



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUOLA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto no podría haber sido realizado sin la ayuda y la dedicación de mi tutor D. Antonio Eduardo Palomares Gimeno, cuyo compromiso y disposición ha sido clave durante todo este proceso. Asimismo, he de agradecer el apoyo constante de mi familia, pareja y amigos, especialmente en los momentos de agobio.

A todos ellos está dedicado el proyecto.

RESUMEN

La lucha contra la contaminación se plantea actualmente como uno de los principales retos a nivel mundial, siendo cada vez más preocupantes las consecuencias de los elevados niveles de contaminantes en la atmósfera. Estos contaminantes generan problemas tanto para la salud de la población como a nivel de biodiversidad o deterioro de materiales. En este contexto, el presente trabajo final de grado tiene como objetivo el diseño de un sistema de tratamiento de los gases residuales generados por la empresa DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U. durante el desarrollo de su actividad productiva, destinada a la fabricación de productos intermedios farmacéuticos.

Los equipos se diseñan para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y compuestos orgánicos volátiles de la corriente gaseosa emitida a la atmósfera. Estos tratamientos pretenden garantizar no solo el cumplimiento de la normativa vigente si no también alcanzar un nivel de cero emisiones, o próximo al mismo, buscando reducir dichas emisiones lo máximo posible según las limitaciones presentes en las técnicas de tratamiento aplicables a nivel industrial.

Este trabajo, se ha estructurado en primer lugar con una breve introducción a la situación y problemáticas actuales, para sucesivamente proceder a la descripción de la empresa y a la caracterización de la corriente gaseosa a tratar. A continuación, se ha analizado el estado del arte actual en relación a los métodos de eliminación existentes. Por último, el grueso del proyecto se ha basado en la elección y diseño de los tratamientos a aplicar sobre la corriente gaseosa y los equipos necesarios para ello, realizando asimismo una planificación de la obra que tendría lugar en caso de ejecutar el presente proyecto de manera práctica y el presupuesto de esta.

Palabras clave: SO_x, NO_x, COVs, Adsorción, Absorción, Torre de rociado, SNCR, Medioambiente.

RESUM

La lluita contra la contaminació es planteja actualment com un dels principals reptes a nivell mundial, sent cada vegada més preocupants les conseqüències dels elevats nivells de contaminants a l'atmosfera. Aquests contaminants generen problemes tant per a la salut de la població com a nivell de biodiversitat o deteriorament de materials. En aquest context, el present treball final de grau té com a objectiu el disseny d'un sistema de tractament dels gasos residuals generats per l'empresa DERIVATS QUÍMICS S.A.U. durant el desenvolupament de la seva activitat productiva, destinada a la fabricació de productes intermedis farmacèutics.

Els equips es dissenyen per reduir les emissions d'òxids de nitrogen, òxids de sofre i compostos orgànics volàtils del corrent gasosa emesa a l'atmosfera. Aquests tractaments pretenen garantir no només el compliment de la normativa vigent sinó també arribar a un nivell de zero emissions, o pròxim a aquest, buscant reduir les emissions el màxim possible segons les limitacions presents en les tècniques de tractament aplicables a nivell industrial.

Aquest treball, s'ha estructurat en primer lloc amb una breu introducció a la situació i problemàtiques actuals, per successivament procedir a la descripció de l'empresa i a la caracterització del corrent gasosa a tractar. A continuació, s'ha analitzat l'estat de l'art actual en relació als mètodes d'eliminació existents. Finalment, el gruix de el projecte s'ha basat en l'elecció i disseny dels tractaments a aplicar sobre el corrent gasós i els equips necessaris per a això, i també fa una planificació de l'obra que tindria lloc en cas d'executar el present projecte de manera pràctica i el pressupost d'aquesta.

Paraules clau: SO_x, NO_x, COVs, Adsorció, Absorció, Torre de ruixat, SNCR, Medi Ambient

ABSTRACT

The fight against pollution is currently posed as one of the main challenges worldwide, with the consequences of the high levels of pollutants in the atmosphere becoming increasingly worrying. These pollutants generate problems both for the health of the population and at the level of biodiversity or deterioration of materials. In this context, the objective of this final degree project is the design of a treatment system for waste gases generated by the company DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U. during the development of its productive activity, destined to the manufacture of pharmaceutical intermediates.

The equipment is designed to reduce the emissions of nitrogen oxides, sulfur oxides and volatile organic compounds from the gaseous stream emitted into the atmosphere. These treatments are intended to guarantee not only compliance with current regulations but also to achieve a level of zero emissions, or close to it, seeking to reduce said emissions as much as possible according to the limitations present in the treatment techniques applicable at an industrial level.

This work has been structured in the first place with a brief introduction to the current situation and problems, to then proceed to the description of the company and the characterization of the gas stream to be treated. Next, the current state of the art in relation to existing disposal methods has been analyzed. Finally, the bulk of the project has been based on the choice and design of the treatments to be applied to the gaseous stream and the equipment necessary for this, also carrying out a planning of the work that would take place in the event of executing this project in such a way. practice and budget for this.

Keywords: SO_x, NO_x, COVs, Adsorption, Absorption, Spray Tower, SNCR, Environment

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN – RESUM – ABSTRACT

ÍNDICE

MEMORIA

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1	Antecedentes	1
1.2	Objetivos	6
1.3	Presentación De La Empresa:.....	8
1.4	Estudio de los contaminantes y principales métodos de tratamiento	12
2.	DISEÑO	27
2.1	Caracterización de la Corriente Gaseosa	27
2.2	Elección del Método de Tratamiento:.....	29
2.3	Disposición de los Tratamientos	36
2.4	Diseño de los equipos Principales:	40
2.5	Equipos Auxiliares	70
3.	MEDIDAS ADICIONALES.....	75
4.	PLAN DE EJECUCIÓN.....	76
5.	CONCLUSION	77
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	79
7.	ÍNDICE DE TABLAS	84
8.	ÍNDICE DE FIGURAS	85

PRESUPUESTO

1.	EQUIPOS DE TRATAMIENTO.....	1
2.	EQUIPOS AUXILIARES	2
3.	MANO DE OBRA	2
4.	COSTES DE OPERACIÓN.....	3
5.	PRESUPUESTO FINAL.....	4

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Antecedentes

Los niveles de emisiones contaminantes que actualmente presentan las grandes ciudades del panorama nacional e internacional suponen un grave problema, que tiene importantes consecuencias a nivel medioambiental, así como un gran riesgo para la salud de la población. En ese sentido, es imprescindible la búsqueda de sistemas avanzados de gestión de los residuos gaseosos que permitan reducir de manera significativa las emisiones derivadas de la actividad industrial, transportes y demás procesos contaminantes, centrándose este proyecto en el primer ámbito.

A este respecto, según un estudio realizado por la Agencia Europea de Medio Ambiente, durante la anualidad 2018 las muertes prematuras debidas a la exposición de la población a agentes como las partículas en suspensión, NO_2 y O_3 alcanzaron en el territorio europeo cifras de 417,000; 55,000 y 20,600 personas, respectivamente.

Table 10.1 Premature deaths attributable to $\text{PM}_{2.5}$, NO_2 and O_3 exposure in 41 European countries and the EU-28, 2018

Country	Population (1 000)	$\text{PM}_{2.5}$		NO_2		O_3	
		Annual mean (*)	Premature deaths (*)	Annual mean (*)	Premature deaths (*)	SOMO35 (*)	Premature deaths (*)
Austria	8 822	13.6	6 100	17.7	790	6 731	420
Belgium	11 299	12.7	7 400	20.4	1 200	4 298	350
Bulgaria	7 090	21	12 500	19.0	1 100	3 765	320
Croatia	4 105	18	5 100	13.8	90	6 342	250
Cyprus	1 216	14.5	620	23.5	210	6 844	40
Czechia	10 610	18.3	10 900	15.5	300	6 946	580
Denmark	5 781	10.5	3 100	9.8	10	3 866	150
Estonia	1 319	7	610	7.1	< 1	2 793	30
Finland	5 513	5.9	1 700	8.6	< 1	2 351	90
France	64 456	10.6	33 100	15.9	5 900	5 274	2 300
Germany	82 792	12.3	69 100	19.1	9 200	5 674	4 000
Greece	10 741	18.3	11 800	21.0	3 000	7 157	650
Hungary	9 778	18.3	13 100	17.0	890	5 892	590
Ireland	4 830	7.8	1 300	11.0	90	2 596	60
Italy	60 484	15.5	52 300	20.1	10 400	6 490	3 000
Latvia	1 934	12.1	1 800	11.9	70	2 732	60
Lithuania	2 809	12.8	2 700	12.3	10	3 096	90
Luxembourg	602	10	210	20.2	40	4 604	10
Malta	476	12.5	230	10.4	< 1	5 498	10
Netherlands	17 181	12	9 900	20.4	1 600	3 620	410
Poland	37 977	21.7	46 300	15.6	1 900	5 095	1 500
Portugal	9 794	8.4	4 900	15.4	790	4 672	370
Romania	19 531	17.6	25 000	19.3	3 800	3 683	730
Slovakia	5 443	18.2	4 900	14.8	40	6 129	230
Slovenia	2 067	15.8	1 700	14.5	50	6 494	100
Spain	44 452	10.2	23 000	19.4	6 900	5 841	1 800
Sweden	10 120	6.1	3 100	8.7	< 1	3 465	240
United Kingdom	66 274	10	32 900	18.9	6 000	2 307	1 000
Albania	2 870	21.6	5 000	14.7	100	5 601	180
Andorra	73	8.5	30	18.1	< 1	6 595	< 1
Bosnia and Herzegovina	3 903	26.4	5 100	13.9	90	5 218	150
Iceland	348	4.7	60	10.4	< 1	1 999	< 1
Kosovo	1 799	28.2	4 000	17.0	90	3 922	80
Liechtenstein	38	8.6	20	16.5	< 1	7 045	< 1
Monaco	38	12.6	20	25.0	10	7 686	< 1
Montenegro	622	20.5	640	15.0	10	5 630	30
North Macedonia	2 075	30.7	3 000	19.0	130	3 533	50
Norway	5 296	6.4	1 400	10.0	40	3 128	90
San Marino	34	13.3	30	14.4	< 1	6 700	< 1
Serbia	7 001	26.3	14 600	17.3	480	3 500	280
Switzerland	8 484	9.8	3 900	17.6	270	7 214	350
EU-28 total	507 558	13.2	379 000	17.8	54 000	4 970	19 400
All countries total	539 742	13.5	417 000	17.6	55 000	4 962	20 600

Figura 1: Contaminación en las ciudades europeas

Si bien los efectos más importantes de la contaminación son aquellos que afectan directamente a la calidad y esperanza de vida de la población, no se ha de despreciar su impacto sobre el medio ambiente. Estos efectos producen alteraciones ecológicas y pérdida de biodiversidad y se deben a depósitos de sustancias acidificantes; la eutrofización derivada del exceso de nutrientes en ecosistemas acuáticos; el nocivo efecto del ozono troposférico sobre cultivos agrícolas, bosques y plantas; la reducción de la capa de ozono e incluso afecciones severas sobre el modo de vida de los seres vivos y su reproducción, derivadas de la ingesta de metales pesados y contaminantes orgánicos persistentes que tienden a bioacumularse en la cadena trófica, redundando nuevamente en la salud humana.

Por todo ello, y debido a la situación crítica en que se encuentran las ciudades con mayores volúmenes de población, que aglutinan el grueso de la actividad industrial y del transporte, las autoridades competentes en el ámbito nacional se han visto obligadas a elaborar nuevas leyes y normativas tales como las restricciones de tráfico implantadas en ciudades como Madrid y Barcelona.

Asimismo, a nivel europeo el grado de concienciación adquirido al respecto es creciente, de modo que durante las últimas décadas han sido aprobadas diversas medidas, recogidas en los sucesivos programas de acción medioambiental o EAPs (Environment Action Programme). El primero de estos programas fue concebido en la conferencia de Estocolmo llevada a cabo en 1972, entrando en vigor el siguiente año. A partir de entonces estos programas se han ido actualizado constantemente para ampliar las medidas implementadas, de modo que actualmente han sido implementados siete programas, habiéndose propuesto en octubre de 2020 una octava actualización en la cual se pretende acelerar la transición hacia una economía regenerativa, eficiente en el empleo de recursos y con un efecto nulo sobre el clima.

Por último, a escala global ha sido posible alcanzar acuerdos relativos a la legislación contra el cambio climático, como el Protocolo de Kioto, al cual se adscribieron en 1997 diversos países y que pretende la reducción de los principales gases responsables del efecto invernadero. Si bien el número de naciones adscritas no fue tan elevado como cupiese desear, la preocupación al respecto ha ido aumentando y recientemente se ha firmado el Pacto de París que constituye el primer contrato legal de carácter universal para el control de las emisiones contra el cambio climático. Este pacto fue concebido en 2015 y ratificado la anualidad posterior, y pretende reducir las emisiones mundiales de gases efecto invernadero en más del 70% para el año 2030 (tomando como referencia las emisiones de 1990) y aumentar la transparencia de las mismas.

Concretamente, en el ámbito del sector farmacéutico se establecieron unas directrices enfocadas a la reducción de sus emisiones hasta un 60% durante el plazo marcado, con respecto a los niveles presentes en 2015, durante la elaboración de este pacto. Algunas de las principales compañías, como Roche, Amgen y Johnson & Johnson ya han conseguido desarrollar su actividad de manera eficiente a nivel medioambiental a la par que aumentar sus beneficios, siendo el caso de Roche en 2015 destacable, al aumentar los beneficios en un 30% mientras que se lograba una reducción de las emisiones del 19%. No obstante, dado que empresas menos

potentes no alcanzan esta eficiencia y compromiso medioambiental, se fijaron nuevos objetivos para la reducción del impacto ambiental por parte de este sector productivo.

Basta contemplar los diversos planes para la reducción de las emisiones contaminantes propuestos a niveles nacionales e internacionales para reconocer la necesidad de implementar de manera efectiva y permanente una industria y sistemas productivos sostenibles, más allá de los límites legales establecidos actualmente.

En el contexto del presente proyecto, cabe adicionalmente considerar el efecto de la pandemia del coronavirus, cuyos efectos sobre la sociedad se pueden apreciar en distintos ámbitos. La llegada de este nuevo virus ha significado un cambio radical en el modo de vida de la población y ha supuesto un notable retroceso económico a nivel mundial. En relación con los niveles de contaminación, su efecto ha sido positivo, ya que las limitaciones impuestas sobre las industrias, la reducción del consumo derivada de la crisis económica y, principalmente, las restricciones establecidas sobre la movilidad y el transporte de la población han derivado en una emisión notablemente menor. Esto es apreciable tanto en las principales ciudades y núcleos de contaminación a nivel mundial, como en la misma ciudad de Valencia.

En el caso de China, uno de los países con mayor generación de residuos gaseosos, se puede observar una drástica reducción de la presencia de estos en la atmósfera, concretamente gracias a las imágenes de satélite publicadas por la NASA en el artículo Airborne Nitrogen Dioxide Plummet Over China, 2020. En estas se refleja la drástica reducción de nitrógeno troposférico entre varios períodos de 2019 y 2020, como se aprecia en las siguientes imágenes:

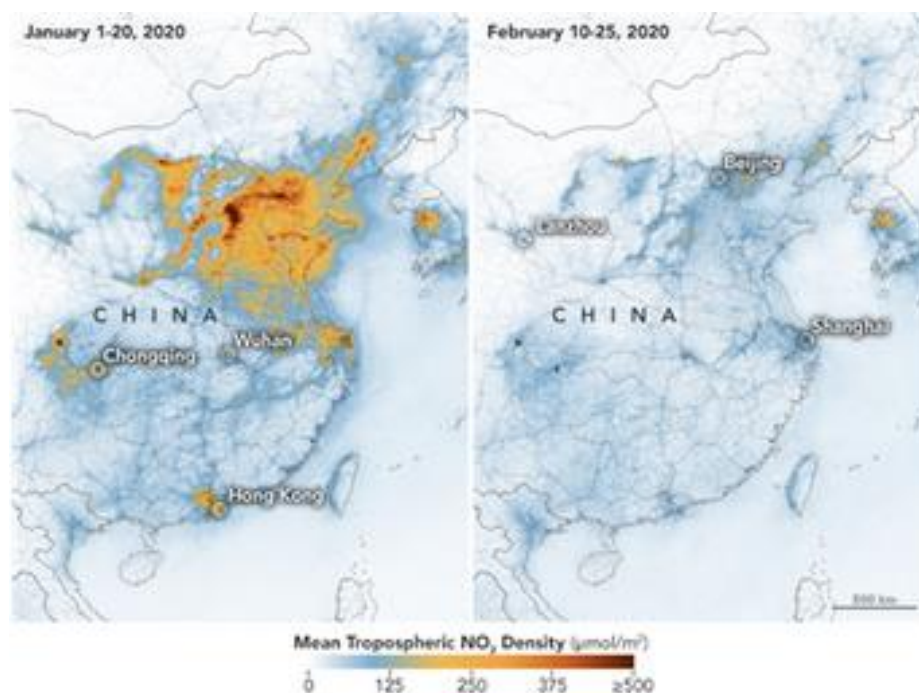


Fig. 1: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en China I (Fuente: <https://earthobservatory.nasa.gov>)

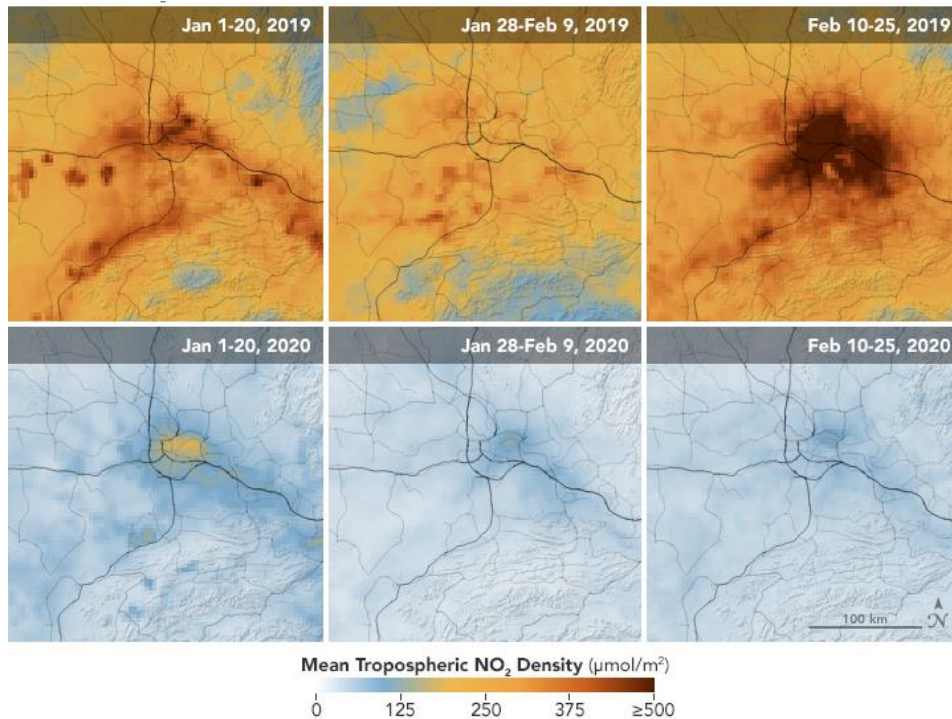


Fig. 2: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en China II (Fuente: <https://earthobservatory.nasa.gov>)

En el ámbito nacional, un equipo de investigadores del Centro Tecnologías Físicas de la Universitat Politècnica de València (UPV) realizó un estudio en que se apreció una disminución drástica del dióxido de nitrógeno, con una media del 64% en las principales ciudades españolas, coincidiendo esta reducción con la que tuvo lugar en Valencia. Esto se aprecia claramente en las imágenes aportadas en el estudio, provenientes de la misión Sentinel-5P, perteneciente al programa Copernicus de la Agencia Espacial Europea:

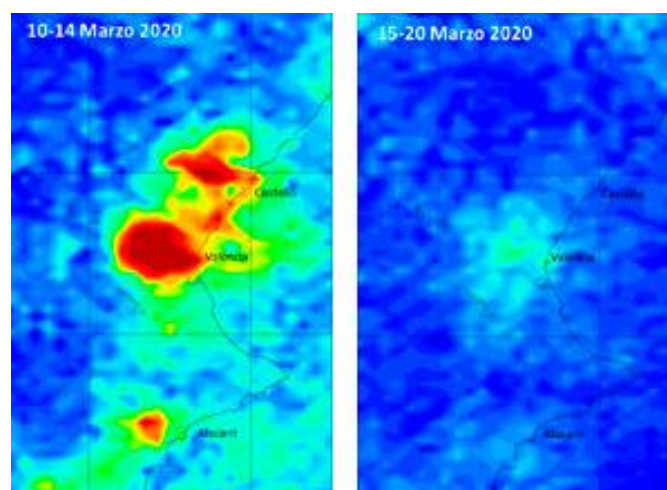


Fig. 3: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en Valencia (Fuente: <http://www.upv.es/noticias-upv/noticia-11938-castellon-alic-es.html>)

No obstante, los beneficios apreciados fueron de carácter temporal, ya que tras finalizar las restricciones más severas y con la reanudación de la actividad regular, los niveles de contaminación están volviendo a los niveles previos a la pandemia. En el informe emitido desde la Agencia Espacial Europea con fecha de 15/03/2021 se puede observar la vuelta a niveles preocupantes de dicho compuesto (NO_2), similares a los presentes de manera previa a la pandemia:

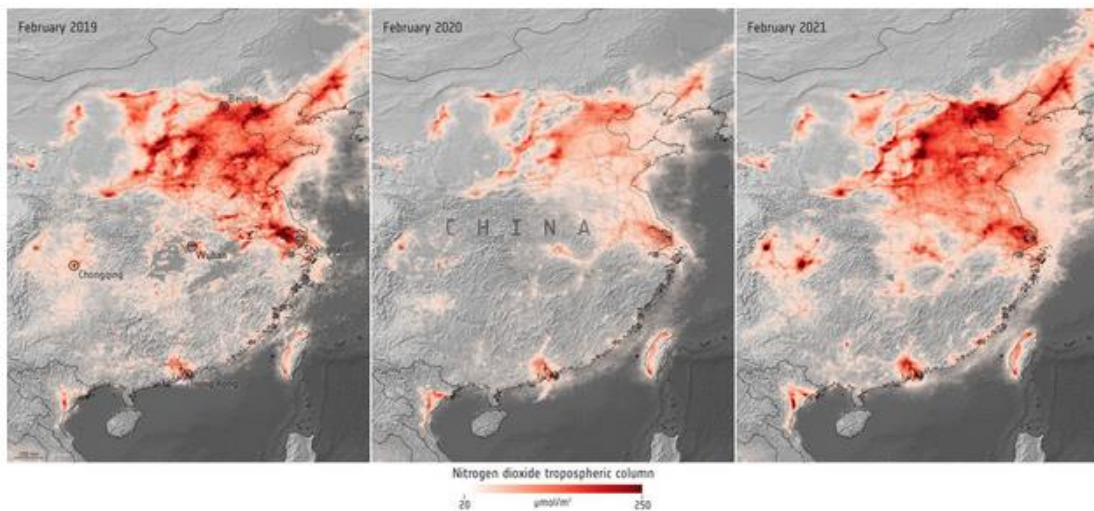


Fig. 4: Restablecimiento de los niveles de contaminación tras el fin de las medidas de confinamiento (Fuente: <https://www.esa.int>)

Es por ello urgente, considerando las consecuencias presentadas tanto a nivel medioambiental como sobre la salud humana que se derivan de las emisiones de gases contaminantes, trabajar a nivel social en la concienciación de la población y la reducción de emisiones, siendo una tarea conjunta que ha de llevarse a cabo tanto en los hábitos diarios de los habitantes de cada país, con sencillas medidas como el reciclaje o la reutilización de productos y el menor uso de medios de medios de transporte de elevadas emisiones, como en el ámbito de la producción industrial, en el cual se enmarcan los desarrollos de este trabajo.

1.2 Objetivos

El objetivo del presente proyecto es la reducción de las emisiones gaseosas de una industria del sector químico. La empresa estudiada ha sido DERIVADOS QUÍMICOS S.A., que es una compañía dedicada a la fabricación de productos intermedios farmacéuticos y cuya colaboración ha permitido el adecuado desarrollo del proyecto.

Concretamente, mediante la ejecución del presente trabajo final de grado se pretende diseñar un sistema adicional para el tratamiento de las emisiones gaseosas emitidas durante el desarrollo de la actividad industrial. Estos tratamientos adicionales se añaden para el tratamiento de las emisiones remanentes que aparecen tras los filtros habilitados en la empresa y que garantizan el cumplimiento de la legislación vigente, con el objetivo de que tras este tratamiento adicional se alcancen unos niveles de emisión prácticamente nulos. Los contaminantes a tratar son los tres siguientes: Óxidos de azufre, Óxidos de nitrógeno y Compuestos Orgánicos Volátiles.

Para alcanzar este objetivo, se lleva a cabo en primer lugar un estudio detallado de la naturaleza de cada uno de estos agentes contaminantes, profundizando en la naturaleza de estos y en las principales problemáticas asociadas a su emisión, así como en los métodos de eliminación disponibles. Tras ello se analiza la bibliografía existente sobre los posibles tratamientos y se seleccionan los métodos más eficaces para la empresa objeto de este estudio. Por último, se diseñan estos equipos y sus elementos auxiliares.

Este objetivo se encuentra alineado con las nuevas políticas internacionales que persiguen una drástica disminución de los niveles de emisión actuales, de modo que la puesta en marcha a nivel práctico de los avances propuestos en este documento supondría los siguientes avances para la operativa de la compañía:

- En primer lugar, cabe destacar la mejora obvia que supondría a nivel medioambiental la reducción de las emisiones de la compañía, reduciendo el impacto de esta de manera sustancial al alcanzar unos niveles nulos en las emisiones de los principales contaminantes planteados.
- En segundo lugar, la alineación de la compañía con los nuevos y estrictos estándares de emisiones propuestos supondría para esta una mejora sustancial de posicionamiento en un mercado en el que cada vez adquiere una mayor importancia el compromiso medioambiental para la selección de proveedores y colaboradores. Así, la implementación de los sistemas que más adelante se exponen para el tratamiento de gases convertiría a DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U. en una compañía puntera e innovadora en este ámbito.

- Por último, la instalación y puesta en marcha de estos sistemas permitiría a la compañía adscribirse a los diversos planes de apoyo empresarial y subvenciones económicas propuestas desde el Gobierno Nacional y Órganos Europeos, desde los cuales se fomentan las operativas industriales sostenibles y respetuosas con el medioambiente.

Por todo ello, este es un proyecto ambicioso con un trasfondo ético, estando enfocado en la propuesta de una solución sostenible para el desarrollo de la actividad industrial de una manera respetuosa con el medio ambiente, la cual fomente la concienciación a este respecto en dicho sector.

1.3 Presentación De La Empresa:

DERIVADOS QUÍMICOS S.A. es una empresa cuya operación se enmarca en la síntesis de productos intermedios farmacéuticos, siendo proveedores de grandes compañías del sector que utilizan dichos productos para el desarrollo posterior de diversos compuestos farmacológicos destinados a su distribución para el cliente final. La compañía se encuentra ubicada en Alcantarilla, Murcia, y actualmente pertenece al Grupo Infa, por el cual fue absorbida en 2016.

