

INCINERACIÓN MEJORADA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES MEDIANTE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO: MODELAMIENTO CINÉTICO

A. I. MARTÍNEZ*

Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia

Se ha demostrado que la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en la incineración de compuestos orgánicos volátiles como heptano y clorobenceno incrementa la destrucción de estas substancias. Se desarrollaron modelos cinéticos detallados para este proceso de incineración mejorada. Para el heptano, el modelo tiene 144 reacciones con 44 especies químicas y para el clorobenceno 212 reacciones con 62 especies. Se utilizó el código de computación CHEMKIN en las simulaciones y se hicieron análisis de sensibilidad usando el código SENKIN. Los datos termodinámicos necesarios para la modelación se calcularon usando el método de adición de grupos de Benson y el código THERM. Se encontró que el efecto de mejoramiento se produce en el caso del heptano por la disociación térmica de la molécula de peróxido en dos radicales OH^\bullet , seguida por la abstracción de un hidrógeno de la molécula de heptano por un radical OH^\bullet . Para el caso no mejorado (sin adición de H_2O_2) las reacciones claves son los rompimientos térmicos de la molécula de heptano en dos radicales alquilo. Para el clorobenceno el principal camino de destrucción parece ser el ataque de radicales HO_2^\bullet que genera un radical fenoxi; los radicales HO_2^\bullet son suministrados indirectamente por el peróxido a través de ataque de radicales OH^\bullet sobre las moléculas de H_2O_2 , y por medio de otras reacciones posteriores. Esta es una posible explicación para el hecho experimental observado de que se necesitan concentraciones más altas de H_2O_2 para el clorobenceno que para el heptano.

The addition of hydrogen peroxide (H_2O_2) into a stream of heated air containing volatile organic compounds (VOCs), such as heptane and chlorobenzene, has been found to increase the destruction of those VOCs. Detailed kinetic models for the enhanced incineration of heptane (44 chemical species, 144 reactions), and chlorobenzene (62 species, 212 reactions) were developed. The computer code CHEMKIN was used for the model simulations, and sensitivity analyses were performed using the SENKIN code. Additional thermodynamic data needed for the model were calculated using the group addition method of Benson, and the computer code THERM. It was concluded that the H_2O_2 enhancement effect in the oxidation of heptane occurs by the thermal dissociation of the peroxide molecule, providing two OH^\bullet radicals, followed by hydrogen abstraction of the heptane molecule by the OH^\bullet radicals. In the unenhanced case, the key reaction is the thermal dissociation of the heptane molecule into two radicals. For chlorobenzene, the major VOC destruction pathway seems to be the attack of an HO_2^\bullet to generate the phenoxy radical. The HO_2^\bullet radicals are indirectly supplied by the peroxide through OH^\bullet radical attack on other H_2O_2 molecules, and by other downstream reactions. This is a plausible explanation for the experimental observation of the need of much higher concentrations of H_2O_2 with chlorobenzene than with heptane, and for the apparent delay in the destruction of chlorobenzene.

Palabras claves: peróxido de hidrógeno, VOCs, incineración, modelamiento

* A quien debe ser enviada la correspondencia

INTRODUCCIÓN

La generación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por su sigla en inglés) es motivo de mucha preocupación para los productores de estos desperdicios, los entes regulatorios, los investigadores y el público en general, por los problemas que conllevan su tratamiento y disposición. Una tecnología de tratamiento que responde de forma apropiada a la necesidad de disponer definitivamente de ellos es la incineración (Oppelt, 1987; Dempsey y Oppelt, 1993), pero sus costos pueden ser altos debido a que las regulaciones exigen altas eficiencias de destrucción y remoción (DRE, por su sigla en inglés), 99,99% para unos compuestos y hasta 99,9999% para otros. Esto implica equipos de gran tamaño para lograr los tiempos de residencia (dos a seis segundos), y un alto consumo energético para lograr altas temperaturas (usualmente entre 1.173 K y 1.673 K).

Por consiguiente, una idea para reducir los costos de capital y operación, es la utilización, de mejoradores que permitan lograr niveles similares de destrucción a temperaturas más bajas o con tiempos de residencia menores. Con ese propósito se investigó el efecto de adicionar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como mejorador en la incineración de dos VOCs, n-heptano y clorobenceno, los cuales son representativos de grupos estructurales claves: los alcanos y los aromáticos clorinados.

Se propuso además el desarrollo de modelos cinéticos detallados para los mecanismos químicos con el propósito de estudiar los mecanismos de reacción y el comportamiento de los mejoradores. Estos modelos pueden servir para simular procesos de incineración o combustión, predecir la eficiencia de destrucción del VOC y la emisión de productos de combustión incompleta (PICs, por su sigla en inglés).

La destrucción de los residuos orgánicos sucede en gran parte en la zona de post-llama del incinerador, donde por lo general son introducidos en forma líquida, de tal manera que el proceso de incineración puede considerarse como la oxidación a altas temperaturas de vapores orgánicos. El mecanismo de reacción de este proceso oxidativo está compuesto de una red de muchas reacciones, las cuales se inician por el ataque de radicales sobre las moléculas del VOC. Los radicales más importantes que participan en estas reacciones son: hidroxil (OH^\bullet), hidroperoxil (HO_2^\bullet), átomos de hidrógeno (H^\bullet), y átomos de oxígeno (O^\bullet). Una vez se alcanza la concentración adecuada de estos radicales, el pro-

ceso de oxidación avanza a alta velocidad a través de diferentes caminos de reacción.

Con este conocimiento, se propone que la adición de fuentes de radicales puede mejorar la cinética de la incineración de los VOCs y compuestos orgánicos peligrosos y, en consecuencia, aumentar su destrucción global. Sustancias como el peróxido de hidrógeno y el ozono, que pueden tener estas características, han sido ensayadas, encontrándose que este último es efectivo para alcanos, pero que prácticamente no muestra ningún efecto sobre la destrucción de los aromáticos clorinados (Clausen *et al.*, 1992). Por esta razón la investigación se ha enfocado hacia la utilización del peróxido como mejorador.

METODOLOGÍA

Parte experimental

Una descripción completa de los experimentos de laboratorio y sus resultados se ha publicado anteriormente (Cooper *et al.*, 1991 y Martínez *et al.*, 1993), por eso sólo se incluye un resumen de ellos en este artículo. Se realizaron experimentos de laboratorio adicionando peróxido de hidrógeno durante la incineración de VOCs diluidos en aire a concentraciones bajas (1.000 ppm en volumen), para obtener la concentración deseada de H_2O_2 en el gas. Las soluciones líquidas de peróxido de hidrógeno se inyectaron a diferentes concentraciones (0,19% a 1,5% para las corridas con heptano, y 1,5% a 30% para las de clorobenceno), y los flujos de inyección se ajustaron de acuerdo con el tiempo de residencia del experimento.

Los experimentos incluyeron entre cuatro y cinco concentraciones diferentes de H_2O_2 y una corrida en que el peróxido se reemplazó por agua para ensayar el caso de no inyección. En todos los casos se mantuvo constante la relación de moles del mejorador más aire de solución a moles de VOC-aire. Para obtener los datos destinados al análisis de la cinética se condujeron experimentos isotérmicos a cuatro o cinco temperaturas diferentes. La matriz experimental también incluyó de cuatro a seis tiempos de residencia diferentes en el reactor. Muchos experimentos previos fueron realizados para determinar el rango de los parámetros de operación, así como experimentos adicionales para establecer la precisión de los datos y la reproducibilidad.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron: para el heptano, 910 K - 960 K, tiempos de residencia entre 0,26 s y 0,91 s, y concentraciones de H_2O_2 que variaron desde sin inyección (0 ppm) hasta 380 ppm

en volumen. Para el clorobenceno, las temperaturas variaron entre 958 K y 1.023 K, los tiempos de residencia entre 0,3 s y 1,9 s, y las concentraciones de H_2O_2 entre sin inyección hasta 9.238 ppm.

