

# OPTIMIZACION DE SISTEMAS DE DESTRUCCION DE VOCs

## Programa de cálculo de sistemas de incineración

*Los compuestos orgánicos volátiles constituyen un problema ambiental importante que será objeto de próximas limitaciones, basadas en las mejores tecnologías disponibles (BAT) para el control de la contaminación. Se presenta un análisis de dichas tecnologías para emisiones industriales, y, en particular, de los procesos destructivos más relevantes (incineraciones), junto a un programa de cálculo concebido como un sistema experto para la selección y optimización del sistema, basado en los parámetros técnicos y económicos del mismo.*

**DANIEL  
DE LA FUENTE GARCIA  
y FERNANDO GUTIERREZ  
MARTIN**  
Dpto. de Química Industrial  
y Polímeros  
E.U. de Ingeniería Técnica  
Industrial de Madrid

### 1. INTRODUCCION

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) constituyen uno de los más importantes grupos de contaminantes traza de la atmósfera, por sus efectos fotoquímicos, tóxicos y radiativos. Dada la relevancia que se les concede en la actualidad, debido sobre todo a su persistencia, problemática ambiental, transporte a larga distancia, etc., existe una propuesta de Directiva de la U.E. que será previsiblemente aprobada durante el próximo año, ya que no hay hasta ahora una regulación específica para estos contaminantes.

Los VOCs emitidos a la atmósfera pueden ser de origen natural (cloroplastos vegetales) o antropogénicos (ya sean emisiones fugitivas o de escape, procedentes de fuentes móviles o estacionarias). En este trabajo nos ocuparemos básicamente de las corrientes de final de proceso en plantas industriales, es decir, fuentes de escape estacionarias, donde resultan más relevantes la selección y diseño de las tecnologías de control de la contaminación, además de su prevención.

### 2. REDUCCION DE EMISIONES DE VOCs

El primer paso es conocer las causas y efectos de las emisiones: fuentes, vías, inventario, exposición y riesgo de las mismas (problemática). Después, una revisión de las operaciones, equipos y tecnologías disponibles, para identificar las oportunidades de reducir las emisiones mediante la sustitución o modificación de los procesos y/o productos, y los sistemas adicionales de control de los mismos (resolutiva).

Las mayores fuentes de emisión estacionarias de VOCs son las industrias químicas, petrolíferas, de plásticos, alimentarias y otras, el uso de disolventes y productos químicos, y el tratamiento de residuos. Las medidas preventivas incluyen la reformulación de los productos de entrada (que es la única o la mejor opción viable en muchos casos, como los usos domésticos y los industriales a pequeña escala, en caso de ser posible), así como las mejoras en el proceso (desde la inspección y mantenimiento para evitar fugas, que es la medida más

efectiva en algunos sectores como el petrolífero, hasta el rediseño completo de las instalaciones para minimizar los productos orgánicos residuales).

Cuando no son posibles o suficientes dichas actuaciones sobre los productos o los propios procesos, deben aplicarse los sistemas de control de final de tubería, que pueden clasificarse en métodos separativos (condensación, adsorción, absorción y membranas) y destructivos (oxidación térmica, química, fotolítica o biológica), y utilizarse en forma aislada o combinada.

Los factores que afectan a la selección de estas tecnologías de control de emisiones son la naturaleza y diversidad de los compuestos presentes, límites de explosividad, presencia de contaminantes que no sean VOC, posibilidad de reutilización de los compuestos, temperatura, humedad y variabilidad del flujo y concentración de la corriente gaseosa. En las tablas I, II, III y IV se resumen las características de las diferentes tecnologías y en la figura 1 se representan los rangos de utilización típicos de los principales sistemas separativos.

### 2.1. LA INCINERACION

La incineración es con mucho el método destructivo más importante en la actualidad, ya sea por vía térmica simple (a temperaturas de 700-850°C y tiempos de residencia de 0,5-2 s para los VOCs más comunes, con eficiencias de destrucción del 95 al 99,9%) o catalítica (con metales u óxidos que rebajan las temperaturas y tiempos de

oxidación a unos 400-700°C y 0,1 s, alcanzándose una destrucción del 90-99%) [1, 2]. Pueden producirse unas corrientes contaminadas secundarias, que son tratadas en torres de lavado químico.