Esta absorción permitió fomentar la actividad de la empresa gracias a la inversión en esta por parte del Grupo Infa, de modo que DERIVADOS QUÍMICOS ostenta actualmente el puesto 30 en el ranking de empresas del sector para la fabricación de productos farmacéuticos de base, de acuerdo con el Ranking elaborado en CESCE. La mayor parte de la producción es destinada a la exportación, alcanzando esta un 97% de las ventas de la empresa, las cuales son principalmente enviadas a Italia y otros países de la Unión Europea.

Las instalaciones en las que se desarrolla la actividad industrial de la empresa y las cuales han sido objeto de estudio para el desarrollo del presente proyecto se ubican en Camino Viejo de Pliego, teniendo una superficie total de 63.259,59 m² y una superficie construida de 11.712,17m². En dichas instalaciones, la empresa dispone de tres plantas de síntesis (PS-I, PS-II, PS-III), habilitadas con avanzados sistemas para el desarrollo de la actividad industrial y el procesamiento de los residuos generados.

En ellas se lleva a cabo el proceso productivo de la compañía, caracterizado por la carga de las materias primas, en estado líquido, en los reactores, en los cuales se llevan a cabo los procedimientos físicos pertinentes para la obtención del producto intermedio farmacéutico, tales como filtración, centrifugado o desecación. De esta manera, se consiguen unas condiciones específicas en los reactores, modificando variables como la presión o la temperatura, que dependen del proceso que tenga lugar.

En este aspecto, el proceso productivo se encuentra conformado por una serie de etapas consecutivas que se desarrollan de forma continua para la consecución de los productos intermedios farmacéuticos a cuya síntesis se dedica la compañía, obteniendo finalmente como resultado del proceso, los activos y principios a partir de los cuales se desarrollan los medicamentos finales en otras compañías. A continuación, se exponen los 7 procesos englobados en este sistema productivo:

- **Limpieza del reactor:**

La limpieza del reactor se implementa de distintas maneras según las necesidades de limpieza requeridas tras cada proceso particular, de modo que se lleva a cabo una limpieza superficial para la síntesis de un mismo intermedio al previamente introducido en el reactor, o bien una limpieza profunda para la síntesis de un intermedio diferente al previamente tratado.

Adicionalmente, se reserva la posibilidad de implementar protocolos de limpieza de mayor rigor en caso de que el cliente exija unas condiciones especiales por la casuística concreta del producto.

- **Carga del reactor:**

Tras garantizar la limpieza del reactor y unas adecuadas condiciones iniciales del mismo, se lleva a cabo de manera manual, por parte del personal de la empresa, la carga de materias primas y productos químicos en el reactor, mediante la boca de hombre o a través del sistema de transferencia de sólidos. Posteriormente, se inertizan dichos productos mediante la aplicación de corrientes de nitrógeno, las cuales permiten eliminar la presencia de polvo en suspensión que pudiese influir de manera negativa sobre las reacciones que tienen lugar.

- **Acondicionamiento del reactor:**

De manera previa a las transformaciones y reacciones químicas pertinentes, se ha de garantizar la existencia de unas condiciones apropiadas para que estas se lleven a cabo, calentando la camisa del reactor con vapor, o bien enfriando la misma mediante transmisión térmica de convección con agua a temperatura ambiente o agua glicolada. Asimismo, para el acondicionamiento del reactor hasta la situación deseada, se llevan a cabo operaciones de destilación, a vacío, decantación, filtración a presión, toma de muestras y descargas, tanto a centrífuga como a bidones.

- **Reacciones:**

La operativa de la empresa enfocada en el sector farmacéutico intermedio, se engloba en la industria química, de modo que el grueso de la misma se basa en las distintas reacciones que tienen lugar al mezclar los compuestos pertinentes y someterlos a las condiciones apropiadas, según lo expuesto previamente. Así, las principales reacciones que se desarrollan en los procesos productivos son la oxidación de sulfuros orgánicos, reacción de Friedel-Crafts, reacción de Grignard, hidrogenación de nitrocompuestos, nitración de aromáticos, halogenación de alcanos y alcoholes y bromación de alcanos.

- **Trasvase de producto:**

Tras la transformación química de los productos introducidos en los reactores, cabe llevar a cabo el traslado de dicho producto a las unidades de centrifugado o filtrado, para lo cual existe una interconexión directa entre dichos dispositivos. Esto permite separar los productos deseados en la reacción química de la mezcla resultante de esta, siendo necesario seleccionar, en el caso de la separación por centrifugado, el número de revoluciones por minuto del sistema, así como llevar a cabo el escurrido de las aguas madre o el lavado y carga del producto

- **Secado de producto:**

Tras la síntesis del producto, se procede a su secado, para lo cual se encuentran en la empresa habilitados distintos sistemas como el secado en bandeja, a vacío, en lecho fluido o en secadero rotativo.

- **Envasado de producto:**

Por último, para su envío a los clientes, se lleva a cabo el envasado de los productos sintetizados, mediante el desarrollo de etapas de inspección, tarado, llenado y pesado de los envases, en el cual se incide especialmente en la trazabilidad de los productos incluyendo los tiques e informes pertinentes, para posteriormente proceder a la expedición del producto.

Durante el desarrollo de la actividad industrial de la compañía, según el sistema productivo presentado, se generan elevadas cantidades de emisiones contaminantes que han de ser tratadas de un modo adecuado que garantice el cumplimiento de los límites establecidos para una compañía de la naturaleza y características de DERIVADOS QUÍMICOS S.A. Los agentes potencialmente más peligrosos y con un mayor volumen de emisión generados son los compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno.

La empresa dispone de un complejo sistema de tratamiento compuesto por lavadores (scrubbers) situados en los focos de emisión canalizada, los cuales son posteriormente redirigidos para su tratamiento conjunto en el Oxidador Térmico Regenerativo (RTO), en el cual se tratan en última instancia los gases contaminantes bajo unas condiciones de 1.100 °C y 20.000 Nm³/h.

La empresa recoge también las emisiones difusas del proceso debidas a la volatilidad de los productos almacenados en las áreas de las instalaciones destinadas a tal fin (2 zonas con una capacidad superior a 100 m³ cada una). Estas son también redirigidas al RTO.

Adicionalmente, se debe considerar la presencia de emisiones originadas en la estación depuradora de aguas residuales industriales (cuya presencia en la compañía es obligatoria legalmente dado el tamaño y producción de la empresa), las emisiones derivadas del uso de maquinaria, las de los grupos electrógenos habilitados en las instalaciones para la generación de energía y las de dos calderas dispuestas para el suministro de vapor y agua de ósmosis.

Así pues, si bien existen distintos focos emisores de contaminantes en la compañía, todos estos se encuentran canalizados al oxidador térmico regenerativo cuya salida es el punto de partida para este proyecto, por lo que no se ha profundizado en las características del resto de focos. Los diversos focos de contaminación de la compañía se encuentran debidamente identificados y se dispone de las instalaciones necesarias para garantizar unas emisiones acordes a la

normativa vigente, siendo el foco último de emisión de estas el RTO, para el cual las limitaciones establecidas son las siguientes:

Contaminante	VLE	Unidad	Combustible
CO	20	mg/Nm ³	Gas natural
NOx	80	mg/Nm ³	
HCl	10	mg/Nm ³	
Cl ₂	1	mg/Nm ³	
COT	15	mgC/Nm ³	
COV's* H350 (R45), H340 (R46), H360F (R60) y/o H360D (R61)	1,5	mg/Nm ³	
COV's* H351(R40), H341(R68)	15	mg/Nm ³	
HBr/ Br ₂	5	mg/Nm ³	
SOx	20	mg/Nm ³	
Dioxinas y Furanos ** (PCDD/PCDF)	0,05	ng/Nm ³ TEQ	

Fig. 5: Límites de emisión del oxidador térmico regenerativo (Fuente: Autorización Ambiental Integrada de DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U.)

La empresa cumple con los límites establecidos, pero pese a ello se emiten cantidades importantes de:

- óxidos de azufre generados al oxidarse en el RTO los compuestos sulfurosos recogidos en los lavadores.
- Óxidos de nitrógeno, generados en el oxidador térmico debido a las altas temperaturas de esta instalación que permite la combinación del oxígeno y nitrógeno del aire.
- Compuestos orgánicos volátiles que no son completamente oxidados y que salen del RTO.

El control de estas emisiones es el objetivo de este proyecto.

1.4 Estudio de los Contaminantes y Principales Métodos de Tratamiento

Antes de acometer la elección, diseño y dimensionado de los equipos y tratamientos a implantar, cabe realizar un estudio en relación a los principales contaminantes y métodos de tratamiento existentes actualmente, con el fin de asentar una firme base de conocimiento que posibilite afrontar de manera exitosa el presente proyecto. De esta manera, se estudian a continuación los casos de los tres contaminantes a tratar: óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles.

Las fuentes consultadas para la búsqueda, y a partir de las cuales se han extraído los mejores tratamientos disponibles, son los documentos BREFs emitidos por el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino del Gobierno de España y por la comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte.

1.4.1 SO_x : Los óxidos de azufre son gases contaminantes conformados por la unión de átomos de azufre y oxígeno, siendo el principal el dióxido de azufre (SO_2), así como el trióxido de azufre (SO_3), que es un compuesto intermedio para la formación de ácido sulfúrico.

La principal forma de generación de estas moléculas es la quema de combustibles con un porcentaje sustancial de azufre, durante procesos industriales, en las calderas empleadas para la generación de energía térmica en dichos procesos o en el tráfico de vehículos. Adicionalmente, pueden resultar como productos en algunos procesos industriales como son la desulfuración, la síntesis química de determinados compuestos, procesos metalúrgicos, etc.

En referencia al dióxido de azufre, principal molécula de esta familia, esta conforma un gas incoloro no inflamable, que puede resultar levemente tóxico para el ser humano y resultar irritante en su aplicación cutánea. Estas moléculas presentan una vida media en la atmósfera de dos días, si bien las condiciones atmosféricas pueden provocar variaciones sobre el periodo mencionado, tras el cual puede tener lugar la descomposición de la molécula, o bien su transformación en nuevos compuestos.

Así pues, las propiedades intrínsecas del SO_2 le confieren un impacto reseñable que implica problemas respiratorios en concentraciones elevadas. El límite se establece en $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para niños y población sensible, aumentando hasta los $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para el grueso de la población. Aparte de su peligrosidad, esta molécula puede sufrir una reacción de oxidación que forma el SO_3 , cuya posterior combinación con agua genera ácido sulfúrico.

La estructura de las moléculas del dióxido de azufre y el trióxido de azufre, se muestra en las siguientes figuras:

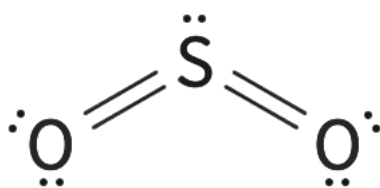


Fig. 6: Estructura de Lewis del dióxido de azufre

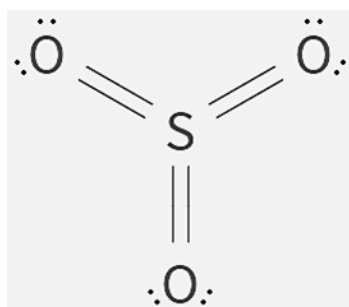


Fig. 7: Estructura de Lewis del trióxido de azufre

El ácido sulfúrico generado a partir de ellas, presenta propiedades corrosivas e irritantes sustancialmente mayores que el SO_2 , lo que le confiere una especial peligrosidad al afectar las mucosidades y vías respiratorias, pudiendo provocar afecciones severas y pudiendo irritar el sistema respiratorio de modo que se generen ataques de tos e incluso puede ser causante de bronquitis o el agravamiento de dolencias respiratorias previas, como es el caso de pacientes asmáticos.

Asimismo, este ácido generado a partir de los óxidos de azufre presenta un impacto notable sobre el medio ambiente, ya que tras ser generado por su combinación con las partículas de agua presentes en la atmósfera, deriva en la acidificación de estas, que da lugar al fenómeno conocido como lluvia ácida y el cual es responsable tanto de una afección grave sobre la flora y fauna que puede conllevar una pérdida de biodiversidad, como en la degradación de múltiples materiales de construcción.

En relación con su control, la manera más fácil de minimizar sus emisiones es evitar el uso de materias primas con azufre que puedan ser oxidadas, pero esto no siempre es posible y por ello hay que implementar medidas correctoras para el control de estas emisiones.

Estos métodos se basan en su retención por procesos de absorción o en su interacción con determinados aditivos.

- **Absorción húmeda:** En primer lugar, el tratamiento de los gases mediante lavado o absorción húmeda supone un proceso de transmisión de materia en el cual un disolvente, frecuentemente agua, adquiere ciertos componentes presentes en un gas soluble, evitando la emisión de los mismos y los potenciales problemas derivados.

Existen distintos tipos de absorción según la naturaleza del proceso, pudiendo darse un lavado físico, en el que el contaminante se disuelve generalmente en agua, o bien un lavado químico, en el cual los compuestos presentes en la corriente gaseosa son extraídos mediante reacciones químicas. Adicionalmente, es posible diseñar sistemas de absorción fisicoquímica, cuyo funcionamiento es intermedio entre los dos modelos expuestos.

De la misma manera que este método resulta adecuado para el tratamiento de óxidos de azufre, es habitualmente empleado para la eliminación de otros contaminantes como haluros de hidrógeno, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, compuestos orgánicos volátiles o polvo, en lavadores especializados para ello.

Dados los múltiples usos para los que se emplea este tratamiento, los líquidos de lavado empleados, de base acuosa, varían entre las distintas aplicaciones mencionadas. Así pues, para la eliminación de compuestos ácidos, como es el caso de los óxidos de azufre, se emplean soluciones alcalinas cuyo carácter básico fomenta la reacción de estos y cuya extracción posterior se lleva a cabo de manera sencilla.

Si bien la esencia del proceso se mantiene en todo momento invariable, se pueden adecuar las condiciones del tratamiento mediante el empleo de un tipo de absorbedor adecuado a cada situación particular, pudiendo optar por lavadores con relleno fibroso, lavadores de lecho móvil, lavadores de lecho relleno, lavadores de columna de platos o torres de rociado. Para la elección de un sistema u otro, se deben considerar principalmente los cuatro parámetros siguientes:

- Eficacia requerida
- Consumo de energía
- Reactividad
- Propiedades del gas a tratar

- **Inyección de absorbente FGD** (Flue Gas Desulfuration, o desulfuración de gases de chimenea): Esta técnica se basa en introducir y lograr una adecuada dispersión en el flujo gaseoso de un material altamente reactivo con los óxidos de azufre, de modo que se conforme un sólido de fácil eliminación. Para tal fin, los absorbentes más empleados son los siguientes:

- Cal
- Carbonato ácido de sodio (bicarbonato sódico)
- Carbonato sódico (sosa comercial)

Para la elección de un absorbente concreto, el principal aspecto a considerar es su disponibilidad, ya que su comportamiento es similar, si bien todos ellos son materiales con gran facilidad para su adquisición.

Cabe asimismo destacar que, además de la naturaleza del compuesto absorbente, la eficacia y adecuado desarrollo del proceso depende de la técnica de inyección empleada para introducir dicho compuesto en la corriente gaseosa. Esta inyección se puede realizar mediante un proceso seco, semiseco o mediante una inyección húmeda de lechada de cal.

En el primer caso, el absorbente es inyectado en forma de polvo fino, bien en la corriente de gas de combustión o en una columna de reacción, siendo este último método más eficaz, al garantizar las condiciones de reacción óptimas. En caso de adicionar el absorbente en la corriente de gas, existen diversas posiciones de uso común, considerando el punto del proceso y las temperaturas existentes.

Para el proceso semiseco, se ha de disponer de una suspensión o solución en forma de gotas en una cámara de reacción, con el fin de que dicho líquido se vea sometido a un proceso continuo de evaporación durante la reacción. De este modo, el resultado final es un producto seco, que ha de ser recogido en la base de la cámara o, en su caso, en un dispositivo de eliminación de partículas como un filtro de mangas.

Por último, a través de la inyección húmeda se lleva a cabo la eliminación de los óxidos de azufre mediante el contacto directo del gas con una suspensión acuosa de caliza finamente molida, la cual es denominada lechada de cal, todo ello tras garantizar una presencia de partículas reducida y haber reducido la temperatura del gas. Así, la absorción de los óxidos de azufre da como producto primario bisulfito cálcico ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$), cuya oxidación a sulfato permite la posterior cristalización en forma de yeso. La separación de los cristales de yeso en la corriente gaseosa permite la eliminación deseada de los compuestos de azufre y un control de las emisiones de dichos contaminantes.

1.4.2 NO_x : La familia de gases contaminantes de los óxidos de nitrógeno se encuentra conformada por diversas combinaciones de oxígeno y nitrógeno, si bien los compuestos con mayores implicaciones a nivel de contaminación y peligrosidad son el monóxido y dióxido de nitrógeno (NO y NO_2 , respectivamente), a los cuales se hace referencia habitualmente con el término general "óxidos de nitrógeno", en el que comúnmente se excluyen otros compuestos como son el trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), el tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) o el pentaóxido de dinitrógeno (N_2O_5). La estructura de las dos moléculas que conforman los óxidos de nitrógeno es la siguiente:

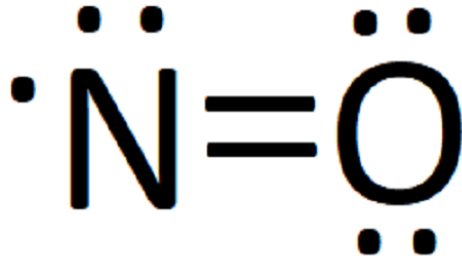


Fig. 8: Estructura de Lewis del monóxido de nitrógeno

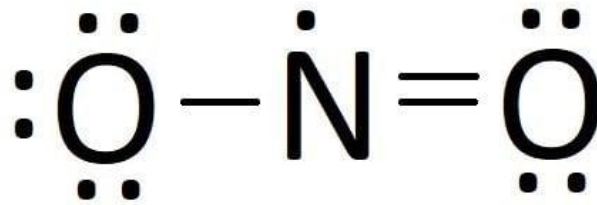


Fig. 9: Estructura de Lewis del dióxido de nitrógeno

El principal origen de estos compuestos es la actividad humana, ya que el oxígeno no reacciona con el nitrógeno a temperatura ambiente. Así, este producto es habitualmente resultante de reacciones de combustión a elevadas temperaturas, principalmente en motores de combustión interna de automóviles y centrales térmicas, por lo que se estima que el 99% del volumen de dichos productos en los núcleos urbanos es de origen antrópico.

Los focos emisores presentan elevadas concentraciones tanto de NO como de NO₂, sin embargo, el primero de estos compuestos presenta una notable facilidad para su oxidación, de modo que conforma nuevas moléculas de NO₂, por lo que este es el compuesto que presenta una mayor concentración en ciudades y núcleos urbanos una vez que la medición se realiza alejada del foco de emisión particular.

La exposición de las personas al dióxido de nitrógeno implica diversos problemas de salud, desde consecuencias leves como la irritación ocular, la irritación de las mucosas o la aparición de alergias, hasta afección de mayor gravedad, como la reducción de la capacidad pulmonar, bronquitis agudas, asma y enfisemas pulmonares. Adicionalmente, y de manera indirecta, se ha relacionado su presencia con un gran número de enfermedades como el autismo, fallos en el sistema cardiovascular, ictus, enfermedades renales e incluso cáncer. Esto último se relaciona con la formación del material particulado fino MP2, siendo este un producto cancerígeno humano del grupo 1 desde que fuese así declarado en 2013. (Pope CA et al, 2002; Laura Fernández Rivas, 2015)

Adicionalmente, los óxidos de nitrógeno suponen una notable amenaza tanto a nivel medioambiental como sobre diversos materiales de construcción ya que, análogamente a los óxidos de azufre, su presencia puede derivar en lluvia ácida al combinarse con agua para conformar ácido nitroso y ácido nítrico, con las consecuencias previamente expuestas en materia de pérdida de biodiversidad y deterioro de edificaciones. Adicionalmente, puede contribuir a la formación de ozono troposférico a través de reacciones fotoquímicas entre los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles.

Este ozono, a su vez, presenta efectos asociados con enfermedades cardiovasculares y respiratorias, daños en la vegetación, reducción de la productividad de los cultivos y deterioro de ciertos materiales, por lo que en contraposición al ozono estratosférico que actúa como capa protectora de la radiación solar, su presencia en las capas inferiores de la atmósfera tiene consecuencias nocivas incluso en pequeñas concentraciones, conformando el denominado “smog fotoquímico”.

De este modo, la presencia de elevadas concentraciones de óxidos de nitrógeno en núcleos urbanos provoca aumentos de la mortalidad como refleja el estudio realizado por la Agencia Europea de Medio Ambiente.

Dado que el principal foco de emisión de estos compuestos radica en su síntesis durante combustiones a elevadas temperaturas, es posible reducirla eliminando o reduciendo notablemente la presencia de este elemento, ya sea mediante el empleo de combustibles que no presenten nitrógeno en su composición o mediante el empleo de oxígeno puro como comburente, puesto que el aire presente en la atmósfera presenta una cantidad de nitrógeno de aproximadamente el 78%.

No obstante, el alto costo económico de estas medidas ha fomentado el uso de otras técnicas para la eliminación de los óxidos de nitrógeno ya generados. Así pues, se presentan a continuación los principales métodos empleados para el control de emisión de óxidos de nitrógeno.

Para la eliminación de estos compuestos se emplean habitualmente procesos de reducción selectiva, los cuales requieren la inyección de sustancias altamente reactivas con estos óxidos. Así, mediante la inyección de compuestos como NH_3 , CN_2H_2 y CONH_2 es posible descomponer los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y agua. Para ello, los agentes reductores más empleados son el amoníaco (tanto puro como en disoluciones acuosas de distinta molaridad), soluciones de urea, nitrocal o cianamida.

Cabe destacar que, según su naturaleza, la reducción selectiva puede ser de carácter catalítico o no catalítico, de modo que a continuación se presentan las principales características de estas dos alternativas.

- **Reducción no catalítica selectiva:** En este modelo, el agente químico empleado para la reducción de los óxidos de nitrógeno es inyectado a temperaturas comprendidas entre 930 y 980 °C. En el caso de la urea, esta se introduce en el proceso a temperaturas en un rango de 950-1,050 °C.

Este tratamiento es habitualmente empleado para el tratamiento de gases de escape resultantes de una combustión, llevándose a cabo la inyección tras la combustión y de manera previa al resto de tratamientos a aplicar.

Para garantizar la eficacia de este tratamiento, se debe ajustar de manera adecuada la relación entre el agente de reducción, habitualmente NH_3 , y los óxidos de azufre, de modo que se emplea un rango de relación molar de NH_3/NO_x de aproximadamente 0.5-0.9, ya que a niveles superiores se pueden generar aerosoles de cloruro y sulfato amónico derivados del desprendimiento del amoníaco. Asimismo, es necesario adecuar a cada proceso el tiempo de residencia y la calidad de mezcla del agente reductor en la corriente gaseosa, con el fin de garantizar la eficacia de reacción.

- **Reducción catalítica selectiva:** Para el empleo de esta técnica de reducción se requiere el paso del gas de escape a filtrar y el agente inyectado a través de un catalizador, todo ello en rangos de temperatura comprendidos entre 200 y 500 °C, en función del catalizador empleado.

Para emplear esta técnica, se debe introducir una mezcla de aire y amoníaco a temperaturas de 300-500°C, por ello si previamente se ha aplicado un tratamiento de desulfuración, es necesario recalentar el flujo gaseoso para conseguir un estado térmico adecuado.

El equipo empleado para ambos procesos (catalítico y no catalítico) es prácticamente idéntico, requiriendo un tanque de almacenaje, en el cual conservar el amoníaco acuoso o los posibles agentes reductores empleados, un vaporizador, un suministro de gas portador, para lo cual puede ser empleado tanto aire comprimido como vapor de agua y boquillas de inyección. Adicionalmente, en el caso de procesos RCS se requiere un lecho de catalizador. En este caso, los principales componentes que conforman los catalizadores son dióxido de titanio junto con compuestos de vanadio, tungsteno y molibdeno, aunque recientemente se usan también catalizadores de zeolitas con cobre. Cabe destacar en relación a los catalizadores, que en condiciones regulares la vida útil de estos es de 5-10 años, alcanzando periodos superiores en caso de gases residuales limpios, como es el caso de plantas de generación y síntesis de ácido nítrico. Por ello, son compuestos con un prolongado periodo de servicio, no pudiendo ser regenerados al acabar este, por lo que en dicho momento son reciclados por el fabricante.

1.4.3 COVs: Como tercer y último contaminante a estudiar en el presente proyecto, dada su considerable emisión durante la producción de los productos intermedios farmacéuticos que tiene lugar en DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U., se encuentran los compuestos orgánicos volátiles; un grupo de gases contaminantes que hace referencia a todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso o presentan una elevada volatilidad en condiciones de temperatura ambiente.

A nivel de composición, estos productos contaminantes presentan habitualmente una cantidad de átomos de carbono inferior a doce, lo cual les confiere su volatilidad característica. Estas cadenas pueden contener diversos elementos aparte de C e H, tales como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno.

Si bien existe una amplia variedad de compuestos orgánicos volátiles, que supera el millar, los más comunes son: metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno, siendo su origen tanto natural como la actividad humana en el sector industrial, derivada de la evaporación de disolventes orgánicos, la quema de combustibles y el transporte.

Dada la gran variedad de estos, cabe diferenciar tres categorías de COVs, reconocidas por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico en relación a su peligrosidad: En primer lugar están los compuestos extremadamente peligrosos para la salud, los cuales requieren por ello un control especialmente estricto que permita garantizar unas condiciones de completa seguridad humana; el segundo grupo son los compuestos de clase A que son aquellos que presentan un potencial de contaminación elevado en el medio ambiente, entre los que se encuentran sustancias como el acetaldehído, la anilina o el tricloroetileno; el tercer grupo son los compuestos de clase B que son aquellos que, además de no suponer un riesgo para la salud humana, tienen un impacto menor sobre el medio ambiente, siendo algunos de los principales COVs de este grupo la acetona y el etanol.

En relación a los potenciales daños sobre la salud humana de dichos compuestos, estos aparecen habitualmente al introducirse en el sistema respiratorio del sujeto, aunque también es posible sufrir una exposición a los mismos a través de un contacto cutáneo. Adicionalmente, la liposolubilidad de estos compuestos conlleva su bioacumulación en las grasas de los organismos vivos.

Así pues, la exposición humana a estos compuestos, a través de cualquiera de los mecanismos presentados, puede producir diversos síntomas como problemas respiratorios, irritación de los ojos y la garganta, mareos, etc. Del mismo modo, se relaciona su exposición con la aparición de efectos psiquiátricos como la irritabilidad o la dificultad de concentración. Por último, pueden provocar afecciones de mayor gravedad a largo plazo, tales como daños renales, hepáticos o del sistema nervioso central, pudiendo incluso ser cancerígenos como en el caso del benceno.