Equipo experimental

El diagrama del equipo experimental se presenta en la Figura 1. El reactor utilizado fue un tubo de cuarzo de 2 m de longitud y 6 mm de diámetro, calentado externamente en un horno Lindberg de tres zonas, y control de temperatura en cada una de ellas. La temperatura real del gas se midió en dos puntos con termocuplas tipo K insertadas axialmente en los dos extremos.

Un saturador dual y un sistema de baño de hielo permitieron la preparación de concentraciones saturadas de VOC en aire a 273 K; una corriente de aire de arrastre se "burbujeó" a través del VOC líquido, y la corriente saturada resultante se combinó con una corriente de aire de dilución para obtener la concentración deseada de 1.000 ppm. El caudal total de gases se ajustaba para lograr el tiempo de residencia deseado.

El peróxido de hidrógeno líquido se inyectó con una jeringa de aguja fina colocada coaxialmente a la entrada del reactor, de tal manera que al fluir las gotas de peróxido eran barridas y evaporadas por el gas. La zona de entrada se mantuvo aproximadamente a 473 K con una cinta de calentamiento. Para controlar el caudal de líquido se utilizó una "bomba para jeringa" (Sage Instruments Modelo 355) con 10 cm³ de capacidad.

A la salida del reactor los gases calientes fueron rápidamente enfriados usando un alto caudal de aire ("quenched") para parar las reacciones de destrucción. Las concentraciones del VOC a la entrada y a la salida, así como las de los PICs más importantes, fueron medidos utilizando cromatografía de gas en línea (el cromatógrafo de gas fue un GC Fisher Scientific Serie 2.400 con detector de ionización de llama, FID, y una columna SE 30 Chromosorb P, malla 80/100, 1,50 m x 32 mm). Los valores actuales de las concentraciones se obtuvieron aplicando factores de corrección por la dilución; las concentraciones de monóxido de carbono (CO) se midieron en línea con un analizador de CO (Thermo Electron Modelo 48).

Modelamiento

Un modelo cinético mecanístico queda bien definido al establecer las reacciones y el mecanismo que lo componen; se identifican los caminos de reacción

principales y se determinan las ratas de reacción y su dependencia de la temperatura (Frenklach, 1984). Se necesitan al menos cinco pasos para hacer las predicciones de la DRE y de la composición de los gases de combustión por medio del modelamiento cinético detallado:

1. Desarrollar el conjunto de reacciones químicas que componen el mecanismo y las constantes de ratas de reacción.
2. Desarrollar el conjunto de reacciones de gobierno que describen el régimen de operación del reactor específico.
3. Suministrar las propiedades termodinámicas de todas las especies.
4. Contar con un programa de computación capaz de resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs, por las siglas en inglés) que representan la cinética y las ecuaciones de balance de masa.
5. Hacer los análisis de sensibilidad para obtener una indicación sobre la secuencia de las reacciones, los caminos de reacción y el orden de importancia de las reacciones individuales.

El código de computación Chemkin II (Kee et al., 1991a) fue utilizado para la modelación. Las reacciones químicas se desarrollaron inicialmente por medio de una detallada revisión de la bibliografía y una extrapolación justificada, hacia reacciones probables. Los resultados detallados del modelamiento se muestran en la disertación doctoral de Martínez (1993).

El reactor tubular usado en estos experimentos se consideró como un reactor de pistón isotérmico, lo cual permite representar las ecuaciones de gobierno a través de los balances de masa, por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{w_i W_i}{\rho} \quad (1)$$

donde Y_i , es fracción másica de la especie i , t es tiempo en el reactor, w_i es la rata de producción molar neta, W_i es el peso molecular y ρ es la densidad de los gases, la cual es constante para presión y temperatura constantes.

Las N ecuaciones (una para cada especie del mecanismo) constituyen el conjunto de ODEs que deben

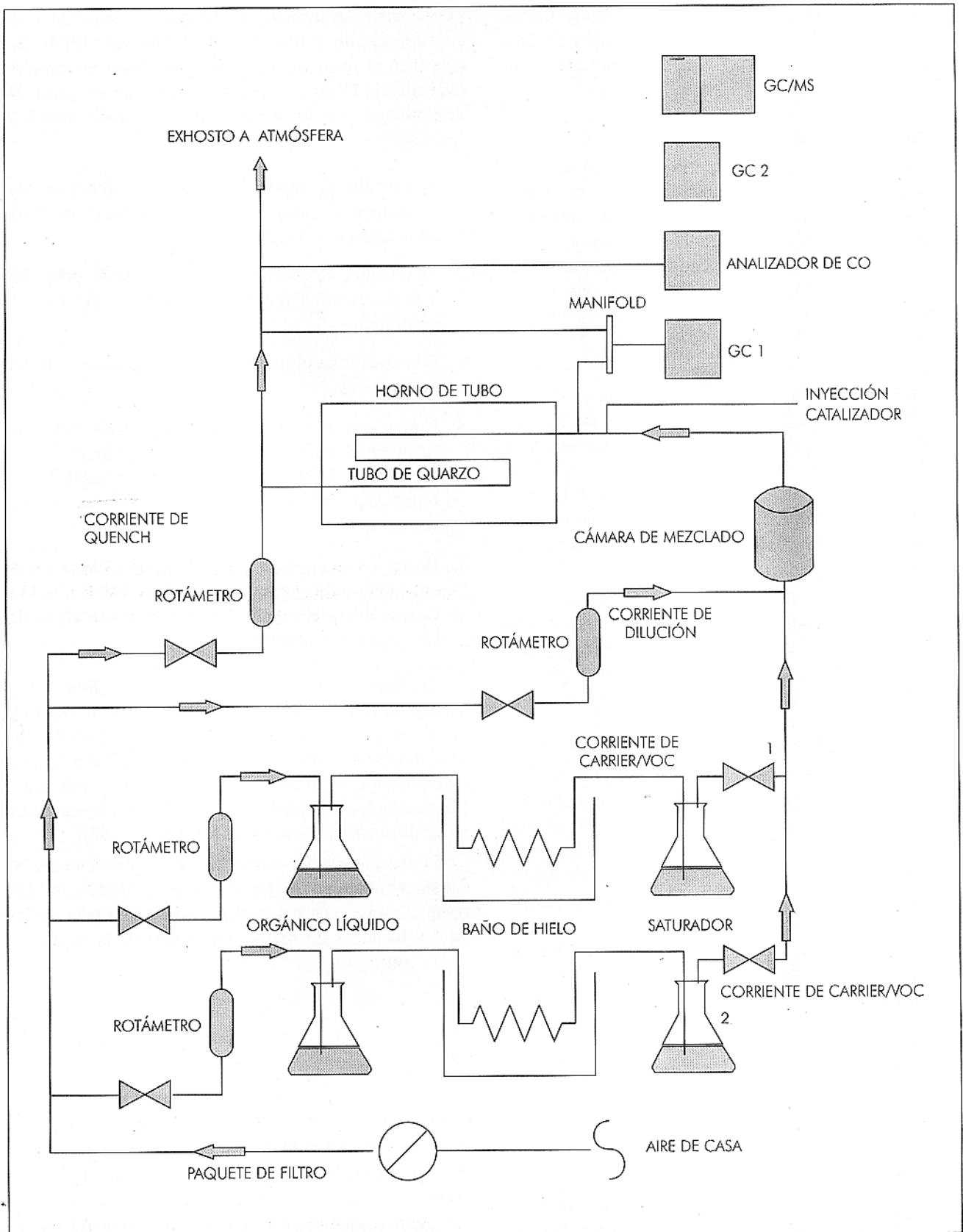


Figura 1. Diagrama de flujo del dispositivo experimental

resolverse simultáneamente para solucionar el problema. La expresión para la rata de la reacción j hacia adelante se da en la forma de la expresión modificada de Arrhenius:

$$k_{fj} = A_j T^{b_j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad (2)$$

donde el factor pre-exponencial A_j , el exponente de la temperatura b_j , y la energía de activación E_j se toman normalmente de la literatura o del experimento o pueden ser estimados, y R es la constante de los gases.

