



MÁSTER EN INVESTIGACIÓN EN
INGENIERÍA DE PROCESOS Y SISTEMAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

TRABAJO FIN DE MÁSTER

SIMULACIÓN DINÁMICA DE UNA
PLANTA PILOTO DE OXIDACIÓN
SUPERCRÍTICA

David Crespo de Pedro

RAFAEL MATO CHAIN, profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Valladolid, CERTIFICA:

Que D. DAVID CRESPO DE PEDRO ha realizado bajo su dirección el Trabajo Fin de Máster Titulado: SIMULACIÓN DINÁMICA DE UNA PLANTA PILOTO DE OXIDACIÓN SUPERCRÍTICA

Valladolid, de Septiembre de 2015

Fdo. Rafael Mato Chain

Reunido el Tribunal designado por el Comité Académico del Máster en Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales, para la evaluación de los Trabajos Fin de Máster y después de estudiar la memoria y atender a la defensa del trabajo *Simulación dinámica de una planta piloto de oxidación supercrítica*, presentado por el alumno D David Crespo de Pedro, decidió otorgarle la calificación de _____.

Valladolid, de Septiembre de 2015

El Presidente

El Secretario

Fdo.:

Fdo.:

Vocal

Fdo.:

Contenido

INTRODUCCIÓN.....	9
PROCESO “OASC” ESTÁNDAR.....	10
FUNDAMENTOS.....	11
DESCRIPCIÓN DEL PROCESO ORIGINAL.....	13
ALIMENTACIÓN (FEED).....	14
LINEA DE AIRE (AIR LINE).....	14
LINEA DE AGUA DE REFRIGERACIÓN (COOLING WATER LINE)	15
LINEAS DE SALIDA DEL REACTOR (REACTOR OUTLET LINES)	15
EQUIPOS UTILIZADOS:.....	15
PROCESO UTILIZADO EN LA SIMULACIÓN DINÁMICA.....	20
DATOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN Y DISCUSIÓN	32
ANEXO	37
BIBLIOGRAFÍA.....	38

INTRODUCCIÓN

Los procesos en agua supercrítica se caracterizan básicamente por operar en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bares y 374°C). Como se puede ver en el diagrama de fases de la **Fig. 1**, a lo largo de la curva de vaporización, a medida que aumentan la presión y la temperatura para las fases líquida y vapor en equilibrio, en el líquido disminuyen las interacciones intermoleculares debido a la expansión térmica. Por contra, para el vapor prevalece el efecto de la compresión frente al de expansión térmica, produciéndose un aumento de las interacciones. De este modo, las propiedades del líquido y del vapor se van acercando hasta que, llegados al punto crítico, coinciden. En ese punto, existe una sola fase (fase supercrítica) con propiedades intermedias entre las de los líquidos y los gases.

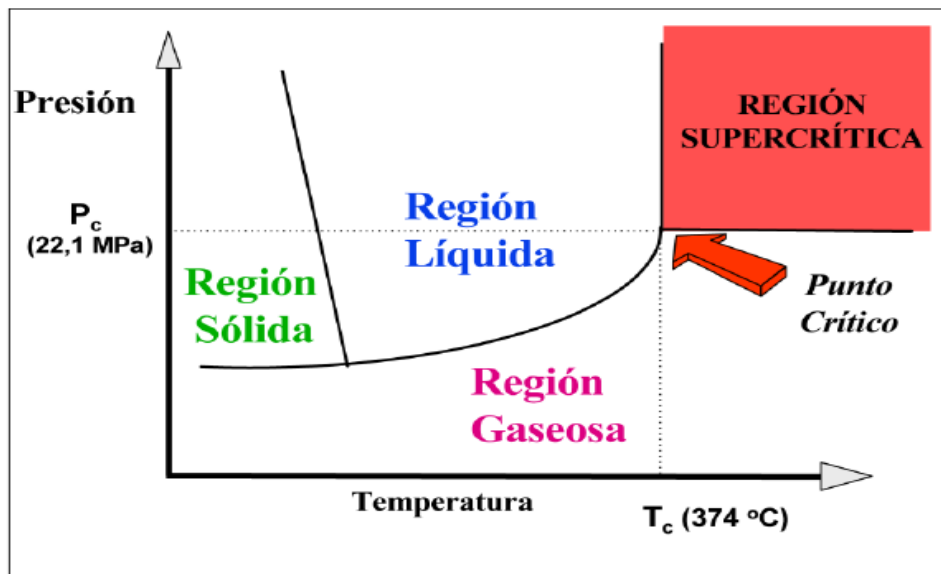


Fig. 1. Diagrama de fases del agua.

Debido a las drásticas modificaciones que sufren las propiedades del agua en el punto crítico, en los procesos llevados a cabo en estas condiciones se eliminan los principales inconvenientes propios de los procesos llevados a cabo en condiciones por debajo del punto crítico, gracias a las especiales propiedades que presenta el agua como medio de reacción en condiciones supercríticas. Esto se debe a que el agua supercrítica tiene la peculiaridad de no ser ni un líquido ni un gas, siendo sin embargo sus propiedades una mezcla entre aquellas de la fase gaseosa y líquida.

PROCESO "OASC" ESTÁNDAR

La Oxidación en Agua Supercrítica (OASC) tiene como antecedente a la oxidación húmeda, de la que se diferencia básicamente por operar en condiciones de presión y temperatura superiores a las que definen el punto crítico del agua (221 bar y 374°C, respectivamente).

El proceso OASC actúa como un gas denso no-polar y sus propiedades de solvatación se asemejan a las de un disolvente orgánico de baja polaridad. OASC muestra completa miscibilidad con gases "permanentes", como el nitrógeno, el oxígeno, y el dióxido de carbono, mientras que las sales inorgánicas son casi insolubles en ella. También presenta altas difusividades y baja viscosidades. La **Fig. 2** muestra las propiedades del agua a 250 atm.

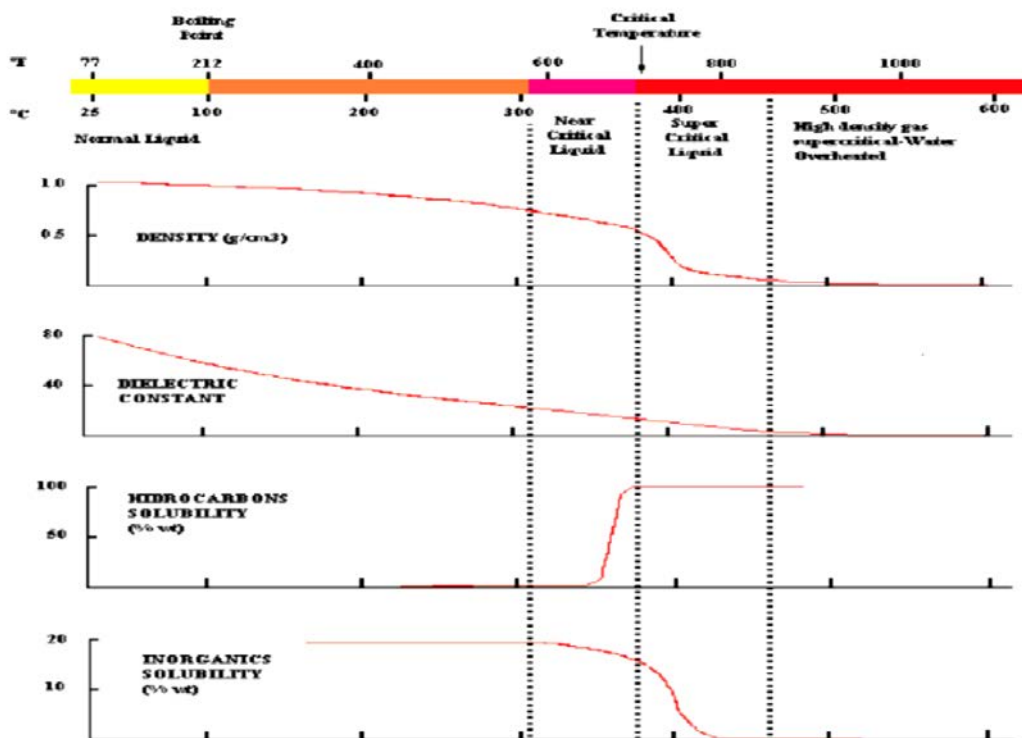


Fig. 2. Water properties at 250 atm

FUNDAMENTOS

Gracias a la solubilidad que presentan los compuestos orgánicos y el oxígeno en el agua supercrítica, es posible obtener una única fase homogénea de reacción en la que los contaminantes orgánicos y el agente oxidante están en íntimo contacto, por lo que el proceso de oxidación tiene lugar sin limitaciones interfaciales de transferencia de materia, lo que aumenta considerablemente la velocidad efectiva de reacción y permite prescindir de medios mecánicos de agitación, simplificando mucho el diseño del reactor. Por otro lado, debido a la temperatura y densidad molecular del medio, las reacciones de oxidación convencionales tienen lugar de forma rápida y completa.

En principio, cualquier compuesto orgánico puede ser completamente oxidado con este sistema hasta compuestos relativamente inocuos, dando como productos mayoritarios dióxido de carbono y agua. Los compuestos que contengan nitrógeno, independientemente de su estado de oxidación, son oxidados a N_2 y N_2O , pues, como predicen los cálculos termodinámicos, no se producen otros óxidos de nitrógeno (NO_x) debido a las relativamente bajas temperaturas de reacción. De hecho, las emisiones de NO_x son generalmente del orden de 1 ppb.

Los heteroátomos de compuestos orgánicos se convierten en compuestos inorgánicos, generalmente ácidos, sales u óxidos. El azufre se convierte en sulfato, el fósforo en fosfato y los halógenos originan los correspondientes haloácidos. Excepto ácidos como H_2SO_4 y HCl , los compuestos inorgánicos son insolubles en las condiciones de operación de la OASC. Los ácidos pueden ser neutralizados in situ para formar sales que posteriormente precipitarán, ya que cualquier sal inorgánica u óxido que esté inicialmente presente en el residuo a tratar o que se forme por reacción química, precipitará en las condiciones de reacción.