Su impacto medioambiental también es un problema importante debido a su efecto nocivo, siendo especialmente complicado su estudio dada la gran variedad de compuestos orgánicos volátiles con propiedades particulares. De este modo, existen compuestos como el tetracloruro de carbono que reaccionan con el ozono estratosférico, contribuyendo a la destrucción de la capa de ozono que protege la superficie de la radiación solar. Asimismo, la reacción de estos compuestos con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar provoca la generación de ozono troposférico, cuya nefasta incidencia a nivel medioambiental y de salud se ha comentado previamente.

En relación con la retención y eliminación de compuestos orgánicos volátiles, existen múltiples métodos que permiten reducir de manera sustancial la emisión de este contaminante. Así, de los compuestos estudiados en el presente proyecto, los COVs son aquellos con un mayor número de alternativas para su tratamiento.

A continuación, se presentan algunos de los sistemas habitualmente empleados para tal fin:

- **Separación con membrana:** La separación de gases mediante el empleo de membranas permite aprovechar la permeabilidad característica de los compuestos orgánicos, cuya velocidad de permeación supera de manera notable la de otros elementos como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno o dióxido de carbono, alcanzando valores entre 10 y 100 veces superiores a la de estos.

De manera general, esta metodología requiere la aplicación de un diferencial de presión entre ambos lados de la membrana, pudiendo ser conformado mediante un incremento de presión en el lado de alimentación, mediante la creación de vacío en el lado de permeado o bien mediante una combinación de ambas.

Este tratamiento se emplea con excelentes resultados para gases con un porcentaje de vapor elevado, pudiendo recuperar el permeado constituido por los elementos incapaces de atravesar las membranas mediante métodos como oxidación catalítica, adsorción o condensación.

El empleo de membranas se lleva a cabo habitualmente para facilitar una recuperación sencilla de los COVs, ya que el aumento de presión en el gas permite su condensación al aumentar el punto de rocío. Asimismo, al aumentar la concentración de compuestos orgánicos volátiles en el gas residual, este puede ser empleado como fuente energética mediante su combustión, reduciendo el empleo de combustible y la contaminación y costes asociados a ello.

No obstante, el aumento de presión en una corriente de gases con potencial de explosionar entraña un riesgo considerable y, por tanto, implica la necesidad de llevar a cabo un control adecuado de la relación entre los compuestos orgánicos volátiles del gas residual y el oxígeno presente en dicho gas.

Pese a las necesidades de control mencionadas, estos tratamientos son de una complejidad reducida y permiten obtener rendimientos prácticamente perfectos, alcanzando una eliminación de compuestos orgánicos de hasta el 99.9% en combinación con condensación. Por ello, es un tratamiento común en las industrias química y farmacéutica, siendo empleado para la recuperación de los vapores con disolventes o combustibles a partir de gases residuales.

- **Condensación:** Su empleo permite la recuperación de disolventes desde una corriente de gas residual mediante una reducción sustancial de la temperatura hasta provocar el cambio de estado de estos. Dicho enfriamiento de la corriente de gas se puede dar de manera directa, en caso de que el gas y el líquido refrigerante entren en contacto, o bien de manera indirecta, si este se lleva a cabo a través de un intercambiador directo.

En este sentido, las técnicas de condensación indirecta resultan más indicadas habitualmente, ya que permiten evitar tratamientos posteriores para la separación del gas y el líquido.

Estos sistemas presentan una gran variabilidad y capacidad de adecuación a cada caso particular, variando para ello la temperatura del proceso, el número de etapas o, en su caso, el tipo de intercambiador empleado para llevar a cabo el enfriamiento del gas. Así, se puede estudiar el número de condensadores y naturaleza de los mismos que permita maximizar la recuperación de energía y vapor obtenida.

Pese a ello, los principales métodos de condensación y temperaturas alcanzadas que se emplean de manera habitual implican altos costes. Las temperaturas necesarias son las siguientes, según recoge el documento nacional de mejores técnicas disponibles para la gestión y tratamiento de residuos del sector químico:

- Condensación con fluido refrigerante a 25 °C.
- Condensación con refrigerante a 2 °C.
- Condensación con salmuera a -10 °C.
- Condensación con salmuera de amoníaco a -40 °C en una etapa, o a -60 °C en dos.
- Condensación criogénica, hasta -120 °C
- Condensación con gas inerte en ciclo cerrado

Por último, se debe considerar que el empleo de aquellos sistemas de condensación que alcancen temperaturas inferiores a 0 °C resulta inadecuado para su aplicación sobre gases residuales con un contenido de vapor no despreciable, ya que la congelación de este podría impedir la transferencia de calor.

- **Adsorción:** Este mecanismo consiste en extraer moléculas de la corriente gaseosa mediante su retención en una superficie sólida, la cual es escogida previamente de acuerdo con su afinidad por compuestos específicos, de modo que se lleve a cabo una eliminación selectiva.

Cuando la superficie de adsorción se satura, se lleva a cabo un proceso de regeneración, en el cual se desorben dichos compuestos, los cuales se obtienen en una concentración mayor que permite su recuperación o eliminación.

Si bien el mecanismo y los fundamentos de los procesos de adsorción son los mismos en todos los casos, existen distintos tipos de sistemas según las condiciones en las que este se lleva a cabo, siendo los principales sistemas los siguientes:

- Adsorción en lecho fijo.
- Adsorción en lecho fijo fluidizado.
- Adsorción continua en lecho móvil.
- Adsorción por oscilación de presión.

De manera general, el empleo de las distintas técnicas de adsorción requiere una cantidad de vapor de agua reducida en el flujo del gas residual, ya que una concentración elevada provocaría la coadsorción del agua en la superficie adsorbente y, por tanto, una menor eficiencia en la eliminación del residuo objetivo.

Es posible emplear distintas materias primas como superficie adsorbente, por lo que el principal criterio para su elección es su afinidad con el contaminante a eliminar y su superficie específica, siendo el carbón activado granulado la principal alternativa a emplear. Asimismo, es común el uso de otros materiales como zeolitas, partículas poliméricas macroporosas, gel de sílice o silicatos de sodio o aluminio.

En relación con los métodos de regeneración del adsorbente, también es posible aplicar distintos tratamientos a dicho material, siendo los más comunes la regeneración por oscilación térmica, la regeneración al vacío o la propia etapa de purga, que se lleva a cabo durante la despresurización, en los procesos de adsorción/desorción por oscilación de presión.

Por último, cabe destacar que la aplicación de estos tratamientos resulta viable y recomendable para la eliminación de COVs y otros compuestos orgánicos, al permitir alcanzar elevadas eficiencias a costes reducidos. No obstante, en flujos con concentraciones elevadas no suponen una alternativa eficiente, ya que las elevadas necesidades de desorción y regeneración del adsorbente disminuyen de manera notable la rentabilidad del proceso, por lo que existen otras técnicas más adecuadas en dichas condiciones.

- **Absorción:** El lavado húmedo de gases, o absorción, es un proceso similar a la adsorción, la cual ya ha sido expuesta. En este caso, el compuesto contaminante es extraído del flujo de gas residual siendo retenido en un disolvente en fase líquida, siendo el agua el más empleado.

El proceso de absorción se usa para la eliminación de óxidos de azufre, pero en determinadas condiciones también puede usarse para el tratamiento de COVs, siendo necesario encontrar un absorbente adecuad en función de los compuestos a tratar. Este proceso solo suele ser interesante como sistemas de control primarios sobre corrientes

gaseosas con elevadas concentraciones de COVs y su eficacia presenta un elevado grado de variabilidad que comprende desde el 50% al 99%.

- **Biofiltración:** Si bien los anteriores tratamientos permiten la recuperación de los compuestos orgánicos volátiles, la biofiltración constituye una alternativa para la eliminación de estos, en la cual se hace pasar al gas residual a través de un lecho en el que los compuestos orgánicos contenidos en el mismo son oxidados a dióxido de carbono, agua y biomasa.

Dicho lecho puede estar constituido directamente por un material orgánico, como turba, brezo o compost, o bien un material inerte como arcilla, carbón vegetal o poliuretano, en el cual se disponen los microorganismos necesarios para llevar a cabo dicha oxidación.

Estos biofiltros se pueden clasificar también según la disposición del equipo, pudiendo distinguir biofiltros abiertos o cerrados, siendo los abiertos más baratos pero, en contraposición, garantizando una menor eficacia. Adicionalmente, el empleo de dichos sistemas abiertos requiere un mayor tiempo de residencia del gas y por ello un mayor espacio.

- **Lavado biológico:** Esta técnica aúna los fundamentos de la biodegradación con el lavado húmedo de gases, de modo que el agua que entra en contacto con el gas contiene una carga microbiológica adecuada a cada caso, que permite oxidar los componentes deseados. Su empleo se encuentra condicionado a la capacidad de disolución en agua de los compuestos a tratar y a que estos sean biodegradables en condiciones aerobias.

Dada la naturaleza del proceso, es común implementarlo en plantas de tratamiento de aguas residuales, ya que el fácil acceso a lodo activado para su uso en las corrientes de gas residual convierte este tratamiento en una alternativa idónea.

La evaporación, mineralización y dosificación de nutrientes puede aumentar las sales del absorbente, siendo necesario controlarlo para evitar la inhibición de la biodegradación. Para ello se puede retirar periódicamente una parte del absorbente sustituyéndola por agua, trabajar con agua blanca o someter dicho absorbente a saturación con el vapor del gas residual, al inicio del sistema de tratamiento.

Cabe asimismo destacar la necesidad de controlar el pH del absorbente en tratamientos de gases con azufre, cloro o nitrógeno, ya que la tendencia de estos a acidificar el medio podría provocar la muerte de los microorganismos requeridos en el proceso biológico.

Si bien la aplicación de estas técnicas permite alcanzar eficacias elevadas, del 80-90%, su principal limitación radica en el elevado tiempo de residencia requerido por el absorbente, ya que este está comprendido entre 20 y 40 días.

- **Goteo biológico:** El tratamiento de gases mediante goteo biológico se basa en los mismos principios de funcionamiento que el lavado biológico. La principal diferencia entre ambos radica en el modo en que entran en contacto la corriente gaseosa y la sustancia o compuesto absorbente.

En este caso, un absorbente de fase acuosa circula de manera continua sobre un lecho inerte, debiendo mantener en todo momento la superficie del lecho mojada para que, al atravesar el gas el reactor y entrar en contacto con la superficie, las moléculas a eliminar queden retenidas y sean oxidadas mediante las correspondientes reacciones biológicas.

Por lo tanto, si bien existe esta diferencia entre ambos métodos, se mantiene la necesidad de controlar la cantidad de sal en el absorbente y evitar alcanzar niveles excesivos, mediante los mismos métodos de reducción de sales que se emplean en el lavado biológico.

Cabe por último destacar, como principal factor limitante de este tratamiento, el elevado impacto que tienen las fluctuaciones de las condiciones del flujo de gas residual de admisión sobre la eficacia, de modo que resulta más adecuado para procesos continuos en los que la producción y residuos generados son constantes.

- **Oxidación térmica:** La oxidación es el principal método de eliminación de compuestos orgánicos volátiles, ya que permite transformar dichos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Para ello, es necesario aplicar a la corriente gaseosa temperaturas elevadas que permitan su combustión al alcanzar temperaturas superiores a 400-800 °C.

Así, los principales factores a considerar para el diseño de un oxidador térmico son el tiempo de residencia, la temperatura, la disponibilidad de oxígeno y la turbulencia del flujo, que permita mezclar de manera adecuada dicho oxígeno y los compuestos a eliminar.

Principalmente, cabe diferenciar dos tipos de oxidadores térmicos: El oxidador térmico directo, en el cual el aire de escape es directamente emitido a la atmósfera tras su combustión, y el regenerativo, en el cual se recupera la energía térmica transmitida al gas para su oxidación a través de intercambiadores de calor.

La sencillez del principio de operación, la elevada fiabilidad y las altas eficacias alcanzadas permiten emplear estos sistemas en prácticamente cualquier caso para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Como principal aspecto negativo, destaca la necesidad de disponer de hornos y calderas auxiliares que llevan asociado un gasto adicional de combustible y la emisión de los productos de dicha combustión, en la cual se pueden generar contaminantes como óxidos de azufre o de nitrógeno, por lo que para minimizar el impacto ambiental se requeriría un nuevo sistema de tratamiento para ellos.

- **Oxidación catalítica:** De manera análoga al oxidador térmico, en la oxidación catalítica los compuestos orgánicos volátiles reaccionan con el oxígeno para formar CO₂ y agua, no obstante, la principal diferencia radica en que el gas atraviesa un lecho de catalizador que permite realizar dicha conversión a temperaturas inferiores.

En este caso se requieren temperaturas más bajas que en la combustión térmica, pudiéndose trabajar a temperaturas de 300-500 °C. La adecuada distribución y mezcla del catalizador con la corriente gaseosa es un factor sumamente importante para garantizar la eficacia del proceso. Por ello, se puede diferenciar entre oxidadores de lecho catalítico fijo y de lecho fluidizado, según el método de contacto entre el gas y el catalizador.

Los catalizadores empleados habitualmente para provocar la oxidación de los compuestos son metales preciosos, tales como el paladio, platino o ródio. Dichos catalizadores deben adecuarse a la casuística concreta de cada proceso, empleando compuestos como cromita, alúmina, óxido de cobalto u óxido de cobre para compuestos clorados, o basando el catalizador en platino para compuestos que contienen azufre.

Cabe destacar que existen agentes enmascarantes, o venenos de catalizadores, que limitan la eficacia del proceso y pueden provocar una reducción notable sobre el periodo útil del catalizador, tales como partículas o determinados compuestos que reaccionan con el catalizador.

Por último, como sucede con la oxidación térmica, es posible utilizar procesos directos, regenerativos o recuperativos, según el aprovechamiento de la energía transmitida.

- **Combustión en antorcha:** El último método de tratamiento radica en la quema de los compuestos orgánicos volátiles presentes en los gases residuales del proceso industrial, mediante la disposición de una llama a elevadas temperaturas que provoca la oxidación de estos.

Si bien cabe diferenciar dos tipos de antorchas; las elevadas y las de suelo, el principio de funcionamiento es el mismo, siendo la principal diferencia entre ambas la exposición de la llama a las condiciones atmosféricas o, en su defecto, la quema en interior y posterior evacuación del gas residual mediante los conductos habilitados.

Si bien la complejidad de los sistemas de combustión es variable, en función de las necesidades de eficacia y las condiciones requeridas en cada caso, de modo básico todos estos sistemas consisten en un sistema colector de gas, un tambor separador que permita eliminar y almacenar los compuestos condensables, un sistema de sellado que evite el retroceso de la llama, uno o varios quemadores y chimeneas, un inflamador que permita iniciar la llama y, en su caso, un mecanismo de inyección de gas o aire forzado que permita una combustión sin humo.

Cabe destacar que, para aplicar este método sin agregación de combustible auxiliar a la mezcla, se requiere que la corriente gaseosa tenga una capacidad calorífica suficiente para su combustión propia, fijando habitualmente dicho límite en 11MJ/Nm³. No obstante, según las necesidades y naturaleza de los compuestos a eliminar, es posible requerir la adición de combustible.

Se debe mencionar, que los métodos planteados son los empleados de manera habitual para la eliminación de manera individual de los compuestos presentados, no siendo estos los únicos

sistemas de tratamiento existente. Además, si bien es habitual tratar de manera aislada los contaminantes por razones de sencillez y eficacia de los procesos, existen diversas propuestas metodológicas y estudios científicos en referencia a distintas combinaciones de estas técnicas aisladas, o al empleo de catalizadores concretos que permitan mediante una única etapa la eliminación de múltiples contaminantes.

En cualquier caso, previamente a la elección de los tratamientos a aplicar y al desarrollo de los cálculos y cuestiones de diseño pertinentes, hay que tener en cuenta que muchos de los procesos planteados conllevan la generación de un residuo sólido o líquido a partir de las sustancias contaminantes extraídas del flujo de gas. En consecuencia, junto con la implementación de nuevos sistemas de tratamiento para los residuos gaseosos generados durante un proceso industrial, se deben habilitar los protocolos e infraestructura necesarios para el tratamiento de los residuos secundarios.

Esto queda fuera del propósito del presente proyecto, pudiéndose realizarse dicha gestión por empresas externas subcontratadas. En cualquier caso, se destaca su necesidad en caso de llevar a cabo de manera práctica el proyecto planteado, complementando los diseños que en lo sucesivo se presentan.

2. DISEÑO

2.1 Caracterización de la Corriente Gaseosa

Como se ha planteado durante la presentación del proyecto, el objetivo del mismo es la eliminación de tres contaminantes gaseosos con efectos potencialmente peligrosos tanto sobre la salud como sobre el medio ambiente y que requieren la toma de medidas adicionales para su completa eliminación. A continuación, se presentan las cantidades emitidas para los diversos contaminantes gaseosos de la compañía según los datos registrados por el PRTR:

Tabla 1: Registro de contaminantes del PRTR

Contaminantes	Kg/año
Monóxido de carbono	462.79
Dióxido de carbono	10,153,136.75
COVs distintos del metano	88.937
Óxidos de nitrógeno	6,660.62
Óxidos de azufre	358.955
Diclorometano	289.77
PCDD + PCDF (dioxinas + furanos)	0.000000337
Benceno	25.6
Cloro y compuestos inorgánicos (como HCl)	59.65
Carbono orgánico total (COT) (aire)	839.22

Como se evidencia en la tabla superior, los principales compuestos emitidos son los óxidos de azufre y nitrógeno, los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido y el dióxido de carbono. Cabe destacar que actualmente no existen tratamientos comerciales que permitan la completa eliminación de este último contaminante, ya que es un gas inevitable en gran cantidad de procesos industriales por lo que no se abordará la problemática de este compuesto. Tampoco se tratará la eliminación del CO pues las cantidades emitidas pese a ser mayores que las del SO₂ están más lejos de los valores potencialmente peligrosos para el Medio Ambiente y para la salud de las personas.

Por ello, en este TFG se abordará únicamente el control de las emisiones de los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre y los COVs no-metánicos.

El registro nacional refleja la cantidad de cada uno de estos contaminantes emitida durante todo el año; no obstante, a partir de estos datos, que son recogidos a la salida del oxidador térmico regenerativo de la compañía, y conociendo las condiciones de caudal y tiempo de operación con las que este trabaja, es posible determinar de manera sencilla las concentraciones y caudales de cada uno de los principales contaminantes.

2.1.1 Cálculo de las concentraciones

$$Q \frac{Kg}{Año} * \frac{1año}{6000 horas} * \frac{1 hora}{20000m^3} = C \frac{Kg}{m^3} \quad (1)$$

De esta manera para los principales contaminantes se obtienen las siguientes concentraciones de partida:

Tabla 2: Concentraciones de contaminantes

Compuesto	Concentración (Kg/m ³)	Concentración (mg/m ³)
Óxidos de nitrógeno	0,000055505	55,51
Covs	0,000741142	741,14
Óxidos de azufre	0,000002991	2,99

2.1.2 Cálculo de los caudales

$$Q \frac{Kg}{Año} * \frac{1año}{6000 horas} = q \frac{Kg}{hora} \quad (2)$$

Resultando los siguientes caudales máxicos:

Tabla 3: Caudales de contaminantes

Compuesto	Caudal (kg/h)
Óxidos de nitrógeno	1.11
Covs	14.82
Óxidos de azufre	0.06

Con estos valores y conociendo otras variables, como la presión y temperatura de salida de los gases, se desarrollará el diseño del tratamiento de residuos gaseosos de la compañía DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U.

2.2 Elección del Método de Tratamiento:

Para la elección de los tratamientos y técnicas de eliminación de las emisiones gaseosas generadas durante la operativa de la compañía, se han contemplado y valorado con detenimiento las distintas alternativas disponibles para tal fin.

En este aspecto, los tratamientos previamente presentados para cada sustancia han sido aquellos habitualmente empleados para la eliminación aislada de dicho contaminante en el ámbito industrial. Así, es común el empleo de dichas técnicas dada su sencillez y la elevada eficacia que permiten alcanzar en la mayoría de los casos, aplicando los tratamientos pertinentes de manera sucesiva en caso de requerir la eliminación múltiple de compuestos gaseosos, de manera que se lleve a cabo una etapa específica para cada uno de ellos.

Sin embargo, existen tratamientos enfocados a la eliminación conjunta de compuestos gaseosos, los cuales permiten alcanzar niveles de eliminación elevados mediante una única etapa de tratamiento. Estos tratamientos conjuntos, pese a ser procesos novedosos que han sido principalmente desarrollados en la última década, se encuentran especialmente estudiados en el ámbito de la eliminación conjunta de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, dada su emisión conjunta en diversas industrias y, principalmente, en procesos de combustión a temperaturas elevadas en los cuales el combustible presente concentraciones elevadas de azufre. Estos procesos no son válidos para los compuestos orgánicos volátiles, por ello se plantea inicialmente recurrir a un tratamiento conjunto de óxidos de azufre y de nitrógeno y otro individual para los COVs lo que permitiría reducir el número de etapas necesarias de 3 a 2.

2.2.1 Análisis de las opciones de eliminación conjunta de SO_2 y NO_x .

Los principales métodos propuestos inicialmente para la eliminación conjunta de NO_x y SO_x se basan en procesos de absorción. Sin embargo revisando la literatura al respecto estos métodos no terminan de ser eficaces dado que la mayor parte de las veces existe una interferencia entre ambos compuestos, tal y como demostró H. Chu et al. en su estudio realizado en 2001. Este autor mostró que la presencia de óxidos de azufre en procesos de absorción de NO_x conlleva una reducción en la eficacia del tratamiento, siendo esta interferencia unidireccional, ya que no se apreciaron variaciones en el ratio de absorción de SO_x al agregar al flujo gaseoso NO_x . Además, hay que tener en cuenta la baja capacidad de absorción que presenta el monóxido de nitrógeno, razón por la cual la mayoría de los nuevos tratamientos en desarrollo incorporan un proceso previo de oxidación en que el NO se oxida a dióxido de nitrógeno, el cual puede ser más fácilmente absorbido.

Por todo ello, se están desarrollando diversos estudios que pretenden encontrar nuevos procesos que permitan mejorar la eficacia del proceso de eliminación conjunto. El carácter novedoso de estas tecnologías conlleva un problema adicional que es la carencia de los criterios necesarios para su adecuado diseño. En este contexto, los estudios consultados tienen carácter de planta piloto, demostrándose la eficiencia de diversas técnicas de eliminación conjunta en

unas condiciones específicas que no concuerdan con las existentes en el presente proyecto. Así pues, al carecer de la evidencia necesaria en relación a su eficacia real en condiciones industriales, se ha desestimado su aplicación. En cualquier caso, y dado el carácter innovador de estas, se mencionan brevemente estas, así como sus principales características por si en un futuro próximo fuese interesante su implementación en la planta:

- Absorción conjunta de CO_2 , NO_x y SO_x en una disolución acuosa de NH_3 (Jiang et al, 2020): Este sistema propone la absorción conjunta de SO_x y NO_x en amoníaco, para la posterior recuperación del absorbente y su empleo en el almacenamiento de CO_2 . Dada la difícil absorción del NO , se lleva a cabo un proceso de oxidación de este hasta NO_2 , mediante la inyección de NaClO_2 antes de la absorción, alcanzando una oxidación superior al 99% (Hutson et al, 2008).

Si bien los ensayos llevados a cabo tienen lugar en condiciones de temperatura de 25 °C, muy distantes de las temperaturas habituales en procesos industriales, la eficiencia de eliminación alcanzada resulta prometedora, habiendo alcanzado una eliminación de SO_x y NO_x superior al 99%.

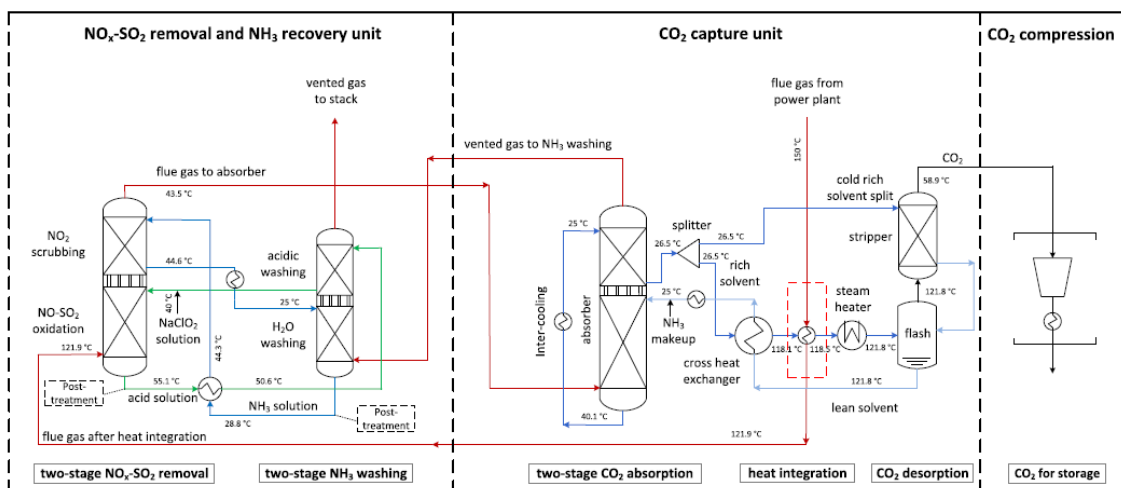


Fig. 10: Esquema del proceso (Fuente: Jiang et al. 2020)

Un estudio similar realizado por Jinxi Zhou y Hewen Wang en 2020, en relación a la absorción húmeda simultánea de SO_x y NO_x en una disolución de peróxido de urea para aplicaciones marinas, permite ratificar las altas eficiencias de eliminación de esta técnica, obteniendo una reducción de óxidos de azufre del 100% y del 90% en el caso de los compuestos de nitrógeno.

- Coabsorción húmeda en scrubber de NO_x y SO_x en gases de chimenea (Jakob Johansson et al, 2109): En este estudio realizado mediante el modelado y simulación del proceso en el software Aspen Plus, se analiza la posibilidad de realizar un proceso de absorción simultánea de ambos compuestos, evaluando el impacto de parámetros como la composición, el Ph, la presión, o el tiempo de residencia.

Para realizar el modelado del sistema, se emplearon distintas configuraciones para la torre de absorción, estudiando la viabilidad de torres con configuración de “Packed bed” y “Spray tower”, así como caudales variables y corrientes gaseosas de distintas composiciones. Los resultados mostraron la viabilidad de los tratamientos de eliminación conjunta de las dos sustancias estudiadas, ya que en el caso del SO₂, se llevaría a cabo una absorción cercana al 100% hasta la saturación del líquido absorbente; saturación que se alcanza más rápidamente a valores bajos de pH.

En el caso de los óxidos de nitrógeno, se apreció una absorción inferior al 15% para niveles de pH inferiores a 8. No obstante, mediante un adecuado control del pH, y la adición de Na₂SO₃, en una concentración de 1g/l, era posible alcanzar valores de eliminación elevados, en torno al 82%. En dichas condiciones, se probó el impacto positivo de incorporar dióxido de azufre para favorecer la absorción de NO_x, en contra del efecto negativo demostrado por H. Chu para su absorción en compuestos de carácter básico.

En cualquier caso, tal y como se expresa en el estudio presentado, se requiere el desarrollo de nuevos experimentos que permitan conocer las propiedades cinéticas de las reacciones de oxidación que tienen lugar en el proceso, para poder adecuar correctamente las condiciones de operación a cada caso.

