través del permiso se establecen diferentes límites en cantidad de emisiones de cada uno de estos compuestos. En general cualquier actividad que por su naturaleza genere emisiones al ambiente se evalúa y se determina algún límite de ser necesario. En el caso de los procesos farmacéuticos, una de las principales actividades generadoras de emisiones al ambiente es el almacenaje de solventes y/o Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). En el caso de tanques que almacenan solventes orgánicos o COV, el *Reglamento para el control de Contaminación Atmosférica* [1] establece en la *Regla 419 - Compuestos Orgánicos Volátiles* - lo siguiente: “*Ninguna persona causará o permitirá la emisión de más de 1.36 Kg (3 libras) de compuestos orgánicos volátiles en cualquier hora, o más de 6.8*

Kg (15 libras) por día en cualquier artículo, máquina, equipo o cualquier otro artefacto sin que dicho equipo este provisto de un sistema de control aceptable, programa o mecanismo de reducción y prevención de emisiones o ambos, según sea aprobado o requerido por la Junta de Calidad Ambiental". Esto quiere decir que la generación de emisiones de actividades que utilicen solventes orgánicos volátiles no puede en ningún momento sobrepasar las 3 lbs/hr y/o las 15 libras por día.

La instalación evaluada lleva a cabo actividades de almacenaje de COV y contaminantes atmosféricos peligrosos (HAP, por sus siglas en ingles) . En la facilidad se almacena Acido Acético Glacial, Acetonitrilo, Morfolina y Etanol.

TRASFONDO

Toda construcción y futura operación de una facilidad que utiliza procesos biotecnológicos para su manufactura necesita obtener un sinnúmero de permisos para cumplimiento con diferentes leyes ambientales. Uno de los permisos de construcción para este tipo de facilidad se le conoce como permiso de operación para una fuente de emisión. Este tipo de permiso pretende regular todas las emisiones relacionadas a la construcción y futura operación de este tipo de facilidad. El dueño de la obra está obligado a someter una solicitud de permiso de construcción para una fuente de emisión. En dicha solicitud el dueño de obra debe establecer el impacto de las obras de construcción y futuro impacto de las operaciones de las obra a construir. Una vez establecido el impacto de la obra, el dueño debe determinar el tipo de fuente de emisiones basándose en el potencial de emisiones de la obra.

Existen tres principales fuentes de emisión:

- Fuente menor de emisiones [1] - Una fuente estacionaria cuyas emisiones u operación se especifica como sigue:

En cada período de doce meses, la fuente estacionaria emite más de los niveles límites de fuente "de-minimis" pero menos o igual que las siguientes cantidades de emisiones:

- a. 75% de los niveles límites para fuentes estacionarias mayores de cualquier contaminante regulado (excluyendo los contaminantes peligrosos).
- b. 75% de los niveles límites para fuentes mayores de contaminantes peligrosos.
- c. 75% de cualquier límite menor para un contaminante peligroso que la Agencia de Protección Ambiental establezca mediante reglamento.

2. Fuentes intermedia de emisiones [1] - Una fuente estacionaria cuyas emisiones u operación se especifica como sigue:

En cada período de doce meses, la fuente estacionaria emite más de los niveles límites de fuente menor pero menos que las siguientes cantidades de emisiones:

- a. 100% de los niveles límites para fuentes estacionarias mayores de cualquier contaminante regulado (excluyendo los contaminantes peligrosos).
- b. 100% de los niveles límites para fuentes mayores de contaminantes peligrosos.
- c. 100% de cualquier límite menor para un contaminante peligroso que la Agencia de Protección Ambiental.

- Fuentes mayor de emisiones [2] - para propósitos de una fuente cuya evaluación de construcción determinó que necesitaba un permiso de Título V se define como:

- a. Cualquier fuente con el potencial de emitir más de 10 toneladas al año de algún contaminante atmosférico peligroso o 25 toneladas de cualquier combinación de contaminantes criterio. .
- b. Cualquier fuente con el potencial de emitir más de 100 toneladas al año de cualquier contaminante.