Los sistemas de incineración constan de tres subsistemas básicos: el quemador (combustible auxiliar para iniciar-mantener la reacción), la cámara de oxidación (cilíndricas y resistentes a la temperatura) y el economizador de calor de los gases depurados para precalentar la corriente de entrada (cambiador primario) u otros propósitos como generar vapor (secundario). Los dos tipos básicos de intercambiadores primarios (Figs. 2 y 3) dan lugar a los sistemas regenerativos (menores costes de operación) y a los recuperativos (intercambiadores gas-gas, generalmente de placas o carcasa y tubos, más simples y con menor inversión, pero con una eficiencia térmica limitada a un máximo del 70%). Los intercambiadores de placas son más pequeños y baratos, pero los de tubos son más fáciles de limpiar (para gases sucios).

Los sistemas regenerativos operan con dos lechos paralelos de material absorbente y resistente térmico, que almacenan el calor de los gases calientes de la cámara de combustión y lo ceden a la corriente fría de entrada de forma alternativa, invirtiéndose el flujo ascendente (15-60 ciclos/h) mediante válvulas especiales o cilindros rotatorios partidos. Alcanzan eficiencias térmicas superiores al 90%, lo que permite trabajar con bajo o nulo consumo de combustible para grandes volú-

menes y bajas concentraciones de VOCs. Las cámaras de combustión suelen ser cortas y anchas, ya que el sentido de flujo es alternante.

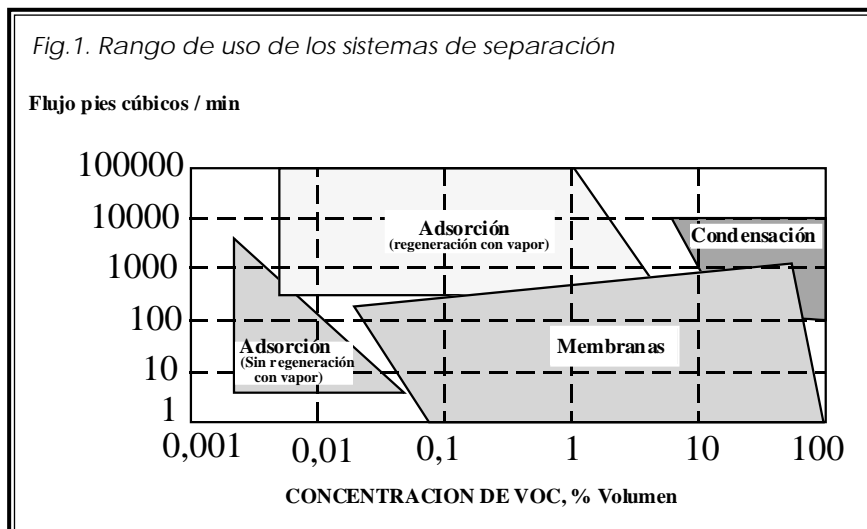
Los sistemas catalíticos se disponen en soportes de lecho fijo o estructuras monolíticas, y repercuten en un ahorro de energía, permiten trabajar con menor cantidad de O<sub>2</sub> y se obtienen muy bajos niveles de formación de NO<sub>x</sub>. Se pueden emplear cuando los flujos o concentraciones son variables. Su principal inconveniente son los costes y envenenamiento del catalizador; por ello puede ser el método más interesante sólo para corrientes limpias de partículas, metales pesados, compuestos sulfurados, clorados, de alto peso molecular, etc. La actividad oxidativa del catalizador puede describirse mediante curvas conversión-temperatura con tres zonas: de limitación cinética, activación y transferencia de masa. El sistema catalítico debe optimizarse en función de los requisitos de aplicación diseñando correctamente sus componentes: substrato, soporte y catalizador (actividad, superficie específica, estabilidad, ensuciamiento y pérdidas de presión).