- Absorción simultánea de NO_x y SO_x en NTP (Non thermal plasma) (Tomoyuki Kuroki et al, 2020): En este estudio se contempla la absorción de ambos compuestos en una corriente de agua uniforme que circula en la pared interior del reactor. El NTP se genera mediante la aplicación de un elevado voltaje de carácter pulsátil, lo cual permite el movimiento de iones que, a su vez, fomenta la absorción de los gases solubles en agua en dicha corriente, alcanzando rendimientos sumamente elevados, superiores al 98% de eliminación para ambos grupos de óxidos.

En el estudio realizado se empleó un tubo de cuarzo de un diámetro interior de 20 mm, un diámetro exterior de 25 mm, y una longitud de 646 mm, a través del cual circuló la corriente del agua utilizada como absorbente, así como un cable de acero inoxidable de 2mm de diámetro, introducido a su través, que fue empleado como electrodo de descarga para la aplicación del voltaje necesario en la formación del NTP, todo ello según el siguiente esquema de proceso:

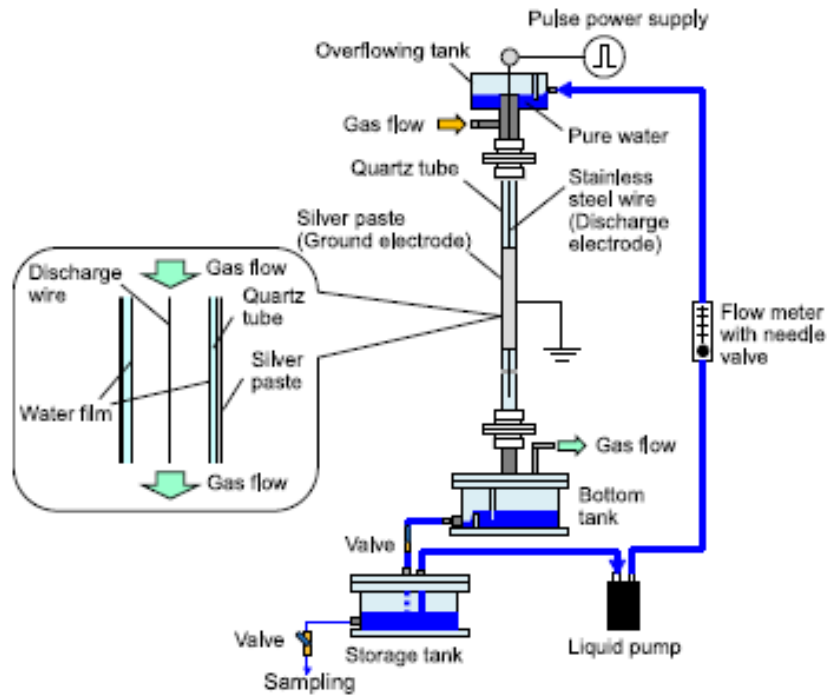


Fig. 11: Esquema del proceso (Fuente: Tomoyuki Kuroki et al. 2020)

Se debe mencionar que en un estudio posterior del cual formaron parte los investigadores implicados (Haruhiko Yamasaki et al.), se profundizó en los resultados previos, analizando la eficacia del tratamiento para la eliminación conjunta, tanto de los óxidos de nitrógeno y azufre, como de nanopartículas presentes en la corriente gaseosa. Concretamente, la eficacia de eliminación alcanzada fue de 98% para partículas de diámetros comprendidos entre 22 y 334nm, 98% para óxidos de nitrógeno y 99% para óxidos de azufre.

En cualquier caso, por la falta de datos reales y evidencia científica en las condiciones de trabajo de la empresa no es posible contemplar su empleo en el presente trabajo.

- Reducción de polvo, SO_x , NO_x y HCl mediante filtro cerámico catalítico (Zengqiang Tan et al, 2020): En este estudio se aplica un método de captación de dichos compuestos distinto al aplicado en los anteriores casos, de modo que se lleva a cabo un proceso de filtrado catalítico en un medio seco.

Esta alternativa permite la eliminación de estas sustancias con rendimientos elevados, a través de un filtrado a altas temperaturas, pero se requieren unas excelentes propiedades físicas y mecánicas del filtro, para evitar su deterioro en las condiciones de operación.

El filtro empleado tiene una forma tubular, similar a una probeta, con unos diámetros exterior e interior de 150 y 110 mm respectivamente, así como una longitud de 3,000 mm y un peso de 11.5 kg. Dicho filtro incorpora en primera instancia una membrana que permite filtrar las partículas de la corriente en la superficie exterior. Presenta además unos componentes activos en su interior, concretamente V_2O_5 y WO_3 , los cuales

catalizan la reducción de los óxidos de nitrógeno permiten el desarrollo de las reacciones químicas pertinentes, tal y tiene por último s fibras de aluminosilicatos dispuestas en la última capa a la que se puede agregar carbonato o bicarbonato sódico para retener los SO_x y el HCl.

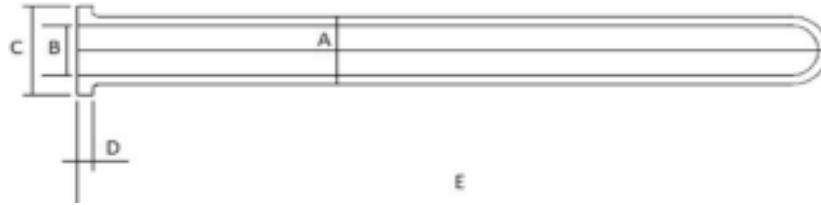


Fig. 12: Filtro cerámico tubular (Fuente: Zengqiang Tan et al, 2020)

Los resultados obtenidos mediante su aplicación son excelentes, permitiendo la reducción de las partículas hasta niveles superiores al 99% en las dos composiciones de polvo objeto de estudio, junto con una eliminación de NO_x superior al 95% en rangos de temperatura entre 260 y 350 °C, y cercana al 100% en 350-380°C y una eliminación de SO_2 y HCl que obtiene valores de 90 y 97% respectivamente al agregar Na_2CO_3 y del 91 y 98% introduciendo NaHCO_3 , manteniendo en ambos casos una relación molar Na/S de 3.

- Reducción de SO_x y NO_x mediante columna de absorción de contacto directo. Esta es la última de las metodologías analizadas para el tratamiento conjunto de óxidos de nitrógeno y de azufre. Se basa en su absorción por contacto directo, y los estudios realizados por Tefera Zelalem et al, en 2017 y David Stokie et al, en 2021, evidencian su viabilidad técnica y su elevado rendimiento.

En el primer caso, se llevó a cabo una simulación mediante software matemático en la cual se efectuó un análisis en relación a parámetros como la presión, el caudal de agua o el ratio de recirculación. Este análisis obtuvo elevadas eficiencias de eliminación para los óxidos de nitrógeno, las cuales se ven favorecidas por el incremento de presiones y una alta eficiencia para la absorción de SO_2 desde presiones más reducidas. Adicionalmente, se apreció la influencia del pH, el cual está directamente relacionado con la recirculación de los gases finales, siendo menor la efectividad en un medio ácido derivado de dicha recirculación. Por último, se evidenció que cuanto mayor ratio de líquido se introdujese en relación al caudal de gas, se obtenía una mayor eliminación de contaminantes.

El estudio posterior se llevó a cabo de manera experimental en una planta piloto, operando con una columna de contacto directo cuyo diámetro y altura era de 0.2m y 2.3m respectivamente. Los resultados obtenidos fueron similares a los del caso previo, de modo que se ratificó una mejora notable de la absorción al incrementar la presión, llegando a valores superiores al 95% para ambos compuestos en un rango de presiones entre 25 y 35 bares.

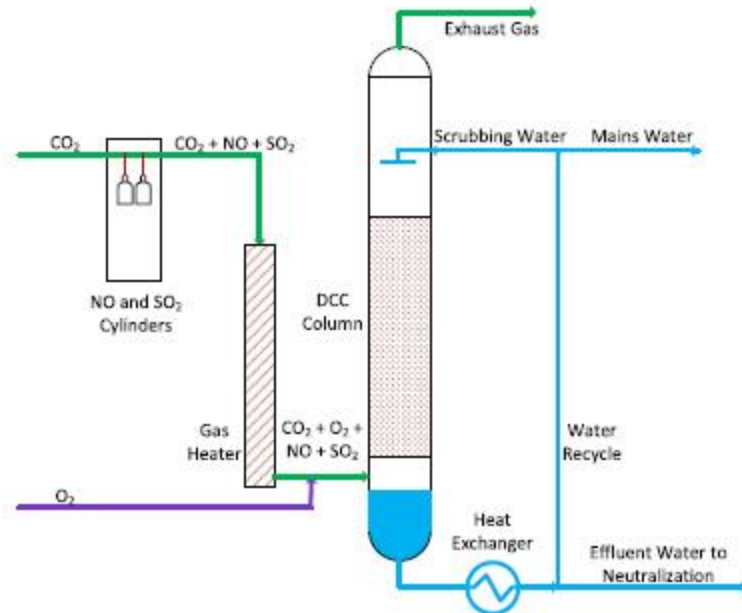


Fig. 13: Esquema de columna de adsorción de contacto directo (Fuente: David Stokie et al, 2021)

Sin embargo, como se ha discutido previamente, las soluciones mencionadas se encuentran en un estado preliminar de desarrollo que desaconseja su elección para el tratamiento de los gases producidos en Derivados Químicos S.A.U. Por esta circunstancia, y pese al carácter prometedor de estas tecnologías, se ha optado por un sistema clásico, mediante la disposición de tres tratamientos en serie que garantizan la eliminación sucesiva e individual de cada uno de los compuestos a tratar en la corriente gaseosa; NO_x , SO_x y COVs.

2.2.2 Recomendación final sobre los sistemas de eliminación de contaminantes

Tras descartar los sistemas conjuntos de eliminación de contaminantes y en relación al tratamiento de los compuestos nitrogenados, se ha optado por el empleo de la técnica de reducción no catalítica selectiva, debido a la elevada eficiencia que permite alcanzar, evitando el uso de reactores más complejos y el requerimiento de emplear catalizadores que resultarían indispensables en un sistema catalítico.

En este aspecto, las razones determinantes para la elección de un sistema de reducción no catalítica han sido dos; en primera instancia, se evita el uso de sistemas complejos, poco flexibles y difíciles de diseñar como los sistemas catalíticos. En segundo lugar, se tienen en cuenta las peculiares características de la corriente gaseosa a tratar que no solo posibilita, sino que plantean como la opción más adecuada a nivel de eficiencia energética la reducción no catalítica selectiva.

En este sentido, el uso de sistemas no catalíticos es habitual en calderas dadas las elevadas temperaturas necesarias para la reacción entre el amoníaco y los óxidos de nitrógeno cuando no se usan catalizadores. Estas temperaturas se alcanzan también en el oxidador térmico

regenerativo que es el punto donde se pretenden tratar los gases emitidos en la industria DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U. Por ello, si bien los gases a tratar no provienen de una caldera, su estado termodinámico a la salida de las instalaciones, a 1100°C, implica que el uso de un sistema SNCR resulte óptimo para su tratamiento.

Para el tratamiento de los óxidos de azufre se opta por un sistema de absorción o lavado húmedo ya que es el método empleado más comúnmente y permite alcanzar eficiencias muy elevadas. En este aspecto, la elección ha resultado sencilla, puesto que esta técnica permite alcanzar una elevada eficacia en la práctica totalidad de casos y condiciones para la eliminación de óxidos de azufre.

Por último, el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles seleccionado ha sido la adsorción en un lecho fijo, por su eficacia y viabilidad técnica y su aplicación habitual en proyectos de este campo.

En conclusión, el criterio empleado para la elección de los sucesivos tratamientos a aplicar a la corriente gaseosa se ha basado en la búsqueda de una elevada eficacia, empleando sistemas comerciales y manteniendo en todo momento la consideración de garantizar una relación razonable entre los requerimientos de inversión y equipos y el aumento de eficacia asociado.

De este modo, se han seleccionado los tratamientos que de forma general permiten alcanzar un ratio de eliminación superior y eficiente para los compuestos estudiados, estando esta elección supeditada a un estado suficientemente desarrollado de la tecnología a aplicar, lo que ha obligado a descartar métodos prometedores que carecen de la evidencia y base de estudio requerida.

2.3 Disposición de los Tratamientos

Una vez escogidos los tratamientos a aplicar, resulta necesario abordar el orden en el cual estos serán implementados, para lo cual se han estudiado las alternativas comúnmente empleadas a nivel industrial.

En el caso de la eliminación de óxidos de azufre y de nitrógeno, existen instalaciones diseñadas para el tratamiento de los productos de combustión de ambos compuestos y de partículas, distinguiendo tres configuraciones clásicas, clasificándose estas en relación a las características y ubicación del proceso DeNO_x. Cabe mencionar que los esquemas mostrados identifican como SCR al equipo de tratamiento de óxidos de nitrógeno

Dos de estas configuraciones, las denominadas “High-dust” y “Low-dust”, se caracterizan por disponer el tratamiento de óxidos de nitrógeno con anterioridad al lavador de gases en el que se acomete el problema de los óxidos de azufre. La principal diferencia entre ambas opciones radica en la ubicación del precipitador de partículas como el primer tratamiento, en el caso del sistema low-dust, o bien entre el reductor selectivo y el lavador, para el modelo high-dust.

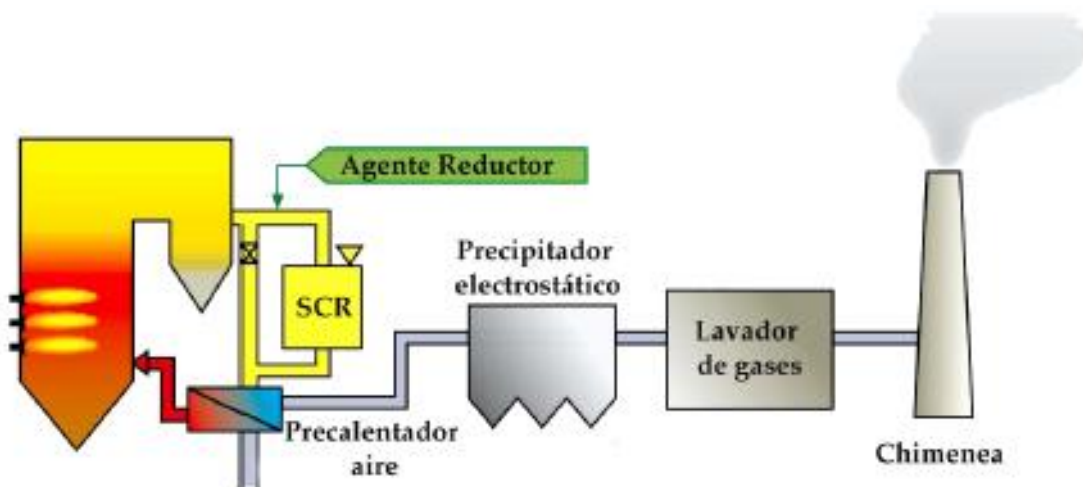


Fig. 14: Configuración High Dust (Fuente: Nova et al., 2006)

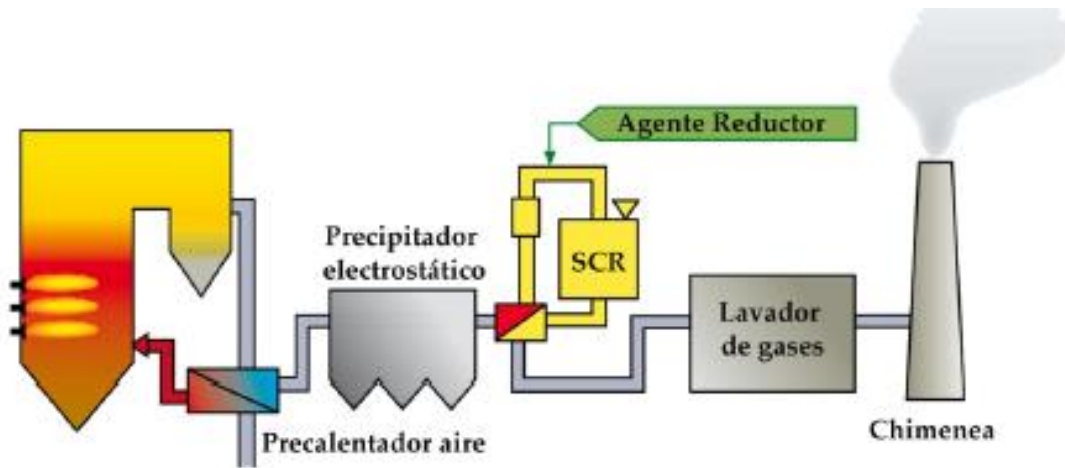


Fig. 15: Configuración Low Dust (Fuente: Nova et al., 2006)

Es pertinente destacar que la corriente de gases a tratar en el presente proyecto presenta un contenido nulo en partículas, por lo cual dicho equipo no será empleado y, a efectos prácticos, estos dos modelos presentan una misma tipología caracterizada por el tratamiento previo de los NO_x y posterior de los SO_x . Al no existir el sistema de tratamiento de partículas la corriente no se enfría y es posible aprovechar las elevadas temperaturas de la corriente gaseosa necesarias para el tratamiento de los NO_x mediante un proceso no catalítico sin necesidad de introducir etapas de calentamiento intermedias.

La última configuración, denominada "Tail-end", ubica la etapa de reducción selectiva al final del proceso, llevándose previamente a cabo el lavado húmedo. Esta disposición es interesante cuando se usan sistemas catalíticos pues evita el envenenamiento del catalizador por la deposición de compuestos sulfurosos, ya que estos se eliminan totalmente en un proceso previo.

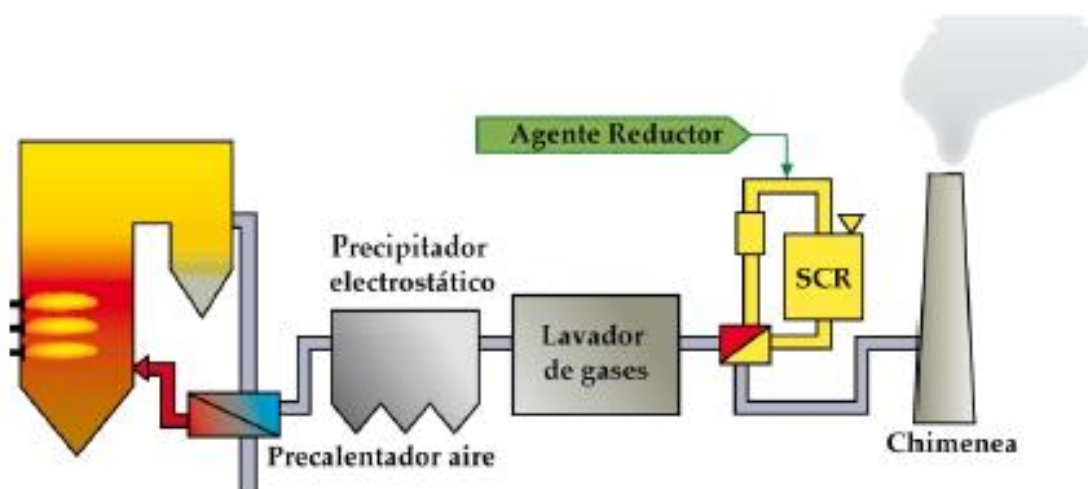


Fig. 16: Configuración Tail End (Fuente: Nova et al., 2006)

Como se ha expuesto previamente, el criterio empleado para la elección del tratamiento de óxidos de nitrógeno mediante un sistema de reducción no catalítica selectiva ha sido, principalmente, la elevada temperatura que presentan los gases residuales generados durante la operativa de la compañía tras el oxidador térmico. Por ello, resultaría incongruente una disposición en la que tuviese lugar inicialmente el lavado de gases para la eliminación de compuestos de azufre, el cual disminuiría la temperatura e implicaría, por tanto, la necesidad de incorporar equipos adicionales como calderas que permitiesen recuperar las temperaturas necesarias para un adecuado desempeño de los procesos DeNO_x, bien por vía catalítica o no catalítica.

Siguiendo, por tanto, un criterio lógico, se ha optado por la disposición inicial del tratamiento SNCR, mediante la adición de amoníaco en el gas en el mismo comienzo de las conducciones, para su posterior tratamiento en el lavador de gases.

Por último, se aplicará un tratamiento de adsorción en un lecho fijo de un adsorbente que en adelante se determinará, dada la elevada eficacia de este en corrientes gaseosas con compuestos orgánicos volátiles y sin presencia de NO_x y SO_x que pudiesen ser adsorbidos generando compuestos ácidos que deteriorasen el adsorbente. Así, al ubicar este tratamiento en último lugar se garantiza una reducción notable de COVs evitando dicha problemática.

Adicionalmente, el uso de esta tecnología de recuperación permite recuperar los compuestos orgánicos presentes en la corriente gaseosa, que pueden ser posteriormente vendidos como productos a diversas empresas que los emplean como materia prima, logrando así reducir el impacto económico del proyecto y, a su vez, fomentar una economía circular.

Por todo lo expuesto, el circuito de tratamiento a aplicar se encuentra compuesto por un proceso inicial de eliminación de óxidos de nitrógeno en un reactor de reducción no catalítica selectiva; un posterior lavado húmedo de gases que permitirá absorber los óxidos de azufre y, por último, un sistema de adsorción que erradique los compuestos orgánicos de la corriente gaseosa. Mediante la aplicación conjunta de estas técnicas, se espera reducir de manera notable la concentración de contaminantes a la atmósfera, alcanzando los niveles establecidos en los objetivos del proyecto, que persiguen una eficacia de eliminación lo más cercana posible a nula para todos los contaminantes estudiados.

A falta de considerar los equipos auxiliares, se muestra el esquema del proceso, realizado con el software visual paradigm:

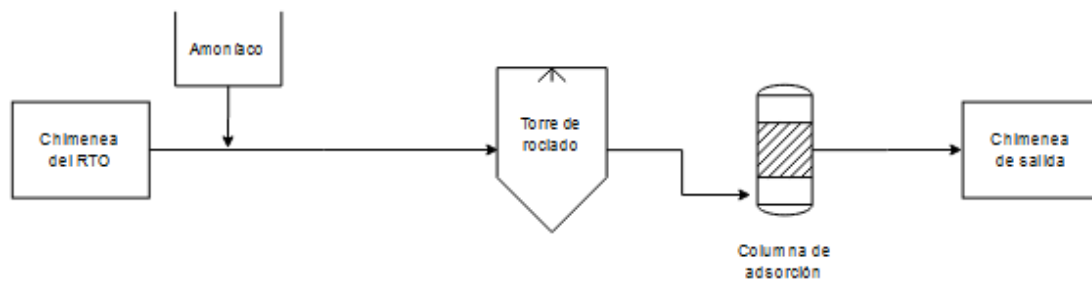


Fig. 17: Esquema básico del proceso de tratamiento

2.4 Diseño de los equipos Principales:

Para el diseño de los equipos, se estudian a continuación los aspectos y parámetros que deben ser definidos de manera adecuada para cada uno de los tratamientos a aplicar.

2.4.1 Reducción No Catalítica Selectiva

En primera instancia, se debe considerar el posible efecto que la presencia de óxidos de azufre pudiese tener sobre la eliminación de óxidos de nitrógeno, al haber optado por una disposición en la cual el primer tratamiento a aplicar es el SNCR.

En sistemas catalíticos, este hecho puede generar notables complicaciones, ya que puede tener lugar el envenenamiento del catalizador con estos compuestos, eliminando por tanto su efectividad para la reducción de NO_x , favoreciendo el escape de amoníaco e, incluso, formando compuestos ácidos en el seno del reactor, que pueden provocar el deterioro de los equipos. En cualquier caso, estos fenómenos ocurren a temperaturas sumamente inferiores a las que se dan en un tratamiento SNCR, por lo que en nuestra disposición esto no sería un problema tal como la literatura científica ha demostrado en diversas ocasiones, como los estudios realizados por Muzio et al. (1976), Lucas and Brown (1982), Silver (1983) y Lyon and Hardy (1986). En dichos estudios se evidencia que la presencia de óxidos de azufre no afecta al proceso de reducción no catalítica selectiva, de modo que no se aprecia una disminución de la eficacia del tratamiento. Existe, sin embargo, discrepancia entre dichos estudios en relación a la temperatura de operación óptima, siendo que algunos de ellos sugieren un incremento de esta de 30-50°C, en contraposición a aquellos que consideran que la variación de esta es nula.

Considerando, por lo tanto, las condiciones del presente proyecto, se procederá a definir los parámetros de diseño a través de los cuales quede completamente determinado el tratamiento a aplicar. De manera básica, este consistirá en la inyección de un reactivo en el flujo de la corriente gaseosa al inicio del sistema, de modo que las altas temperaturas a las que el gas es captado tras la salida del oxidador térmico regenerativo sean aprovechadas para dar lugar a las reacciones entre dicho reactivo y los óxidos de nitrógeno.

Así pues, el proceso de diseño dedicado al estudio y dimensionado del sistema de reducción no catalítica selectiva a desarrollar, requiere determinar principalmente los parámetros de diseño a que a continuación se presentan:

- Naturaleza y cantidad de reactivo
- Almacenaje e inyección del reactivo
- Temperatura de operación
- Tiempo de residencia

Naturaleza y volumen del reactivo:

Para la reducción de los óxidos de nitrógeno, se encuentra actualmente en estudio y desarrollo el empleo de nuevos reactivos como el metano u otros hidrocarburos, no obstante, hasta la fecha el compuesto empleado para tal fin es, por excelencia, el amoníaco. Este puede aplicarse a modo de amoníaco puro, amoníaco diluido o bien mediante soluciones líquidas de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

La utilización de urea se da habitualmente en aplicaciones en las cuales la peligrosidad del amoníaco juegue un papel importante ya que, en casos como el tratamiento de los gases de combustión de motores de automóviles, o medios de transporte acuático en los cuales, eventualmente pudiese darse el vertido de este al mar, el empleo de amoníaco presenta un riesgo sustancial, dadas sus propiedades corrosivas, tóxicas y peligrosas para el medioambiente. En cualquier caso, el empleo de urea requiere la descomposición de esta en NH_3 a elevadas temperaturas, con el único fin de facilitar y aumentar la seguridad en el almacenaje del reactivo, pues a nivel de reacción el agente reductor continúa siendo el propio amoníaco.

Dicha reacción adicional de descomposición de la urea de manera previa a su reacción con los óxidos de nitrógeno, si bien tiene lugar en las condiciones de operación sin necesidad de agregar un mayor gasto energético, si que implica un mayor tiempo de permanencia en los rangos de temperatura óptimos, lo cual puede suponer un aspecto limitante dado el rápido enfriamiento del gas a tales temperaturas

Adicionalmente, en el contexto del presente proyecto se dispone del espacio necesario para la habilitación de las medidas de control y seguridad que impidan posibles vertidos del reactivo, al ubicarse en una instalación industrial. Por ello, se ha optado por el empleo directo de amoníaco como agente reductor, de modo que es pertinente determinar la naturaleza de este, entre las opciones de amoníaco anhidro o diluido.