Para calcular las ratas inversas de las reacciones reversibles se usa la constante de equilibrio. La relación entre las constantes de las ratas y la constante de equilibrio en unidades de concentración, K_c está dada por la expresión:

$$k_{rj} = \frac{k_{fj}}{K_{c_j}} \quad (3)$$

y la constante de equilibrio en unidades de concentración se relaciona con la constante de equilibrio en unidades de presión, K_p por:

$$K_{c_j} = K_{p_j} \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^L \nu_{ij}} \quad (4)$$

donde P_{atm} denota una presión de 1 atm, ν_l representa el coeficiente estequiométrico de la especie química l , y K_p puede determinarse de propiedades termodinámicas, usando la siguiente expresión:

$$K_{p_j} = \exp\left(\frac{\Delta S_j^0}{R} - \frac{\Delta H_j^0}{RT}\right) \quad (5)$$

donde S_i^0 y H_i^0 son la entropía y la entalpía a condiciones estándar, respectivamente.

Las propiedades termodinámicas de las especies químicas que participan en el mecanismo se encuentran en Chemkin como funciones polinomiales de la temperatura (Kee, 1991b). Para aquellas que no aparecen tabuladas en Chemkin, se utilizaron métodos de estimación (Benson, 1976) usando el principio de aditividad de grupos. El código de computación Therm (Ritter, 1991; Bozelli y Ritter, 1990) se utilizó para estos cálculos y para el ajuste de curvas.

El uso de análisis de sensibilidad es un paso importante en el modelamiento cinético detallado, pues permite inferir la importancia relativa de cada reacción en la destrucción o generación de una especie en

particular. Con tal análisis, las reacciones se pueden revisar, descartar o poner en orden de importancia. Los análisis de sensibilidad dan una visión única de la secuencia de las reacciones, lo cual ayuda a la comprensión de los mecanismos de mejoramiento o inhibición.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados experimentales

Los resultados de los experimentos para el heptano y clorobenceno, usando peróxido como mejorador, se muestran en las Tablas 1 y 2, donde se puede observar que el incremento de la destrucción con el aumento de la concentración de peróxido agregado es evidente, y que las cantidades de mejorador necesarias para obtener DREs equivalentes son más altas para el compuesto aromático clorinado que para el alcano.

El efecto mejorador varía entonces con la cantidad de aditivo utilizado y su concentración, con la temperatura, y según el VOC que se quiere destruir. El término "mejoramiento" puede definirse cuantitativamente como el efecto multiplicativo sobre la DRE. Por ejemplo, para el caso del heptano a 948 K y 0,53 s de tiempo de residencia, la DRE aumentó de 40% (sin inyección) a 80% (con 380 ppm de H_2O_2), lo cual da un factor de mejoramiento de 2,0.

Resultados de la modelación

Formación del grupo de radicales: el papel del peróxido de hidrógeno

La formación del grupo de radicales OH^\bullet , H^\bullet , y O^\bullet durante la oxidación térmica sin llama se logra a través de reacciones de los radicales resultantes de las reacciones de iniciación. Las principales de esas reacciones (Westbrook y Dryer, 1984) para el caso no mejorado son:



Las primeras tres reacciones generan dos radicales cada una y la cuarta da el radical H^\bullet , el cual produce nuevos radicales por medio de la primera reacción.

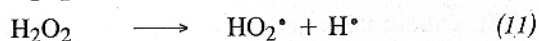
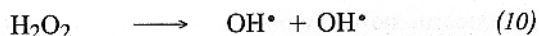
Al inyectar peróxido de hidrógeno a una corriente de gases calientes, éste se disocia térmicamente de acuerdo con las siguientes reacciones:

Tabla 1. Concentración remanente de n-heptano (ppm)

Temperatura reactor (K)	Tiempo residencia(s)	Concentración peróxido de hidrógeno (ppm)				
		0	47	94	190	380
910	0,27	950	940	940	900	870
910	0,37	940	980	940	890	880
910	0,46	920	910	880	860	820
910	0,55	920	880	870	800	780
910	0,73	900	840	830	820	780
910	0,91	890	740	700	660	590
923	0,27	920	860	830	790	690
923	0,36	900	900	850	790	730
923	0,45	890	840	800	760	700
923	0,54	880	740	730	720	640
923	0,72	860	690	640	580	520
923	0,90	820	660	620	570	500
935	0,27	890	850	840	800	740
935	0,36	880	820	810	750	640
935	0,44	860	760	750	710	640
935	0,53	820	760	730	670	590
935	0,71	790	550	470	440	360
935	0,89	780	330	320	300	260
948	0,26	820	740	710	640	560
948	0,35	760	640	600	560	520
948	0,44	690	420	360	310	300
948	0,53	600	400	340	280	200
948	0,70	410	220	190	170	150
948	0,88	330	140	130	120	60
960	0,26	660	490	460	400	350
960	0,35	580	430	440	340	340
960	0,43	520	280	260	210	160
960	0,52	490	230	200	180	140
960	0,69	290	0	0	0	0
960	0,87	210	0	0	0	0

Tabla 2. Concentración remanente de clorobenceno (ppm)

Temperatura reactor (K)	Tiempo residencia(s)	Concentración de peróxido de hidrógeno (ppm)					
		NI	0	399	805	1632	3363
958	0,3	947	990	964	904	851	827
958	0,5	859	933	888	869	844	777
958	0,7	926	898	879	851	840	768
973	0,3	876	919	854	848	800	719
973	0,5	909	883	854	835	778	712
973	0,7	878	786	774	762	731	694
973	1,0	717	701	688	679	690	695
998	0,3	770	744	715	685	613	580
998	0,5	548	649	644	623	610	558
998	0,7	473	526	496	489	462	456
998	1,0	370	441	428	425	422	413
1023	0,3	301	426	401	373	348	315
1023	0,5	145	278	254	245	231	204
1023	0,7	59	121	118	148	130	126
1023	1,0	51	70	69	59	52	48



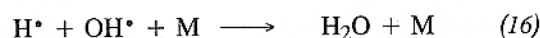
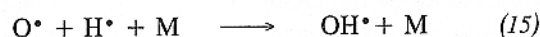
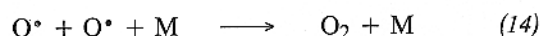
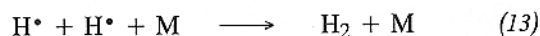
Estas reacciones producen dos radicales por cada molécula de peróxido disociada. La reacción (10) es más probable porque el rompimiento del enlace O-O requiere menos energía (34 kcal/mol) que el rompimiento del enlace HOO-H (260 kcal/mol) en la reacción (11) (Sanderson, 1989). La disociación del peróxido de hidrógeno ocurre muy rápidamente al ser inyectado dentro de un reactor caliente, probablemente en apenas milisegundos.

Si hay concentraciones más altas de peróxido de hidrógeno la siguiente reacción puede ocurrir:



El radical hidroperoxil (HO_2^\bullet) no es tan reactivo como los H^\bullet , O^\bullet , ó OH^\bullet y, por lo tanto, juega un papel menor en la oxidación de los alcanos, pero puede ser importante en la oxidación de aromáticos como se describe más adelante.

Las reacciones de terminación son aquellas que consumen dos radicales:

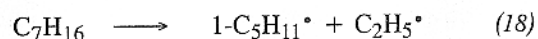
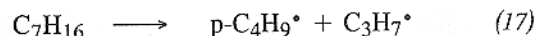


donde M representa, para las colisiones, la molécula de cualquiera de las especies en el gas.

El mecanismo de incineración del heptano

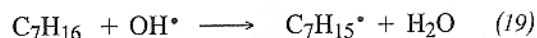
El mecanismo de oxidación térmica está compuesto por una compleja red de reacciones de ramificación y propagación; la presencia de un grupo de radicales muy activos es responsable de que el proceso de oxidación ocurra rápidamente, con conversión sucesiva a fragmentos cada vez más pequeños, llegando eventualmente a especies C_2 y C_1 . La presentación del mecanismo completo para cada compuesto está fuera del alcance de este artículo, sin embargo, se destacan, de manera sucinta los puntos más importantes.