El proceso se ha aplicado con éxito a gran cantidad de residuos acuosos orgánicos, en escala piloto y experimental, alcanzando eficacias de destrucción de hasta 99,999 %, con tiempos de residencia del orden de segundos a minutos.

Generalmente, el proceso OASC para la destrucción de desechos orgánicos consiste en cuatro pasos principales, como la **Fig. 3** muestra.

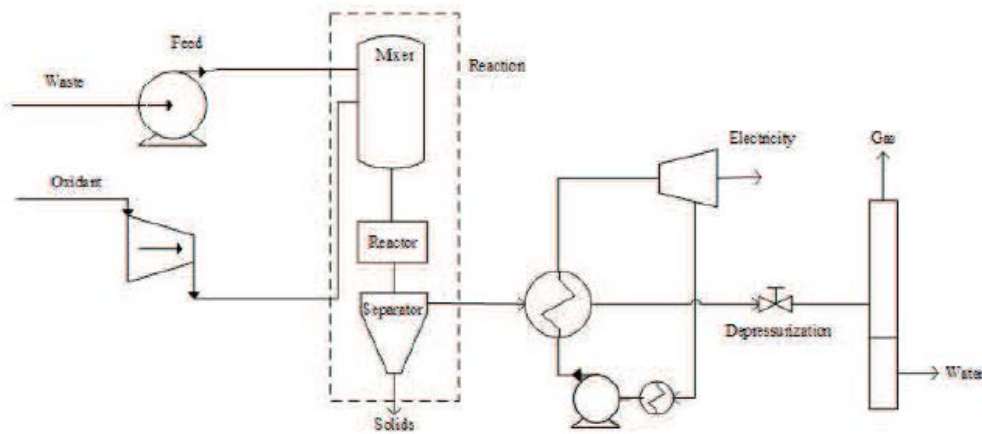


Fig.3. SCWO process.

Alimentación y presurización. En primer lugar, la corriente de desechos y la corriente oxidante (en este caso es Aire) se mezclan y se bombea hasta la presión de trabajo ($P > 22,1$ MPa) en el reactor. La elección del oxidante está dictada por su precio debido a que la eficiencia del proceso es independiente del oxidante.

Reacción. En el interior del reactor, una reacción de oxidación exotérmica ocurre y toda la materia orgánica se oxida rápidamente. Cuando el reactor se diseña, se debe tener en cuenta las condiciones duras y la atmósfera oxidante.

Separación de las sales. Debido a la reducción de solubilidad de la sal, las partículas sólidas estables están presentes en Procesos OASC. Estas partículas pueden ocasionar incrustaciones en el equipo, conexiones, y erosión del reactor.

Sin embargo, la baja solubilidad de las sales en agua supercrítica permite que sean eliminadas haciendo una separación sólido-líquido y posibilitando la recuperación de productos valiosos. Los métodos para la recuperación de los sólidos en la salida del reactor son eficaces sólo cuando los sólidos no tienden a pegarse a la pared del reactor. Esto puede suceder si el sólido no es pegajoso o si se implementa en el reactor un sistema para la eliminación de los sólidos de las paredes (tales como reactor de pared transpirable).

Recuperación del calor y despresurización. El paso final consiste en la recuperación de calor y despresurización. Los productos gaseosos de la reacción, junto con el agua supercrítica, dejan el reactor a una temperatura de alrededor de 650°C y unas presiones mayores de 23 MPa. Esta corriente debe ser enfriada y despresurizada a condiciones ambiente, para después separarlas en una fase acuosa y una fase gaseosa. Es posible utilizar el contenido de calor de los productos para precalentar otras corrientes hasta las condiciones de operación, utilizando un intercambiador de calor.

El exceso de energía térmica contenida en el efluente puede ser utilizado para generar vapor para el consumo externo, para producir electricidad o para las necesidades de calefacción de procesos industriales a alta temperatura. Para la recuperación de energía de sistemas de mayor escala pueden potencialmente adoptar una forma de generación de energía por la expansión directa de los productos del reactor a través de una turbina de vapor supercrítico. Tal sistema sería capaz de generar una cantidad de energía mucho mayor que la requerida para la compresión de aire, o el bombeo de oxígeno, y el bombeo de alimentación. En un estudio teórico de la generación de energía de la oxidación de carbón por OASC, las eficiencias energéticas se estimaron en un 37% para un vapor a 650°C y 30 MPa.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO ORIGINAL

El Diagrama de flujo de proceso de la instalación del reactor con carcasa refrigerada utilizado en la Universidad de Valladolid se puede ver en la **Fig.4**. La planta puede ser usada para oxidar diversos compuestos utilizando el aire como oxidante en un entorno acuoso. La máxima presión de operación es de 30 MPa a una temperatura comprendida entre 400 ° C y 700 ° C con un máximo de capacidad de tratamiento de 25 kg / h de alimentación. El reactor tiene tres líneas de entrada y dos líneas de salida.

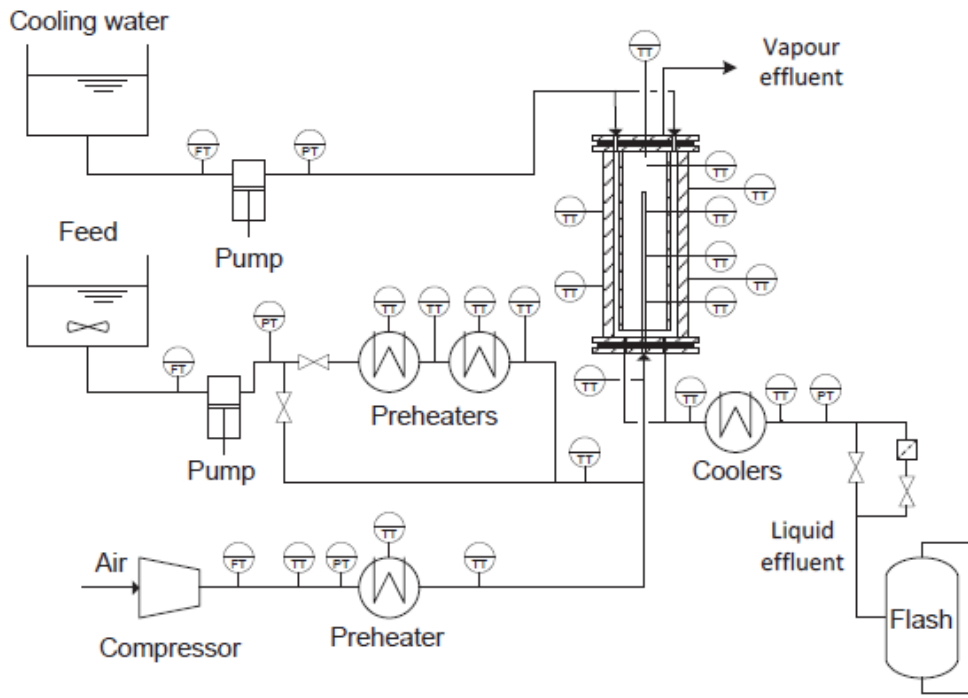


Fig.4. Flow chart of pilot plant

ALIMENTACIÓN (FEED)

Línea de alimentación. La alimentación penetra en la parte inferior del reactor y sigue una trayectoria de abajo-arriba. Consiste en una mezcla bombeada de agua y combustible (estos son normalmente los residuos que deben ser destruidos). La alimentación debe incluir una sustancia inflamable. para ello se presuriza y precalienta eléctricamente, siendo el equipo principal de esta línea una bomba de membrana además de dos precalentadores eléctricos.

LÍNEA DE AIRE (AIR LINE)

Línea de aire. El aire se introduce en la parte inferior del reactor después de comprimirlo, calentarlo y mezclarlo con la alimentación. El equipo principal de esta línea son las cuatro etapas de compresores alternativos. En este caso, sólo hay un precalentador eléctrico.

LINEA DE AGUA DE REFRIGERACIÓN (COOLING WATER LINE)

Línea de agua de refrigeración. Introduce un flujo auxiliar descendente de agua por la parte superior del reactor, destinado a proteger la pared del reactor de las altas temperatura y arrastrar las distintas sales. El principal equipo en esta línea es una bomba de pistón.

LINEAS DE SALIDA DEL REACTOR (REACTOR OUTLET LINES)

Líneas de salida del reactor. Los productos procedentes del reactor se enfrían y posteriormente se descomprimen. El equipo principal de estas líneas son los refrigeradores que consisten en una bobina de acero inoxidable de ¼ ", L = 6 m, y 0.049" de grosor, insertadas en un recipiente de acero galvanizado.

En la línea de líquido (que fluye desde la parte inferior del reactor), también hay una válvula de aguja de VREL SENTRY ® 11 (presión máxima de 345 bar y el flujo de 9 - 240 L/h) que actúa como una contrapresión. La línea de vapor fluye desde la parte superior del reactor y está principalmente compuesta de vapor de agua, nitrógeno y dióxido de carbono. Esta línea de salida se enfría y despresuriza de la misma forma que la salida del líquido.