En este aspecto, el amoníaco puro se presenta en estado gaseoso bajo condiciones normales, requiriendo un almacenamiento a presiones elevadas que deriva en una mayor complejidad constructiva y un mayor coste en relación al empleo de una solución diluida. Por otra parte, emplear una solución acuosa de amoníaco requiere un mayor espacio, ya que la menor concentración de esta demanda una mayor capacidad de almacenaje y conlleva la necesidad de disponer de un vaporizador para su aplicación en la corriente gaseosa. En cualquier caso, tal y como se ha expuesto, el espacio no resulta un aspecto limitante en el presente proyecto, razón por la cual se ha optado por una disolución acuosa de amoníaco al 25%.

La determinación de la cantidad de reactivo que ha de ser inyectada en el sistema requiere conocer la composición de los óxidos de nitrógeno presentes en la corriente gaseosa, y la relación entre monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. La importancia de conocer este

parámetro radica en la necesidad de disponer de la relación estequiométrica principal para, a partir de ella, poder calcular de manera inmediata la cantidad de amoníaco requerida de manera ideal.

En ese sentido, la aplicación de tratamientos para la eliminación de NO_x es común en el ámbito de calderas y demás equipos de combustión industrial, siendo por ello este el área que cuenta con una mayor cantidad de estudio y con más accesibilidad a la información técnica. Así, ha sido posible caracterizar las corrientes resultantes de operaciones de combustión, en las cuales se aprecia una presencia sustancialmente superior de NO en relación al NO_2 , siendo esta una relación aproximada del 95-5%.

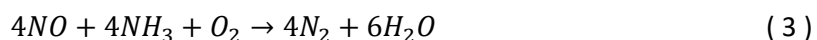
Esto se debe a que, tras un proceso de combustión, la mayoría de los óxidos originados son de la forma NO , siendo necesario un tiempo de reacción en el cual este se combine con el oxígeno atmosférico para conformar moléculas de NO_2 . Así, al tratar prontamente el gas residual, el tiempo de reacción es prácticamente nulo, quedando una presencia sustancialmente superior de monóxido de nitrógeno.

Sin embargo, el proyecto actual no opera en tales condiciones, siendo el gas tratado una corriente gaseosa sobre la cual ya se han aplicado tratamientos de eliminación de contaminantes. Concretamente, el último proceso al que este flujo ha sido sometido es el de oxidación térmica, por lo que no se debe suponer que la relación entre ambos óxidos de nitrógeno se mantenga constante.

Adicionalmente, se dan constantes transformaciones en el seno de la corriente gaseosa, mediante sucesivas y continuas reacciones de oxidación y reducción de estos compuestos de nitrógeno, las cuales están principalmente influenciadas por la temperatura. En este aspecto, el NO_2 tiende a reducirse de nuevo a elevadas temperaturas para conformar NO . Siendo esta la situación, y dado que no se dispone de los datos necesarios para la completa caracterización del flujo gaseoso, se considerará el compuesto más difícil de reaccionar con NH_3 .

Como ya se ha expuesto, el NO es el compuesto que mayor dificultad presenta para su reducción a nitrógeno molecular al reaccionar este con el amoníaco inyectado. Así pues, para el proceso de cuantificación del reactivo, que permita conocer las necesidades de la instalación a nivel de almacenaje y sistemas de inyección, se ha optado por considerar que todos los óxidos de nitrógeno de la corriente gaseosa son de la forma NO . En un caso práctico de aplicación, sería pertinente realizar un ajuste fino tras la puesta en marcha de la instalación, mediante una medición posterior al tratamiento tanto del amoníaco arrastrado como de los óxidos de nitrógeno remanentes, siendo así posible ajustar de manera empírica y exacta la cantidad de reactivo adecuada para un funcionamiento óptimo de la instalación.

Una vez zanjado este punto, la reacción estequiométrica que tiene lugar es la siguiente:



Como se aprecia, la relación estequiométrica requiere el empleo de un mol de amoníaco por cada mol de NO, de modo que de manera ideal se daría una relación molar unitaria. No obstante, esta apreciación se realiza sin tener en cuenta el arrastre o escabullimiento de amoníaco, que no interactúa con los óxidos de nitrógeno y es expulsado sin reaccionar.

En este aspecto, el amoníaco que queda libre durante el proceso a elevadas temperaturas puede conformar óxido nitroso, una sustancia que, si bien no está limitada legalmente, es peligrosa a nivel medioambiental, ya que es un consumidor de ozono y potencia el efecto invernadero. Por ello, es indispensable operar en los rangos de temperatura acordes al catalizador empleado, para garantizar que este reaccione de la manera esperada, así como ajustar de adecuadamente la cantidad de reactivo empleado.

En esta línea, es común emplear una cantidad de reactivo superior a la establecida por la anterior reacción química, siendo necesario consultar la bibliografía existente para operar en un rango de operación viable en el que no se produzca un desprendimiento excesivo, pero simultáneamente, se garantice una elevada eficacia de eliminación.

En este aspecto, el trabajo de Muzio et al. (1976) contempla el aumento de eficacia derivado del aumento de la proporción de NH₃ y NO, siendo un punto interesante una relación de 1.6 molar, que permite alcanzar una eliminación superior al 90% para concentraciones de 300 ppm en los rangos de operación indicados en la figura 17. A partir de este punto, los resultados obtenidos presentan aumentos de eficacia muy reducidos que no compensan la adición extra de reactivo

Por todo lo expuesto anteriormente, el ratio molar empleado en el proyecto será de 1.6, calculándose a continuación las cantidades de reactivo requeridas durante el funcionamiento de los equipos.

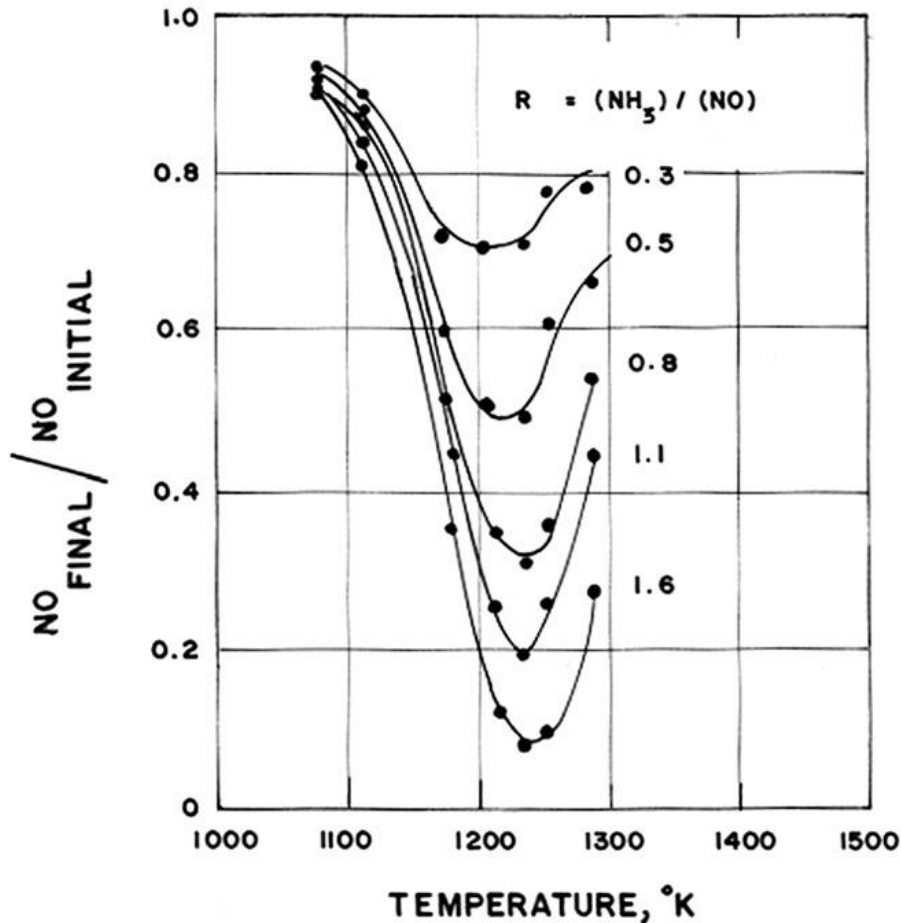


Fig. 18: Eficacia de eliminación de NO en función de la temperatura y el ratio molar (Fuente: Muzio et al., 1976)

Para el cálculo de la masa requerida de amoníaco, basta considerar la proporción mencionada, la masa molar de ambos compuestos y el caudal de óxido de nitrógeno de la empresa, realizando el siguiente cálculo:

$$M_{NO} = 30.01 \text{ g/mol}$$

$$M_{NH_3} = 17.03 \text{ g/mol}$$

$$Q_{NO_2} = 6,660.62 \text{ Kg/año}$$

$$6660.62 \frac{\text{KgNO}}{\text{Año}} * \frac{1 \text{ molNO}}{0.03 \text{ Kg}} * \frac{1.6 \text{ molNH}_3}{1 \text{ molNO}} * \frac{0.02 \text{ Kg}}{1 \text{ molNH}_3} = 6047.96 \frac{\text{KgNH}_3}{\text{Año}} \quad (4)$$

En caso de operar con amoníaco puro, el valor calculado sería directamente la cantidad de amoníaco a inyectar en la corriente gaseosa. Así, considerando las horas de operación anuales de la empresa (6,000h), el caudal horario de amoníaco anhidro resultante es de 1.01 Kg/h.

Dado que la solución con la que se operará, la cual será inyectada en el flujo gaseoso, presenta una concentración de 25% en peso de amoníaco, la cantidad de solución a inyectar será la siguiente:

$$Q_{NH325\%} = 6047.96 \frac{KgNH_3}{Año} * \frac{1Kgsol}{0.25KgNH_3} = 24191.83 \frac{Kg sol}{Año} \quad (5)$$

Y por ello, se requerirá un caudal durante las horas de operación de la compañía de 4.03 Kg/h

Almacenaje e inyección del reactivo

En relación al almacenaje de la solución acuosa de amoníaco, esta debe ser contenida en un tanque de acero inoxidable que evite la corrosión de este durante su periodo de servicio, cuyas dimensiones se han determinado en función de la frecuencia de recarga del depósito. A este respecto, se ha considerado la recarga periódica mensual, de modo que deberá ser capaz de almacenar la siguiente cantidad de reactivo:

$$Q_{sol_{mes}} = 24191.83 \frac{Kg sol}{Año} * \frac{1 Año}{12 Meses} = 2015.99 Kg \quad (6)$$

Según la ficha de datos de seguridad del amoníaco en soluciones en agua del 20-30%, la temperatura de ebullición se ubica en 37.7°C, por lo que se presenta en condiciones normales en estado líquido, conformando por ello un fluido incompresible. En este estado, la solución planteada presenta una densidad relativa de 0.91 Kg/m³. Considerando que la densidad del agua en condiciones normales es de 997.62 Kg/m³, la densidad del fluido a almacenar se calcula como sigue:

$$\rho = 0.91 * 997.62 \frac{Kg}{m^3} = 907.8342 \frac{Kg}{m^3} \quad (7)$$

Y por ende, el volumen total requerido en el tanque para el almacenamiento de la disolución acuosa de amoníaco al 25% que será empleada como reactivo se ha calculado de manera inmediata, considerando un sobredimensionamiento del 10%, como se refleja a continuación:

$$V_{Tanque} = 1.1 * \frac{1m^3}{907.83Kg} * 2015.99 Kg = 2.44272m^3 = 2442.72l \quad (8)$$

Dicho tanque operará en condiciones normales de trabajo, a temperatura ambiente y bajo presión atmosférica, si bien será un depósito cerrado para evitar la evaporación del reactivo dado el carácter volátil de este.

Adicionalmente, para la adecuada determinación de los equipos dispuestos para la reducción de los óxidos de nitrógeno en la corriente gaseosa a tratar, cabe considerar el método a través del cual se ha de introducir el reactivo conformado por una solución acuosa de amoníaco en el seno de dicho gas.

Este aspecto resulta crítico en el diseño del sistema, ya que un grado de mezclado deficiente del amoníaco puede derivar en una distribución irregular de este y la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre en las zonas con mayor concentración de reactivo.

Se puede optar por inyectores de lanza, en los cuales el reactivo se introduce en el gas en las conducciones previas a esta, de manera que la mezcla se ve favorecida por las turbulencias en dichas conducciones previas al reactor, o por inyectores de pared, en los que el agente reductor es introducido directamente en dicho reactor, resultando en un menor grado de mezclado, pero también un menor desgaste del equipo. En nuestro caso consideramos que es más importante una buena mezcla de los reactivos por lo que se optará por una solución comercial, utilizando inyectores de lanza.

Se ha optado concretamente por el sistema Lechler SmartNOx, el cual dispone de una capacidad de inyección comprendida entre 0.005 y 1 m³/h, o bien entre 1 y 2.7 m³/h, según el equipo escogido. Considerando los caudales requeridos en las condiciones del proyecto, se ha optado por la opción de menores dimensiones, la cual cubre perfectamente las necesidades de este.

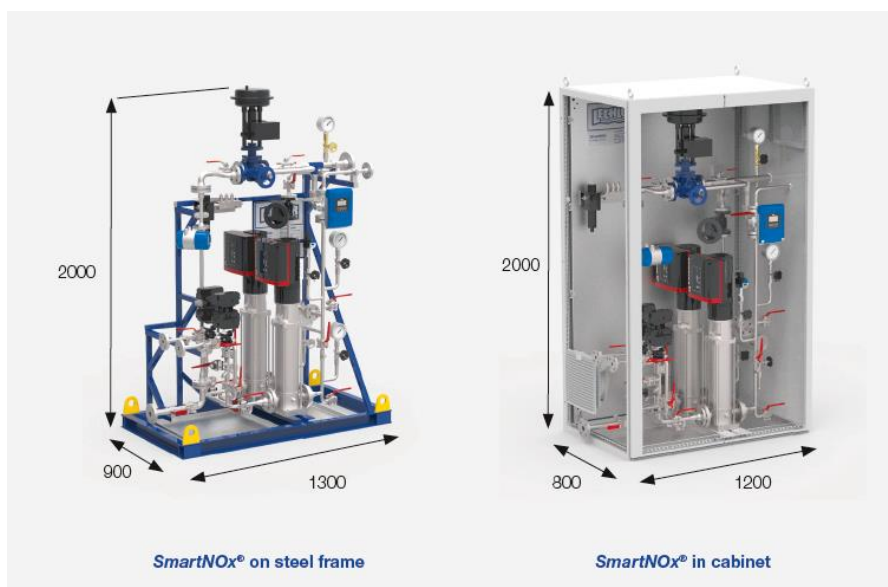


Fig. 19: Equipo SmartNOx para reducción no catalítica selectiva (Fuente: <https://www.lechler.com>)

Temperatura de operación

La temperatura de operación supone un factor clave, dado que una temperatura inapropiada podría derivar en un drástico descenso de la eficacia del tratamiento, así como un arrastre de amoníaco no reaccionado excesivo. En la siguiente figura, se muestran los resultados obtenidos por Lyon y Longwell (1976) en relación a la influencia de la temperatura en un proceso SNCR con NH_3 y un ratio molar de 1.5:

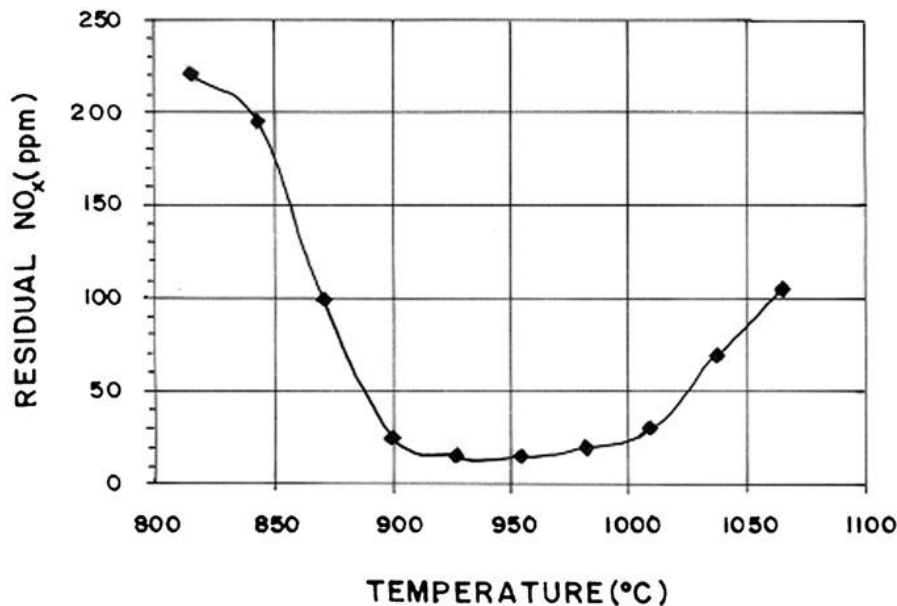


Fig. 20: Variación de la cantidad de NO residual con la temperatura (Fuente: Lyon y Longwell, 1976)

En este gráfico, se evidencia una ventana de operación óptima en el rango comprendido entre 900 y 1,000 °C, aproximadamente. Sin embargo, como anteriormente se ha expuesto, operar con temperaturas iguales o superiores a 1,030°C conlleva fuertes beneficios en relación al arrastre de amoníaco, el cual es limitado notablemente.

Adicionalmente, se ha comentado previamente la divergencia entre los estudios realizados por Muzio et al. (1978), Lucas and Brown (1983), Silver (1983) y Lyon and Hardy (1986), en los cuales no se alcanza un consenso en relación a si el rango de temperaturas de operación óptimas aumenta.

Teniendo en cuenta todos estos factores, se ha optado por disponer el sistema de inyección inmediatamente tras su salida, considerando una distancia de 1 metro de tubería por meras razones de que exista una distancia razonable entre los equipos que permita su manipulación, ajuste o cambio en caso de deterioro. Además, se estima que las elevadas temperaturas de salida del oxidador térmico permitirán el enfriamiento suficiente en dicho espacio para rondar temperaturas más cercanas al límite para la reducción de arrastre de amoníaco: 1,030°C.

Esta temperatura sería adecuada según los rangos propuestos por Marek Pronobis et al. (2016) en su estudio para el cálculo de la eficiencia de sistemas de reducción no catalítica selectiva, cuyos resultados fueron los siguientes:

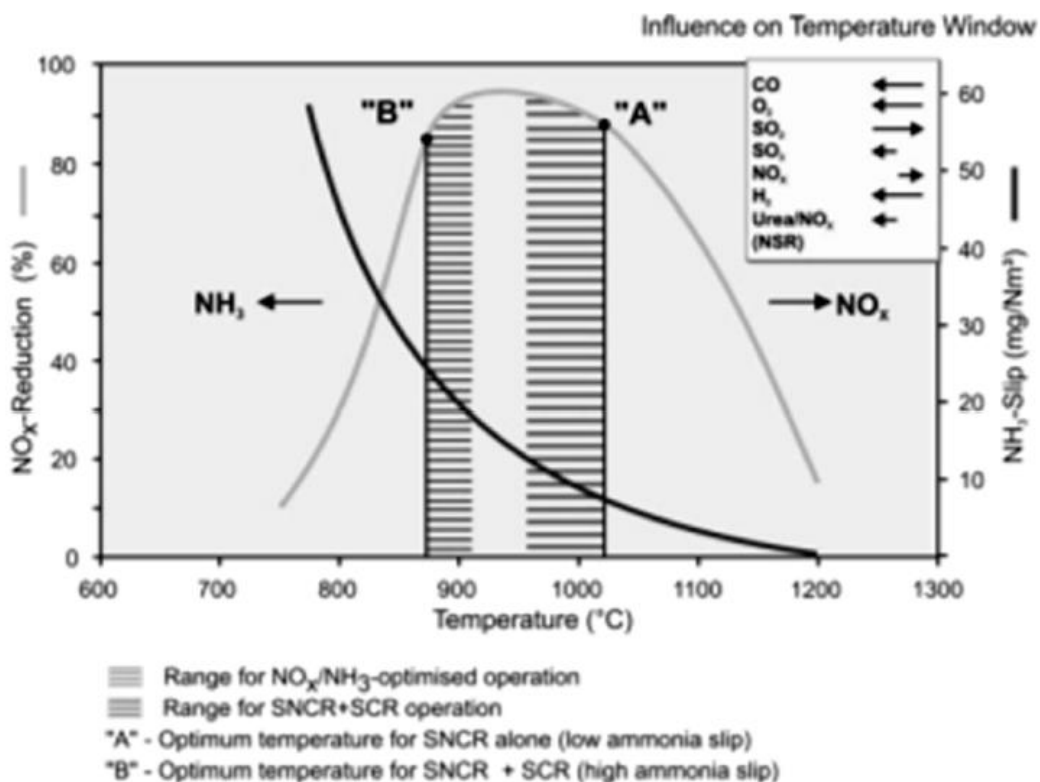


Fig. 21: Temperaturas características de operación para la eliminación de óxidos de nitrógeno (Fuente: Marek Pronobis et al., 2016)

Tiempo de residencia

El último factor clave para el diseño del sistema de reducción no catalítica selectiva es la determinación del tiempo que ha de disponer la corriente gaseosa para que se produzcan las reacciones deseadas.

A este respecto, el estudio realizado por Muzio et al. (1976), reportó que la práctica totalidad de la reacción tiene lugar en los siguientes 0.2-0.3 segundos respecto a la inyección de amoníaco, concordando esto con los resultados obtenidos por Sowa et al. (1992) y Nam y Gibbs (2000, 2002). El resultado de este primer estudio queda plasmado en la gráfica que se muestra a continuación, en la cual se analiza la evolución en el gas del amoníaco y NO_x presente:

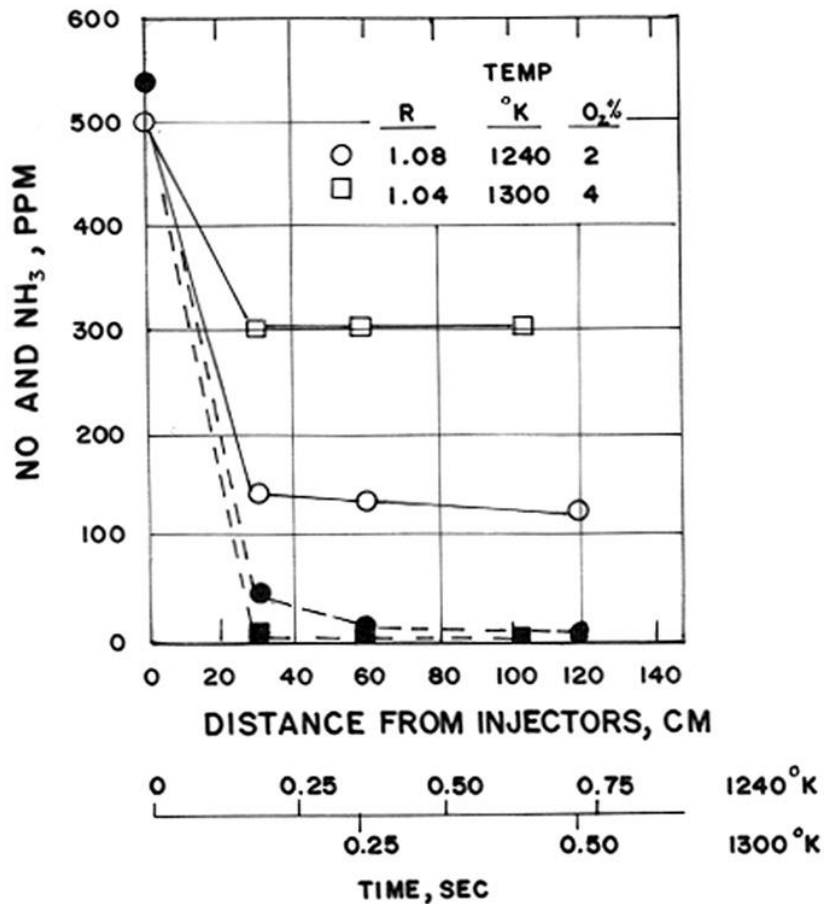


Fig. 22: Evolución de los compuestos de nitrógeno con el tiempo (Fuente: Muzio et al., 1976)

Con el fin de operar con un margen de seguridad adecuado, se trabajará con unos conductos de una longitud tal que permita un tiempo de reacción igual o superior a 0.4 segundos, para lo cual es también necesario tener en cuenta la velocidad del gas en dichos conductos. A este respecto, se considera que el flujo establecido en la tubería debe ser turbulento, con el fin de que esta característica favorezca la correcta disolución del amoníaco en la mezcla. Esto será tenido en cuenta en el apartado destinado al diseño de equipos auxiliares, en el cual el dimensionamiento de la tubería se realizará de manera acorde a estos puntos.

Una vez considerados los principales aspectos de diseño, se debe estudiar la eficacia esperada para el tratamiento. En este aspecto, todos estos parámetros han sido dispuestos buscando una eficacia máxima del tratamiento, razón por la cual se opera en unos niveles de eficacia máximos para las condiciones de la corriente a tratar. No obstante, dicha eficacia depende también de la concentración de partida de NO_x en el gas, siendo más complicado alcanzar elevadas reducciones cuanto menor sea esta.

En este sentido, se han estudiado los valores obtenidos por Carlo Locci et al. (2018) en relación a la capacidad de eliminación de NO para distintas concentraciones de partida, apreciando una eliminación aproximadamente del 50% en las temperaturas de trabajo óptimas., no siendo posible alcanzar el objetivo deseado de eliminación completa de la sustancia contaminante.

2.4.2 Lavado Húmedo De Gases

En comparación con las técnicas planteadas de lavados húmedos para la eliminación simultánea de óxidos de nitrógeno y de azufre, el tratamiento de este último compuesto mediante su absorción en agua o compuestos acuosos con caliza se encuentra ampliamente estudiado en la actualidad, siendo una solución comúnmente empleada la cual permite alcanzar eficacias de eliminación sumamente elevadas de manera sencilla.

Si bien el principio de funcionamiento es en todo caso el mismo, consistente en la transferencia de masa desde una fase gaseosa a la fase líquida en la cual queda retenido el agente contaminante, es posible diferenciar distintas tipologías constructivas según el método de contacto entre la corriente gaseosa y el medio absorbente, así como según el sistema de distribución y almacenaje de este último.

En relación a la primera diferenciación, existen una gran variedad de modelos para garantizar un adecuado contacto entre las fases líquida y gaseosa, siendo este un factor de diseño sobre el que eventualmente aparecen nuevos estudios y nuevas propuestas. En cualquier caso, algunos de los principales métodos empleados son los lavadores tipo torre de spray, venturi, jet, o columnas de relleno.

De las técnicas mencionadas, la más comúnmente empleada es la torre de spray o de rociado, en la cual el gas contaminado entra por la parte inferior de un reactor en el cual, desde la parte superior, se inyecta el líquido absorbente, llevando ambas fases direcciones de flujo opuestas. De esta manera, el líquido absorbe los óxidos de azufre presentes en la corriente gaseosa y es depositado en la parte inferior del reactor, mientras que el gas una vez limpio, y tras atravesar un eliminador de niebla que evita que se mantengan pequeñas gotas de absorbente en la corriente gaseosa, es expulsado a la atmósfera o, en su caso, a las conducciones dispuestas para continuar el proceso de tratamiento.

Adicionalmente, la disposición del absorbente permite diferenciar sistemas de ciclo abierto o de ciclo cerrado, siendo la principal diferencia entre ambos la reutilización del absorbente, en ciclo cerrado, en contraposición al ciclo abierto en el cual el líquido es en todo momento suministrado de manera externa y expulsado una vez cumple un ciclo de tratamiento.