Reacciones de iniciación. En el caso no mejorado las reacciones de iniciación son normalmente las descomposiciones térmicas de la molécula del VOC en dos radicales alquilo. Para el n-heptano estas reacciones son:



En estas reacciones el rompimiento del enlace C-H para producir átomos H es muy lento comparado con el rompimiento de los enlaces C-C (90 kcal/mol).

Reacciones de abstracción. La abstracción de átomos de hidrógeno de la molécula madre (heptano) debido al ataque de pequeños radicales y átomos libres (H^\bullet , O^\bullet , OH^\bullet , HO_2^\bullet) tiene como resultado la formación de los radicales alquilo. Para situaciones de combustible escaso ("fuel lean") y temperaturas de más de 700 K las reacciones con OH^\bullet son las dominantes seguidas en menor medida por las reacciones con átomos O^\bullet . La estimación inicial de la rata de reacción de las reacciones de abstracción se basó en datos experimentales conocidos para moléculas más cortas como propano y butano (Warnatz, 1983), pues la abstracción de átomos H^\bullet de un sitio es similar para los diferentes alcanos.



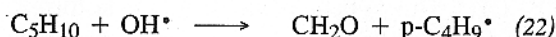
Reacciones de radicales alquilo. Existen cuatro caminos posibles para las reacciones de los radicales alquilo: (1) descomposición térmica con la eliminación de un alqueno que produce un radical alquilo de cadena más corta, (2) reacción con O_2 para producir el alqueno correspondiente a través de abstracción de hidrógeno, (3) reacciones con átomos O^\bullet para formar un aldehído y un radical alquilo, y (4) recombinación o "desproporción" molecular para formar un radical alquilo de cadena más larga y un átomo de hidrógeno.

La vía de descomposición térmica prevalece para los radicales alquilo de cadena más larga, los cuales se descomponen rápidamente para formar alquenos y radicales alquilo, sucesivamente más cortos, que siguen este proceso hasta llegar a radicales etilo ($\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$) o metilo (CH_3^\bullet) (Warnatz, 1983). La formación de uno u otro juega un papel importante en el alcance de las reacciones, pues el CH_3^\bullet es relativamente poco reactivo, ya que no puede descomponerse en otro alquilo más pequeño y tiende más bien a recombinarse, mientras que el $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ puede generar átomos H^\bullet que, como se ha dicho, producen propagación y ramificación del mecanismo.

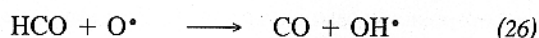
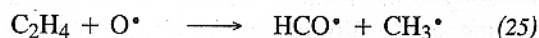
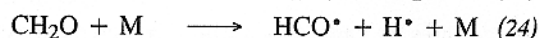
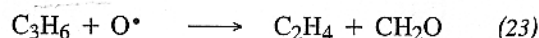


Olefinas intermedias. La oxidación de los alquenos

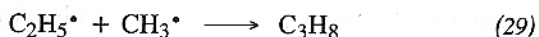
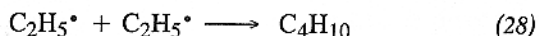
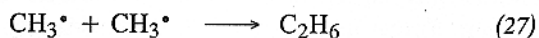
sucede por adiciones al enlace doble y por reacciones de abstracción. Estas reacciones siguen diferentes caminos que pasan usualmente por especies como aldehídos y cetonas hacia CO y H₂. Experimentalmente, se ha encontrado que la formación de aldehídos y cetonas por reacciones con OH•, a altas temperaturas, se produce por adición directa al doble enlace, como sucede con el penteno para el cual los productos serían formaldehído y radical butil:



Mecanismo para los C₄ y menores. Las reacciones para C₄ e hidrocarburos más cortos se han estudiado extensamente y existe acuerdo sobre estos mecanismos. Además, las constantes han sido determinadas experimentalmente (Westbrook y Dryer, 1984; Warnatz, 1983 y Westbrook, 1986). Algunas reacciones importantes que terminan en la formación de monóxido de carbono son las siguientes:



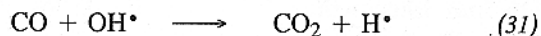
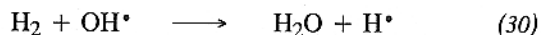
Reacciones finales. Las reacciones de recombinación de los radicales más pequeños son de carácter relativamente terminal para la cadena de reacciones:



Las reacciones de recombinación de los radicales más largos no son importantes porque son superadas por las más rápidas reacciones de descomposición térmica.

La rata de formación de NO_x es rápida sólo a temperatura de llama (alrededor de 1.923 K). Por esta razón las reacciones de NO_x fueron excluidas de esta investigación.

Las reacciones finales incluyen la oxidación de H₂ a agua y la oxidación de CO a dióxido de carbono (CO₂). Estas ocurren, principalmente, por medio de reacciones con los muy reactivos radicales OH• (Warnatz, 1984):



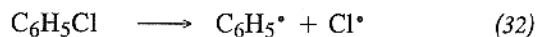
El mecanismo de incineración de clorobenceno

Se asumió un esquema simplificado para la oxidación de clorobenceno caracterizado por los siguientes pasos:

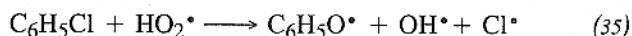
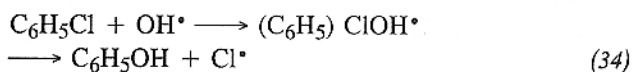
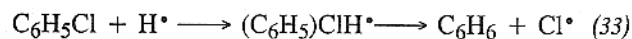
1. Disociación para producir Cl• y radical fenil.
2. Desplazamiento del átomo de Cl• por radicales H•, O•, OH• y HO₂•, siendo los productos principales benceno, radicales fenil, átomos de cloro libres y ácido clorhídrico.
3. Rompimiento del anillo por reacciones de adición con O₂, HO₂•, O•, OH• para formar complejos aromáticos oxigenados. Las especies oxigenadas C₆ se degradan a especies C₅ por pérdida de CO.
4. Procesos oxidativos de las especies C₅ a especies C₄ seguidas por una rápida sucesión de eventos que resultan en muchas especies C₂.
5. Las especies C₂ son oxidadas a CO y más adelante a CO₂.

A continuación se presentan reacciones representativas de los procesos descritos. Una presentación y discusión completa del mecanismo la realizó Martínez (1993).

Reacciones de iniciación. En una situación de pobreza de radicales, la reacción de iniciación puede ser la disociación del clorobenceno (C₆H₅Cl), donde el enlace C-Cl se rompe preferencialmente debido a la baja energía de este enlace, produciendo cloro (Cl•) y radical fenil (C₆H₅•) (Ritter y Bozelli, 1990).



Se puede suponer que otros radicales reaccionarían con el C₆H₅Cl a través de reacciones similares de adición que podrían resultar por descomposición en el desplazamiento de Cl. Por ejemplo con H•, OH•, y HO₂• los resultados son benceno (C₆H₆), fenol (C₆H₅OH) y radical fenoxi (C₆H₅O•), respectivamente:

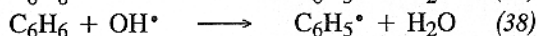


Oxidación del radical fenil. Una situación importante durante la oxidación de aromáticos es la apertura de

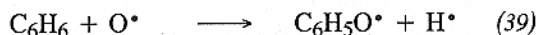
la estructura anular. A las temperaturas de interés de los experimentos los primeros pasos son reacciones con oxígeno molecular (O_2), oxígeno atómico (O^\bullet), o radical hidroperoxil (HO_2^\bullet). La reacción con el O_2 del aire de dilución del VOC es de especial importancia debido a la abundancia de O_2 , y la reacción aparente es una metátesis exotérmica que produce un radical fenoxi ($C_6H_5O^\bullet$), el cual es un producto intermedio clave en la apertura de anillo, y además se convierte en una reacción de ramificación por la producción de un átomo O^\bullet .