En Puerto Rico, la Junta de Calidad Ambiental es una de las agencias con potestad para hacer regir ciertas leyes y regulaciones ambientales federales y

estatales. El Departamento de Recursos Naturales y Ambientales, Departamento de Desperdicios Sólidos, Autoridad de Acueductos y Alcantarillados, Cuerpo de Ingenieros, Servicio de pesca y vida silvestres, Guardia Costanera, Agencia de Protección Ambiental, Departamento de Transportación y Obras Publicas, Oficina de Gerencia de Permisos y Departamento de Salud también tienen la obligación de esforzarse en el cumplimiento de reglas y leyes ambientales.

La Junta de Calidad Ambiental, a través del Área de Calidad de Aire, se encarga de evaluar, tramitar y otorgar permisos a todo tipo de fuentes de emisión. También vela por el cumplimiento de los requisitos establecidos en *El Reglamento para el Control de Contaminación Atmosférica* [1] y los requisitos establecidos en los permisos para fuentes de emisión. En el caso de permisos de operación de una fuente de emisión mayor (Permisos Título V) los requisitos establecidos en cada permiso se derivan de regulaciones federales aplicables y reglas establecidas en el *Reglamento para el Control de Contaminación Atmosférica* [1]. La obtención de permisos tiene un costo y este costo lo determina el escenario de emisiones que genera la facilidad. La operación de dicha facilidad también conlleva un costo que se determina de forma anual y depende de las cantidades emitidas.

OBJETIVO

El objetivo de este proyecto es evaluar los resultados del escenario de emisiones sometido durante el diseño como permiso de construcción y compararlos con el escenario de operación actual (Normal). Esta evaluación/comparación nos ayudará a: 1) determinar si la facilidad se encuentra en cumplimiento con los requisitos/límites de emisiones de permiso, 2) capturar cualquier oportunidad de reducción en el pago por emisiones anual y 3) establecer alarmas en aquellos procesos que operen cercanos a los límites de emisiones.

Debido a que el escenario de emisiones de las actividades de combustión desarrollado durante el diseño no varía al proceso actual, se obvió realizar dicho modelo de emisiones. El análisis se enfocó en las actividades para almacenamiento y distribución de solventes y/o Compuestos Orgánicos Volátiles (COV). Los COV son cualquier sustancia química que contenga carbón, excluyendo monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbónico, carburos metálicos, carbonatos metálicos y carbonato de amoníaco que participe en reacciones fotoquímicas [1].

HERRAMIENTAS A UTILIZAR

Para desarrollar el escenario de emisiones actual de la planta se utilizaron diferentes herramientas de proceso y de manejo de datos numéricos. Las herramientas computarizadas utilizadas son:

1. Excel: Se utilizó para entrada y análisis de datos.
2. OSI-Pi se utilizó para recopilar datos históricos de proceso. Esta herramienta interactúa con la herramienta de operación de manufactura y captura toda la información de parámetros de proceso de manufactura. Esta herramienta trabaja a través de la plataforma de Excel.
3. “Aspen Tech – Process Development” es un sistema de manejo de recetas y modelajes de proceso diseñado para procesos por tanda. La Figura 1 muestra los resultados de un modelaje utilizando esta herramienta.

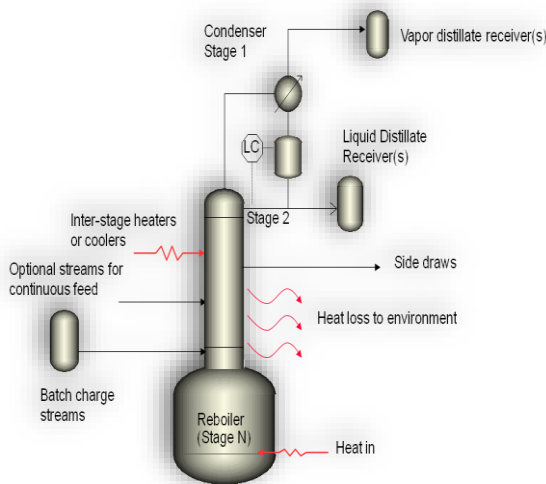


Figure 1. Flujo gramas de modelaje de un proceso

ETAPAS PARA EL DESARROLLO DEL CÁLCULO DE EMISIONES

El desarrollo del modelo emisión actual se divide en cuatro (4) principales etapas. Las etapas se resumen en la Figura 2.