EQUIPOS UTILIZADOS:

1. Reactor

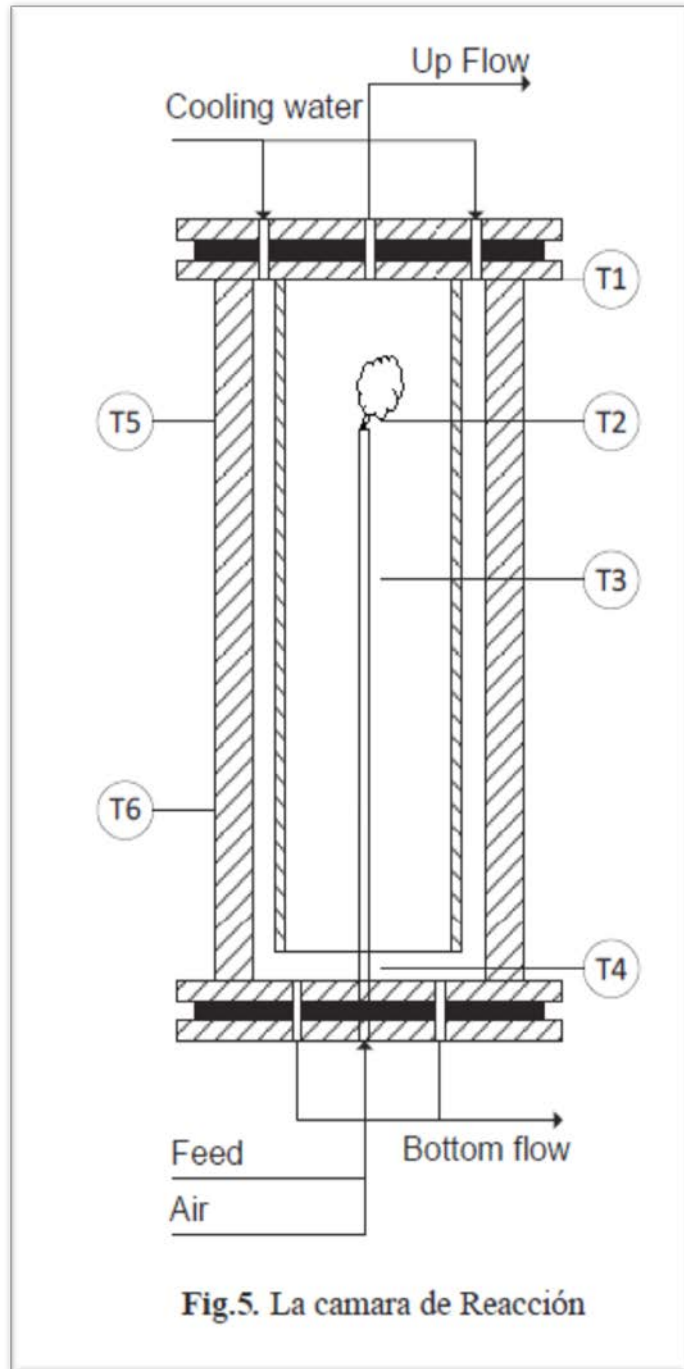
La cámara de reacción (**Fig.5.**) consiste en un tubo vertical de aleación de Ni de 1m de largo y con un diámetro de 53,4 mm. Está rodeado y contenido en una vasija de presión capaz de soportar 30 MPa y 400°C AISI 316. Entre el recipiente a presión y la cámara de reacción hay un flujo hacia abajo de agua de refrigeración, manteniendo la temperatura de la pared vertical de la vasija de presión por debajo de 400°C.

La alimentación se mezcla previamente con el aire y entra en la cámara de reacción a través de una lanza de inyección tubular. El inyector es un tubo hecho de aleación de Ni-625 con un diámetro interno de 3 mm, un diámetro externo de 6,35 mm y una longitud de 0,75 m. Por lo general, la llama hidrotermal se produce por encima de la lanza, en la parte superior de la cámara de reacción, donde se registra la temperatura máxima.

Para precalentar el reactor a las condiciones de puesta en marcha del proceso hay dos calentadores eléctricos con una potencia de 1500 W cada uno en la parte exterior de la pared de la vasija de presión.

El agua de refrigeración que se encuentra a temperatura ambiente entra en el extremo superior del reactor y fluye hacia abajo entre las paredes de la cámara de reacción y el recipiente a presión. En el extremo inferior se forma un charco de agua líquida donde se mezcla con los productos de reacción y puede disolver sales para evitar grandes depósitos de sal dentro de la cámara de reacción. Al trabajar con dos salidas, una parte del efluente sale del reactor por la parte superior sin ser enfriado.

La temperatura del reactor se sigue por medio de seis termopares (**Fig.5**). Cuatro elementos termoelectrónicos (T1-T4) se colocan en una lanza térmica que entra en la cámara de reacción cerca del eje. Dos elementos más (T5, T6) se colocan entre la pared de la vasija y los calentadores eléctricos.



2. Bomba de Alimentación

La alimentación es bombeada por una bomba de membrana. Con una capacidad de 22,5 l/h y con una presión máxima de 30 MPa.

3. Tanque de Alimentación

El tanque de alimentación es un tanque de plástico cerrada con un agitador. Se llena a través de una manguera desde la parte superior del tanque y la salida de drenaje está en el fondo del tanque.

4. Pre-calentadores de Alimentación

Todos los pre-calentadores de la planta se usan durante la puesta en marcha y mientras que la planta está operando para calentar los reactivos. Se componen de un cilindro de latón recubierto en el centro de una pasta termo-conductora para aumentar la transferencia de calor y por cuatro resistencias eléctricas, de 2000 W cada una, colocadas en agujeros alrededor del cilindro de latón. Todo el sistema está aislado con lana de roca y vidrio y recubierta con una carcasa de aluminio.

5. Bomba de Agua de Refrigeración

El agua de refrigeración se bombea mediante una bomba de pistón, con una capacidad de 72 L/h con una presión máxima de 30 MPa.

6. Tanque de Agua de Refrigeración

El tanque de agua de refrigeración es un tanque de 200 L de volumen, de plástico cerrado, con la entrada en la parte superior y la salida en la parte inferior.

7. Compresor de Aire

El aire es comprimido por un compresor de cuatro etapas con enfriamiento entre etapas. Tiene válvulas de seguridad después de cada etapa y un disco de ráfaga. La capacidad máxima es de 36 kg/h con una presión máxima de 30 MPa.

8. Pre-calentador de Aire

El pre-calentador de aire tiene una potencia eléctrica de acumulación de 8000 W. Es similar a los pre-calentadores de alimentación.

9. Refrigeradores

Para enfriar las corrientes calientes hay tres intercambiadores de calor que consisten cada uno en una bobina de acero de ¼ " de diámetro y 6 m de largo con un espesor de pared de 0,049 mm. Esta bobina de acero se inserta en un recipiente de acero galvanizado en el que se hacen circular aguas arriba el agua de refrigeración. Los efluentes fluyen aguas abajo a través de la bobina para favorecer la condensación. El correcto funcionamiento de los refrigeradores se controla mediante termopares en la entrada y salida de cada enfriador.

10. Tanques de Flash

Se utilizan como separadores utilizados para separar el efluente, por medio de una despresurización, en una corriente líquida y una corriente gaseosa. Estos tanques están cerrados, son de plástico con la entrada en el centro del depósito, y tienen la salida de gas en la parte superior y la salida de líquido en la parte inferior.

11. Instrumentación

Para controlar las condiciones de funcionamiento existen medidas de presión, medidas de caudal, las mediciones de los flujos que entran y varias mediciones de la temperatura dentro y fuera del reactor. Todas ellas se realizan mediante controladores PID.

12. Válvulas y Accesorios

Dependiendo de las condiciones de temperatura los tubos de la planta serán de acero inoxidable o aleación de níquel. Para temperaturas por debajo 400°C se utilizan tubos de SS316 acero inoxidable ¼", para temperaturas por encima de 400°C se utilizan tubos de aleación de níquel Inconel 600 ¼".

Las conexiones, válvulas de regulación y válvulas de seguridad son de acero inoxidable SS316. Las juntas se componen de un cono y un contracono fijados con una tuerca de tornillo. También hay válvulas de contrapresión para garantizar la correcta dirección de flujo de los fluidos. Además, hay válvulas de alivio colocadas en el compresor, en la bomba de alimentación y detrás de los refrigeradores. Estas se encuentran a una presión de 270 bares. Una característica de seguridad adicional es un Autoclave de ráfaga tipo de disco P-7319_CE. Está diseñado para estallar a presiones entre 301 bar y 329 bar a una temperatura de 22 ° C, pero también trabaja para a temperaturas de hasta 427°C.

13. Sistemas de recogida de Datos.

Los datos medidos se recogen y transmiten a un PC. Para guardar y manejar los datos acumulados el Grupo Procesos de Alta Presión de Ingeniería Química y el Departamento de Tecnología Ambiental de la Universidad de Valladolid ha desarrollado un programa basado en LabSCADA. Con este programa es posible la comunicación entre los transmisores de datos, cubriendo todas las funciones de un SCADA (Control de Supervisión y Adquisición de Datos, de sus siglas en ingles Supervisory Control And Data Acquisition) :

- a) Indicación y registro de las mediciones
- b) Gestión de diferentes tipos y niveles de alarmas en las variables medidas
- c) Ejecución de las acciones de seguridad e interruptores en respuestas a las alarmas
- d) Permite la representación de las variables medidas gráficamente (a través de todo el experimento)
- e) Equipado con calculadoras incorporadas para facilitar la preparación de la solución de alimentación, el cálculo del flujo de oxidante y el flujo de enfriamiento necesario

PROCESO UTILIZADO EN LA SIMULACIÓN DINÁMICA.

Para la realización la simulación de este proceso en dinámico, se ha partido del proceso desarrollado en el TFM: **Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactors** y se ha utilizado el software Aspen Hysys V8.6. Este software se puede utilizar para una amplia variedad de tareas de ingeniería química de simulación, de la supervisión de procesos en paralelo a la exploración modos de operación. El enfoque adoptado en este trabajo es desarrollar un diagrama de flujo de simulación Aspen Hysys que simule los datos experimentales de la planta piloto y luego aplicar este diagrama de flujo para explorar diferentes configuraciones de proceso para ver el posible comportamiento del mismo. Se ha utilizado el paquete termodinámico Peng-Robinson con Boston-Mathias (PRBM).

Anteriormente se había llevado a cabo la simulación del proceso en estacionario por parte de Yoana García Rodríguez en el TFM: *Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactor*, esta simulación se llevó a cabo con el programa Aspen plus.

Para realizar la simulación del proceso en dinámico, se ha tenido que modificar varios equipos del proceso original ya que, en el programa Aspen Hysys no existen exactamente iguales y otros muchos de los equipos originales no funcionan a la hora de pasarlo a dinámico, ya que necesitaban tener muchas más especificaciones.