Reacciones del benceno. La abstracción de hidrógeno por radicales H^\bullet y OH^\bullet (Bittker, 1991) resulta en radicales fenil:



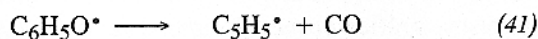
Con átomos de oxígeno el camino más probable es la producción de radical fenoxi:



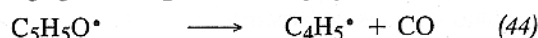
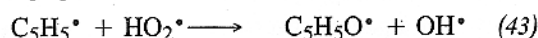
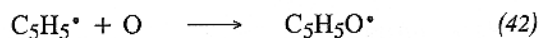
Reacciones del fenol. Las reacciones más probables en una atmósfera oxidante son abstracciones de hidrógeno por los radicales que producen fenoxi, por ejemplo:



Reacciones de fenoxi ($C_6H_5O^\bullet$). La reacción básica de fenoxi produce el radical ciclopentadienilo ($C_5H_5^\bullet$), por expulsión de CO:

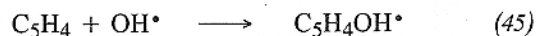


Reacciones del radical ciclopentadienilo ($C_5H_5^\bullet$). El ciclopentadienilo es un radical muy estable. La reacción con O^\bullet y HO_2^\bullet produce radical ciclopentadienonil ($C_5H_5O^\bullet$), el cual lleva a la apertura de la estructura cíclica al producir el radical butadienil ($C_4H_5^\bullet$) y un CO.



La reacción con OH^\bullet da ciclopentadienolil, el cual más tarde se descompone a vinil acetileno (C_4H_4 ,

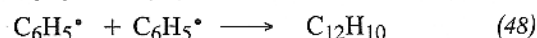
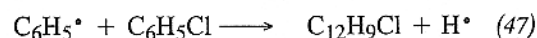
$CH_2=CH-C=CH$) y radical formil (HCO), rompiendo de hecho el anillo.



Reacciones de los C_4 y especies menores. Estas reacciones son en esencia las mismas que se mostraron para el heptano.

Formación de aromáticos polinucleares. Con el correr del tiempo, durante los experimentos, se formaron depósitos negros en varias partes del aparato, especialmente en la parte interna del reactor, a la salida de éste y en las dos primeras válvulas después del reactor. Estos depósitos de carbón (hollín) son comunes durante la oxidación de aromáticos y, especialmente, cuando son clorinados.

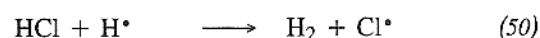
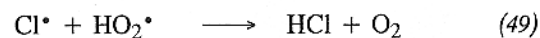
Esos sólidos pueden llegar a ser hasta el 35% de la destrucción del VOC; por lo tanto, las reacciones que llevan a la formación de depósitos deben ser incluidas en un modelo detallado. El análisis del hollín por otros investigadores (Ritter y Bozelli, 1990) ha indicado la presencia de bifenil, clorobifenil, diclorobifenil, terfeniles clorinados y trifenilenos. Algunas reacciones típicas incluidas en el mecanismo son las siguientes:



Efecto del cloro en el mecanismo de incineración.

Como se mencionó antes las reacciones iniciales producen desplazamiento del átomo de Cl, lo cual resulta, ya sea en átomos de Cl^\bullet libres o en HCl. La presencia de estas especies produce inhibición de la oxidación de CO como ha sido mostrado por otros autores (Chang *et al.*, 1987 y Roesler *et al.*, 1992).

El mecanismo global de oxidación del VOC también se inhibe debido a que los radicales atacan al Cl preferiblemente sobre el hidrocarburo, destruyendo los radicales:



Optimización de los modelos

Los modelos mecanísticos básicos desarrollados a partir de la literatura y la teoría, necesitaban ser

optimizados mediante calibración con los datos de DRE experimentales de laboratorio. Este proceso fue iterativo con los siguientes pasos:

1. Determinar las predicciones del modelo usando el código Chemkin con los parámetros iniciales para las ratas de reacción.
2. Analizar las predicciones del modelo usando Chemkin.
3. Determinar las reacciones principales que afectan la destrucción del VOC por análisis de sensibilidad.
4. Comparar estadísticamente las predicciones del modelo con los datos experimentales.
5. Ajustar los parámetros de Arrhenius de algunas reacciones claves para mejorar el desempeño del modelo.
6. Repetir los pasos 4 y 5 según se requiera.

La importancia relativa de las reacciones del sistema en cuanto a la destrucción del VOC se puede medir por medio de coeficientes normalizados de sensibilidad (Tilden *et al.*, 1981), los cuales, en este caso, miden el efecto del cambio de la velocidad de reacción (la constante de Arrhenius, específicamente) sobre la concentración del VOC. Para ello se utilizó un programa de análisis de sensibilidad llamado Senkin (Lutz *et al.*, 1991), contenido dentro del paquete Chemkin.

Las sensibilidades normalizadas permitieron ordenar las reacciones del modelo, de más sensitiva a menos sensitiva. Esta información sirvió de guía para la optimización, y se constituye también en una valiosa herramienta para el análisis de los caminos que sigue la destrucción del VOC.

Las sensibilidades de las reacciones en donde participa el mejorador, observadas dentro del contexto de la relación con las vías principales de destrucción del VOC, ayudaron a identificar las más importantes reacciones en cuanto al efecto del peróxido. Se logró además información adicional acerca del papel de los mejoradores cuando se compararon las sensibilidades según se usara o no adición de H_2O_2 .

Estadística para medir la optimización del modelo

El grado de exactitud del modelo cinético con los datos experimentales se midió con una estadística de la forma:

$$S^2 = \sum \frac{(C_{VOC,e} - C_{VOC,m})^2}{C_{VOC,m}} \quad (52)$$

donde S^2 es la estadística de medición, C_{VOC} se refiere a la concentración del VOC, m y e se refieren al modelo y al experimento, respectivamente.

El proceso iterativo de optimización se hizo por un análisis repetitivo en el cual se asignaron valores a los parámetros cinéticos de las reacciones, es decir, al factor pre-exponencial A y a la energía de activación E en la expresión de Arrhenius, hasta que el valor de la estadística se nivelara, lo cual esencialmente ocurría cuando se daba la condición $S^2 < 100$.

El modelo optimizado para heptano

La lista de las reacciones ajustadas y los nuevos parámetros para las ratas de reacción se dan en la Tabla 3, y el análisis de sensibilidad final para el modelo de heptano modificado se muestra en la Figura 2. De las sensibilidades del modelo se concluye que cuando se agrega H_2O_2 , su disociación térmica a dos radicales OH^* (reacción 10), constituye la reacción más sensitiva (importante) sobre la destrucción del heptano. Esta reacción es seguida en importancia por las reacciones en la que los OH abstraen hidrógenos de la molécula del heptano original (ejemplo reacción 19).

Esto último explica el efecto mejorador del peróxido sobre el n-heptano, en la que los OH^* suplementarios suministrados por la disociación térmica del H_2O_2 inician directamente la destrucción de la molécula de heptano. Un análisis de sensibilidad sin adición de peróxido mostró que la reacción más importante para el caso no mejorado era la disociación térmica del heptano (reacción 18).

En la Figura 3 se muestra la concentración del heptano remanente, tal como lo predice el modelo comparado con el experimento (a las condiciones de 923 K con 190 ppm de H_2O_2). También se muestra en la misma gráfica el modelo inicial no optimizado. La comparación del modelo final con el inicial sirve para demostrar la mejora obtenida en cuanto a predicción por el proceso de optimización. La pendiente inicial de las curvas para los casos mejorados con peróxido resaltan el rápido efecto de los radicales OH^* , los cuales producen una alta destrucción inicial.