En este aspecto, es común el empleo de ciclos abiertos en aplicaciones marinas, tales como sistemas de tratamiento de gases de buques u otras embarcaciones de gran tamaño. Esto se debe a que el carácter alcalino del agua de mar permite absorber de manera eficaz los óxidos de nitrógeno, quedando los mismos neutralizados debido a las reacciones químicas que tienen lugar y pudiendo ser nuevamente vertida al mar.

Por contraposición, el empleo de agua dulce, requiere la adición de caliza para conformar una mezcla de carácter básico, conocida como "lechada", la cual realiza una función análoga, siendo

necesario una recirculación de la misma para evitar costes desmesurados. Así, únicamente una pequeña fracción del líquido es expulsado, o purgado, en relación a la mayoría de este, que es recirculada para empezar un nuevo ciclo. De esta manera, se requiere únicamente generar la cantidad de lechada expulsada, lo cual supone unas necesidades y costes mucho menores.

En el contexto del presente proyecto se ha optado por un absorbedor de tipo torre de spray que permite alcanzar elevadas eficiencias, habiendo sido factores decisivos para su elección la sencillez constructiva de este y la pérdida de presión prácticamente nula que tiene lugar en el gas al ser sometido a este tratamiento, en contraposición a lo que ocurre con las alternativas mencionadas. Adicionalmente, se ha dispuesto un sistema de bucle cerrado, debido a la ubicación de las instalaciones en la cual no hay acceso directo a agua marina.

Así, se adjunta a continuación el esquema general habitualmente empleado para la desulfuración de gases mediante lavado húmedo con caliza, tal y como expone Gutiérrez Ortiz et al. (2006):

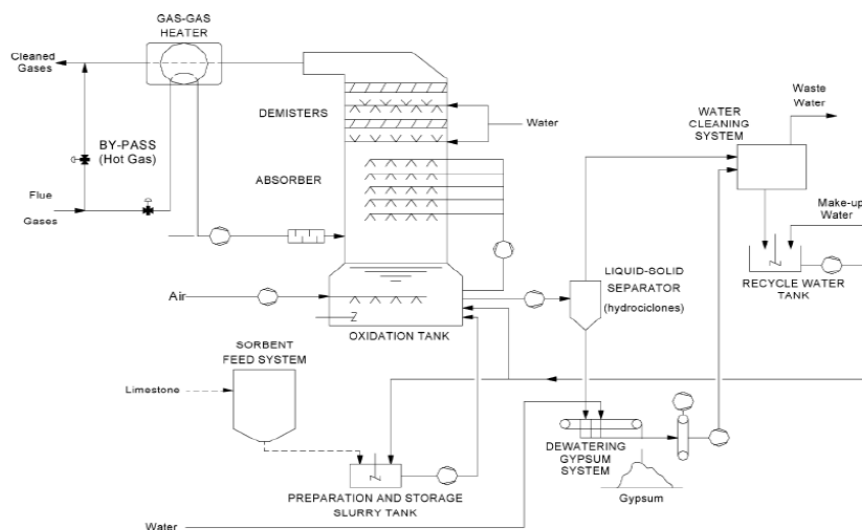


Fig. 23: Esquema general de un proceso de desulfuración por lavado húmedo (Fuente: Gutiérrez Ortiz et al., 2006)

Cabe destacar que el esquema mostrado refleja el tratamiento posterior del residuo líquido para la obtención de yeso y su correspondiente revaloración, quedando esto fuera de los límites del proyecto. Así, un esquema simplificado y que se adecúa en mayor medida a las características de este proyecto es el propuesto por Fco Jose Rueda, 2018:

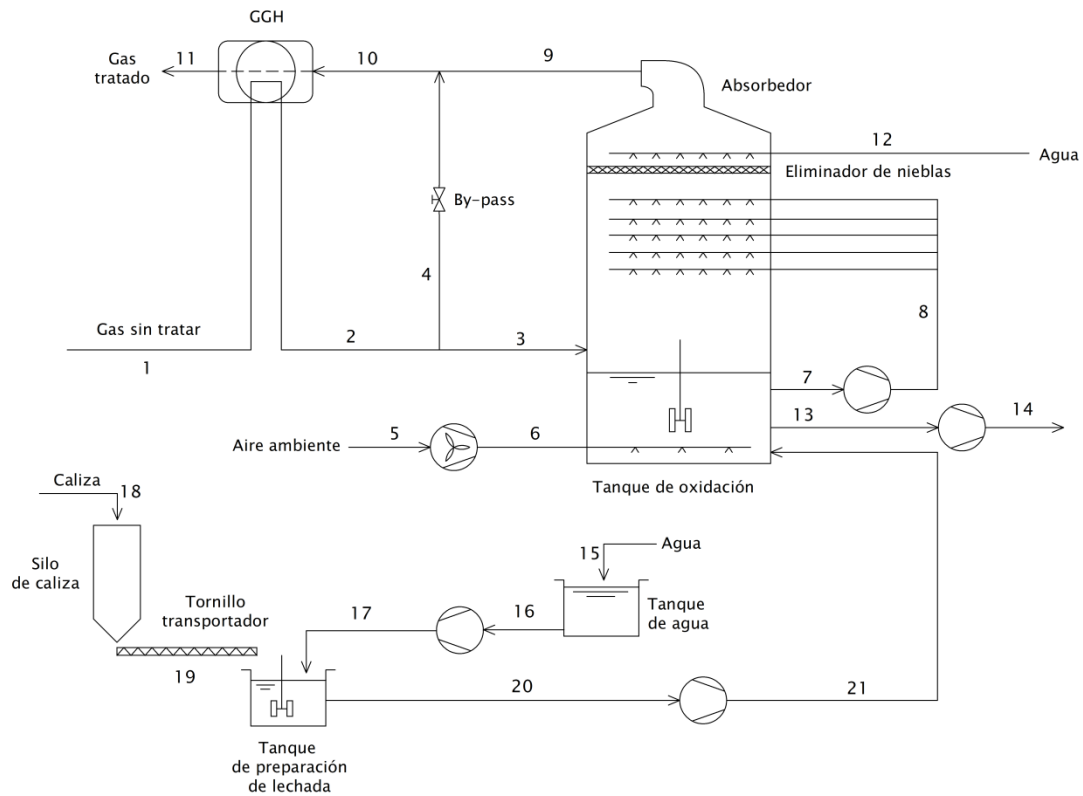


Fig. 24: Esquema simplificado de un proceso de desulfuración por lavado húmedo (Fuente: Fco Jose Rueda, 2018)

Así pues, para definir y dimensionar de manera adecuada una torre de absorción de spray en bucle cerrado, se han de considerar los siguientes parámetros de diseño:

- Control de la temperatura
- Volumen del reactor
- Tipo y cantidad de absorbente
- Tanque de oxidación
- Inyección de lechada

A continuación, se procede a profundizar en las características del sistema mencionadas, para el adecuado diseño de este:

Control de la temperatura

La capacidad de absorción de un gas en un medio fluido se ve favorecida en presencia de temperaturas no muy elevadas, razón por la que es común en el ámbito industrial emplear temperaturas comprendidas en un rango entre 100 y 200 °C. Si bien Jianzhi Zhao et al. (2007) ha demostrado que la variación de temperatura en el proceso no conlleva un impacto reseñable en la eficacia del tratamiento (dentro de este rango).

Así pues, se ha optado por emplear una temperatura intermedia de 150°C, como propone Rodríguez Rosa, A (2008). En dicho estudio se demuestra la eficacia de disponer de un enfriador de gases mediante rociado de agua, en el cual es inyectada agua fría hasta alcanzar la temperatura mencionada. Esto no solo permite aumentar la eficacia de la absorción en el lavador sino que, aunque sea en menor medida, dicho agua inyectada permite una absorción extra del SO₂ de manera previa al proceso de lavado húmedo.

Consecuentemente se ha optado por la implantación de dicho enfriador de manera previa a la cámara del reactor de lavado húmedo, el cual sería proporcionado por un proveedor especializado que estudiase los requerimientos técnicos de este, ya que su diseño queda fuera de los límites del proyecto.

Volumen del reactor

Para el adecuado dimensionamiento del reactor para la absorción de dióxido de azufre cabe considerar dos variables de operación; la velocidad del gas a su paso por este y el tiempo de residencia.

Respecto al primer aspecto, la velocidad del gas residual supone un factor clave por dos razones; en primera instancia condiciona de manera directa el tiempo de residencia del gas en el reactor, reduciéndose este conforme la velocidad del gas a su través aumenta y, en segundo lugar, debido a la propia naturaleza turbulenta del flujo que disminuye la eficacia en la eliminación de los compuestos gaseosos según los experimentos realizados por Schmidt y Stichlmair (1991).

Si bien intuitivamente pudiese resultar lógico pensar que un flujo turbulento deriva en una mejor mezcla de los contaminantes y el fluido absorbente, como así es en el caso del sistema previamente dispuesto de reducción no catalítica selectiva, los resultados de dicho estudio evidencian una influencia contraria en este caso, siendo que flujos con velocidades superiores a 5 m/s la eficacia disminuye de manera muy sustancial, razón por la cual en la bibliografía existente es común hallar valores en torno a 2-3 m/s.

En este aspecto, si bien las condiciones de este primer estudio no coinciden exactamente con las expuestas en el caso actual, se adjunta nos resultados obtenidos en relación a la eficacia de eliminación de SO₂ para distintas velocidades del gas, en los cuales se evidencia la relación existente entre estos parámetros. (Schmidt y Stichlmair, 1991)

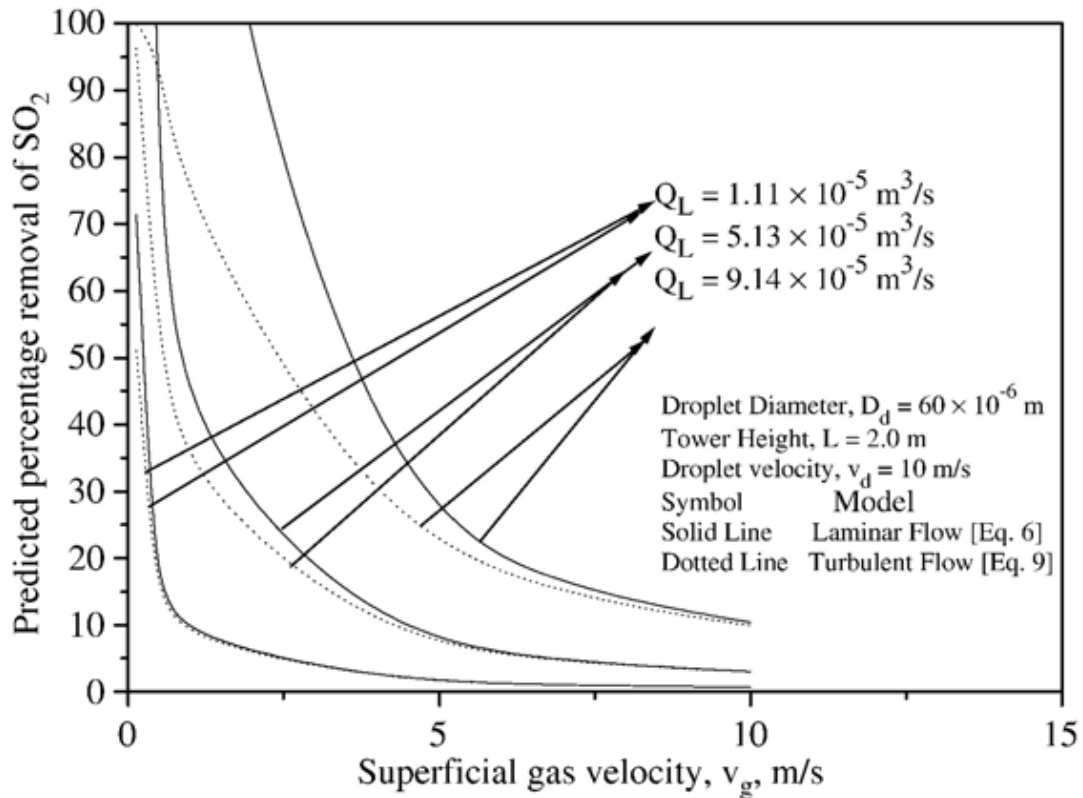


Fig. 25: Influencia de la velocidad del gas en la eficacia del lavado húmedo (Fuente: Schmidt y Stichlmair, 1991)

En la bibliografía consultada, el trabajo Jose Guillermo Rivera (2016) considera como velocidad máxima 2.3 m/s, decidiendo operar en 1.5 m/s por garantizar de un margen de seguridad adecuado, mientras que Francisco José Rueda (2018) opta por operar en la velocidad máxima considerada, concretamente de 3m/s.

Esto concuerda con lo dispuesto por Kenneth C. Schiffner (2014), en su libro “Air Pollution Control Equipment Selection Guide” en el que considera como parámetro de diseño una velocidad vertical del gas entre 8 y 10 pies/s, que concuerda con los valores mencionados en unidades del SI. Si bien los últimos años se ha pretendido operar a velocidades superiores, con el fin de reducir el área de paso necesaria, siguen siendo estos los valores más comúnmente empleados.

En este contexto, no ha sido posible encontrar estudios en relación a la influencia de la concentración de partida en la eliminación de óxidos de azufre en los niveles del presente proyecto. En cualquier caso, parece evidente que a menor concentración es más difícil alcanzar elevados porcentajes de eliminación, por lo que considerando que la concentración de partida de este trabajo es muy reducida, y que se persigue una eficacia lo más alta posible, se operará con el valor más reducido de los planteados, esto es, fijando la velocidad del gas en la cámara del reactor en 1.5 m/s.

Esta decisión permite determinar el área del reactor, dado que la velocidad de diseño no es más que la relación entre el caudal y el área transversal de este. Posteriormente, y asumiendo el empleo de un reactor de forma cilíndrica, resulta inmediata la obtención del diámetro de este. Para dicho cálculo se ha tenido en cuenta que el caudal de gas es mismo que a la salida del oxidador térmico regenerativo, al ser despreciable la variación originada durante el tratamiento de reducción no catalítica selectiva:

Se debe considerar para el cálculo de la velocidad el caudal volumétrico del gas en las condiciones de temperatura, sabiendo que el caudal a 1,100°C es de 20,000 m³/h. Asumiendo que el gas tratado es un gas perfecto, es posible obtener una aproximación al caudal real a la entrada del lavador, ya que la variación del caudal volumétrico es proporcional a la variación de temperatura:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (9)$$

$$Q_2 = \frac{T_2}{T_1} * Q_1 = \frac{423.15}{1373.15} * 20000 \frac{m^3}{s} = 6163.2014 \frac{m^3}{h} = 1.71 \frac{m^3}{s} \quad (10)$$

Y de aquí, se calcula el área y diámetro correspondiente:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

$$A = \frac{Q}{v} = \frac{1.71}{1.5} = 1.14m^2 \quad (12)$$

$$A = \pi * r^2 \quad (13)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{1.14}{\pi}} = 0.60m \quad (14)$$

Una vez determinada la velocidad de diseño y el área del reactor, es pertinente el estudio del tiempo de residencia para cuantificar la longitud del reactor. A este respecto, es un punto que presenta una gran variabilidad en los distintos proyectos estudiados, ya que se ha podido constatar en la bibliografía desde instalaciones con un tiempo de residencia inferior a 0.2s, hasta lavadores en los cuales el gas permanece 20s. Un nivel intermedio sería el propuesto por Giuseppe Caiazza et al. (2012) con dos modelos de tiempos de residencia de 2.9 y 4.3s.

Así pues, se ha optado por trabajar con un tiempo de residencia de 5s, el cual es superior a la mayoría de los proyectos consultados y permitiría un contacto suficiente entre los óxidos de azufre y el fluido absorbente, además de resultar en unas dimensiones de la torre que encajan adecuadamente en lo habitual en proyectos de esta índole, lo cual se calcula de manera inmediata conociendo la velocidad del gas y el tiempo de residencia:

$$H = v * t = 1.5 * 5 = 7.5m \quad (15)$$

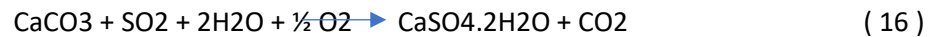
En resumen, las dimensiones representativas de la cámara de lavado húmedo mediante torre de spray son las siguientes:

D=1.2 m

H=7.5 m

Tipo y cantidad de absorbente

En relación al tipo de absorbente, se ha optado por el empleo de una lechada de caliza, que es el medio principalmente empleado para el lavado húmedo de gases mediante torres de rociado. Esto es, una disolución acuosa de CaCO₃ de elevada pureza.



La reacción estequiométrica para la absorción del dióxido de azufre requiere la inyección de un mol de CaCO₃ por cada mol de contaminante, al ser una relación unitaria. No obstante, dicha relación no se lleva a cabo de manera ideal, siendo que no todas las moléculas de contaminante consiguen reaccionar con el absorbente, por lo cual es común operar con una relación Ca/S superior.

Tamás Benko y Péter Mizsey (2007) proponen una relación molar entre 1.01 y 1.1, siendo este límite superior el que se empleará en este proyecto. Así pues, operando con una materia prima de pureza del 95% de CaCO₃ y para un flujo másico anual de SO₂ de 358.96 Kg, la cantidad requerida ha sido calculada obteniendo el número de moles de contaminante a partir de su masa molar, de 64.07 g/mol y de esta la cantidad de caliza necesaria, considerando su peso molar de 100,09 g/mol y la pureza de la caliza de 0.95.

$$n_{SO_2} = \frac{358.96Kg}{0.064\frac{Kg}{mol}} = 5602.89 \text{ mol} \quad (17)$$

$$n_{CaCO_3} = 1.1 * n_{SO_2} = 6163.18 \quad (18)$$

$$m_{CaCO_3} = 6163.18 * 0.1001 * \frac{1}{0.95} = 649.32 \frac{Kg}{Año} \quad (19)$$

Y por último, considerando las 6,000 horas de funcionamiento anuales de la compañía, esto resulta un gasto másico durante las horas de operación de la compañía de 0.108 Kg/h, un valor muy reducido debido a la ínfima cantidad de contaminante presente en la corriente.

Esta cantidad de caliza será introducida en el sistema mediante una disolución al 20%, por lo que el 80% restante será el agua agregada, resultando los siguientes flujos de agua y de disolución:

$$0.108 \frac{KgCaCO_3}{h} * \frac{0.8KgAgua}{0.2KgCaCO_3} = 0.432 \frac{KgAgua}{h} \quad (20)$$

$$0.108 \frac{KgCaCO_3}{h} + 0.432 \frac{KgAgua}{h} = 0.54 \frac{Kg\text{disolución}}{h}$$

Cabe destacar que este caudal no será rociado de manera directa sobre el gas trasegado sino que será introducido en el tanque de lechada desde el cual será tomada la lechada a impulsar para su rociado desde las boquillas de aspersión.

Tanque de oxidación

La reacción entre el $CaCO_3$ y el dióxido de azufre presente en el gas, produce inicialmente $CaSO_3$ que posteriormente es oxidado a $CaSO_4$ (yeso). En este aspecto, la reacción previamente mostrada no es instantánea, sino que está conformada por un complejo sistema de reacciones que comienza por la absorción del compuesto en el medio acuoso, para posteriormente completar las reacciones hasta el resultado final (la formación de yeso) en el tanque de oxidación.

El fluido dispuesto en este tanque sería dividido entre un caudal de recirculación empleado para ser rociado por la parte superior del reactor y un caudal de desagüe destinado a su tratamiento mediante la separación de fases sólida y líquida en la mezcla del tanque. Dado que este sistema de tratamiento del residuo generado queda fuera del ámbito de estudio propuesto para el

proyecto, se estudiarán únicamente los requerimientos de volumen del tanque y caudal de recirculación, siendo este último el volumen de absorbente rociado desde la parte superior del reactor.

En relación al caudal de recirculación, este resulta un factor crítico para garantizar una eficacia óptima en la eliminación de dióxido de azufre. Esto es constatado en estudios como los realizados por D. S. Henzel et al. (1981) o Maheswari Chenniappan et al. (2015), siendo que en este último se aprecia un aumento continuo de la eficacia al aumentar la proporción de líquido inyectado en relación al gas (L/G), no alcanzando un punto de eficacia máxima dentro de los rangos propuestos.

Como contrapartida, un aumento exacerbado del líquido impacta negativamente en el gasto energético y los requerimientos de las bombas de impulsión de la lechada de cal, al aumentar notablemente el caudal trasegado por las mismas. Así pues, los trabajos de Jianzhi Zhao et al. (2006) y Jose Guillermo Rivera (2016) sugieren un rango de operación entre 1.3 y 10 l/m³ a nivel industrial, siendo este un equilibrio interesante entre eficacia y costos.

Considerando esto, se ha optado por operar en un valor intermedio dentro del rango planteado, concretamente de 5 l/m³, un valor que garantiza una eficacia de eliminación aceptable y unos costes de impulsión reducidos, ya que optar por una recirculación muy elevada requiere el empleo de configuraciones de un elevado número de bombas en paralelo para alcanzar los caudales requeridos.

De acuerdo con la bibliografía (Henzel et al., 1981) se puede asumir una conversión prácticamente completa del CaSO₃ generado tras la absorción del dióxido de azufre a CaSO₄, pudiendo considerar que la composición de la lechada de reacción, a partir de la que surgen las corrientes de purga y recirculación, esta conformada en un 14% por sólidos, concretamente sulfato cálcico (CaSO₄) al ser despreciable el resto de sólidos, y 86% agua. Para realizar dicha asunción, basada en un tiempo de residencia suficiente en el reactor para asumir una reacción completa y la precipitación de los sólidos, es necesario que la lechada permanezca en el tanque por al menos 8 minutos, para un tanque de un único bucle como es el caso.

A partir del primer parámetro de diseño, es posible calcular de manera directa la cantidad de lechada de cal que ha de ser recirculada, considerando para ello el caudal de gas de entrada al reactor, de $6163.2014 \frac{m^3}{h}$. Este se considera constante puesto que, según la bibliografía, el gradiente de temperaturas a lo largo del absorbedor es reducido, así como el de presión.

$$Q_{recirculación} = 5 \frac{l_{agua}}{m^3_{gas}} * 6163.20 \frac{m^3_{gas}}{h} = 30816.0 \frac{l}{h} = 8.64 \frac{l}{s} \quad (21)$$

Y partiendo de dicho valor, para un tiempo de residencia de 8 minutos, como recomienda la bibliografía, el volumen requerido para el tanque de oxidación es el siguiente:

$$V_{tanque} = Q * t = 0.00864 \frac{m^3}{s} * 8 * 60 s = 4.15 m^3 \quad (22)$$

Inyección de lechada

La inyección de lechada es el último aspecto fundamental para garantizar el adecuado funcionamiento de la técnica a implementar, siendo el tamaño y velocidad relativa de las gotas de absorbente con respecto al gas determinantes en la eficacia de absorción de SO₂, al aumentar la superficie específica y reducir la resistencia a la absorción cuanto menor sea el tamaño de la gota y mayor velocidad se le infiera.

No obstante, el estudio de la inyección de la lechada en el flujo del seno gaseoso es sumamente complicado y requiere el empleo de softwares de cálculo especializados en CFD (Computacional Fluid Dynamics), lo cual escapa al alcance y objetivos de este proyecto, por lo que se ha optado por una solución comercial que permite la inyección de elevados caudales en las condiciones necesarias para aplicaciones de desulfuración húmeda, concretamente la serie TAA del proveedor IKEUCHI EUROPE B.V.

Dichas boquillas serán dispuestas en la parte superior del reactor, inyectando la lechada de cal en finas gotas mediante la rotación interna dentro de la boquilla, de modo que se cree un flujo opuesto a la corriente gaseosa que permite alcanzar elevados niveles de eliminación de SO₂. A continuación, se adjunta la ficha técnica de este producto, destacando los datos relativos al tamaño de gota (mean droplet diameter), que concuerda con los rangos sugeridos en la bibliografía y la presión de operación de estas:

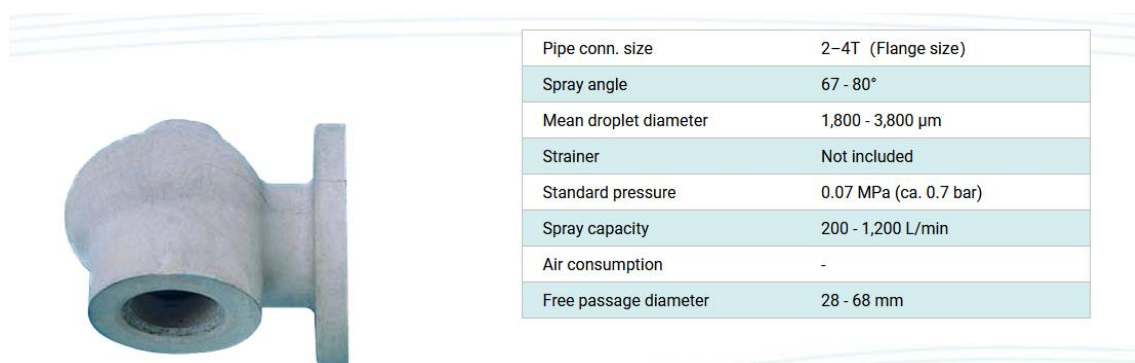


Fig. 26: Boquilla de inyección de lechada. (Fuente: <https://www.ikeuchi.eu>)

2.4.3 Adsorción En Lecho Fijo

El último tratamiento a aplicar en el presente proyecto es la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles mediante torres de adsorción, en una corriente en la que se considerará que este es el único contaminante presente, al haber eliminado previamente y de manera eficaz los compuestos restantes. Esta técnica permite alcanzar eficacias de eliminación muy elevadas de un modo muy sencillo.

Así, el mecanismo empleado se basa en la deposición de las partículas de contaminante sobre una superficie adsorbente, la cual se caracteriza por haber sido tratada para disponer de una elevada superficie específica gracias a su porosidad. Estos materiales tienen una capacidad de adsorción que depende tanto del propio material empleado como del mismo adsorbato.

La eficacia de estos sistemas es muy elevada, y permite la posterior recuperación de los contaminantes, de modo que resulta especialmente adecuada su aplicación en presencia de compuestos con costes de mercado elevados. Tal es el caso que su uso es común tanto para flujos líquidos como gaseosos.