Se ha intentado en todo momento que las variaciones introducidas modifiquen el proceso lo menos posible, para que así la simulación sea lo más real posible. En la **Fig.6.**(anexos) se puede observar el diagrama de flujo completo del proceso utilizado en la simulación dinámica.

1. Reactor

Para realizar el proceso completo que realiza la cámara de reacción en el proceso original se han introducido diferentes equipos tal y como se muestra en la **Fig.7.** Primero para simular la reacción (la llama hidrotermal y la cámara de reacción del reactor original) se ha añadido un reactor de conversión que es alimentado con las corrientes **16** (es el conjunto de la corriente de alimentación y la línea de aire que han

sido previamente calentadas por medio de un intercambiador que posteriormente se mostrará) y **20_bis** (línea de agua de refrigeración, entra en el extremo superior del reactor y fluye hacia abajo entre las paredes de la cámara de reacción y el recipiente a presión), también posee una corriente **Q-100** que es utilizada para que la corriente de salida esté a 700°C.

Para simular la extracción del agua de refrigeración que se extrae por la parte inferior del reactor, se han introducido los equipos **TEE-100**, **V-100**, **MIX-102**, **VLV-107**, **VLV-109**. La corriente (**18**) de salida del reactor de conversión se escinde en 2 por medio del **TEE-100**. La corriente **5** es una parte del efluente que sale del reactor por la parte superior sin ser enfriado, y la corriente **9** pasa un separador (**V-100**), donde por medio de una corriente de calor **Q-104** se procede a separar el agua de refrigeración que debería salir por las colas del reactor. El flujo másico de agua que sale por la parte inferior del reactor tiene que ser de 9,47 kg/hr (este dato es conocido a través de un estudio experimental realizado anteriormente); este valor se regula por medio de un controlador PID (**TIC-100**) que modifica la corriente energética **Q-104** que entra en el separador y hace que el flujo de salida sea el deseado en la corriente **13**. Por último la corriente 10 que sale por la parte superior del separador se une por medio del mezclador (**MIX-102**), con la corriente **5**, formando el efluente que sale por la parte de arriba del reactor.

Para facilitar la comprensión de esta explicación del reactor en la **Fig.7**. se han marcado con los mismos colores las zonas del reactor real y sus correspondencias con los equipos utilizados en Hysys. En negro se ve el agua de refrigeración; en rojo la llama hidrotermal y la cámara de reacción del reactor original; en verde la corriente de salida superior con los productos principales y en amarillo la recogida de las aguas de refrigeración y su salida por las colas del reactor.

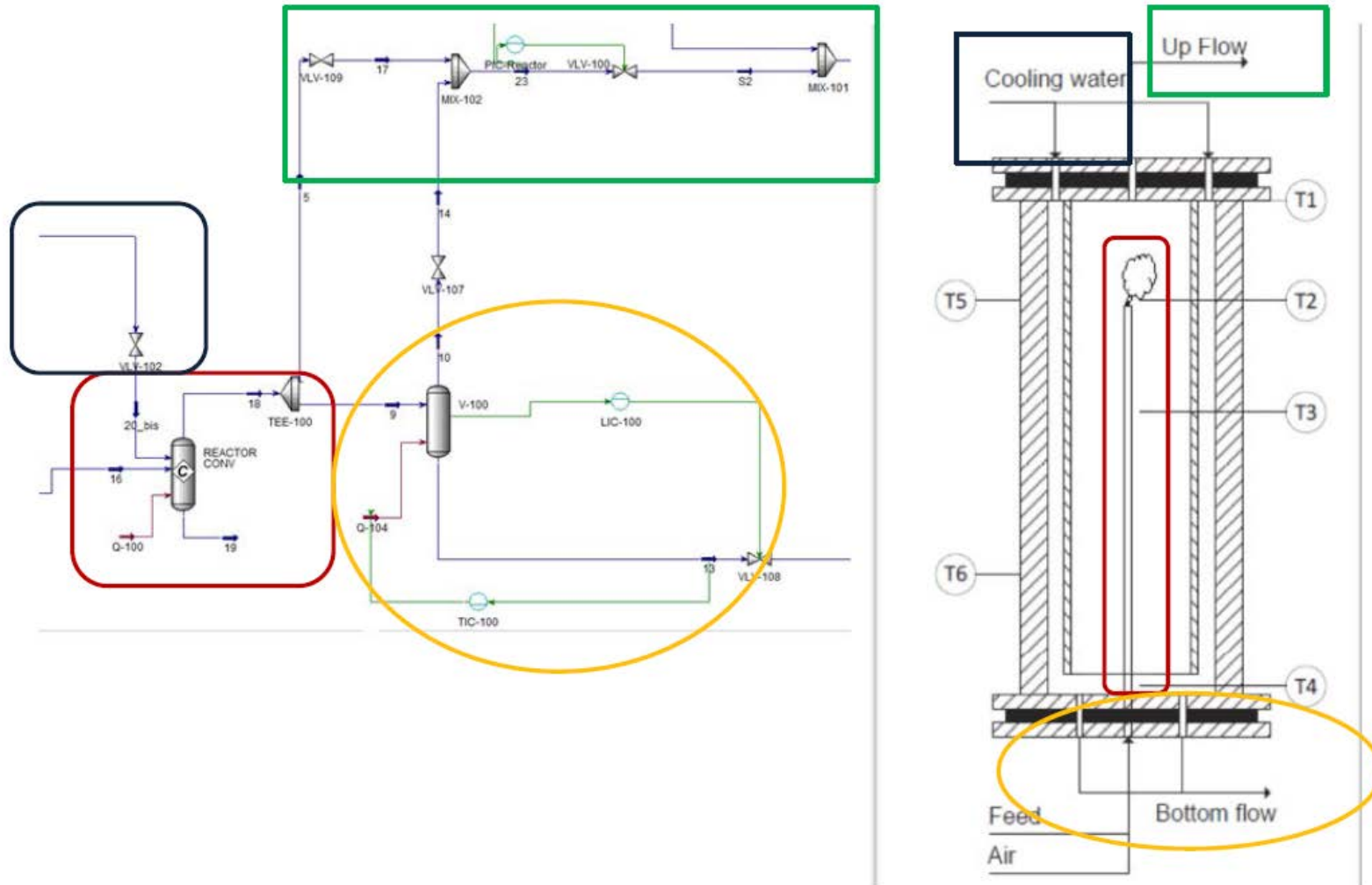


Fig.7. Reactor(Hysys File)

2. Línea de Compression de Aire

Para simular el compresor de 4 etapas se ha utilizado como se muestra en la **Fig.8.** 4 compresores, 3 compresores centrífugos polytropicos (**COMP1, COMP2, COMP3**) y un compresor alternativo (**COMP4**). En las etapas intermedias entre los compresores se colocan unos intercambiadores de carcasa y tubos (**E-103, E-104, E-105**) colocados a contracorriente, para controlar la temperatura de entrada a los compresores. Por los tubos circulará el aire comprimido y por las carcassas agua a temperatura ambiente. Se utilizan 4 compresores para aumentar la presión del aire de manera progresiva; en el último paso se utiliza un compresor alternativo ya que el salto de presión necesario es muy grande como para poder utilizar un compresor centrifugo. El proceso alcanza los 230 bares. Inicialmente se alimenta con 10 kg/hr de aire, variando esta cantidad durante la simulación.

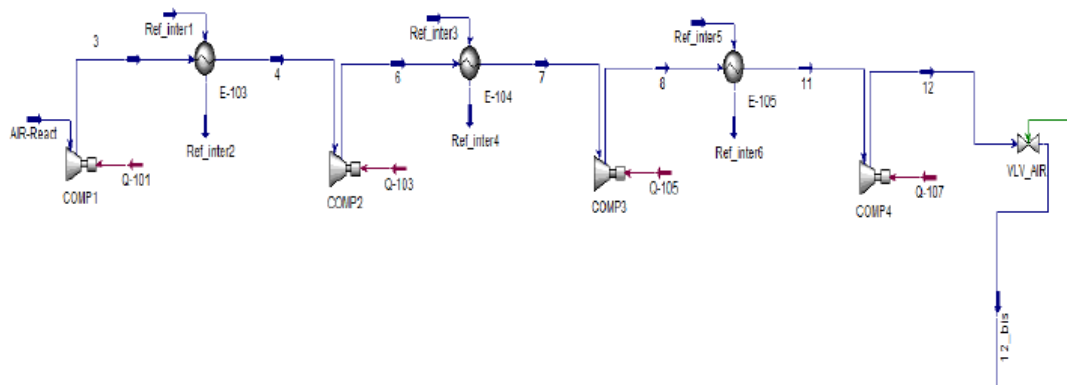


Fig.8.Compresor de Aire (Hysys file)

3. Compresor de Aire de la Turbina

Para simular el compresor de aire que abastece a la turbina (**Fig.9**), se han utilizado dos compresores centrífugos polytropicos (**COMP_TURB_1, COMP_TURB_2**) en serie, ya que el salto de presión era demasiado grande como para que lo diera un compresor sólo. Se alcanza una presión de 15,6 bares, y la alimentación inicial es de 80,91 kg/hr.

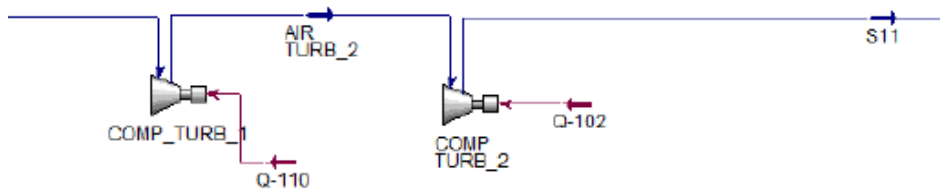


Fig.9.Compresor de Aire turbina (Hysys file)

4. Turbina de Gas (GT)

Este equipo aparece debido a que para el proceso en el que está basado este proyecto (TFM: Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactors) se desarrolló un método para la recuperación de la energía generada en el proceso OASC utilizando una turbina de gas que recupera energía y descomprime el efluente. Para la simulación de este equipo como muestra la **Fig.10** se va a combinar un reactor de conversión (**CRV-100**) que actuará como el quemador de la turbina y una turbina (**turbine**).