### 3. PROGRAMA DE CALCULO

Teniendo en cuenta todos los factores involucrados, técnicos y económicos, la selección y diseño de los sistemas idóneos de tratamiento en cada caso son los aspectos más críticos de la ingeniería y, en particular, de las tecnologías ambientales. Para estos cometidos, y en relación con la problemática arriba señalada, se ha concebido y elaborado un algoritmo con la ayuda de un ordenador, un programa y una base de datos, que opera como sistema experto para el desarrollo de incineradores de compuestos orgánicos volátiles.

La aplicación informática se llama "Optimización del sistema de control de VOCs" y ha sido creada con Visualbasic 3.0 bajo Windows. El menú "Archivo" nos presenta las opciones para calcular un caso nuevo, guardar o abrir un caso, calcular el sistema óptimo, imprimir o salir del programa. El programa nos presenta una pantalla (Figs. 4 y 5) que pide el flujo, humedad relativa, los

Fig. 1. Rango de uso de los sistemas de separación



**Tabla I**  
Tecnologías separativas

Tecnología	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m <sup>3</sup> / h)	Eficiencia (%)	Productos obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Adsorción	20-5000	100-60000	90-98	Carbón contaminado Orgánicos recogidos	Alta eficiencia, por lo que el producto recuperado puede compensar los costes anuales de operación. Puede emplearse como concentrador en conjunción con otro tipo de tecnología de control. Aplicable para corrientes muy poco concentradas. Bajos costes de operación.	No aplicable para altas temperaturas o alta humedad relativa. Cetonas, aldehidos y ésteres, pueden obstruir los poros del carbón y disminuye la eficiencia. Necesita regenerar el lecho. Puede necesitar prefiltrar el gas de alimentación. Ineficiente para corrientes fácilmente inflamables.
Absorción	500-5000	2000-100000	95-98	Partículas capturadas Aguas residuales	El producto recuperado puede compensar los costes de operación Bajas pérdidas de presión Bajo consumo de energía	No es eficiente para bajas concentraciones o pequeños flujos. El producto recuperado puede necesitar ser separado. El relleno puede obstruirse debido a las partículas de la corriente a tratar. Dificultades en el diseño, por los datos de equilibrio.
Condensación	> 5000	100-20000	50-90	Condensado	El producto recuperado puede compensar los costes de operación Se recuperan los productos puros. Aplicable para altas concentraciones.	No recomendable para compuestos con puntos de ebullición < 45°C Altos costes de energía. Baja o media eficiencia. No aplicable para bajas concentraciones. Requiere flujos y concentraciones constantes
Membranas	> 1000	-	90-99 (en combinación con compresión)	Corriente de VOC Condensado (si hay condensación previa)	Es independiente de las variaciones de flujo y concentración de la alimentación. Grandes eficiencias (con condensación)	Necesita combinarse con otras tecnologías Dificultad en la construcción de la membrana

Tabla II Tecnologías destructivas térmicas						
Tecnología	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m <sup>3</sup> / h)	Eficiencia (%)	Productos obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación térmica recuperativa	100-2000	1000-100000	95-99+	Productos de combustión.	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costes de mantenimiento.	Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Posible generación de NOx. Posibilidad de combustión incompleta. Recuperación energética aproximada del 60%. Requiere tratamientos adicionales para los compuestos halogenados.
Oxidación térmica regenerativa	100-2000	1000-100000	95-99+	Productos de combustión.	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costes de mantenimiento. Alta recuperación energética. 40% aprox. Autotermicidad en muchos casos.	Coste adicional de los sistemas de control para el intercambiador. Posible generación de NOx. Posibilidad de combustión incompleta. Requiere tratamientos adicionales para los compuestos halogenados

componentes y su porcentaje en la corriente a tratar, junto con la posibilidad de añadir, editar o borrar compuestos de la base de datos físico-químicos: fórmula, capacidad calorífica, entalpía de combustión, límite inferior de explosividad (LEL) y parámetros cinéticos ( $E_a$ ,  $K_\infty$ ).