Comprender el funcionamiento de un sistema de adsorción resulta sencillo, y consiste en la deposición del contaminante en el adsorbente, al atravesar un lecho que puede ser vertical u horizontal, dependiendo principalmente esto del caudal de gas que circula por el mismo. Este proceso agota eventualmente la capacidad de adsorción del carbón, o del adsorbente empleado en su caso, por lo que se requiere un proceso auxiliar de desorción. En la siguiente figura se muestra un esquema básico de dicho proceso:

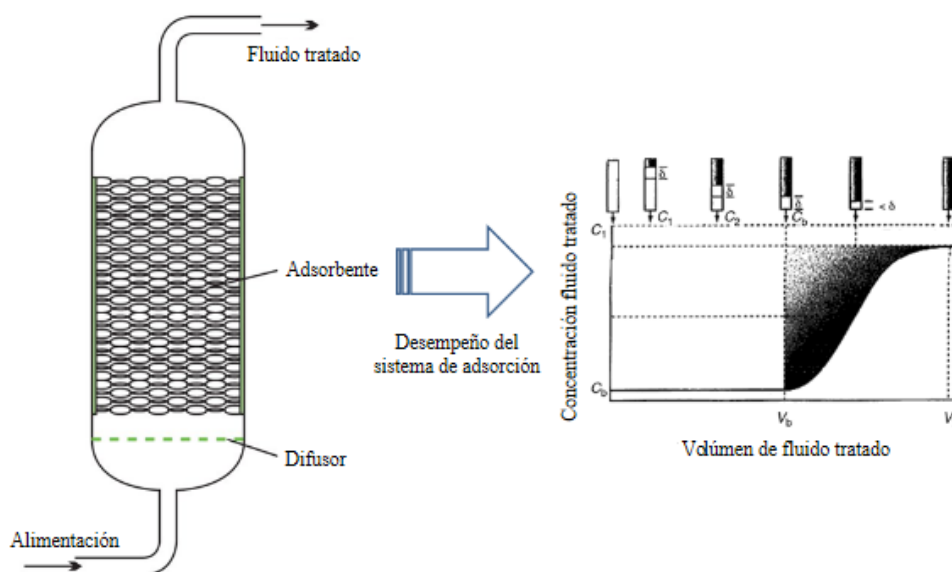


Fig. 27: Esquema del proceso de adsorción (Fuente: A. Bonilla-Petriciolet et al., 2015)

Si bien el esquema es sencillo, determinar la capacidad de adsorción de cada tipo de carbón o material adsorbente para cada contaminante presenta una mayor dificultad. Por ello, para su adecuada caracterización han sido desarrolladas distintas ecuaciones las cuales, a partir de datos experimentales, permiten modelizar el comportamiento del proceso. Las más comúnmente empleadas son las propuestas por Langmuir y por Freundlich, siendo ambas aproximaciones bastante fidedignas. (JA, Mead, 1981)

En cualquier caso, como se ha expuesto se requiere una caracterización experimental, la cual es empleada en última instancia para obtener el valor de equilibrio, esto es, la relación entre la masa del adsorbato y del adsorbente al alcanzar dicho punto de equilibrio. En este aspecto, ciertos fabricantes realizan en sus propias instalaciones esta caracterización, proveyendo directamente al comprador de esta capacidad de adsorción en equilibrio.

En este contexto, se deben determinar los parámetros de operación necesarios para alcanzar dicho equilibrio, siendo los principales aspectos de diseño a abordar los siguientes:

- Caracterización de COVs en la corriente gaseosa
- Elección del adsorbente
- Control de la temperatura
- Tiempo de operación
- Requerimientos de adsorbente
- Disposición del lecho
- Dimensiones del equipo

A continuación, se procede a la determinación y cálculo de estos factores de operación:

Caracterización de COVs en la corriente gaseosa

En primer lugar, se debe destacar que la capacidad de adsorción mencionada depende del adsorbato a tratar, siendo muy variable entre la amplia variedad de compuestos orgánicos existentes. En este aspecto, resulta importante conocer la composición de COVs en la corriente gaseosa de la compañía.

Tras consultar a los responsables de la empresa no ha sido posible obtener dichos datos, por motivos de confidencialidad. En ese aspecto, los datos de partida del presente proyecto se basan en las mediciones oficiales disponibles en el PRTR, una vez los gases residuales del proceso industrial han sido sometidos a los tratamientos habilitados en la compañía para tal fin. En dichas mediciones se determina una cantidad conjunta de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, no pudiendo discernir la naturaleza de estos.

Por esta razón, se ha realizado una búsqueda bibliográfica que permita la caracterización de estos compuestos en relación al tipo de industria en que se producen. De esta manera, ha sido posible encontrar un número reducido de estudios al respecto, destacando el realizado por Wang Hailin et al. en 2012, en el que se refleja como principal contaminante de la industria farmacéutica el etanol, el cual será asumido como único compuesto orgánico volátil de la corriente gaseosa al carecer de una mayor información al respecto. En la figura 26 se adjuntan los resultados de dicho estudio, en base a los cuales ha sido caracterizado el flujo de COVs.

Industry	Categories	Major emission component	Concentrations ^{a)} (mg/m ³)
Electronics manufacturing	Integrated circuit	Isopropyl Alcohol	3.10
		1-Methoxy-2-propanol	2.30
		1-Methoxy-2-propyl acetate	2.45
	TFT-LCD	Acetic acid, butyl ester	5.00
		1-Methoxy-2-propyl acetate	1.54
	Printed circuit board	Ethanol	0.49
		Toluene	0.05
		2-Ethyl-1,3-dimethyl, benzene	0.09
		1,2,4,5-Tetramethyl, benzene	0.10
		2-Ethoxyethyl acetate	0.07
Vehicle manufacturing	Automobile	2-Butanone	5.65
		Ethyl acetate	13.22
		Methyl Isobutyl Ketone	3.02
		Toluene	13.34
		Ethylbenzene	2.95
		p-Xylene	4.13
	Truck	Acetic acid, butyl ester	110.30
		Ethylbenzene	26.11
		o-Xylene	8.25
		p-Xylene	4.97
		1-Ethyl-3-dimethyl, benzene	7.97
		1,3,5-Trimethyl, benzene	6.91
		1,2,4-Trimethyl, benzene	2.60
Furniture manufacturing	Sheet materials furniture	1,2-Dichloro-propane	0.82
		Acetic acid, Isobutyl ester	6.21
		Toluene	23.57
		Acetic acid, butyl ester	6.58
		Ethylbenzene	10.97
	Solid wood furniture	o-Xylene	13.41
		Cyclohexanone	6.56
		p-Xylene	10.16
		Acetic acid, Isobutyl ester	26.98
		Acetic acid, butyl ester	9.27
Printing	Flexographic printing	Ethylbenzene	11.13
		o-Xylene	10.16
		Isopropyl Alcohol	1.73
		Ethyl acetate	2.64
	Intaglio Printing	Acetic acid, propyl ester	10.74
		Acetic acid, butyl ester	3.32
		Oxalic acid	1.80
		Ethyl acetate	4.68
		1-Methoxy-2-propanol	2.16
		Isopropyl Alcohol	1.15
Equipment spraying	Metal surface spraying	Ethyl acetate	7.07
		Butylalcohol	1.32
		Acetic acid, butyl ester	3.11
		Ethylbenzene	18.75
		o-Xylene	10.78
		Cyclohexanone	3.06
	Plastic surface spraying	p-Xylene	2.30
		2-Butanone	17.61
		Ethyl acetate	2.55
		1-Methoxy-2-propanone	2.82
		Methyl isobutyl ketone	0.30
		Acetic acid, Isobutyl ester	3.60
		Ethylbenzene	0.71
p-Xylene	2.12		
o-Xylene	0.54		
2-Butoxy ethanol	1.29		
Pharmacy	Bio-pharming	Ethanol	1.67

Fig. 28: Principales compuestos orgánicos volátiles de cada sector industrial (Fuente: Wang HaiLin et al., 2012)

Elección del adsorbente

Como se ha expuesto, la caracterización de adsorbentes se ha de realizar de manera experimental para cada variedad de adsorbente y para cada adsorbato concreto, de modo que aquellos proveedores que no proporcionan una ficha técnica con información suficiente al respecto han sido descartados, al no disponer en el presente proyecto de los medios experimentales para una caracterización propia de dicho adsorbente.

De este modo, se ha optado por un adsorbente generado mediante la extrusión de arcillas naturales con permanganato de potasio, el cual permite una elevada capacidad de adsorción de compuestos orgánicos volátiles y concretamente de etanol, el cual es capaz de retener hasta en una relación del 20% en peso, operando hasta temperaturas de 50°C y en un amplio rango de porcentaje de humedad.

En la siguiente tabla se recogen las propiedades de este producto, según su ficha técnica:

Tabla 4: Propiedades del adsorbente

Capacidad adsorción etileno	Hasta 4,5 % (L/Kg)
Capacidad adsorción etanol	Hasta 20% (w/w)
Capacidad adsorción HCHO	Hasta 8% (w/w)
Densidad	840 Kg/m ³
Diámetro pellet	3-4 mm
Dureza	3 KgF
LOA (Loss On Attrition)	<5%
Humedad	20%
Contaminantes	Etileno, Formaldehído y COVs
Humedad (%)	10-95%
Temperatura	Entre -19 y 50 °C
Rendimiento	Hasta 99.9%
Porosidad	0.4

Control de la temperatura

Como se evidencia en la ficha técnica del adsorbente seleccionado, las temperaturas de operación son menores a las presentes en el flujo gaseoso tras su paso por el proceso de lavado húmedo, en el cual ya se ha expuesto que existe un bajo gradiente de temperaturas. Además, el aumento de la temperatura de trabajo no solo puede generar daños y desgaste en el material adsorbente, sino que la constante de equilibrio disminuye con esto. Por todo ello, y considerando el límite superior de operación del adsorbente en 50°C, se ha optado por disponer un intercambiador de calor de manera previa a la adsorción de gases, el cual proporcione a la corriente gaseosa un salto térmico de aproximadamente -100°C hasta condiciones de temperatura de 25°C. Dicho calor extraído de la corriente gaseosa pudiera ser empleado para reducir el aporte energético necesario en el ciclo de desorción, cuyo diseño no será abordado en el presente proyecto.

Tiempo de operación

El tiempo de operación antes de la saturación del adsorbente es un aspecto clave para determinar los requerimientos de adsorbente, de modo que se ajusta el volumen de adsorbente necesario para operar de manera adecuada durante el periodo de tiempo considerando, procediendo posteriormente a la desorción del contaminante dispuesto sobre el, regenerando así el material adsorbente. Así pues, considerando las 6000 horas de operación anuales, y 5 días laborales por semana, resultan en un periodo de operación diario de 11.9 horas, redondeadas al alza a 12h horas diarias para el diseño de los equipos.

Se ha optado por un tiempo de operación antes de la saturación del adsorbente de 10 días laborales, lo que se traduce en un periodo de adsorción de 120 horas a partir del cual se debe proceder a la desorción y regeneración del adsorbente, la cual se puede llevar a cabo mediante diferentes métodos, tales como la oscilación de presión, aplicación de vapor de agua o tratamientos térmicos.

Requerimientos de adsorbente

La determinación de la cantidad de adsorbente necesaria para operar de manera eficiente durante la totalidad de las horas del periodo de adsorción parte del concepto de “capacidad de trabajo”, así como del porcentaje de eliminación que se requiere alcanzar del etanol del flujo gaseoso.

En este aspecto, no se debe alcanzar en ningún momento el punto de equilibrio, dado que en este momento desaparece la transferencia de masa del flujo gaseoso al adsorbente sólido, además de verse sumamente ralentizado dicho flujo en las proximidades del equilibrio

mencionado. Por eso, en la bibliografía se recomienda operar hasta una capacidad de trabajo (w_c) equivalente a la mitad de la capacidad de equilibrio (w_e). (William M Vatauvuk et al., 1999)

Por ello, se ha de operar hasta que adsorbente alcance el 50% de su capacidad máxima de adsorción, punto que se alcanza, según la ficha técnica de este, al adsorber una cantidad de etanol equivalente al 10% del peso del propio lecho de adsorción. Dado que se pretende alcanzar una eliminación completa del contaminante, se asume que la totalidad del flujo másico de este queda retenida en el adsorbente.

De este modo, el flujo másico del etanol, de 88.94 Kg/año, o 14,82 Kg/h, requiere el empleo de la siguiente cantidad de adsorbente:

$$14.82 \frac{Kg_{etanol}}{h} * \frac{0.9 Kg_{carbón\ activo}}{0.1 Kg_{etanol}} = 133.41 \frac{Kg_{carbón\ activo}}{h} \quad (23)$$

Y considerando un tiempo de operación de 120h:

$$133.41 \frac{Kg_{carbón\ activo}}{h} * 120h = 16008.62 Kg_{carbón\ activo} \quad (24)$$

De este modo, los requerimientos de adsorbente para un lecho que permanezca operativo durante un tiempo de 120h ascienden a 16.01 toneladas por lecho.

Disposición del lecho

En relación al lecho, se consideró en primera instancia la implantación dos lechos idénticos cuyo régimen de funcionamiento fuese alternativo, con el fin de garantizar el funcionamiento continuo del sistema cuando uno de ellos se encuentre sometido al proceso de desorción. Esta consideración se realiza teniendo en cuenta que el tiempo de desorción es igual al tiempo de adsorción del lecho,

La configuración de lechos, que permite distribuir la cantidad de adsorbente activo entre el número de lechos pertinente, es muy variable en cada proyecto, siendo común encontrar trabajos que optan por la instalación de 5 o 6 lechos dispuestos en distintas columnas de adsorción, en configuración paralela o en serie. En el caso del presente proyecto, se ha decidido optar por un único lecho, por razones de sencillez, pudiendo este ser modificado en caso de determinar unas dimensiones excesivas tras el cálculo del reactor.

En relación a la disposición de este lecho, puede ser vertical u horizontal, siendo el principal aspecto para determinar esto el caudal volumétrico a través de este equipo. De este modo, en la bibliografía se recomienda una disposición horizontal en equipos que superen un caudal de 250 m³/min, frente a la disposición vertical en aquellos casos con flujos menores.

Como se hiciese para la determinación del lavado húmedo de los óxidos de azufre en el apartado anterior, se considerará que la corriente gaseosa es un gas ideal, para obtener una aproximación de la variación de caudal volumétrico en función de la variación de temperatura, para los 25°C de entrada al equipo de adsorción:

$$\frac{V_1}{V_3} = \frac{T_1}{T_3} \quad (25)$$

$$Q_3 = \frac{T_3}{T_1} * Q_1 = \frac{298.15}{1373.15} * 20000 \frac{m^3}{s} = 434.26 \frac{m^3}{h} = 7.24 \frac{m^3}{min} \quad (26)$$

El resultado obtenido se encuentra muy por debajo del límite de diseño, por lo que los equipos serán dispuestos de manera vertical.

Dimensiones del equipo

El último aspecto que debe ser considerado para garantizar el adecuado funcionamiento del sistema es la dimensión de los equipos, una vez conocida la cantidad de adsorbente a emplear y las propiedades de este, así como el número de lechos y el caudal de gas trasegado a través de dicho lecho adsorbente.

En este caso, al haber optado por una configuración de dos lechos cuyo funcionamiento es alternativo, estando en cada momento únicamente uno de ellos en activo mientras el otro es regenerado, el flujo que atraviesa dicho lecho es la totalidad de la corriente gaseosa, con un flujo volumétrico de 7.23762 m³/min en las condiciones de adsorción; 25°C y 1 atm de presión.

Inicialmente, cabe determinar el volumen de adsorbente a emplear en el adsorbedor, lo cual resulta inmediato al conocer la masa del lecho de adsorción y la densidad de dicho material. Esto permite obtener el siguiente resultado:

$$V(m^3) = \frac{m_{lecho}}{\rho_{carbón}} = \frac{16008.624Kg}{840 \frac{Kg}{m^3}} = 19,06m^3 \quad (27)$$

Una vez conocido el volumen de adsorbente dispuesto en el lecho, se procede a determinar la base y altura de este en la torre, asumiendo una forma cilíndrica de esta. Para ello, es pertinente establecer una velocidad superficial de paso del gas por el relleno, lo cual resulta crucial para garantizar la eficacia en la adsorción. En este aspecto, un valor propuesto habitualmente por la bibliografía es de 0.4m/s, si bien este valor conduce a un diámetro muy reducido en las condiciones del presente proyecto, lo cual justifica que existe margen para disminuir en mayor medida este parámetro, en favor de la eficacia del proceso. Por ello se ha optado por una velocidad de diseño de 0.2 m/s. Esto se justifica con los resultados de los cálculos adjuntos.

De este modo, al expresar la velocidad superficial como la relación entre el caudal trasegado y el área de paso en el relleno, se posibilita el cálculo tanto del área como del diámetro del equipo, si bien para ello es necesario introducir en la fórmula la porosidad del material adsorbente (ϵ), al tratarse de una velocidad relativa y no absoluta. De acuerdo con los datos recogidos en el catálogo del adsorbente empleado, el valor es de 0.4, procediendo con ello al cálculo siguiente:

$$v = \frac{Q}{A * \epsilon} \quad (28)$$

$$A = \frac{Q}{v * \epsilon} = \frac{7.24 \frac{m^3}{min} * \frac{1min}{60s}}{0.2 * 0.4 \frac{m}{s}} = 1.51 m^2 \quad (29)$$

$$A = \pi * r^2 \quad (30)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{1.51}{\pi}} = 0.69m \quad (31)$$

De esta manera, queda un área transversal de 1.51 m² y un diámetro correspondiente de 1.38 m.

Por último, la determinación de la altura de cada lecho se lleva a cabo de manera inmediata, siendo esta la relación entre el volumen de adsorbente y el área de paso:

$$h = \frac{V}{S} = \frac{19.06}{1.51} = 12.64m \quad (32)$$

Si bien el resultado obtenido no constituye una opción inviable a nivel técnico, si se considera que supone una altura excesiva en relación al resto de equipos a implantar, razón por la cual se ha optado por la división de la torre de adsorción en tres torres operando en serie idénticas

entre sí, con un tercio del adsorbente requerido y un mismo diámetro, resultando una altura de 4.22m.

Esto conlleva aumentar los lechos de reserva de manera consiguiente, para su regeneración durante el tiempo de trabajo de los lechos operativos. En cualquier caso, a efectos prácticos los requerimientos de adsorbente permanecen constantes al ser cada uno de estos lechos una tercera parte de lo inicialmente considerado.

En resumen, se ha optado por disponer seis lechos de un adsorbente conformado por la extrusión de arcillas naturales con permanganato de potasio, dispuestos tres de ellos en sendas torres de adsorción cilíndricas verticales, de 1.38 m de diámetro y una altura de 4.22 m, mientras los lechos restantes son regenerados, siendo el periodo de funcionamiento alternativo al operar con ciclos de adsorción/desorción de 120h.

2.5 Equipos Auxiliares

De manera paralela a los principales elementos industriales dispuestos para llevar a cabo en su seno los tratamientos planteados, se deben determinar las necesidades del proyecto en equipos auxiliares que permitan el adecuado funcionamiento del sistema de purificación de gases. En este sentido, los principales elementos que se han tenido en cuenta son los siguientes:

- Bypass
- Válvulas de control de caudal
- Tuberías
- Bomba de impulsión de lechada
- Equipos de control

2.5.1 BYPASS

Una medida habitual en cualquier sistema de tratamiento de gases consiste en la instalación de una vía alternativa para el tránsito de la corriente, bien en condiciones de producción extraordinarias en las que los equipos no sean capaces de afrontar el caudal de gas residual generado, o bien por razones de mantenimiento de los equipos.

Si bien en el presente proyecto se ha considerado un régimen de producción estacionario, con un caudal y concentraciones de contaminantes constantes durante todo el tiempo de operación, cualquier tarea de saneamiento que fuere necesaria llevar a cabo requerirá que los equipos se encuentren inactivos, razón por la cual se ha dispuesto un sistema de bypass regulado de manera manual, que únicamente se espera emplear en estos casos.

2.5.2 CONDUCCIONES

Para el diseño de las conducciones se ha fijado una velocidad de paso del flujo gaseoso de 15 m/s, un valor habitual en este tipo de proyectos según los trabajos consultados, ya permite establecer un régimen turbulento que será especialmente beneficioso para el adecuado mezclado de la inyección de la disolución acuosa de amoníaco para la reducción no catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno.

Así pues, se han considerado tres tramos diferenciados en la instalación en función de la temperatura de los gases y, por ende, del caudal volumétrico trasegado. Se ha despreciado la variación de estas condiciones a lo largo de la conducción, diseñando cada una de estas en su totalidad para el mayor caudal y temperatura del tramo.

El primer tramo tiene lugar en unas condiciones de temperatura de 1,100°C, siendo en este en el que se lleva a cabo el tratamiento de reducción no catalítica selectiva, el cual alcanza hasta la entrada a la torre de spray. El caudal volumétrico en estas condiciones es de 20,000 m³/h, por

lo que fijando la velocidad de diseño a 15 m/s se puede obtener el área y diámetro necesario de las conducciones de la siguiente manera:

$$A = \frac{Q}{v} = \frac{\frac{20000m^3}{3600 \frac{s}{h}}}{15 \frac{m}{s}} = 0.37m^2 \quad (33)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{0.37037}{\pi}} = 0.343m \quad (34)$$

$$D = 2r = 0.69m \quad (35)$$

La longitud del mismo se ha fijado para proporcionar un tiempo de contacto de al menos medio segundo, de manera que se complete una reacción lo mayor posible de los óxidos de nitrógeno. Por ello se ha fijado una longitud de 9 m, 8 para garantizar dicha residencia y el metro adicional que separa el equipo de inyección de la salida de gases.

El segundo tramo se corresponde con las conducciones posteriores al lavado húmedo, hasta las torres de adsorción. El intercambiador de calor que se ha introducido de manera previa al proceso de adsorción se ha dispuesto al comienzo de este tramo, de manera que las condiciones de los gases durante este son de 25°C y 434.26 m³/h. A partir de estas se obtienen los siguientes resultados:

$$A = \frac{Q}{v} = \frac{\frac{434.26 \text{ m}^3}{3600 \frac{s}{h}}}{15 \frac{m}{s}} = 0.008m^2 \quad (36)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{0.008}{\pi}} = 0.05m \quad (37)$$

$$D = 2r = 0.10m \quad (38)$$

Este tipo de conducción es también el empleado para la unión de las torres de adsorción y la conexión de la circulación principal con las conducciones de bypass. Así pues, se emplearán tres tramos verticales de 4 metros y 11 metros horizontales. Dos metros de separación entre las torres de adsorción, tres tras las mismas y dos anteriores a este tratamiento, conformando todo ello un total de 15 m.

Por último, el tramo correspondiente a las conducciones de bypass constituye el de mayor longitud, habiendo sido diseñado con un diámetro de tubería constante e idéntico al del primer tramo considerado, de 0.69 m, ya que las condiciones de partida son las mismas.

La longitud de las conducciones ha sido determinada en base al resto de conducciones y los diámetros de los equipos, de manera que se ha dispuesto una longitud total de 22 m, a la cual se ha de sumar tres metros a inicio y final del sistema. Por consiguiente, la longitud de conducciones total requerida para el bypass es de 28 m.

Por último, se deben considerar las tuberías empleadas para la recirculación de lechada, las cuales serán dispuestas de manera vertical y con una altura que permita salvar la altura de la torre de lavado húmedo, es decir, 7.5m. El cálculo a realizar es análogo a los previamente planteados, si bien al tratarse de un fluido incompresible no es pertinente analizar la temperatura de este. En este aspecto, el caudal es conocido y de 8.56 l/s, siendo posible realizar el cálculo del diámetro de manera inmediata, considerando una velocidad de circulación de 5m/s:

$$A = \frac{Q}{v} = \frac{8.56 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{s}}{5 \frac{m}{s}} = 0.0017 m^2 \quad (39)$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{0.0017}{\pi}} = 0.023 m \quad (40)$$

$$D = 2r = 0.046 m \quad (41)$$

Estandarizando los resultados de los cálculos, los diámetros y longitudes quedan de la siguiente manera:

Tabla 5: Dimensiones de las conducciones

	Longitud	Diámetro
Tramo inicial y Bypass	9+22	0,70m
Tramo de adsorción	15	0,12m
Recirculación de lechada	7,5	0,05m

2.5.3 VÁLVULAS DE CONTROL DE CAUDAL

Como complemento necesario para regular el caudal en las distintas zonas de tránsito de los gases en el sistema diseñado, se han de instalar las válvulas pertinentes. Concretamente son cuatro las válvulas de control del flujo gaseoso a considerar, que permitan alternar el tránsito del flujo entre la línea principal o la línea de bypass.

De esta manera, se emplearán para el sistema de bypass dos válvulas para una tubería de 70 cm de diámetro, que permitan abrir o cerrar el inicio y fin de la conducción. En el caso del sistema principal, se agregará una tercera válvula de estas características en el inicio, para cerrar el sistema y evitar el retroceso de gases cuando circulen por el bypass mediante una válvula de 0.1m

Así pues, para las conducciones de mayor diámetro se ha optado por una válvula de mariposa modelo DMA del proveedor FCA, capaz de soportar temperaturas de hasta 1,100°C. Las capacidades de presión no son limitantes al operar en condiciones de presión atmosférica. En el caso de la cuarta y última válvula a instalar se ha optado por una válvula de mariposa modelo MD, del mismo proveedor.

2.5.4 BOMBA DE IMPULSIÓN DE LECHADA

Para la impulsión de la lechada se considera el flujo de recirculación calculado anteriormente, de 8.56 l/s, al cual se le debe proporcionar una altura de fluido de 7.5m, de manera que se mantenga una presión en las boquillas igual a la del tanque; una atmosfera. Este valor garantiza que se cumpla el límite de las boquillas, el cual se ubica en 0.07 MPa o 0.69 atm.

La cantidad de caliza de la disolución es muy reducida, por lo que se ha empleado para el cálculo el peso específico del agua, de modo que la bomba ha de proporcionar una altura de 7.5 m.c.a. con un caudal de 513 l/min.

Si bien la altura requerida no es muy elevada, el caudal si presenta una notable exigencia para la bomba de impulsión. Por esta razón se ha planteado la opción dos bombas de menor capacidad en paralelo, trasegando cada una de ellas la mitad, o bien una única bomba con capacidad de impulsar un caudal muy elevado.

En última instancia se ha escogido esta última solución, concretamente una bomba monobloc STH 40/160B, la cual alcanza hasta 600 l/min de caudal y permite introducir una altura de columna de agua de hasta 21m, por lo que pese a ser la solución con unas prestaciones inmediatamente superiores a las requeridas según datos de catálogo, permite garantizar con un margen de seguridad muy elevado el adecuado funcionamiento del sistema de recirculación de lechada.

2.5.5 EQUIPOS DE CONTROL

Son dos los equipos de control necesarios en el tratamiento de depuración de gases diseñado. Por un lado, un equipo que permita controlar el pH del tanque de lechada de cal, y, por otro lado, un equipo de control que mida la concentración de SOx, NOx y COVs emitidos a la atmósfera, detectando así cualquier fallo en el funcionamiento de los equipos.

En primer lugar se empleará un monitor AMI pH-Redox; QV-Flow para la medición del pH. Mediante su instalación será posible regular la purga de lechada y generación de nueva disolución de cal para garantizar que el pH se mantiene en su valor óptimo.

Por último, para la medición de contaminantes en el flujo de salida se ha asumido que la empresa cuenta con los equipos necesarios, ya que esta ha llevado a cabo la medición en las condiciones actuales de trabajo, por lo que se podrían emplear estos equipos.

De acuerdo a todas las consideraciones realizadas y los parámetros de diseño establecidos, se adjunta a continuación un esquema del proceso de tratamiento de la corriente gaseosa realizado mediante el software informático visual-paradigm, en el cual se refleja la disposición de todos los procesos a desarrollar una vez considerados todos los elementos que conforman el sistema.