En el reactor entran dos corrientes: **AIR_mix** que es la mezcla de la corriente procedente del reactor principal que posee O_2 en exceso (esto se controlara por medio del controlador PID: **RATO-100**) y la corriente de aire **AIR_TURB** que previamente ha sido comprimida. La otra corriente que entrara es **NG_bis** que es una corriente de gas natural necesaria para que se produzca la combustión. El equipo **turbine** se va a encargar de realizar la descompresión del gas aprovechando la corriente de salida **S4** para calentar otras corrientes.

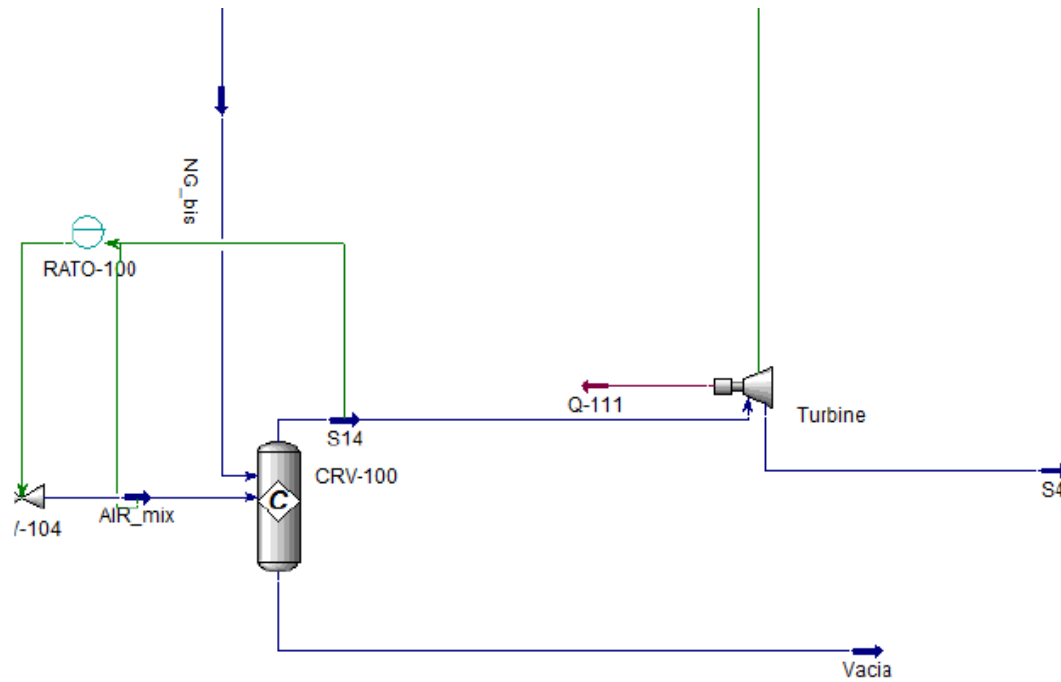


Fig.10. Turbina de Gas (GT) (Hysys file)

5. Intercambiadores de Calor

En el proceso se utilizan 4 intercambiadores de calor, de los cuales 3 son utilizados en la línea de compresión de aire, anteriormente mencionada, que son los equipos **E-103**, **E-104**, **E-105**. El intercambiador restante, **E-100**, se encuentra a la entrada del Reactor para un precalentamiento de la corriente de alimentación y la línea de aire (corriente 15). Todos ellos son intercambiadores de carcasa y tubos, como se muestra en la **Fig.11**. El programa Hysys da una opción para calcularlos de modo riguroso siendo un modelo más preciso que responderá a los cambios en el proceso y optimizará las operaciones globales de los procesos. Se obtienen resultados hidráulicos y térmicos para el modelo e incluso se puede visualizar la configuración del intercambiador, el diseño y el número de los tubos necesarios, ver la temperatura que alcanza el intercambiador y saber el tamaño necesario de intercambiador.

El problema que aparece a la hora de utilizar este modelo riguroso, es que no se puede implementar en el modelo dinámico, ya que Hysys no es capaz de trabajar con él, por lo que se ha realizado este modelo en estacionario, se han tomado los datos obtenidos y se han implementado en un modelo denominado “Simple Weighted” que es un modelo de

intercambiador a contracorriente, que funciona en dinámico perfectamente, pudiendo utilizar así los datos más específicos del modelo riguroso.

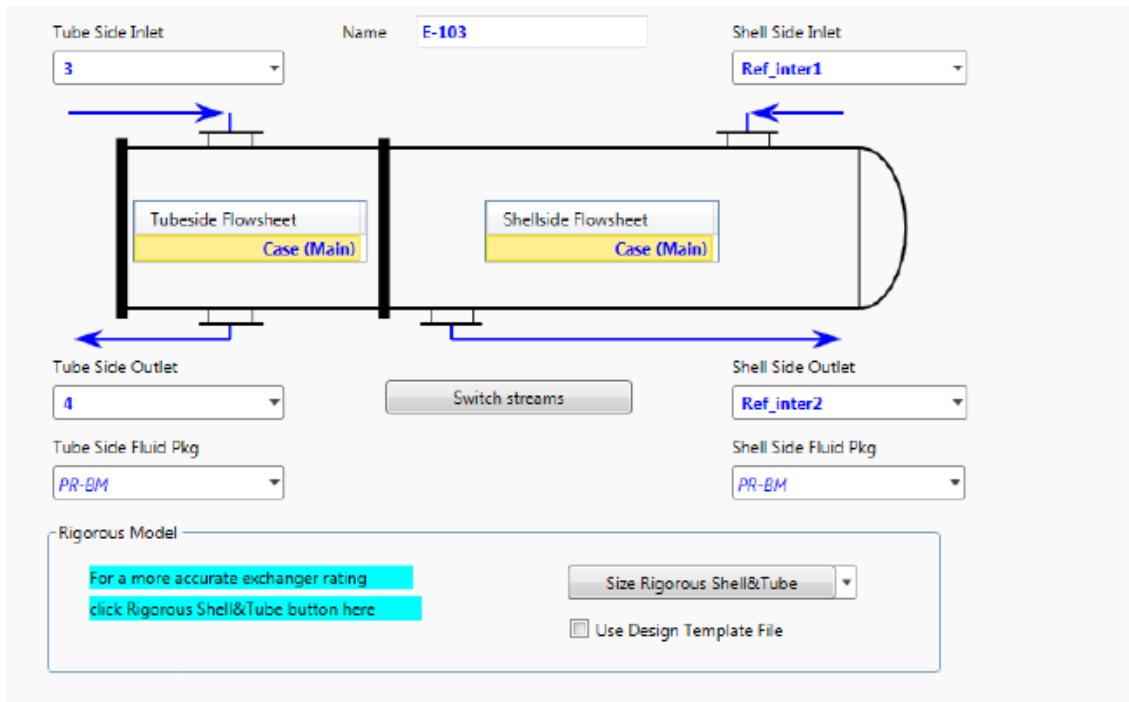


Fig.11. Intercambiador de Calor (E-103). (Hysys file)

6. Compresores centrífugos

Se encuentran 5 compresores centrífugos en el proceso, 3 equipos (**COMP1**, **COMP2**, **COMP3**) y 2 en la línea de compresión de aire en la turbina (**COMP_TURB_1**, **COMP_TURB_2**) como ya se ha mencionado en los puntos 2 y 3. Se eligieron compresores centrífugos por su facilidad de trabajar en continuo y con grandes cantidades de aire, dado que no pueden proporcionar relaciones de compresión muy grandes se han colocado siempre en serie.

Se han encontrado varias dificultades en el comportamiento de estos compresores en dinámico, ya que a diferencia de estacionario los flujos van cambiando, por lo que se les han implementado unas curvas características que relacionan el flujo de aire (m^3/h) con la carga necesaria y con la eficiencia de los compresores, como se muestra en la **Fig.12**. En la **Fig.13** se muestran como queda definido el compresor en Hysys, siendo el punto rojo el punto de operación en ese momento del compresor.