Una vez introducidos los datos se inicia el cálculo con la opción de "Optimizar sistema". En primer lugar se comprueba si alguna de las concentraciones excede el margen del 25% del LEL, en cuyo caso se calcula la necesaria dilución con aire. Salvada esta condición, se calculan el porcentaje absoluto de humedad y aire de entrada, el balance de materia (H,C,O) en condiciones normales ( $Z \approx 1$ ) y base de cálculo 1 m<sup>3</sup> para calcular la composición de salida (destrucción completa), y el balance de energía de los diferentes sistemas, fijando las temperaturas típicas de operación de los reactores térmicos (800°C) y catalíticos (400°C), para calcular la temperatura de reacción adiabática y el calor auxiliar ( $Q$ ) necesario en los casos de intercambiadores recuperativos (supuesta una eficiencia del 60%) y regenerativos (90%).

Para comparar las cuatro tecnologías de incineración, se estiman sus costes totales (inversión y operación). Los costes de capital se determinan a partir del ajuste por regresión de datos de referencia aproximativos para diferentes caudales (Fig. 5) y una amortización de 20 años [1]. Los costes de operación significativos, a efectos comparativos, son el combustible auxiliar y el cambio de catalizador: el primero se estima a partir del balance de energía ( $Q$ ), potencia calorífica (PCS) y precios del combustible empleado (gas natural); si  $Q < 0$  el sistema es autotérmico y estos costes son nulos. El coste del cambio de catalizador (7 años), para los sistemas catalíticos, se estima aproximadamente en un 28% de la inversión de un sistema térmico-regenerativo para un mismo caudal [3]. El programa tiene un menú de "Actualizar precios" con las opciones combustible - equipos y accesorios (Figs. 7 y 8), para que pueda ser útil en el tiempo.

Todos estos cálculos pueden visualizarse con las opciones de balance de materia, energía y comparativa de costes (anuales y por m<sup>3</sup>) del menú “Resultados”, determinando en cada caso el sistema óptimo y el sobrecoste de los restantes, sobre la base de las aproximaciones tomadas.

Los resultados de diferentes ejemplos seleccionados muestran que los altos caudales a tratar y bajas concentraciones de VOC tienden a favorecer, respectivamente, las opciones catalítica y regenerativa (donde prima el ahorro de energía), mientras que los bajos caudales y altas concentraciones favorecen las térmicas y recuperativas (menores costes de inversión).

En el caso de que el sistema seleccionado como resultado de la primera aproximación sea del tipo “catalítico regenerativo”, el programa permite también “optimizar dicho sistema” de forma más rigurosa mediante la opción y menú correspondiente. Su diseño se basa en reactores de lecho fijo con catalizador de Pd(0,07%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, supuesto isotérmico, cinéticas de primer orden respecto a los hidrocarburos (gran exceso de oxígeno), sin limitaciones de adsorción o transferencia de masa, y regeneradores tipo *swing* con lecho de piezas cerámicas y válvulas de cuatro vías (eficiencia térmica 90%). El modelo matemático comprende los balances de materia de los reactivos, las velocidades de reacción, el balance de energía del reactor y las relaciones de diseño del intercambiador.

A partir de parámetros cinéticos disponibles (Tabla V), puede calcularse la mayor temperatura de ignición (T) necesaria para la conversión deseada (99%) de cada componente, en función del tiempo espacial de reactor (variable de diseño  $\tau$ ). Para cada valor de  $\tau$  tendremos un volumen de reactor (costes de inversión) y una temperatura y balance energético (costes de combustible). El programa opti-

**Tabla III**  
Tecnologías destructivas catalíticas

Tecnología	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m <sup>3</sup> / h)	Eficiencia (%)	Productos obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación catalítica recuperativa	100-2000	1000-100000	90-99+	Productos de combustión.	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce los costes de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica No formación de NO <sub>x</sub> , debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que en los térmicos.	Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Recuperación energética aproximada del 60 % Mayor coste de inversión que térmicos. Posible envenenamiento del catalizador. Coste de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.
Oxidación catalítica regenerativa	100-2000	1000-100000	90-99+	Productos de combustión.	Alta recuperación energética, alrededor del 90 %. Autotermicidad en la mayoría de los casos. Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce los costes de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica y la catalítica recuperativa. No formación de NO <sub>x</sub> , debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que en los térmicos.	Mayor coste del intercambiador debido sobre todo al sistema de control. Mayor coste de inversión. Altas pérdidas de presión. Posible envenenamiento del catalizador. Coste de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.