Optimización del modelo para clorobenceno

Para optimizar el modelo de clorobenceno se incluyeron aquellas reacciones comunes al modelo del heptano con sus parámetros ya ajustados. Los análisis de sensibilidad se utilizaron otra vez para determinar la importancia relativa de las reacciones en cuanto a destrucción del C_6H_5Cl , con y sin adición de H_2O_2 .

Tabla 3. Reacciones ajustadas para el modelo del heptano

No.	Reaction	A	b	E
1	$C_7H_{16} \longrightarrow p-C_4H_9^{\bullet} + nC_3H_7^{\bullet}$	1×10^{17}	0	81.200
2	$C_7H_{16} \longrightarrow 1-C_5H_{11}^{\bullet} + C_2H_5$	9×10^{17}	0	81.200
8	$C_7H_{16} + O^{\bullet} \longrightarrow 2-C_7H_{15}^{\bullet} + OH^{\bullet}$	6×10^{15}	0	1.068
9	$C_7H_{16} + O^{\bullet} \longrightarrow 3-C_7H_{15}^{\bullet} + OH^{\bullet}$	1×10^{13}	0	1.068
11	$C_7H_{16} + OH^{\bullet} \longrightarrow 1-C_7H_{15}^{\bullet} + H_2O$	5×10^{12}	0	1.800
12	$C_7H_{16} + OH^{\bullet} \longrightarrow 2-C_7H_{15}^{\bullet} + H_2O$	1×10^{11}	0	2.000
13	$C_7H_{16} + OH^{\bullet} \longrightarrow 3-C_7H_{15}^{\bullet} + H_2O$	1×10^{11}	0	2.000
14	$C_7H_{16} + OH^{\bullet} \longrightarrow 4-C_7H_{15}^{\bullet} + H_2O$	$3,3 \times 10^{12}$	0	860
21	$1-C_5H_{11} \longrightarrow 2-C_5H_{11}^{\bullet}$	$9,9 \times 10^{12}$	0	19.000
24	$C_5H_{10} + OH^{\bullet} \longrightarrow p-C_4H_9^{\bullet} + CH_2O$	3×10^{14}	0	0
77	$C_2H_4 + OH^{\bullet} \longrightarrow C_2H_3^{\bullet} + H_2O$	3×10^{14}	0	3.500
98	$CH_3^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CH_3O + O^{\bullet}$	$3,85 \times 10^{13}$	0	29.100
105	$CH_3HCO + O^{\bullet} \longrightarrow CH_3CO^{\bullet} + OH^{\bullet}$	$5,0 \times 10^{12}$	0	1.793
120	$CH_2O + OH^{\bullet} \longrightarrow HCO^{\bullet} + H_2O$	9×10^{13}	0	500
149	$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	3×10^{13}	0	0
154	$H_2O_2 + M \longrightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} + M$	5×10^{16}	0	45.600
158	$OH^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	4×10^{12}	0	1.000

Los coeficientes de las ratas de reacción se dan en la forma de tres parámetros: $k = AT^b e^{-E/RT}$
 A es independiente de la temperatura, unidades $(cm^3/mol)^{n-1}s^{-1}$, donde n es el orden de la reacción
 b es un exponente sin dimensiones
 E está en cal/mol
 R es la constante de los gases, en cal/K-mol

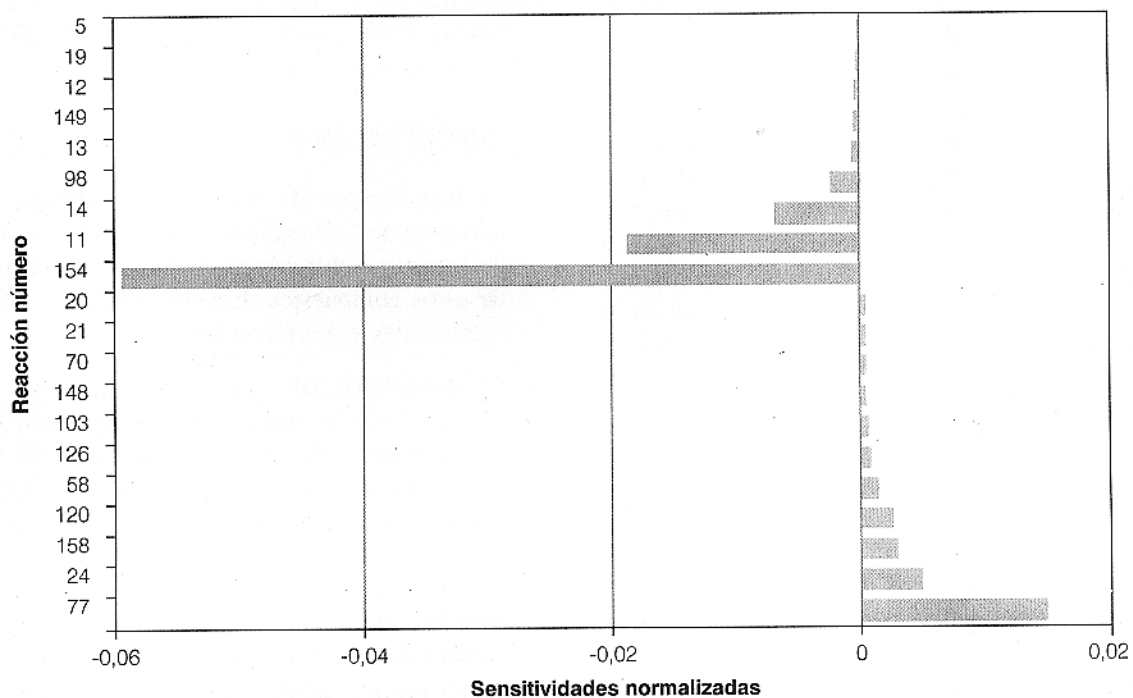


Figura 2. Sensitividad para heptano a 935 K, 94 ppm H₂O₂ y 0,1 seg.

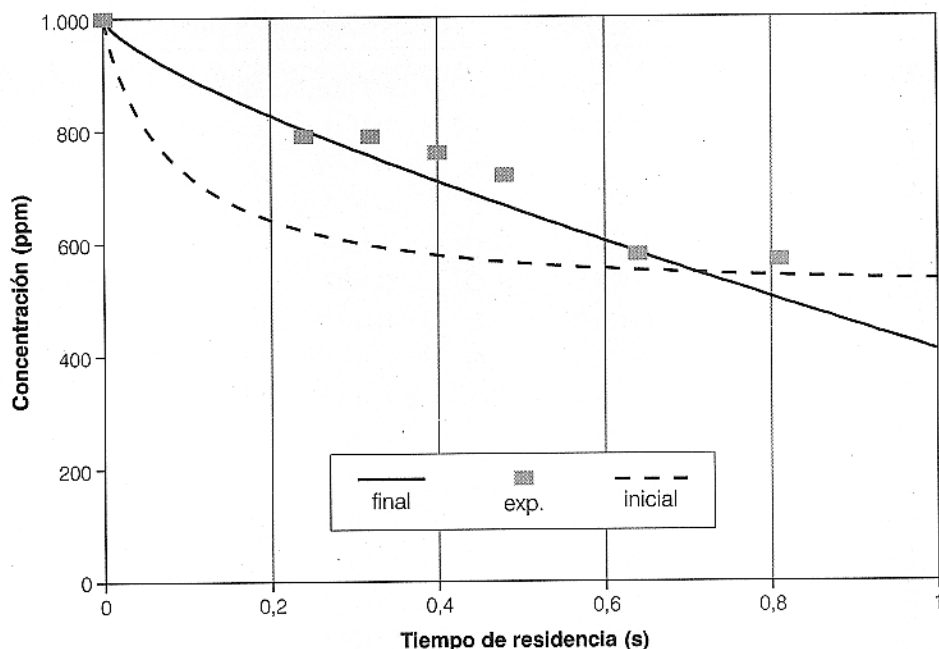


Figura 3. Modelo para el heptano 923 K y 190 ppm H_2O_2

De manera similar a como se hizo con el heptano, se calculó una estadística de optimización y se ajustaron los parámetros de algunas reacciones, las cuales se muestran en la Tabla 4.