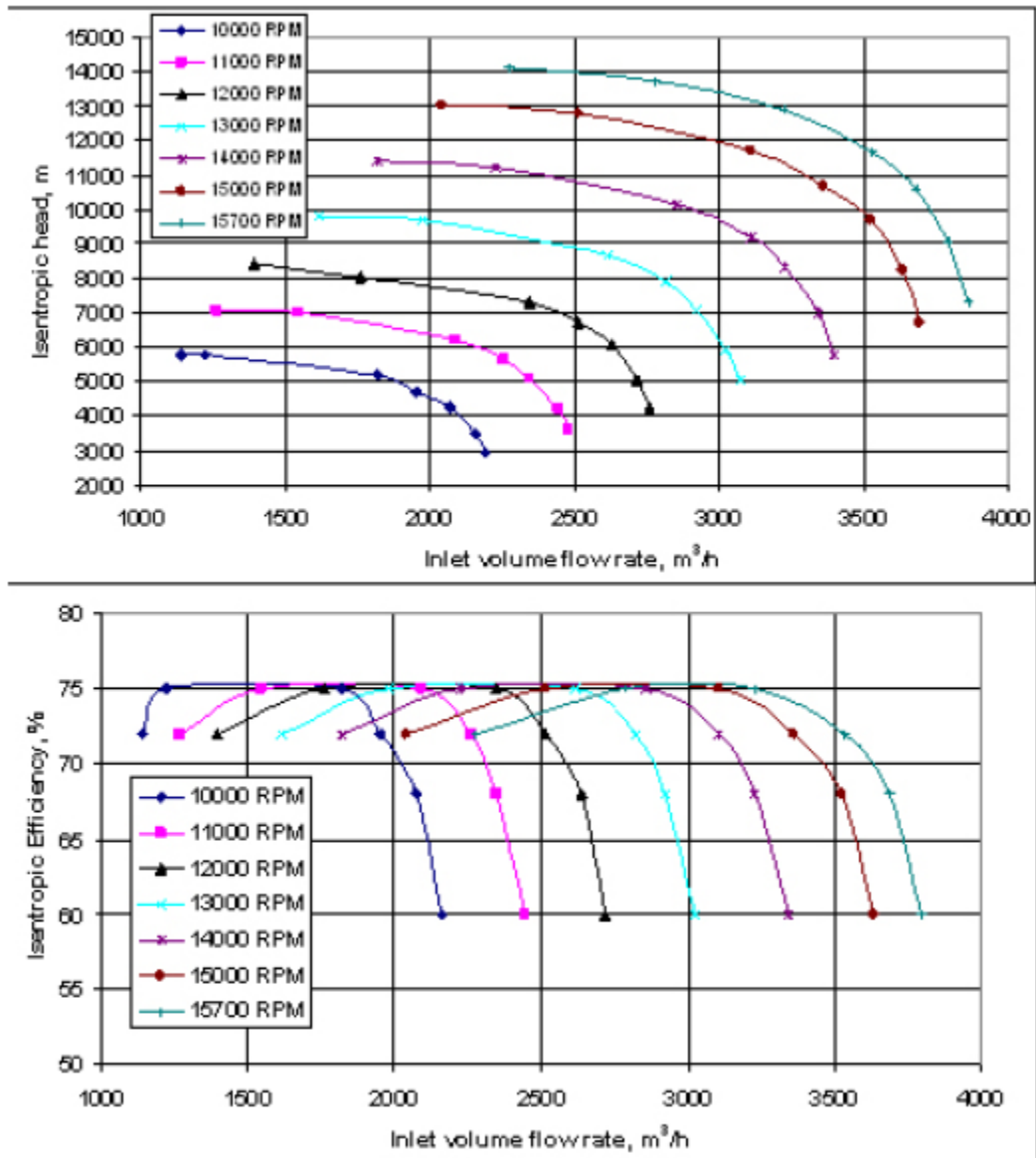


Fig.12. Curvas características compresores.

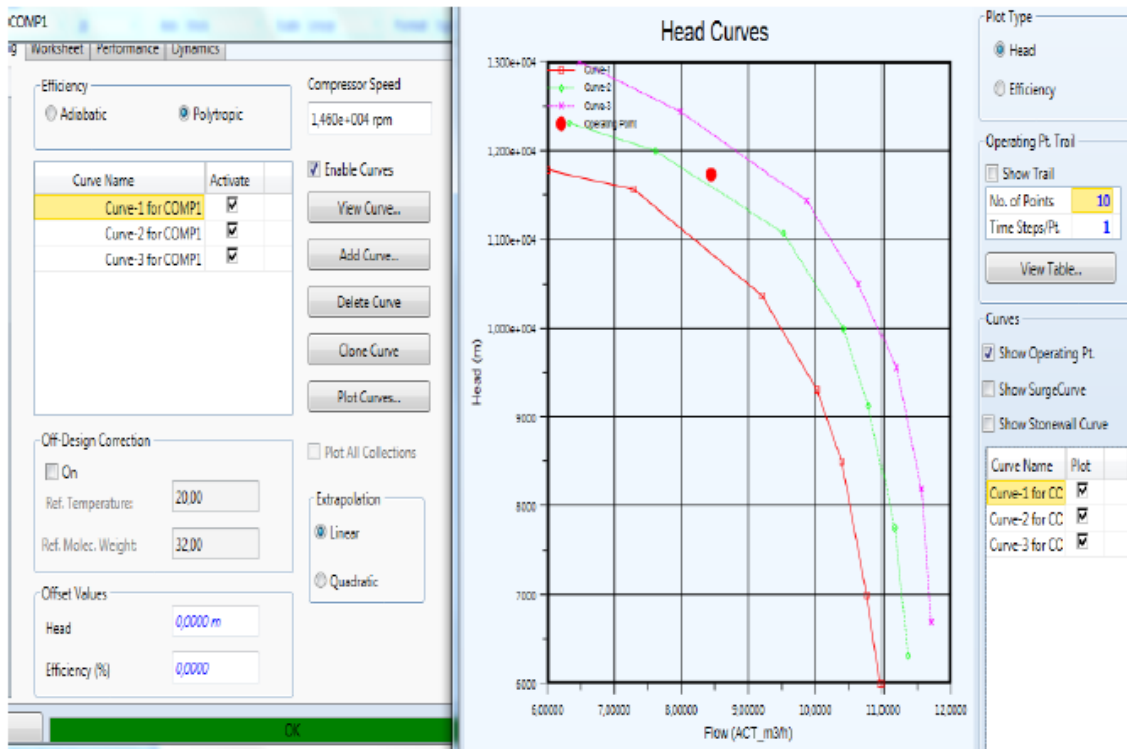


Fig.13. Curvas del compresor. (Hysys file)

7. Controladores

Para el correcto funcionamiento de la simulación dinámica se han introducido una serie de controladores que a continuación se van a explicar.

Controladores de la salida de las aguas de refrigeración en el reactor:

Para controlar la salida de estas aguas, que tienen que salir con un flujo de 9,47kg/hr (hallado de forma experimental), se introducen dos controladores **TIC-100** y **LIC-100** sobre el separador (**V-100**) (**Fig.7**). Cada uno tendrá una función: el **TIC-100** (**Fig.14**) se encargará de modificar la energía aportada por la corriente **Q-104** para mantener controlada la temperatura del separador y así controlar la cantidad de agua que sale por la corriente **13**, manteniéndola constante y en el valor deseado.

El controlador **LIC-100** (**Fig.15**), se va a ocupar de que el líquido dentro del separador nunca sobrepase un nivel, pudiendo dar lugar a problemas; para ello el controlador mide

el nivel dentro del separador y si sobrepasa el valor máximo permitido abrirá la válvula VLV_108 y dejara salir más cantidad de agua

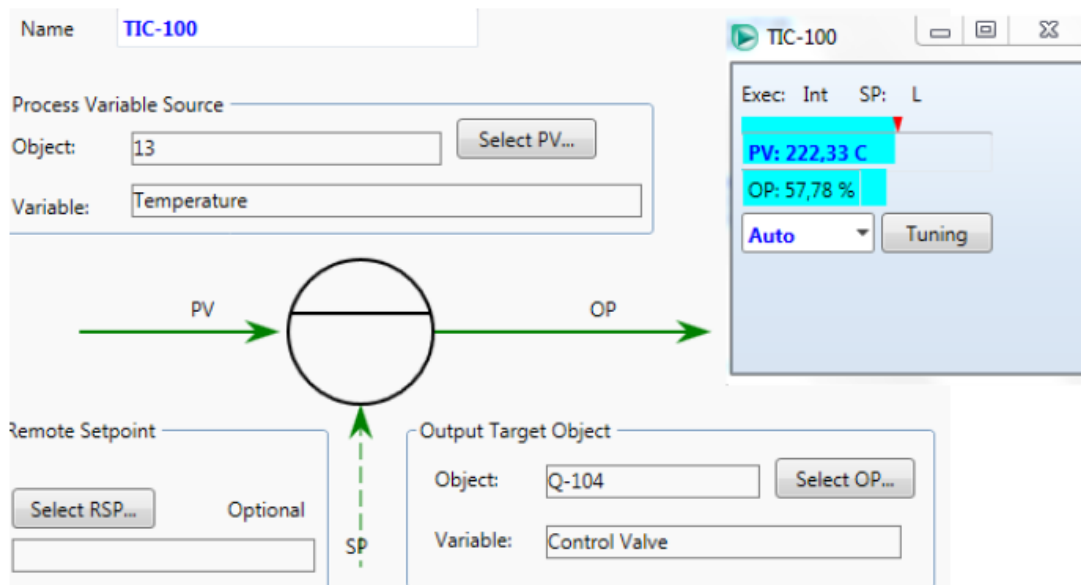


Fig.14. TIC-100. (controller)