Figura 2. Flujo-grama para el Desarrollo de un modelo de Emisiones

El proceso de colección de data contempla el desarrollar diferentes *hojas de cálculos* donde se añadieron los datos y pasos establecidos en el diseño de la instalación. Utilizando la herramienta de OSI-Pi se colectó la data histórica de proceso.

La data histórica se graficó para evaluar tendencias y posibles excedencias de permiso.

Una vez colectada toda la información se contactó a los expertos de proceso para validar la data colectada, evaluar las tendencias encontradas y revalidar los pasos de los proceso de manufactura. Por los regular, el Ingeniero de proceso y el científico de manufactura son los contactos idóneos para esta evaluación.

Para el desarrollo del modelo de emisiones, se debe utilizar una herramienta que pueda manejar todos los pasos de manufactura de una planta de biotecnología (Ej. Cromatografías, destilación, Filtraciones tangenciales, Fermentaciones y separaciones,...etc.).

Por último, el modelo de emisiones fue validado nuevamente con alguno de los ingenieros de proceso y el experto en la herramienta de modelaje.

PROCESO GENERAL DE UN CÁLCULOS DE EMISIONES EN TANQUES DE ALMACENAJE

Esta sección presenta el proceso para estimar las emisiones en tanques de techo fijo, basado en la referencia [3]. Es importante recordar que en todo proceso de cálculos de emisiones no se toman en consideración las propiedades físicas de vapores no condensables (Ej Aire) en el gas.

Las pérdidas totales de un tanque con techo fijo se calculan siguiendo la ecuación (1):

$$L_T = L_S + L_W \quad (1)$$

donde:

L_T = pérdidas totales, lb/año

L_S = pérdidas totales de un tanque en estado ideal, lb/año

L_W = pérdidas totales de un tanque en, lb/año

Las pérdidas totales de un tanque en estado ideal se refieren a las pérdidas a consecuencia de

los cambios de temperatura del ambiente en el que se encuentra o las instancias donde el tanque ni recibe ni distribuye algún compuesto. Estas pérdidas se calculan utilizando la ecuación (2):

$$L_S = 365V_VW_VK_E \quad (2)$$

donde:

L_S = pérdidas totales de un tanque en estado ideal, lb/año

V_V = Volumen del espacio ocupado por los vapores, ft^3

W_V = Densidad del vapor almacenado, lb/ft^3

K_E = Factor de expansión del vapor almacenado, adimensional

K_S = Factor de saturación de los vapores venteados, adimensional

365 = Constante, el número de días en los que el tanque almacena el solvente durante un año, ($año^{-1}$)

El espacio total de vapores en tanque se calcula utilizando la ecuación (3):

$$V_V = \left(\frac{\pi}{4}D^2\right)H_{VO} \quad (3)$$

donde:

V_V = volumen del espacio ocupado por el vapor, ft^3

D = Diámetro del tanque, ft ,

H_{VO} = Altura del espacio ocupado por el vapor, ft)

La ecuación de un tanque en estado ideal se puede simplificar combinando las ecuaciones (2) y (3). El resultado es la ecuación (4):

$$L_S = 365K_E \left(\frac{\pi}{4}D^2\right)H_{VO}K_SW_V \quad (4)$$

Factor de expansión del vapor almacenado

El cálculo del factor de espacio de vapor almacenado depende de las propiedades del líquido almacenado en el tanque y del ajuste del sistema de venteo que utilice la ecuación. Si el líquido almacenado en el tanque tiene una presión de vapor menor a 0.1 psia y el ajuste del sistema de venteo es ± 3 psig, se utiliza la ecuación (5) o la ecuación (6).

$$K_E = 0.0018\Delta T_V[0.762(T_{AX} - T_{AN})] + 0.28\alpha \quad (5)$$

donde:

K_E = Factor de expansión de vapor almacenado, adimensional

ΔT_V = Rango diario de temperatura del vapor, $^{\circ}R$

T_{AX} = Temperatura máxima alcanzada en el ambiente, $^{\circ}R$

T_{AN} = Temperatura Mínima alcanzada en el ambiente, $^{\circ}R$

α = Absorbancia solar de la pintura de un tanque, adimensional

I = Total de energía solar incidiendo la superficie horizontal del tanque, $BTU/(ft^2 \cdot dia)$

0.0018 = constante, ($^{\circ}R$)⁻¹

0.72 = Constante, Adimensional

0.028 = Constante, ($^{\circ}R \cdot ft^2 \cdot dia$)/BTU

$$K_E = 0.04 \quad (6)$$

RESULTADOS

Durante la evaluación del escenario actual de emisiones se identificaron diferentes modificaciones al proceso de producción actual que alteraron el marco de emisiones de planta. La Figura 3 resume los resultados de emisiones de los últimos 7 años y los compara con los límites de emisión establecidos en el permiso.

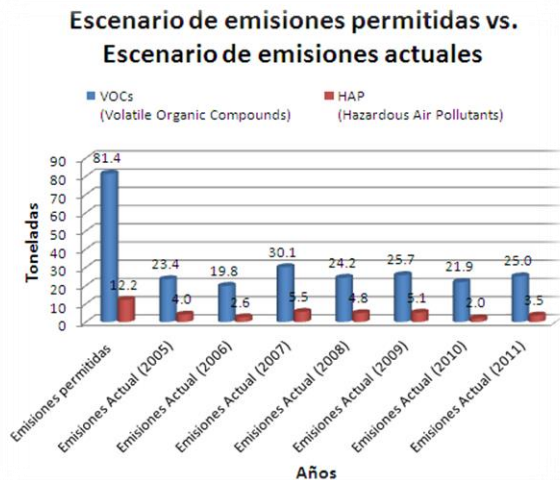


Figure 3. Comparación de emisiones permitidas con emisiones anuales

La fluctuación de emisiones totales de año a año se debe principalmente a eliminación de equipos fuera de servicio e inclusión de nuevos equipos para apoyo de nuevas áreas. Sin embargo, los resultados ayudan a confirmar que la facilidad se encuentra en cumplimiento con los límites de emisiones de permiso.

La Junta de Calidad Ambiental, a través del permiso de Título V, establece una razón de pago fija por emisiones generadas anualmente. La razón de pago es \$37.00 por toneladas por contaminante emitidas durante el año. Dado que la junta no otorga créditos por emisiones pagadas en exceso el beneficio en términos financieros se obtendrá a partir del 2012. La Tabla 1 muestra el porcentaje que se habría ahorrado la facilidad de haber mantenido un escenario de emisiones actualizados durante los pasados 7 años.

Tabla 1. Beneficios Económicos

	Pago por emisiones (\$)	Porcentaje de reducción %
Emisiones permitidas	3,463	-
Emisiones 2005	1,017	71%
Emisiones 2006	826	76%
Emisiones 2007	1,316	62%
Emisiones 2008	1,076	69%
Emisiones 2009	1,138	67%
Emisiones 2010	883	75%
Emisiones 2011	1,058	69%

Debido a que la Junta de Calidad Ambiental no otorga reembolsos y/o créditos por sobrepago de emisiones pasadas el beneficio económico se obtendrá a partir del 2013. La facilidad ejerce un pago global de alrededor de \$37,000 anualmente por emisiones permitidas. Dado que las emisiones de COV y HAP representaban alrededor de 10% del pago total de emisiones. La reducción en el pago anual representa un 7% menos en comparación a años anteriores.

La evaluación también buscaba identificar posibles fuentes de emisiones que operaban cercano al límite de emisiones establecido en permiso. Esto podría ayudar a operaciones a establecer mecanismos y controles que eviten y alerten antes de que ocurra la excedencia. El ejercicio identificó dos tanques que requieren se establezca una alarma o control.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la evaluación del tanque de etanol. Se puede observar que este tanque opera a un rango de temperatura de 6 ° C a 8 ° C. Los resultados concluyen que de ocurrir alguna falla en el sistema de control de

temperatura del tanque; y que esta falla tenga como consecuencia un aumento en temperatura en el tanque. Dicho aumento en temperatura no puede sobrepasar los 17 ° C. Hay recordar que la temperatura de estancia en el área donde se encuentra el tanque es de 22 ° C y que la solución de etanol utilizada en estos procesos es 4.6% por peso metanol y un 95.4% por peso etanol.