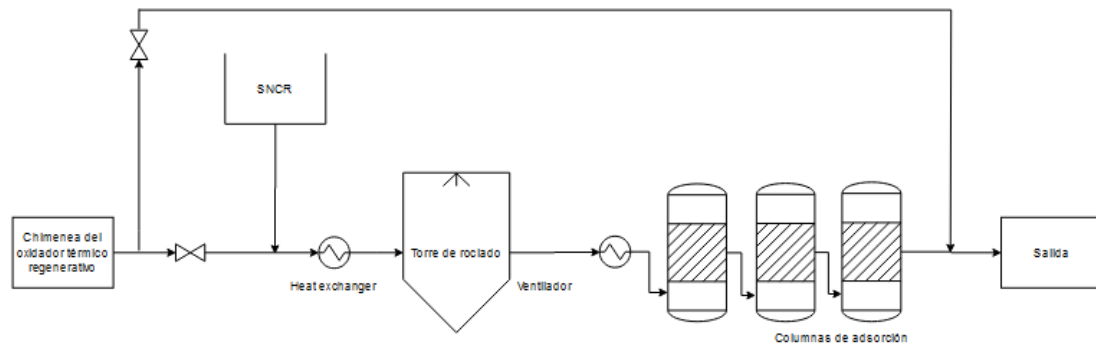


Fig. 29: Esquema del tratamiento del gas residual

3. MEDIDAS ADICIONALES

El presente proyecto se ha enfocado en el diseño de un proceso de tratamiento para los tres contaminantes principales emitidos por esta industria de productos farmacéuticos intermedios. Se ha tomado como punto de partida el estado actual y la corriente de salida de los gases tras su paso por el oxidador térmico en condiciones reales de operación. Por ello, no se ha considerado la modificación de los procesos previos, si bien un ajuste adecuado de estos podría reducir en mayor medida la contaminación emitida a la atmósfera.

Consecuentemente, y estando este trabajo enfocado a la consecución de unos niveles de contaminación nulos, o en su defecto lo más cercanos posibles a dicho objetivo, se proponen dos medidas de ajuste o modificaciones del proceso productivo de la compañía cuya implementación permitiría aumentar la eficacia de la eliminación de contaminantes atmosféricos.

En primer lugar, se plantea la ampliación del oxidador térmico regenerativo, para garantizar un tiempo de residencia superior, dado que una vez alcanzados niveles suficientes de temperatura y concentración de O_2 , el principal aspecto limitante del proceso es el tiempo de residencia, como expone José Mateo Payá (2020) en su tesis doctoral.

En este aspecto, la eficacia de este tratamiento puede alcanzar una eficacia superior al 99% una vez se alcanza una temperatura de $871^{\circ}C$. Considerando que en este caso se opera a $1,100^{\circ}C$ únicamente sería necesaria una pequeña cantidad de energía adicional, dado que dicho aumento para mantener la temperatura un reducido tiempo extra podría ser despreciable en comparación al aporte energético necesario para elevar la temperatura hasta tales niveles.

Por ello, si bien se debe considerar el gasto energético extra y, sobre todo, el costo de ampliación del volumen del oxidador, podría resultar interesante valorar los beneficios derivados de dichas medidas, especialmente para la combustión de COVs, que son fácilmente eliminables mediante esta técnica.

Por último, se propone incorporar medidas primarias de control de la contaminación, ajustando la operativa de las calderas a través de medidas tales como el empleo de combustibles con menor contenido de azufre en estas, lo cual es la principal fuente de emisión de SO_x , de acuerdo con Cembureau (1999), o la optimización de las condiciones de combustión, mediante el control de las propiedades de oxidación de la atmósfera, que condiciona la formación de NO_x , todo ello junto a un adecuado control de la temperatura, siendo que niveles excesivos también derivan en aumentos de estos compuestos.

4. PLAN DE EJECUCIÓN

De manera orientativa, y pudiendo ser modificada en función de factores ajenos como el número de operarios, equipos o maquinaria disponibles en la compañía para la realización del presente proyecto y el montaje y ajuste de los equipos, se ha estimado un diagrama de Gantt que refleje la distribución temporal de las labores necesarias para la implementación de manera efectiva del sistema de tratamiento diseñado, para el cual se ha asumido una secuencia de montaje secuencial de cada sistema, de manera que un único equipo de trabajo trabaje destinando todos los recursos disponibles a una única instalación en cada momento.

En el diagrama adjunto, se muestra una primera etapa de adquisición y transporte de los equipos industriales necesarios, para posteriormente acometer la instalación secuencial de los principales equipos industriales dispuestos para el tratamiento de la corriente gaseosa y, más tarde, proceder a la conexión de los equipos mediante la instalación del sistema de bypass, las tuberías y válvulas necesarias y los equipos de control pertinentes. El suministro de material fungible será obtenido inmediatamente antes a las pruebas para evitar su almacenaje ineficiente y, por último, se procederá a las pruebas de funcionamiento que garanticen el adecuado desarrollo del proceso diseñado. En la figura dispuesta a continuación se muestra de manera gráfica todo lo explicado.

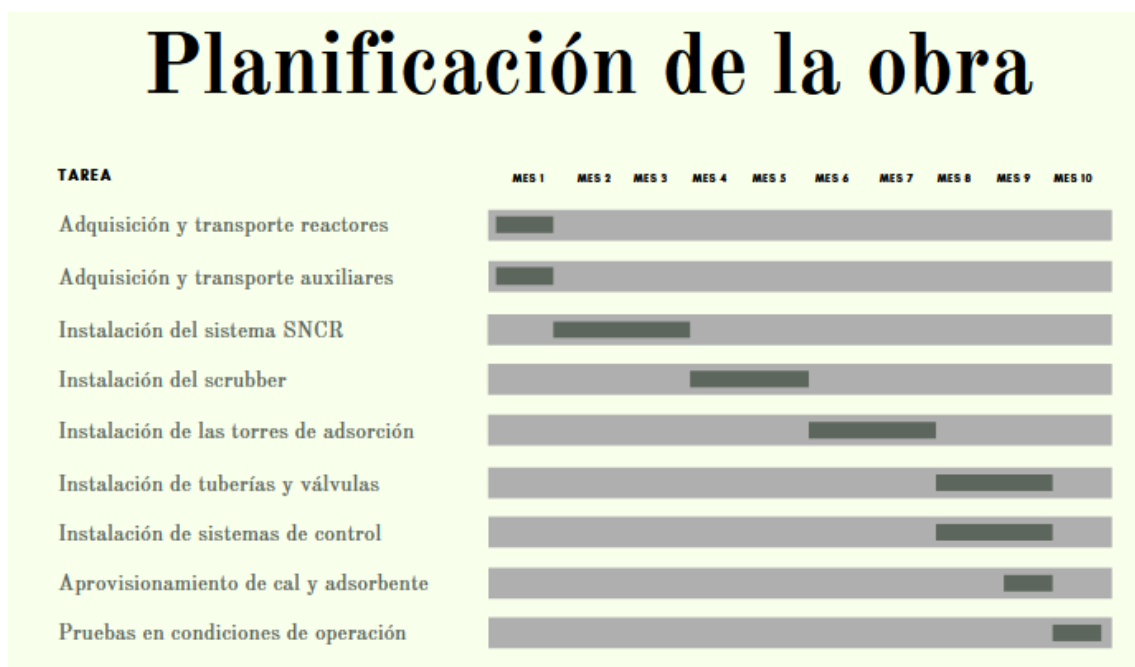


Fig. 30: Diagrama de Gantt para la implantación del nuevo sistema de tratamiento de gases residuales

5. CONCLUSION

Tras el desarrollo del proyecto y el adecuado diseño de los equipos considerados para la reducción de emisiones en la actividad de la empresa DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U, es pertinente analizar y recoger de manera resumida, tanto las consideraciones, límites y decisiones de diseño realizadas durante el proyecto, como los resultados y particularidades de este. Adicionalmente, cabe valorar el cumplimiento de los resultados propuestos de cara a la eliminación de compuestos contaminantes en dichos gases residuales.

En este aspecto, resulta crucial considerar el contexto en que se enmarca el actual caso de estudio, siendo este de un carácter notablemente ambicioso, puesto que persigue alcanzar unas emisiones prácticamente nulas a partir de un flujo gaseoso que, de partida ya cumple con los límites estipulados a nivel legal. Este ha sido un importante factor en el proyecto, puesto que se ha perseguido en todo momento operar en las condiciones de trabajo que permitiesen una mayor eficiencia de eliminación, en contraposición a proyectos habituales en los cuales se establece un límite de eliminación inferior el cual, una vez es alcanzado, no requiere profundizar más en los tratamientos.

Así, siguiendo la normativa actualmente vigente a nivel nacional, y concretamente según las regulaciones dispuestas en la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia, la empresa con sede en Camino de Pliego s.n. cumple actualmente con los límites impuestos, gracias a la aplicación de tratamientos basados en técnicas de lavado húmedo y oxidación térmica. Pese a ello, se ha tratado durante este trabajo de alcanzar unos niveles de concentración nulos o en su defecto, lo más cercanos posibles a dicho objetivo. Con tal fin, se ha optado por la aplicación de tres sistemas consecutivos para el tratamiento particularizado de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y compuestos orgánicos volátiles, mediante reducción no catalítica selectiva, lavado húmedo y un sistema de adsorción, respectivamente.

Según el orden dispuesto en el sistema, en primer lugar, se tratan los óxidos de nitrógeno. En este caso, la técnica aplicada de reducción no catalítica selectiva la cual permite disminuir las emisiones de NOx a un valor máximo de 20-25 mg/m³. En segundo lugar estaría el sistema de lavado húmedo aplicado a los óxidos de azufre que ha sido diseñado para alcanzar una eliminación prácticamente completa de los mismos. Por último, el último tratamiento sería el de adsorción para retener los COVs que sería el equipo más voluminoso por sus características y por la mayor concentración de estos contaminantes. Este equipo estaría formado por tres torres idénticas entre sí de 4.21m de altura y un diámetro idéntico al de la torre inicial, de 1.38m, las cuales operarán en serie, con un lecho de adsorción fijo en cada una de dichas torres. Paralelamente se incluirán tres lechos adicionales que operarán alternativamente con los lechos mencionados mientras los lechos no operativos son sometidos a un tratamiento de desorción mediante regeneración térmica.

Este diseño permitiría alcanzar unos niveles de eliminación notables para los contaminantes gaseosos generados en la empresa DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U., mediante una sucesión de tratamientos estructurada de manera lógica y con equipos diseñados y dimensionados de acuerdo con las necesidades específicas del proyecto.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Bonilla-Petriciolet, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Avila, I.A. Aguayo-Villarreal, 2015. Perspectives of the intensification of adsorption processes using activated carbon for the removal of priority water pollutants.
2. Autorización Ambiental Integrada de DERIVADOS QUÍMICOS S.A.U.
3. C Maheswari, K Krishnamurthy, R Parameshwaran and B Meenakshipriya. Experimental investigations on pilot plant SO₂ emission control system. *Journal of Scientific & Industrial Research*. Vol. 74, September 2015, pp. 522-525.
4. Carlo Locci, Luc Vervisch, Benjamin Farcy, Pascale Domingo, Nicolas Perret. Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions: A Perspective from Numerical Modeling Flow Turbulence Combust (2018) 100:301–340.
5. CEMBUREAU, Best Available Techniques for the Cement Industry. Brussels, 1999.
6. Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA) de América del Norte, 2005. Mejor tecnología disponible para el control de la contaminación atmosférica en América del Norte: directrices para el análisis y estudios de caso.
7. David Stokie, Piyush Verma, Benjamin M. Kumfer, Grigoriy Yablonsky, A.K. Suresh, Richard L. Axelbaum. Pilot-scale testing of direct contact cooler for the removal of SO_x and NO_x from the flue gas of pressurized oxy-coal combustion. *Chemical Engineering Journal* 414 (2021) 128757.
8. D. S. Henzel, B. A. Laseke, E. O. Smith, D. O. Swenson. Limestone FGD Scrubbers, EPA-600/8-81-017, August 1981.
9. European Space Agency, 2021. Air pollution returning to pre-COVID levels.
10. Francisco José Rueda Maíllo, 2018. Diseño de la columna de absorción y sus auxiliares en una planta de desulfuración de gases de combustión.

11. G. Caiazza, A. Di Nardo, G. Langella, C. Noviello. Numerical evaluation of seawater scrubbers efficiency for exhaust gas desulphurization. Combustion Colloquia 2009, 32nd Meeting on Combustion.
12. Gutiérrez Ortiz F. J., Vidal F., Ollero P., Salvador L., Cortés V. "Pilot Plant Technical Assessment of Wet Flue Gas Desulfurization Using Limestone", Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. p. 1466 1477.
13. H. Chu, T.W. Chien, S.Y. Li. Simultaneous absorption of SO and NO from flue gas with KMnO₄ NaOH solutions. The Science of the Total Environment 275 Ž2001. 127-135.
14. Haruhiko Yamasaki, Member, IEEE, Shunto Nomura, Xi Xun, Tomoyuki Kuroki, Member, IEEE, Jinkyu Kang , Tadao Yagi, and Masaaki Okubo , Senior Member, IEEE. Toward NO_x/SO_x and Nanoparticle Control Technology Using a Single-Stage Wet-Type Nonthermal Plasma Reactor. IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 49, NO. 6, JUNE 2021.
15. <https://www.ikeuchi.eu>
16. <https://www.lechler.com>
17. Hutson ND, Krzyzyska R, Srivastava RK, 2021. Simultaneous removal of SO₂, NO_x, and Hg from coal flue gas using a NaClO₂-enhanced wet scrubber. Ind Eng Chem Res 2008;47(16):5825–31.
18. JA Mead, 1981. A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils. Australian Journal of Soil Research 19(3) 333 – 342.
19. Jakob Johansson, Fredrik Normann, Nadin Sarajlic, and Klas Andersson. Technical-Scale Evaluation of Scrubber-Based, Co-Removal of NO_x and SO_x Species from Flue Gases via Gas-Phase Oxidation. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 21904–21912.
20. Jianzhi Zhao, Baosheng Jin, Zhaoping Zhong. The Degree of Desulphurization of a Limestone/Gypsum Wet FGD Spray Tower using Response Surface Methodology. Chem. Eng. Technol. 2007, 30, No. 4, 517–522.

21. Jinxi Zhou, Hewen Wang. Study on efficient removal of SO_x and NO_x from marine exhaust gas by wet scrubbing method using urea peroxide solution. *Chemical Engineering Journal* 390 (2020) 124567.
22. Jose Guillermo Rivera Letelier, 2016. Diseño y Evaluación de Costos para la Implementación de una Torre Didáctica de Aspersión, Para Desulfuración de Gases de Combustión.
23. José Mateo Payá, 2020. Tratamiento de emisiones de COVs en la industria química farmacéutica mediante oxidación térmica regenerativa.
24. Kaiqi Jiang, Hai Yua, Linghong Chenb, Mengxiang Fangb, Merched Azzia, Aaron Cottrella, Kangkang Lia. An advanced, ammonia-based combined NO_x/SO_x/CO₂ emission control process towards a low-cost, clean coal technology. *Applied Energy* 260 (2020) 114316.
25. Kenneth C. Schiffner, 2014. *Air Pollution Control Equipment Selection Guide*, p. 131.
26. Laura Fernández Rivas, 2015. El papel de los óxidos de nitrógeno en el Cambio Climático. Efectos sobre la salud.
27. Lucas, D., Brown, N.J., 1982. Characterisation of the Selective Reduction of NO by NH₃. *Combustion and Flame* 47, 219–234.
28. Lyon, R.K., Hardy, J.E., 1986. Discovery and development of thermal DeNO_x process. *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals* 25 (1), 19–24.
29. Marek Pronobis, Robert Wejkowski, Katarzyna Jagodzińska and Tomasz Kress, 2017. Simplified method for calculating SNCR system efficiency. *E3S Web of Conferences* 14, 02003.
30. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino del Gobierno de España, 2009. Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea. *Sistemas de Gestión y Tratamiento de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico*.
31. Muzio, L.J., Arand, J.K., Teixeira, D.P., 1976. Gas phase decomposition of nitric oxide in combustion products. In: *16th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, pp. 199–208.

32. Naciones Unidas, 1997. Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.
33. NASA, 2020. Airborne Nitrogen Dioxide Plummets Over China. <https://earthobservatory.nasa.gov>
34. Nam, C.M., Gibbs, B.M., 2000. Selective non-catalytic reduction of NO_x under diesel engine conditions. Symposium (International) on Combustion 28 (1), 1203–1208.
35. Nam, C.M., Gibbs, B.M., 2002. Application of the thermal DeNO_x process to diesel engine DeNO_x: An experimental and kinetic modelling study. Fuel 81 (10), 1359–1367.
36. Nova I., Beretta A., Groppi G., Lietti L., Tronconi E., Forzatti, P., 2006. Monolithic Catalysts for NO_x Removal from Stationary Sources. Flow Turbulence Combust (2018) 100:301–340.
37. Pope CA et al. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. Journal of the American Medical Association, 287:1132–1141.
38. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR). <https://prtr-es.es>
39. Rodríguez Rosa, A.; Echegaray Marcelo, E.; Castro, María; Palacios, Carlos; Hektor, Klaus; Udaquiola, Stella. Modelo y diseño de tren de lavado de gases provenientes de la incineración de residuos. Ingeniería, vol. 12, núm. 3, septiembre-diciembre, 2008, pp. 5-14.
40. Schmidt B., Stichlmair K. (1991). Two-phase flow and mass transfer in scrubbers. Chem. Eng. Technol. 14: 162–166.
41. Silver, J.A., 1983. The effect of sulphur on thermal DeNO_x process. Combustion and Flame 53, 17–21.

42. Sowa, W.A., Dill, J.W., Pohl, J.H., Yang, S.C., 1992. Thermal DeNO_x: process definition and enhancement, Spring Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, Corvallis, OR, pp. 1–26.
43. Tamás Benko, Péter Mizsey. Comparison of flue gas desulphurization processes based on life cycle assessment. *Chemical Engineering* 51/2 (2007) 19–27.
44. Tefera Zelalem Tumsa, See Hoon Lee, Fredrik Normann, Klas Andersson, Sima Ajdari, Won Yang. Concomitant removal of NO_x and SO_x from a pressurized oxy-fuel combustion process using a direct contact column. *Chemical Engineering Research and Design* 131 (2018) 626–634.
45. Tomoyuki Kuroki, Member, IEEE, Shunto Nomura, Haruhiko Yamasaki, Member, IEEE, and Masaaki Okubo, Senior Member, IEE. Performance of a Wet-Type Nonthermal Plasma Reactor for NO_x, SO_x, and Wastewater Treatment. *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS*, VOL. 56, NO. 6, NOVEMBER/DECEMBER 2020.
46. UPV, 2020. El confinamiento y la reducción de la actividad económica para luchar contra el COVID-19 reducen un 64% de media la contaminación del aire en España.
47. Zengqiang Tan, Guoping Niu, Quan Qi, Mengwei Zhou, Baohui Wu, and Wei Yao. Ultralow Emission of Dust, SO_x, HCl, and NO_x Using a Ceramic Catalytic Filter Tube. *Energy Fuels* 2020, 34, 4173–4182.
48. WANG HaiLin, NIE Lie, LI Jing, WANG YuFei, WANG Gang, WANG JunHui & HAO ZhengPing. Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries.
49. William M. Vataavuk, William L. Klotz, Robert L. Stallings, 1999. Controles de COV. EPA 452/B-02-002.

7. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Registro de contaminantes del PRTR	27
Tabla 2: Concentraciones de contaminantes	28
Tabla 3: Caudales de contaminantes	28
Tabla 4: Propiedades del adsorbente	64
Tabla 5: Dimensiones de las conducciones	72

8. ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en China I.....	3
Fig. 2: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en China II.....	4
Fig. 3: Descenso en la concentración de dióxido de nitrógeno en Valencia.....	4
Fig. 4: Restablecimiento de los niveles de contaminación tras el fin de las medidas de confinamiento.....	5
Fig. 5: Límites de emisión del oxidador térmico regenerativo.....	11
Fig. 6: Estructura de Lewis del dióxido de azufre.....	13
Fig. 7: Estructura de Lewis del trióxido de azufre.....	13
Fig. 8: Estructura de Lewis del monóxido de nitrógeno.....	16
Fig. 9: Estructura de Lewis del dióxido de nitrógeno.....	16
Fig. 10: Esquema del proceso.....	30
Fig. 11: Esquema del proceso.....	32
Fig. 12: Filtro cerámico tubular.....	33
Fig. 13: Esquema de columna de adsorción de contacto directo.....	34
Fig. 14: Configuración High Dust.....	36
Fig. 15: Configuración Low Dust.....	37
Fig. 16: Configuración Tail End.....	37
Fig. 17: Esquema básico del proceso de tratamiento.....	39
Fig. 18: Eficacia de eliminación de NO en función de la temperatura y el ratio molar.....	44
Fig. 19: Equipo SmartNOx para reducción no catalítica selectiva.....	46
Fig. 20: Variación de la cantidad de NO residual con la temperatura.....	47
Fig. 21: Temperaturas características de operación para la eliminación de óxidos de nitrógeno.....	48
Fig. 22: Evolución de los compuestos de nitrógeno con el tiempo.....	49
Fig. 23: Esquema general de un proceso de desulfuración por lavado húmedo.....	51
Fig. 24: Esquema simplificado de un proceso de desulfuración por lavado húmedo.....	52
Fig. 25: Influencia de la velocidad del gas en la eficacia del lavado húmedo.....	54
Fig. 26: Boquilla de inyección de lechada.....	59
Fig. 27: Esquema del proceso de adsorción.....	60
Fig. 28: Principales compuestos orgánicos volátiles de cada sector industrial.....	63
Fig. 29: Esquema del tratamiento del gas residual.....	74
Fig. 30: Diagrama de Gantt para la implantación del nuevo sistema de tratamiento de gases residuales.....	76

PRESUPUESTO

El presupuesto del proyecto se ha realizado en base a los precios de catálogos oficiales de los equipos y materiales requeridos para la fabricación del sistema de tratamiento de gases diseñado. No obstante, en la práctica es muy común que los presupuestos para cada comprador varíen notablemente en función del importe de la compra a realizar, el estado del mercado, si el comprador es un cliente habitual del proveedor y factores similares.

En cualquier caso, se han elaborado un presupuesto representativo en que se muestran los gastos del proyecto, desglosados en cuatro partidas correspondientes a los equipos de tratamiento, equipos auxiliares, mano de obra y costes de operación. Así, para el cálculo del presupuesto final se ha incluido el importe correspondiente al adsorbente, que no requiere suministro adicional a corto plazo, y a las cantidades de urea y cal correspondientes a un año de operación del sistema de tratamiento. Respecto a los precios que a continuación se muestran, todos incluyen los correspondientes impuestos, de modo que el importe de cada uno de ello se corresponde con su precio final de venta.

1. EQUIPOS DE TRATAMIENTO

En esta partida, se han incluido los costes asociados a la adquisición de los equipos principales, en los que tiene lugar los procesos químicos de reducción de NO_x, absorción de SO_x y adsorción de COVs. Adicionalmente, se ha considerado como un equipo principal el tanque de amoníaco que alimenta el sistema de reducción no catalítica selectiva.

Según lo presentado en la memoria técnica del proyecto, se requiere una unidad de cada uno de los equipos, salvo en el caso de la torre de adsorción, siendo en este caso necesario adquirir tres unidades.

Tabla 1: Partida de equipos de tratamiento principales

Concepto	Unidad	Coste unitario (€)	Mediciones	Importe (€)
Equipo inyección SNCR	Unidad	5,000	1	5,000
Tanque de amoníaco	Unidad	2,500	1	2,500
Torre de rociado	Unidad	10,000	1	10,000
Torre de adsorción	Unidad	4,000	3	12,000
SUBTOTAL				29,500

2. EQUIPOS AUXILIARES

Se han considerado equipos auxiliares aquellos materiales de construcción indispensables para el adecuado funcionamiento del sistema, excluyendo aquellos que suponen un gasto continuo, que se han atribuido a costes de operación.

Así pues, se engloban en este concepto las tuberías, bombas, válvulas y medidor de Ph presentadas en el apartado de equipos auxiliares de la memoria técnica del trabajo, en el cual se puede consultar el origen de las mediciones que aquí se plasman.

Tabla 2: Partida de equipos auxiliares

Concepto	Unidad	Coste unitario (€)	Mediciones	Importe
Tubería 0,70 mm	Metros	50	31	1,550
Tubería 0,12 mm	Metros	20	15	300
Tubería 0,05 mm	Metros	10	7,5	75
Bomba STH 40/160B	Unidad	1,150	1	1,150
Válvula DMA	Unidad	200	3	600
Válvula MD	Unidad	50	1	50
Phmetro AMI	Unidad	400	1	400
SUBTOTAL				4,125

3. MANO DE OBRA

En esta partida se han tenido en cuenta los costes humanos del proyecto, considerando tanto las horas empleadas por el estudiante y el profesor tutor responsables del desarrollo de este proyecto, con un coste de 15 €/h y 45 €/h, respectivamente, como los empleados en la obra para la instalación de los equipos.

Respecto a estos últimos, se ha considerado necesario disponer de un equipo de cuatro peones liderado por un jefe de obra a cargo de la obra, teniendo cada uno de ellos una participación de 1,000h, correspondiente a 125 jornadas laborales.

Tabla 3: Partida de mano de obra

Concepto	Unidad	Coste unitario (€)	Mediciones	Total (€)
Estudiante	h	15	350	5,250
Tutor	h	45	50	2,250
Jefe de obra	h	20	1,000	20,000
Peón de obra	h	10	4,000	40,000
SUBTOTAL				67,500

4. COSTES DE OPERACIÓN

Una vez considerados los gastos iniciales del proyecto, se deben tener en cuenta los costes de los materiales fungibles indispensables para el funcionamiento de los equipos, concretamente el amoníaco que actúa como catalizador para la reducción de los óxidos de nitrógeno, la cal responsable de la absorción de óxidos de nitrógeno y el adsorbente necesario para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles.

Al ser consumidos, el presupuesto relativo a esta partida depende del tiempo de operación considerado. Como se ha presentado en el inicio de este documento, se ha considerado el coste de operación de un año para la cal y el amoníaco, así como los requerimientos de carbón, que se han de realizar desde el inicio.

Tabla 4: Partida de mano de obra

Concepto	Unidad	Coste unitario (€)	Mediciones	Total (€)
Disolución de amoníaco	Litros	1,3	21,965	28,554.5
Cal	Kilogramos	0,25	650	162,5
Adsorbente	Kilogramos	2	96,000	192,000
SUBTOTAL				220,717

5. PRESUPUESTO FINAL

A continuación, se calcula el presupuesto final como la suma de las cuatro partidas presupuestarias anteriores:

Tabla 5: Presupuesto total

Partida	Coste
Equipos de tratamiento	29,500
Equipos auxiliares	4,125
Mano de obra	67,500
Costes de operación	220,717
TOTAL	321,842

De acuerdo con el desglose mostrado y las mediciones correspondientes, el presupuesto total del proyecto es de **Trescientos veintiún mil ochocientos cuarenta y dos euros**, de los cuales, la mayor partida se corresponde con la inversión para la adquisición del adsorbente, no obstante, cabe destacar que este concepto es una inversión a largo plazo, ya que no es un coste anual como el suministro de cal o de amoníaco.

Adicionalmente, la venta de adsorbente se encuentra valorada para sacos de hasta 25 kg, que es la mayor unidad de venta en el catálogo de la compañía, por lo que ha sido este precio el que se ha tenido en cuenta para el presupuesto expuesto. Por ello, muy probablemente sería posible negociar la reducción de precios con los proveedores, tanto del resto de equipos como, principalmente, con los proveedores de adsorbentes. Así, es posible que en última instancia el presupuesto real del proyecto sea menor.