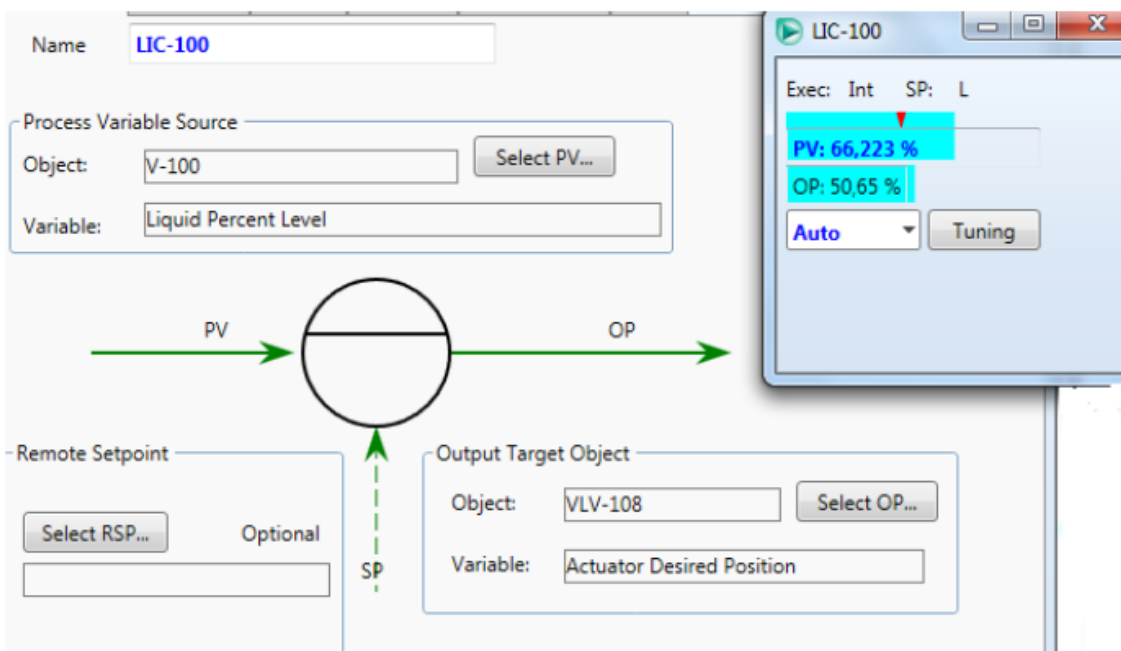
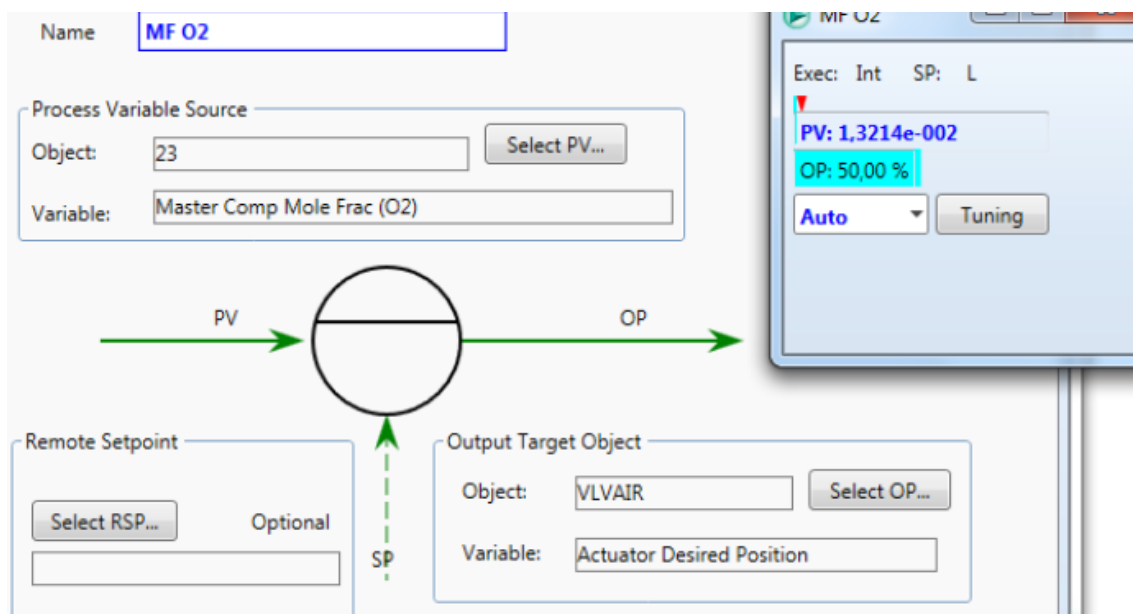


Fig.15. LIC-100.(controller)

Controlador de la salida de la cabeza del reactor:

Este controlador **MFO₂** (**Fig.16**) se encargará de medir la cantidad de oxígeno que hay a la salida del reactor. Es necesario ya que se debe tener oxígeno en exceso en todo momento para que se pueda producir la oxidación supercrítica en el reactor. Medirá la concentración de O₂ en la corriente **23**, y mandará una señal a la válvula **VLV_AIR** para controlarla dependiendo de si hay o no oxígeno suficiente a la salida del reactor. El controlador **RATO-100**, posee el mismo funcionamiento, pero para controlar el quemador de la turbina (**CRV-100**)

Fig.16. MFO₂(controller)Controlador de Presión:

El controlador PIC-reactor (**Fig.17**) se encargará de medir la presión de salida del reactor para que no se dispare o caiga en exceso.

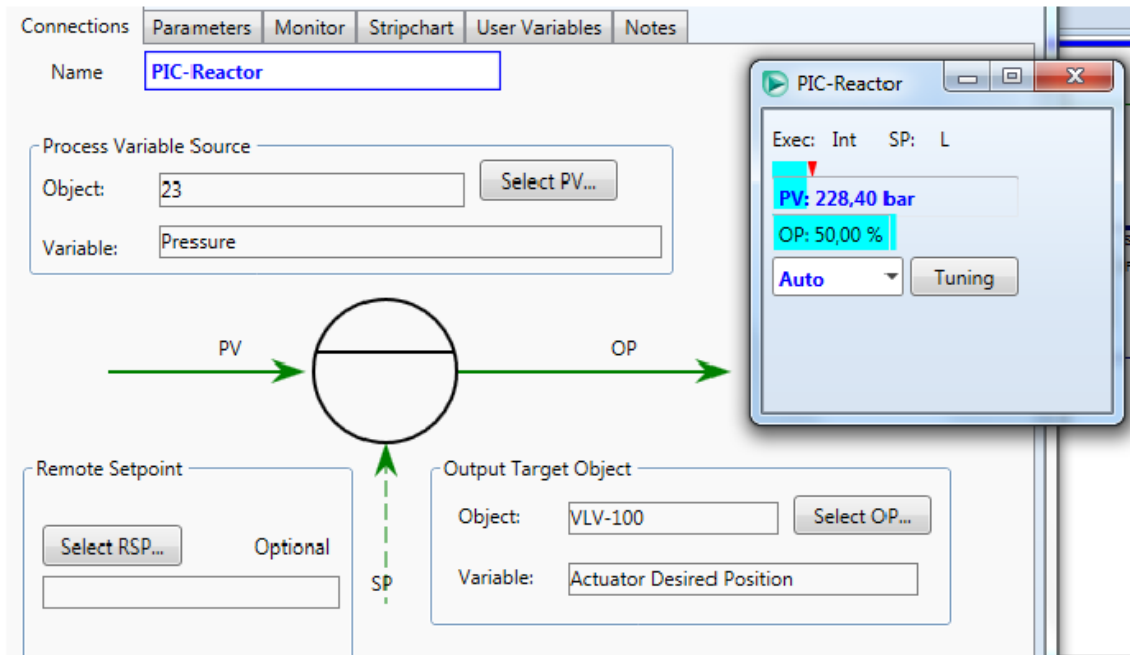


Fig.17. PIC-Reactor(controller)

Controlador de eficiencia de la turbina

El controlador **IC-100** (Fig.18) se encarga de que la turbina no disminuya su eficiencia, para ello controlará la cantidad de flujo que entra de gas natural (NG) por medio de la válvula **VLV-103** aumentando la entrada de éste en caso de que la eficiencia(que será la medida de control) comience a caer y viceversa.

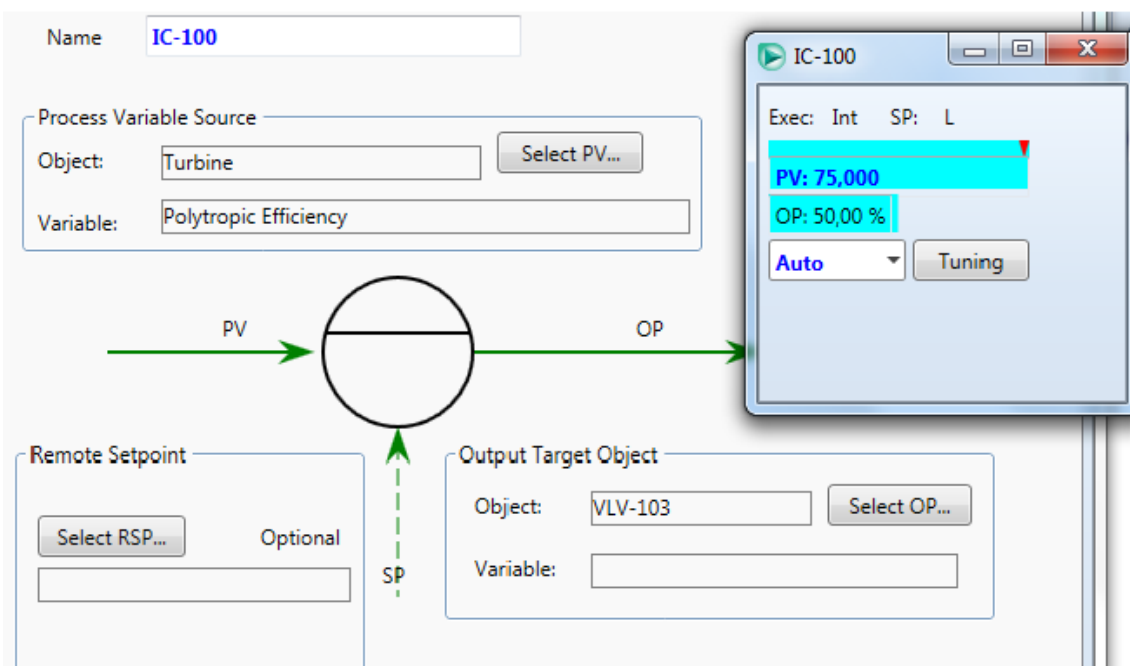


Fig.18. IC-100(controller)

DATOS OBTENIDOS DE LA SIMULACIÓN Y DISCUSIÓN

Una vez explicado el proceso y los cambios que se han llevado a cabo para el funcionamiento del mismo en dinámico, se procede a realizar la simulación.

Se han producido distintos errores debido a aspectos relacionados con la convergencia del proceso. Esto puede ser debido a que el programa Hysys está diseñado para procesos industriales y en este proyecto se va a trabajar con el dimensionado de una planta piloto, apareciendo diferentes problemas como por ejemplo los tamaños de los reactores.

Aparece un error de convergencia cuando el integrador lleva simulados aproximadamente unos 60 minutos, imposibilitando seguir con la simulación a no ser que se cambien el dimensionado de los distintos equipos.

A continuación se van a mostrar, en un conjunto de tablas, los resultados obtenidos durante el funcionamiento en dinámico del proceso.

Se simularan varios casos realizando cambios en la composición de la alimentación (corriente **FEED**) para observar el comportamiento del proceso y si admite tales cambios. Sólo se van a mostrar las corrientes de entrada (**AIR-React, H2O refr, Feed, AIRTURB, NG**), las corrientes de salida de los equipos principales (**S2, S11, S14, S9, S4**) y aquellas que son controladas (**Air_mix1, 22, 12_bis, NG_bis, 23**); el resto de corrientes se podrán encontrar en el CD adjunto en el archivo Excel titulado: “datos corrientes”.