**Tabla IV**  
Otras tecnologías destructivas

Tecnología	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m <sup>3</sup> / h)	Eficiencia (%)	Productos obtenidos	Ventajas	Inconvenientes
Oxidación ultravioleta	(Sólo se ha probado a escala de laboratorio)	(Sólo se ha probado a escala de laboratorio)	> 99% a escala de laboratorio	Productos de combustión Compuestos intermedios de oxidación.	Alta eficiencia, al menos a escala de laboratorio y planta piloto. Los lechos de carbón activo que retienen los VOC residuales no oxidados, pueden regenerarse con el mismo oxidante empleado en el reactor (oxígeno activo) por lo que también son oxidados.	Alto Coste de la instalación. Sólo se han desarrollado modelos a escala de laboratorio Dificultad de seleccionar la frecuencia adecuada para la completa oxidación, en caso de mezclas.
Tecnologías basadas en el plasma	(Sólo se ha probado a escala de laboratorio)	(Sólo se ha probado a escala de laboratorio)	> 99% a escala de laboratorio	Productos de combustión	Alta eficiencia, al menos a escala de laboratorio y planta piloto. Se puede trabajar a muy bajas temperaturas. Especialmente interesante para oxidar compuestos orgánicos halogenados.	Alto Coste de la instalación. Sólo se han desarrollado modelos a escala de laboratorio Dificultad para mantener el estado de plasma continuamente.
Biofiltración	Bajas Concentra.	Limitado únicamente por el espacio disponible para el lecho	> 99 %	Productos de oxidación Microorganismos nuevos. Biomasa muerta.	Muy barata, sobre todo para masas de aire a temperatura ambiente y bajas concentraciones de VOC. Alta eficiencia, con el biofiltro adecuado. Bajos costes de operación Segura.	No existen criterios, métodos o normas para el diseño. Cada biofiltro debe diseñarse en base a investigaciones de laboratorio y pruebas en plantas piloto. El comportamiento de los microorganismos es poco conocido e impredecible. Difícil obtener modelos matemáticos

miza  $\tau$  para que el coste total sea mínimo [4]. Los costes del reactor se calculan con una base de  $13,7 \cdot 10^6$  Pta/m<sup>3</sup>, amortización a 20 años y un factor de escala de 0,75 [1, 3, 5], mediante una expresión de Williams; el catalizador se estima en un 38% del coste del reactor, con un cambio cada 7 años [3]. Los costes de combustible auxiliar (Pt/año) se calculan sobre la base del gas natural como vimos, y los equipos necesarios para el calentamiento (quemador, instalación de gas, cámara auxiliar, etc.) se estiman con  $1.450 \cdot F(\text{m}^3/\text{h de corriente}) / 20$  (anuales) [1, 3].

El cálculo del intercambiador regenerativo permite obtener la longitud y tiempo de ciclo necesarios, sobre la base de los parámetros del gas (viscosidad, conductividad), del lecho cerámico, diámetro y eficiencia térmica [6], así como su coste con  $7,8 \cdot 10^6$  Pta/m<sup>3</sup> y un factor de escala de 0,4 [1, 3, 5].

En la figura 6 se muestra un ejemplo con una mezcla de propano (0,05%) y propileno (0,03%) que selecciona el sistema óptimo (catalítico regenerativo) y calcula el balance de energía, el diseño del reactor óptimo, el regenerador y el análisis económico (costes factoriales de equipos y costes proporcionales al consumo de materiales, mano de obra e inmovilizado) mediante los submenús correspondientes.