El análisis de sensibilidad del modelo final permitió obtener un orden definitivo de la importancia de las reacciones en cuanto a la destrucción del clorobenceno, tal como se muestra en la Figura 4.

Los resultados sugieren que los radicales HO_2^{\bullet} juegan el papel protagónico del mecanismo, éstos no son generados directamente por disociación del H_2O_2 (reacción 11), sino que resultan de reacciones posteriores, principalmente del ataque de OH^{\bullet} sobre la molécula de H_2O_2 (reacción 12). Entonces, los mecanismos de mejoramiento por adición de peróxido de hidrógeno son fundamentalmente diferentes para el heptano y para el clorobenceno.

El modelo final se corrió para todas las temperaturas y todas las tasas de inyección de H_2O_2 , encontrándose que predice adecuadamente la destrucción experimental del clorobenceno, como se muestra por ejemplo en la Figura 5. El efecto experimental, aparentemente anómalo, de inhibición inicial por la adición de agua y por la mezcla agua-peróxido (bajas concentraciones) es simulado de muy buena manera por el modelo. La DRE para el caso de no inyección es más alto que la predicción cuando se agrega sólo agua (0 ppm), y es

aún más alto que para las concentraciones más bajas de H_2O_2 . Sin embargo, a medida que se incrementa el peróxido se puede notar claramente el efecto del mejorador. La inhibición puede ser causada por la desaparición de radicales HO_2^{\bullet} a través de reacciones de recombinación. A más altas concentraciones de H_2O_2 la producción de radicales HO_2^{\bullet} por medio de la reacción (12) se vuelve significativa.

CONCLUSIONES

- La introducción de peróxido de hidrógeno a una corriente de aire caliente premezclada con vapores de heptano o clorobenceno, aumenta la destrucción de estos compuestos durante la incineración a las condiciones experimentales.
- Se desarrollaron modelos cinéticos para la incineración de heptano y clorobenceno usando peróxido de hidrógeno como mejorador. El modelo para heptano involucra 44 especies químicas que participan en 160 reacciones. El modelo para clorobenceno comprende 62 especies químicas que actúan en 212 reacciones. Se propone que estos modelos representan las reacciones químicas que ocurren durante la incineración de estos compuestos en un reactor tubular sin llama. Además se produjeron datos para los parámetros termodinámicos

Tabla 4. Reacciones ajustadas para el Modelo de clorobenceno

No.	Reacción	A	b	E
1	$C_6H_5Cl \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + Cl^{\bullet}$	$7,1 \times 10^{15}$	0	75.500
5	$C_6H_5Cl + Cl^{\bullet} \longrightarrow C_6H_4Cl^{\bullet} + HCl$	3×10^{12}	0	12.800
8	$C_6H_5Cl + O^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5O^{\bullet} + Cl^{\bullet}$	5×10^{12}	0	13.000
9	$C_6H_5Cl + HO_2^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5O^{\bullet} + OH^{\bullet} + Cl^{\bullet}$	$2,15 \times 10^{13}$	0	12.450
23	$C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5O^{\bullet} + H^{\bullet}$	$9,5 \times 10^{15}$	0	90.700
25	$C_6H_5O^{\bullet} \longrightarrow C_5H_5^{\bullet} + CO$	1×10^{10}	0	50.100
185	$O^{\bullet} + HCl \longrightarrow OH^{\bullet} + Cl^{\bullet}$	3×10^{12}	0	8.000
186	$OH^{\bullet} + HCl \longrightarrow Cl^{\bullet} + H_2O$	2×10^{12}	0	2.000

Los coeficientes de las ratas de reacción se dan en la forma de tres parámetros: $k = AT^b e^{-E/RT}$

- A es independiente de la temperatura, unidades $(cm^3/mol)^{n-1}s^{-1}$, donde n es el orden de la reacción
- b es un exponente sin dimensiones, y
- E está en cal/mol.
- R es la constante de los gases en cal/K-mol.

de diez especies no disponibles en la base de datos de Chemkin, los cuales se dan como ajustes polinomiales en el formato de Chemkin.

- Cuando no se usa peróxido la formación del grupo de radicales se inicia por la más lenta disociación térmica de la molécula del VOC. Estas reacciones serían el rompimiento de la molécula de heptano, o la liberación del átomo de cloro de la molécula de C_6H_5Cl .
- De los análisis de sensibilidad del modelo final para el clorobenceno se concluyó que cuando se agrega peróxido de hidrógeno, la reacción más importante para la destrucción de la molécula es el ataque de radicales HO_2^{\bullet} sobre la misma, lo cual produce radicales fenoxi. El papel del H_2O_2 es el de generador indirecto de radicales HO_2^{\bullet} , pues su disociación directa para formar radicales HO_2^{\bullet} , no puede competir con su disociación en dos radicales

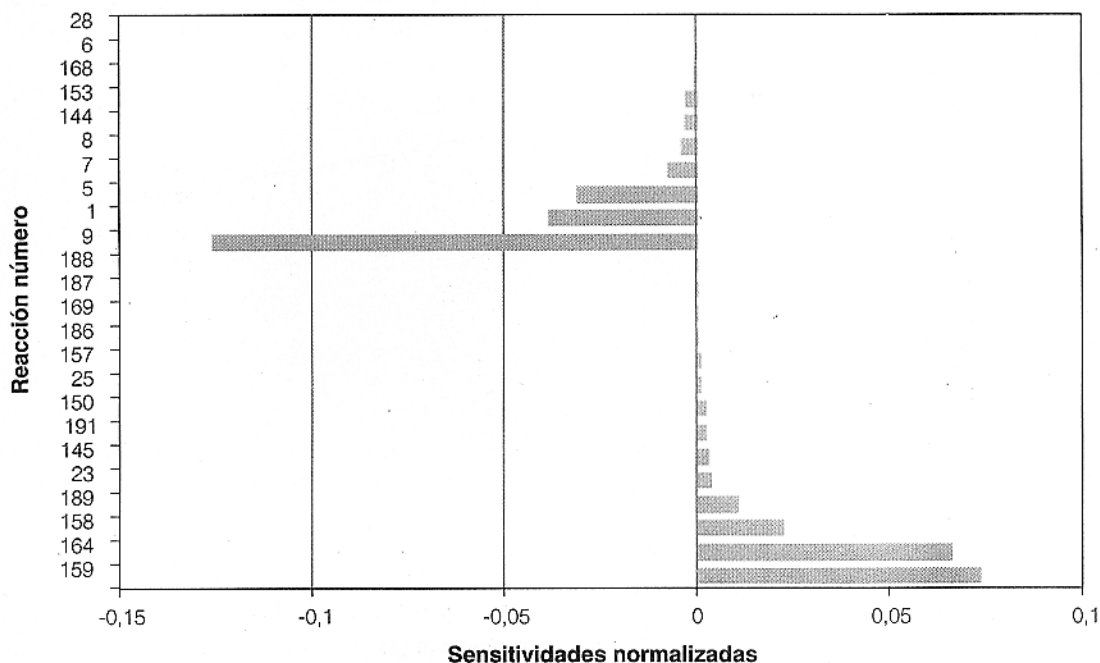


Figura 4. Sensitividad clorobenceno a 0,1 s, 998 K y 3363 ppm H_2O_2

OH[•]. Entonces los HO₂[•] resultan más bien del ataque de los OH[•] sobre otras moléculas de H₂O₂, y de otras reacciones posteriores que contribuyen, en menor medida, a su formación. Se puede ver este hecho como la explicación de la necesidad de las más altas concentraciones de mejorador para clorobenceno que para heptano.