Tabla 2. Tanque del almacenaje de etanol

	Temp (C)	Emission (lb)	Emission Flow (lb/min)	Emission Flow (lb/hr)
Ethanol	5 C	0.032	0.004	0.221
Methanol		0.004	0.000	0.026
Ethanol	6 C	0.034	0.004	0.236
Methanol		0.004	0.000	0.028
Ethanol	7 C	0.037	0.004	0.252
Methanol		0.004	0.000	0.029
Ethanol	8 C	0.039	0.004	0.268
Methanol		0.005	0.001	0.032
Ethanol	9 C	0.0416	0.005	0.285
Methanol		0.0048	0.001	0.033
Ethanol	10 C	0.0443	0.005	0.304
Methanol		0.0051	0.001	0.035
Ethanol	11 C	0.0471	0.005	0.323
Methanol		0.0054	0.001	0.037
Ethanol	12 C	0.05	0.006	0.343
Methanol		0.0057	0.001	0.039
Ethanol	17 C	0.0674	0.008	0.462
Methanol		0.0074	0.001	0.051
Límite establecido en permiso Título V				
Ethanol	30 C	0.082	0.0039	0.23
Methanol		0.0087	0.0004	0.02

En la Tabla 3 se presentan los resultados de la evaluación del tanque de ácido acético glacial. Se puede observar que este tanque opera a un rango de temperatura de 6 ° C a 8 ° C. Los resultados concluyen que de ocurrir alguna falla en el sistema

de control de temperatura del tanque; y que esta falla tenga como consecuencia un aumento en temperatura en el tanque. Dicho aumento en temperatura no puede sobrepasar los 31 ° C. Este tanque se ubica en las afueras de la facilidad y está expuesto a cambios de temperatura que varían con la época del año.

Tabla 3. Tanque del almacenaje de ácido acético glacial

Temp (C)	Time (min)	Emission (lb)	Emission Flow (lb/min)	Emission Flow (lb/hr)
25	32.00	0.18	0.0058	0.35
26	32.00	0.19	0.0061	0.36
27	32.00	0.20	0.0064	0.38
28	32.00	0.22	0.0067	0.40
29	32.00	0.23	0.0071	0.43
30	32.00	0.24	0.0075	0.45
31	32.00	0.25	0.0079	0.47
Límite establecido en permiso Título V				
30	96.60	0.76	0.0079	0.47

CONCLUSIÓN

Como resultado de la evaluación se identificó que el escenario de diseño sometido en la solicitud de permiso de construcción y futura operación variaban significativamente del escenario actual de operación de la planta. El resultado permitirá reducir los pagos anuales por emisiones en alrededor de un 7%. Este resultado confirma que la planta opera generando emisiones por debajo de las establecidas en el permiso de operación de Título V.

Los resultados obtenidos con el nuevo modelo de emisiones identificaron oportunidades en la operación de los tanques de almacenaje de ácido acético glacial al 100% y etanol al 95.4%. En la eventualidad que la temperatura del tanque de ácido acético glacial se acerque a los 31° C, se debe establecer algún mecanismo que detenga la operación de distribución del tanque. Lo mismo

debe establecerse para la operación del tanque de etanol pero a una temperatura de 17 ° C.

REFERENCIAS

- [1] Junta de Calidad Ambiental, Reglamento para el Control de Contaminación Atmosférica, Julio 1995, p 1-7.
- [2] Doug Bensinger, Bensinger & Garrison Environmental, "Air Pollution Technical Institute, Introduction to Permitting, Lessons 3, p 6.
- [3] AP-42, Fifth Edition, Volume I Chapter 7: Liquid Storage Tanks, pp 7.1-9 - 7.1-13