#### 4. COMENTARIOS FINALES

El programa desarrollado aporta una novedosa herramienta informática de ingeniería ambiental (control de VOCs) para la toma de decisiones mediante la simulación, selección y diseño tecnológicos (BAT, BATNEEC), de utilidad tanto en la práctica industrial como formativa.

Aun con las lógicas limitaciones del empleo de modelos matemáticos (relaciones de diseño ideales, cálculos aproximados y datos estimativos), el programa permite una selección y cálculo iniciales de los sistemas y diseños óptimos (soluciones), dependientes de las condiciones de contorno (problemas). El análisis en que se basa el programa admite a su vez constantes mejoradas, no incluidas en su formato

Fig.2. Incineración con sistema regenerativo

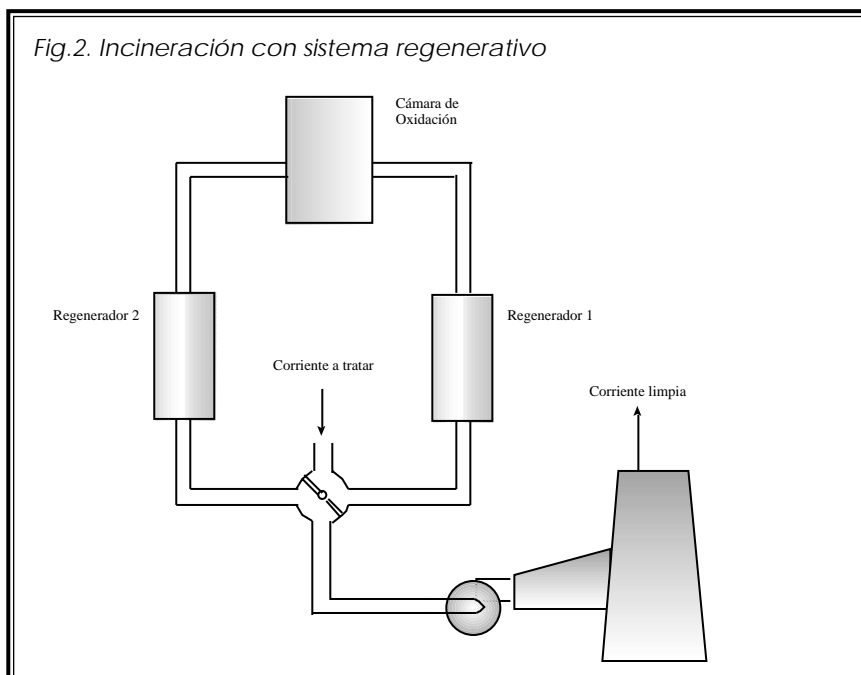


Fig.3. Incineración con sistema recuperativo

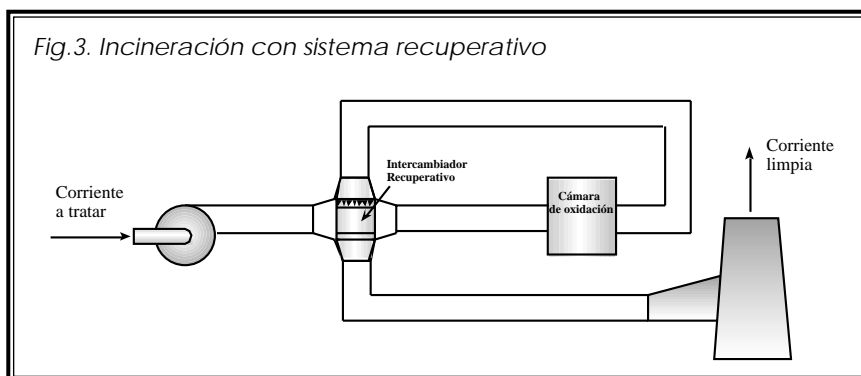


Fig.4. Pantalla inicial de los datos de la corriente a tratar

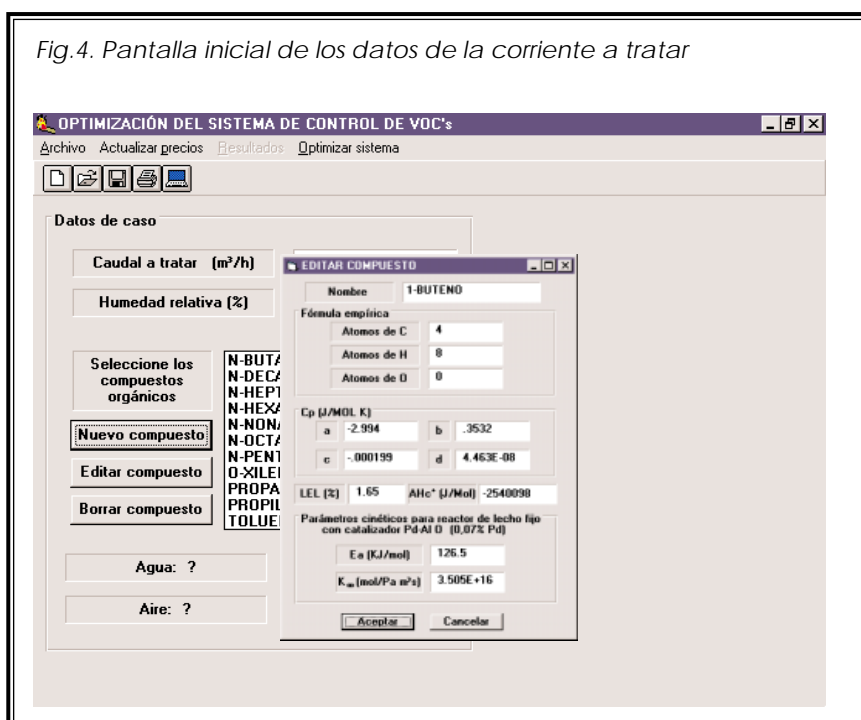


Fig.5. Costes de inversión

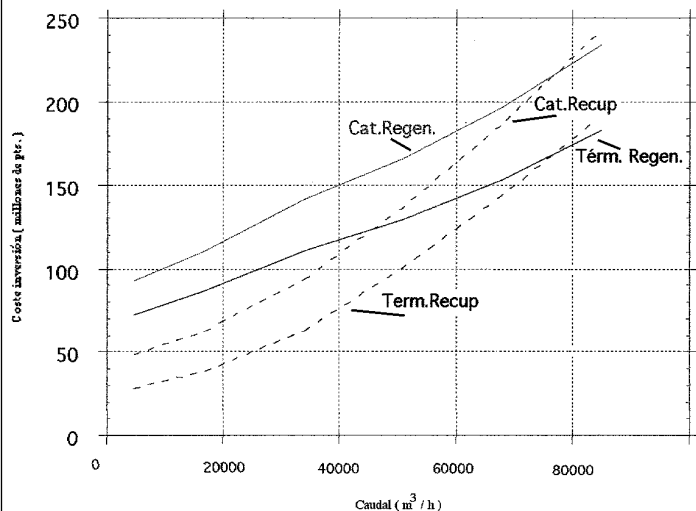


Tabla V  
Parámetros cinéticos de algunos compuestos

	Ea (KJ / mol)	K <sub>∞</sub> (mol /Pa m³ s)
Propano	48	7.214,6
Propileno	137,2	2,58 · 10 <sup>14</sup>
Etano	60,9	34.342,4
Eteno	72,9	8.982.991
n-butano	52,1	19.293,3
1-buteno	126,5	3,505 · 10 <sup>13</sup>
Isobutano	44,1	3.530
Isobuteno	141,8	7,69 · 10 <sup>14</sup>