- Como el principio básico de mejoramiento utilizando H₂O₂ ha sido demostrado, se considera que la tecnología propuesta tiene el potencial para aplicarse en la incineración de residuos peligrosos, posiblemente inyectando el mejorador en la zona de post-llama.
- Debe reconocerse que las condiciones en tamaño industrial son muy diferentes que en un reactor de laboratorio, razón por la cual es necesario realizar ensayos a nivel piloto. El mayor desafío puede provenir del sistema de inyección del peróxido, el cual debe ser capaz de suministrar el H₂O₂ al reactor, mezclarlo efectivamente con los gases de combustión y mantener su eficiencia como fuente de radicales libres. Por otra parte, la factibilidad económica de la tecnología debe ser demostrada antes de su implementación industrial.
- Los modelos sirven para utilizarlos en aplicaciones con el código de cinética química Chemkin, y

ayudan a la comprensión de las posibles rutas de reacción, a identificar el papel específico de las sustancias mejoradoras y tienen aplicaciones importantes en combustión, incineración y en el estudio de sus emisiones contaminantes.

- Los modelos desarrollados pueden ser utilizados para la predicción de la DRE y de la composición de los gases de salida durante la incineración de compuestos puros (heptano y clorobenceno). Subconjuntos del mecanismo de reacción pueden ser usados para otros casos de incineración o combustión, pero se debe proceder con cautela pues los modelos, necesariamente, reflejan las condiciones específicas de los experimentos de esta investigación.

REFERENCIAS

- Benson, S.W., 1976. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermodynamic Data and Rate Parameters*, Second edition, New York, John Wiley and Sons.
- Bittker, D.A., 1991. "Detailed Mechanism for Oxidation of Benzene", *Combustion Science and Technology*, 79: 49.
- Bozelli, J.W. y Ritter, E.R., 1990. *THERM User's Manual*, (manuscrito suministrado por los autores), abril.

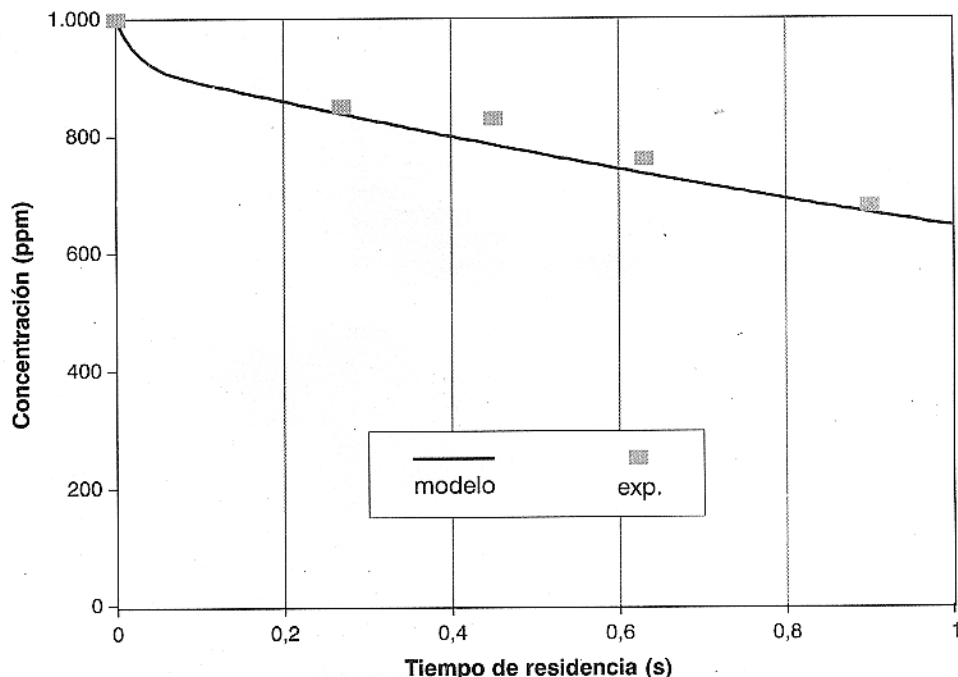


Figura 5. Modelo para clorobenceno a 973 K y 805 ppm H₂O₂.

- Brezinsky, K., 1986. "The High Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons", *Prog. Energy Combustion Sci.* 12.
- Chang, W. D., Karra, S. B. y Senkan, S. M., 1987. "A Computational Study Chlorine Inhibition of CO Flames", *Combustion and Flame*, 69: 113.
- Clausen, C. A., Cooper, C. D., Hewett, M. y Martínez, A., 1992. "Enhancement of Organic Vapor Incineration by using Ozone", *J. of Hazardous Materials*, 31: 75.
- Cooper, C. D., Clausen, C. A., Tomlin, D., Hewett, M. y Martínez, A., 1991. "Enhancement of Organic Vapor Incineration Using Hydrogen Peroxide", *J. Hazardous Materials*, 27: 273.
- Dempsey, R. D. y Oppelt, E. T., 1993. "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review Update", *J. of the Air and Waste Management Association*, 43: 25-73.
- Frenklach, M., 1984. "Modeling", Chapter 7 en *Combustion Chemistry*, New York: W. C. Gardiner Jr. (Ed.), Springer-Verlag.
- Kee, R. J., Rupley, F. M. y Miller, J. A., 1991a, 1989. *Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Sandia National Laboratories SAND 89-8009-UC-401, Reprinted March.
- Kee, R. J., Rupley, F. M. y Miller, J. A., 1991b. *Chemkin Thermodynamic Data Base*. Sandia National Laboratories SAND 87-8215B. UC-4, reprinted December.
- Lutz, A. E., Kee, R. J. y Miller, J. A., 1991. *Senkin: A Fortran Program for Predicting Gas Phase Chemical kinetics with Sensitivity Analysis*, Sandia Report Sand, 87 - 8248 VC-401, August.
- Martínez, A., 1993. *Kinetic Modeling of the H₂O₂ Enhanced Incineration of Heptane and Chlorobenzene*, Ph.D. Dissertation, University of Central Florida.
- Martínez, A., Geiger, C., Hewett, M., Clausen, C. A. y Cooper, C. D., 1993. "Using Hydrogen Peroxide or Ozone to Enhance the Incineration of Volatile Organic Vapors", *Waste Management*, 13: 261 - 270.
- Oppelt, E. T., 1987. "Incineration of Hazardous Waste", *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37 (5): 558.
- Ritter, E. R. y Bozzelli, J. W., 1990. "Reactions of Chlorinated Benzenes in H₂ and in H₂/O₂ Mixtures: Thermodynamic Implications on Pathways to Dioxin". *Combustion Sci. and Technology.*, 74: 117.
- Ritter, E., 1991. "THERM: A Computer Code for Estimating Thermodynamic Properties for Species Important to Combustion and Reaction Modeling", *J. of Chem. Inf. Comp. Sci.*, 31: 400.
- Roesler, J. F., Letter, A. E. y Dryer, F. L., 1992. "The inhibition of CO/H₂O/O₂ Reaction by Trace Quantities of HCl", *Combustion Sci. and Technology*, 82: 87.
- Sanderson, R. T., 1989. *Simple Inorganic Substances*. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Co.
- Tilden, J. W., Costanza, V., McRae, G. J. y Seinfeld, J. H., 1981. *Sensitivity Analysis of Chemically Reacting Systems*. Springer series in Chemical Physics 18, Ebert, K. H., Deufhard, P. y Jager, W. (Eds.), New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 69.
- Warnatz, J., 1983. "The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Butane", *Combustion Sci. and Technology*, 34: 177.
- Warnatz, J., 1984. "Rate Coefficients in the C/H/O System", Capítulo 5 en *Combustion Chemistry*, New York: W. C. Gardiner Jr. (Ed.), Springer-Verlag.
- Westbrook, C. K. y Dryer, F. L., 1984. "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion", *Prog Energy Combustion Sci.*, 10: 1.
- Westbrook, C. K., 1986. "Chemical Kinetic Modeling of Higher Hydrocarbon Fuels", *AIAA Journal*, 24 (12): 2002.