Tabla.1 Simulación en dinámico(Caso 1)

	AIR-React	H2O refr	Feed	AIR TURB	NG	
Vapour Fraction	1	0	0	1	1	
Temperature	20	20	23	20	20	C
Pressure	1	1	229,4	1	15,6	bar
Molar Flow	0,346612	0,310847	0,657074	2,804438	0,078715	kgmole/h
Mass Flow	10	5,6	13,5	80,91	1,3485	kg/h
Std Ideal Liq Vol Flow	0,018564	0,005611	0,012927	0,1502	0,004216	m3/h
Heat Flow	-12,775589	-21394,228	-46946,5811	-103,367287	-1644,74074	kcal/h
Molar Enthalpy	-36,858473	-68825,5371	-71447,9741	-36,858473	-20894,8732	kcal/kgmole
	S2	AIR_mix1	22	12_bis	NG_bis	
Temperature	543,87436	535,275678	225,507791	247,15718	19,839764	C
Pressure	15,6	15,6	228,8	229,4	15,3	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,011143	0,600291	0,000147	0,072815	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,272763	2,488053	0,001034	0,273797	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,059967	0,059967	0,001558	0	0,003064	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,499365	0,499365	0,519827	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0,075651	kgmole/h
	23	S4	S11	S14	S9	
Temperature	580,841365	503,922189	532,856777	978,081633	268,254885	C
Pressure	228,8	1,05	15,6	15,3	0,75	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,011143	0,448989	0,589148	0,448989	0,449136	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,272763	2,488053	2,21529	2,488053	2,489086	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,059967	0,138682	0	0,138682	0,14024	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,499365	0,650666	0	0,650666	0,644896	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0	kgmole/h
	Feed					
Temperature	23					C
Pressure	229,4					bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0,005127					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,651947					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0					kgmole/h

Tabla.2 Simulación en dinámico(Caso 2)

	AIR-React	H2O refr	Feed	AIR TURB	NG	
Vapour Fraction	1	0	0	1	1	
Temperature	20	20	23	20	20	C
Pressure	1	1	229,4	1	15,6	bar
Molar Flow	0,307056	0,311929	0,780663	2,182005	0,101194	kgmole/h
Mass Flow	8,85878	5,61949	19,64805	62,952384	1,733603	kg/h
Std Ideal Liq Vol Flow	0,016445	0,00563	0,017673	0,116863	0,00542	m3/h
Heat Flow	-11,317613	-21468,6868	-59881,9042	-80,425375	-2114,44385	kcal/h
Molar Enthalpy	-36,858473	-68825,5371	-76706,4948	-36,858473	-20894,8732	kcal/kgmole
	S2	AIR_mix1	22	12_bis	NG_bis	
Temperature	465,69925	603,357465	214,796116	263,255327	19,78224	C
Pressure	15,317769	15,317769	228,8	229,4	15,089434	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,005081	0,463471	0,000069	0,07508	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,286901	2,010517	0,001025	0,282311	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,069323	0,069323	0,001872	0	0,003939	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,523336	0,523336	0,621683	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0,097258	kgmole/h
	23	S4	S11	S14	S9	
Temperature	512,690783	716,882013	668,513882	1194,33974	367,465029	C
Pressure	228,598047	1,213015	15,317769	15,089434	0,712498	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,005081	0,29323	0,458389	0,29323	0,281493	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,2869	2,107143	1,723616	2,107143	2,044597	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,069323	0,17275	0	0,17275	0,169196	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,523335	0,739586	0	0,739586	0,720625	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0	kgmole/h
	Feed					
Temperature	23					C
Pressure	229,4					bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0,01722					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,763443					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0					kgmole/h

Tabla.3 Simulación en dinámico(Caso 3)

	AIR-React	H2O refr	Feed	AIR TURB	NG	
Vapour Fraction	1	0	1	1	1	
Temperature	20	20	273,970274	20	20	C
Pressure	1	1	229,4	1	15,6	bar
Molar Flow	0,307796	0,310979	-0,718578	2,186079	0,100896	kgmole/h
Mass Flow	8,880129	5,602373	-19,079364	63,069922	1,728494	kg/h
Std Ideal Liq Vol Flow	0,016485	0,005613	-0,030506	0,117082	0,005404	m3/h
Heat Flow	-11,344887	-21403,2932	14104,2448	-80,575537	-2108,21226	kcal/h
Molar Enthalpy	-36,858473	-68825,5371	-19628,0052	-36,858473	-20894,8732	kcal/kgmole
	S2	AIR_mix1	22	12_bis	NG_bis	
Temperature	474,173713	605,877816	232,185519	266,526911	19,702858	C
Pressure	15,274824	15,274824	228,8	229,4	15,044647	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,00027	0,459515	0,00001	0,073336	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,277426	2,00426	0,001704	0,275755	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,071871	0,071871	0,002801	0	0,003928	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0,000259	0,000259	0,000004	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,53294	0,53294	0,757172	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0,096969	kgmole/h
	23	S4	S11	S14	S9	
Temperature	521,656391	713,64098	668,739243	1235,41875	408,774273	C
Pressure	229,29563	1,170717	15,274824	15,044647	0,713426	bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0,00027	0,265589	0,459245	0,265589	0,265681	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0,277426	2,003487	1,726834	2,003487	2,003943	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0,071871	0,172542	0	0,172542	0,172557	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0,000259	0,000215	0	0,000215	0,000211	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0	0	0	0	0	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,53294	0,727611	0	0,727611	0,727833	kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0	0	0	0	0	kgmole/h
	Feed					
Temperature	23					C
Pressure	229,4					bar
Master Comp Molar Flow (O2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (N2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CO2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE)	0,027721					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (SUCROSE2)	0					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (H2O)	0,790072					kgmole/h
Master Comp Molar Flow (CH4)	0					kgmole/h

Como se puede observar en las tablas anteriores, según variamos la composición (kgmol/h) de la corriente **Feed**, las necesidades y el comportamiento del sistema van variando. Cabe destacar por ejemplo que en la **tabla.3** al aumentar la composición de sacarosa de 0,0051kgmol/h que había en la **tabla.1** a 0,028kgmol/h de esta tabla, se observa cómo la corriente **23**, que es donde se encuentra el controlador **MFO₂**, se queda

sin oxígeno por lo que nos indica que habrá que aumentar el flujo de entrada de la corriente **AIR-Reactor**, ya que no hay suficiente O_2 para poder quemar la sacarosa (objetivo de la oxidación supercrítica) dado que debería quedar en todo momento aire en exceso, como se explicó en el apartado de los controladores.

También se observa como la corriente 22 siempre está controlada, dejando salir prácticamente solo H_2O , y siempre en la proporción anteriormente mencionada en el apartado del reactor, observando además que el reactor funciona de una manera correcta.

Se puede observar cómo la cantidad introducida de gas natural (**GN_bis**) en el proceso varía cuando cambiamos la composición (en este caso aumenta al aumentar la concentración de sacarosa en la alimentación). Esto se debe a que las necesidades de gas natural de la turbina aumentan o disminuyen al cambiar las composiciones de la alimentación.

Por tanto se puede llegar a la conclusión de que la simulación en dinámico funciona correctamente, dentro de las limitaciones impuestas por el hecho de que el programa Hysys no está diseñado para la simulación de plantas piloto.

ANEXO

BIBLIOGRAFÍA

- Yoana García Rodríguez. (2014); *Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactor*
- Goto, M.; Shiramizu, D.; Kodama, A.; Hirose, T. (1999). Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge. *Ind Eng Chem Res*, 38, 4500-4503.
- Marrone, P. A.; Hong, G. T. Supercritical water oxidation, in: M. Kutz (Ed.), *Environmentally Conscious Materials and Chemicals Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 385–453.
- Bermejo, M. D.; Cocero, M. J.; Fernández-Polanco, F. (2004) A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water. *Fuel*, 83, 195-204.
- Marrone, P. A. (2013) Supercritical water oxidation - current status of full-scale commercial activity for waste destruction, *J Supercrit Fluid*, 79, 283–288.
- Savage, P. E. (1999). Organic chemical reactions in supercritical water. *Chem Rev*, 99, 603-621.
- Brennecke, J.F.; Chateauneuf, J.E. (1999). Homogeneous organic reactions as mechanistic probes in supercritical fluids. *Chem Rev*, 99, 433-452.
- Akiya, N.; Savage, P. E. (2002). Roles of water for chemical reactions in high temperature water. *Chem Rev*, 102, 2725-2750.
- Bermejo, M. D.; Cocero, M. J. (2006). Supercritical water oxidation: a technical review. *AIChE J*, 52, 3933-3951.
- Portela, J. R.; Nebot, E.; Martínez de la Ossa, E. (2001). Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol. *Chem Eng J*, 81, 287-299.
- Rice, S. F.; Steeper, R. R. (1998). Oxidation rates of common organic compounds in supercritical water. *J Hazard Mater*, 59, 261-278.
- Cocero, M. J.; Sanz, T.; Alonso, E.; Fdez-Polanco, F. Supercritical water oxidation process from pilot plant to full scale. *Proceedings of the 2nd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering*, Hamburg, Germany, March 7-9; 2001.

- Cocero, M. J.; Alonso, E.; Fdez-Polanco, F. (2002) Supercritical water oxidation of wastewaters and sludges. *Life Sci*, 2, 195-200.
- Ploeger, J. M.; Bielenberg, P. A.; Dinero Blanchard, J. L.; Lachance, R. P.; Taylor, J.D.; Green, W. H.; Tester, J. W. (2006). Modeling oxidation and hydrolysis reaction in supercritical water – Free radical elementary reaction networks and their applications. *Combust Sci Technol*, 178, 363-398.
- Cocer, M. J.; Alonso, E.; Sanz, M.; Fdez-Polanco, F. (2002). Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation. *J Supercrit Fluid*, 24, 37- 46.
- Lavric, E. D.; Weyten, H.; De Ruyck, J.; Plesu, V.; Lavric, V. (2005). Delocalized organic pollutant destruction through a self-sustaining supercritical water oxidation process. *Energ Convers Manage*, 46, 1345-1364.