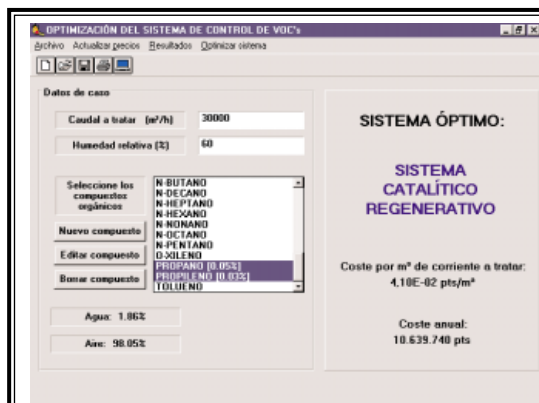
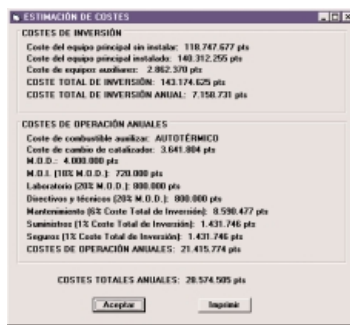
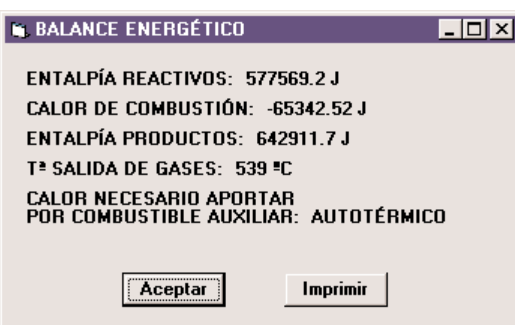
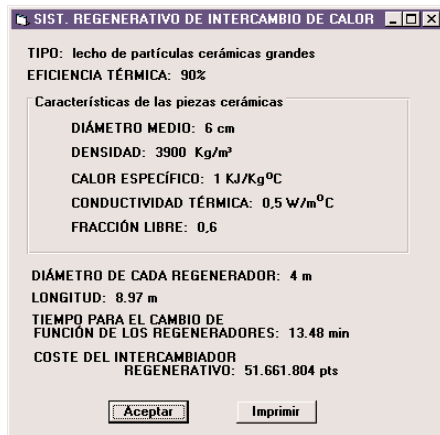
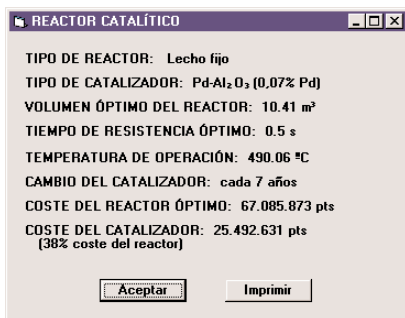


Fig.6. Utilización del programa para una mezcla que contiene propano/propileno



actual, como son la reacción del combustible auxiliar en el balance de materia, las variaciones de temperatura y la optimización combinada en los cálculos del sistema de reactor e intercambiador, por citar las más significativas, aunque no es previsible que influyan a *grosso modo* en los resultados finales. Estas modificaciones pueden ser el objetivo de próximos desarrollos, pruebas y disertaciones.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ruddy, Edward N. y Carroll, Leigh Ann "Choose the Best Heat-Recovery Method for Thermal Oxidizers" Chem. Eng. Progress, 91(7),pág. 28-35, julio (1993).
- [2] Klobucar, Joseph M. "Select the Best VOC Control Strategy" Chem. Eng. Progress, 95 (4), pág. 57-63 abril (1995).
- [3] Patterson S., Medvetz, S."Abatement of VOCs from industrial Gas Stream Using Reverse Flow DynaCycle® Technology", Matros Technologies, Monsanto Enviro Chem System.
- [4] Van de Beld, L., Bijl, M.P.G, Reinders,A.,Van der Werf, B. y Westerterp, K.R. "The catalytic oxidation of organic contaminants in a packed bed reactor" Chem. Eng. Science 49, (24a), pág. 4.361-4.373 (1994).
- [5] Remer, Donald S., Low, Becky L., Heaps-Nelson, G.Thomas "Air-Pollution Control: estimate the cost of scaleup" Environmental Eng., Chem. Eng. suppl.,pág. EE10-EE, 16 noviembre (1994).
- [6] Dudukovic, Milorad P. y Ramachandran, P.A. "Quick design and evaluation of heat regenerators," Chem. Eng. 92 pág. 63-72, 10 junio (1985).

